中图分类号：R932；R284.1；R286.0　　文献标志码：A　　文章编号：1006－4931(2025)13－0044－04
doi:10.3969/j.issn.1006－4931.2025.13.010

气相色谱－质谱法鉴定炒酸枣仁用时捣碎和预先捣碎前后的脂肪油变化*

刘　建[1]，冯婉婷[2]，赵　辰[2]，李文婷[1]，夏厚林[2]，冯光富[3△]

（1. 四川省成都市龙泉驿区中医医院，四川 成都　610100；2. 成都中医药大学，四川 成都　611130；3. 四川省骨科医院，四川 成都　610041）

摘要：目的　分析酸枣仁药材炒制前后及用时捣碎和预先捣碎炒酸枣仁的脂肪油成分差异。**方法**　以正己烷为溶剂，采用索氏提取法提取生酸枣仁、用时捣碎炒酸枣仁、预先捣碎炒酸枣仁的脂肪油，采用气相色谱－质谱(GC－MS)法和美国国家标准与技术研究院(NIST)图谱库分析其成分组成，采用色谱峰面积归一化法确定各成分的相对含量。色谱柱为Agilent 19091N－133 HP－INNOWax Polyethylene Glyco毛细管柱(30 m×250 μm，0.25 μm)，载气为99.999%氦气，流速为1 mL/min，程序升温，进样量为1 μL，分流比为50∶1，离子源为电子轰击电离(EI)，电子能量为70 eV，离子源温度为230 ℃。**结果**　生酸枣仁、用时捣碎炒酸枣仁、预先捣碎炒酸枣仁中分别检出16种、22种、18种脂肪油成分。其中，生酸枣仁中未检测到醛类化合物；用时捣碎炒酸枣仁中未检测到醇类化合物；预先捣碎炒酸枣仁中化合物种类最多，但所含不饱和脂肪酸的相对含量最少。与生酸枣仁比较，用时捣碎炒酸枣仁不饱和脂肪酸的相对含量略有下降(85.66%→74.84%)，饱和脂肪酸的相对含量略有上升(8.36%→11.95%)；与用时捣碎炒酸枣仁比较，预先捣碎炒酸枣仁不饱和脂肪酸的含量略有下降(74.84%→69.13%)，饱和脂肪酸的含量略有上升(11.95%→13.16%)。**结论**　生酸枣仁经炒制后，其有效成分更易溶出，脂肪油组成及相对含量会发生一定变化。炒酸枣仁预先捣碎具有一定合理性，但需控制贮藏的时间和方式。

关键词：气相色谱－质谱法；酸枣仁；用时捣碎；预先捣碎；脂肪油

Identification of Fatty Oil Changes in Stir－Baked Ziziphi Spinosae Semen Before and After "Crushing During Use" and "Crushing Before Use" by GC－MS

LIU Jian[1], FENG Wanting[2], ZHAO Chen[2], LI Wenting[1], XIA Houlin[2], FENG Guangfu[3]

(1. Chengdu Longquanyi District Hospital of Traditional Chinese Medicine, Chengdu, Sichuan, China 610100; 2. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu, Sichuan, China 611130; 3. Sichuan Orthopaedic Hospital, Chengdu, Sichuan, China 610041)

Abstract: Objective　To analyze the differences in the fatty oil components in stir－baked Ziziphi Spinosae Semen before and after "crushing during use" and "crushing before use". **Methods**　With n－hexane as the solvent, the Soxhlet extraction method was used to extract the fatty oil from raw Ziziphi Spinosae Semen, stir－baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing during use", and stir－baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing before use". The composition of the components was analyzed by gas chromatography－mass spectrometry (GC－MS) method and the National Institute of Standards and Technology (NIST) spectral library. The relative content of each component was determined by chromatographic peak area normalization. The chromatographic column was Agilent 19091N－133 HP INNOWax Polyethylene Glyco capillary column (30 m×250 μm, 0.25 μm), the carrier gas was 99.999% helium gas, the flow rate was 1 mL/min, programmed temperature was conducted, the injection volume was 1 μL, the split ratio was 50∶1, the ion source was electron impact ionization (EI), the electron energy was 70 eV, and the temperature of ion source was 230 ℃. **Results**　A total of 16, 22, and 18 types of fatty oil components were identified from raw Ziziphi Spinosae Semen, stir－baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing during use", stir－baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing before use", respectively. Among them, no aldehyde compounds were detected in raw Ziziphi Spinosae Semen; no alcohol compounds were detected in the stir－baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing during use"; stir－baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing before use" had the most types of components, but it had the lowest relative content of unsaturated fatty acids. Compared with those in raw Ziziphi Spinosae Semen, the relative content of unsaturated fatty acids slightly decreased (85.66% → 74.84%), while the content of saturated fatty acids slightly increased (8.36% → 11.95%) in stir－baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing during use"; Compared with those in stir－baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing during use", the content of unsaturated fatty acids slightly decreased (74.84% → 69.13%), while the content of saturated fatty acids slightly increased

*基金项目：四川省中医药管理局科学技术研究专项课题[2020JC0014]。

第一作者：刘建，男，大学本科，主管中药师，研究方向为药事管理学、中药材和中药饮片鉴定，(电子信箱)287438499@qq.com。

△通信作者：冯光富，男，大学本科，副主任中药师，研究方向为中药临床药学与医院制剂管理，(电子信箱)465197979@qq.com。

(11.95% → 13.16%) in stir - baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing before use". **Conclusion** The effective components of stir - baked Ziziphi Spinosae Semen are more easily dissolved, and the composition and relative content of fatty oil have some changes. Crushing Ziziphi Spinosae Semen before use is reasonable, but the storage time and method need to be controlled.

Key words: GC - MS; Ziziphi Spinosae Semen; crushing during use; crushing before use; fatty oil

酸枣仁来源于鼠李科植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou 的干燥成熟种子，有养心补肝、宁心安神、敛汗、生津等功效，用于治疗虚烦不眠、惊悸多梦、体虚多汗、津伤口渴等症[1-4]。酸枣仁主要含生物碱类、黄酮类、萜类、脂肪酸类等成分[5-7]。脂肪酸作为酸枣仁油脂的主要成分，通常由不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸构成[8]。研究发现，脂肪酸放置过久，和空气中的氧气作用通常生成过氧化物或氧化物和新的自由基，而后由游离基碰撞生成的聚合物形成了低分子产物醛、酮、酸等化合物，产生刺激性气味（如哈喇味），长期接触或食用对人体健康有一定危害[9-11]。故 2020 年版《中国药典（一部）》提出其炮制方法为用时捣碎，目前已报道的临床捣碎入药方法主要有用时捣碎和预先捣碎[12]。用时捣碎的炮制方法历史悠久，有利于随证加减及保存药性，但存在不利于大生产、质量不易控制、配方效率低的弊端[13]。预先捣碎是随着中医药现代化发展而提出的，解决了用时捣碎存在的问题，提高了配方效率，但存在储藏不当易氧化变质的缺点[14-15]。因此，预先捣碎药物的储藏方式对药物质量的控制至关重要。本研究中采用气相色谱 - 质谱（GC - MS）法鉴定了炒酸枣仁用时捣碎和预先捣碎前后的脂肪油成分及含量变化，以指导临床正确调剂酸枣仁。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

7693A - 5975C 型气相色谱 - 质谱联用仪（美国 Agilent 公司）；00000246 型分析天平（赛多利斯科学仪器 < 北京 > 有限公司，精度为十万分之一）。

1.2 试药

生酸枣仁药材购自四川优利康医药贸易有限公司，经四川省洪雅县中医院祝之友主任中药师鉴定为正品；正己烷（分析纯，成都市科隆化学品有限公司）；其余试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 酸枣仁处理

生酸枣仁粉末：取生酸枣仁药材，分析测定时先捣碎，再粉碎（过 4 号筛），即得。

用时捣碎炒酸枣仁粉末：取生酸枣仁药材，按 2020 年版《中国药典（一部）》炮制方法进行炒制，得炒酸枣仁药材，分析测定时先捣碎，再粉碎（过 4 号筛），即得。

预先捣碎炒酸枣仁粉末：取炒酸枣仁药材，预先捣碎后塑封，常温放置 1 个月，分析测定时粉碎（过 4 号筛），即得。

2.2 酸枣仁脂肪油提取与制备[14]

分别取 2.1 项下 3 种酸枣仁粉末各 10 g，置索氏提取器中，加正己烷，连续加热回流提取 4 h，减压蒸馏出溶剂，即得生酸枣仁、用时捣碎炒酸枣仁、预先捣碎炒酸枣仁脂肪油，称定质量。再分别取上述 3 种酸枣仁脂肪油约 200 mg，分别加入 5 mL 正己烷，过滤，即得生酸枣仁、用时捣碎炒酸枣仁、预先捣碎炒酸枣仁样品溶液。

2.3 GC - MS 条件

2.3.1 GC 条件

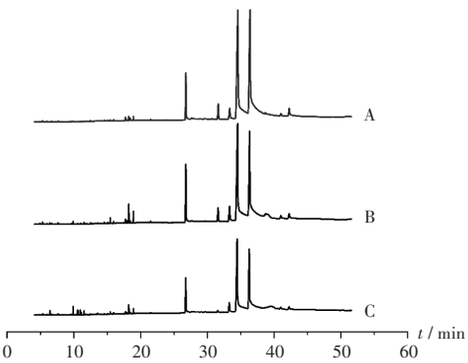
色谱柱：Agilent 19091N - 133 HP - INNOWax Polyethylene Glyco 毛细管柱（30 m × 250 μm，0.25 μm）；载气：99.999% 氦气；流速：1 mL / min；程序升温：初始柱温 50 ℃，停留 1 min，以 12 ℃ / min 的速率升至 205 ℃，停留 1 min，以 3 ℃ / min 的速率升至 220 ℃，停留 5 min，以 3 ℃ / min 的速率升至 230 ℃，停留 5 min，再以 3 ℃ / min 的速率升至 240 ℃，停留 15 min；进样量：1 μL；进样模式：分流进样；分流流量：50 mL / min；分流比：50∶1。

2.3.2 MS 条件

离子源：电子轰击电离（EI）；电子能量：70 eV；离子源温度：230 ℃；四极杆质量监测器温度：150 ℃；质荷比（m/z）扫描范围：40 ~ 500 amu；溶剂延迟时间：4 min；载气：99.999% 氦气；进样量：1 μL。

2.4 成分与含量分析

取 2.2 项下 3 种样品溶液各适量，按 2.3 项下 GC - MS 条件进样测定，总离子流图见图 1。所得总离子流图运用美国国家标准与技术研究院（NIST）图谱库（https://webook.nist.gov/chemistry/）检索，结合有关数据进行定性分析，相似度（SI）应大于 90%，结果生酸枣仁、用时捣碎炒酸枣仁、预先捣碎炒酸枣仁样品溶液中分别检出 16 种、22 种、18 种成分。采用色谱峰面积归一化法确定各成分的相对含量，结果见表 1。大致可分为饱和脂肪酸类、不饱和脂肪酸类、醇类、酚类、酯类、醛类、碳氢类化合物，结果生酸枣仁样品溶液中未检测到醛类化合物；用时捣碎炒酸枣仁样品溶液中未检测到醇类化合物；预先捣碎炒酸枣仁样品溶液中化合物种类最多，但所含不饱和脂肪酸的相对含量最少。相对含量雷达图见图 2。



A. 生酸枣仁样品溶液 B. 用时捣碎炒酸枣仁样品溶液
C. 预先捣碎炒酸枣仁样品溶液

图1 总离子流图

A. Solution of raw Ziziphi Spinosae Semen B. Solution of stir - baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing during use" C. Solution of stir - baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing before use"

Fig. 1 TIC chromatograms

表1 生酸枣仁(A)、用时捣碎炒酸枣仁(B)、预先捣碎炒酸枣仁(C)脂肪油化合物组成和相对含量

Tab. 1 Composition and relative content of fatty oil components from raw Ziziphi Spinosae Semen (A), stir - baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing during use" (B) and stir - baked Ziziphi Spinosae Semen with "crushing before use" (C)

序号	保留时间(min)	化合物	化学式	相似度(%)			相对含量(%)		
				A	B	C	A	B	C
1	4.925	(+)-柠檬烯	$C_{10}H_{16}$		99			0.10	
2	9.907	(Z)-癸-2-烯醛	$C_{10}H_{18}O$		95			0.33	
3	10.588	8-十七烯	$C_{17}H_{34}$		99	99		0.07	0.44
4	11.538	反式-2,4-癸二烯醛	$C_{10}H_{16}O$		91	99		0.10	0.28
5	15.090	棕榈酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	99	98	96	0.07	0.07	0.08
6	15.470	棕榈酸乙酯	$C_{18}H_{36}O_2$	98	99	97	0.10	0.31	0.20
7	15.995	2,4-二叔丁基苯酚	$C_{14}H_{22}O$	95	93	95	0.07	0.10	0.15
8	17.480	硬脂酸甲酯	$C_{19}H_{38}O_2$		95			0.08	
9	17.759	反式油酸甲酯	$C_{19}H_{36}O_2$	99	99	99	0.19	0.24	0.24
10	17.949	十八酸乙酯	$C_{20}H_{40}O_2$		99			0.16	
11	18.240	油酸乙酯	$C_{20}H_{38}O_2$	99	99	99	0.25	1.24	1.02
12	18.430	亚油酸甲酯	$C_{19}H_{34}O_2$	99	99	99	0.14	0.16	0.20
13	18.921	亚油酸乙酯	$C_{20}H_{36}O_2$	99	99	99	0.24	0.71	0.60
14	21.535	肉豆蔻酸	$C_{14}H_{28}O_2$	93	96	90	0.06	0.13	0.19
15	26.785	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	99	99	99	5.46	7.32	8.29
16	31.610	反式角鲨烯	$C_{30}H_{50}$	99	99	99	2.27	2.29	0.67
17	33.330	硬脂酸	$C_{18}H_{36}O_2$	99	99	99	2.28	3.81	3.56
18	34.526	油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	99	99	99	39.66	37.80	34.69
19	36.335	亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	99	99	99	43.66	35.60	33.34
20	38.692	γ-生育三烯酚	$C_{28}H_{48}O_2$		99			6.18	
21	39.530	γ-谷甾醇	$C_{29}H_{50}O$			99			5.54
22	41.026	二十酸	$C_{20}H_{40}O_2$	97	97	98	0.56	0.69	1.12
23	42.244	二十烯酸	$C_{20}H_{38}O_2$	99	99	97	2.34	1.49	1.10
24	51.046	β-谷甾醇	$C_{29}H_{50}O$	95			0.31		

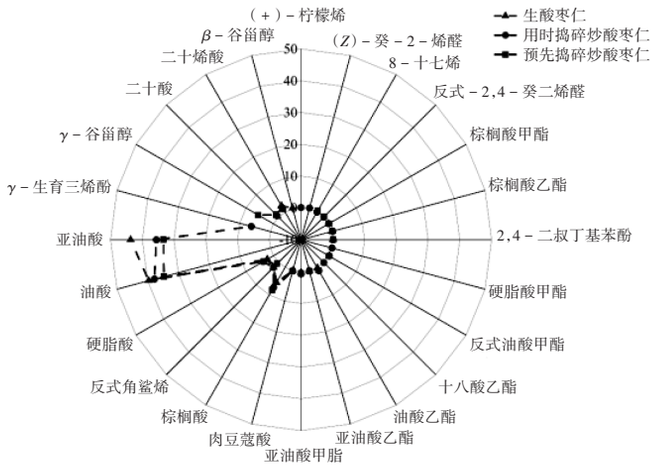


图2 3种酸枣仁样品溶液中24种化合物相对含量雷达图

Fig. 2 Radar chart of relative content of 24 compounds in three sample solutions of Ziziphi Spinosae Semen

对比生酸枣仁和用时捣碎炒酸枣仁的脂肪油发现，用时捣碎炒酸枣仁较生酸枣仁的脂肪油化合物数目增多，生品中有6种成分未检出(如醛类化合物)，但在总离子流图中色谱峰较弱，表明两者的相对含量有一定差异。与生酸枣仁比较，用时捣碎炒酸枣仁不饱和脂肪酸的相对含量略有下降(85.66% → 74.84%)，饱和脂肪酸的相对含量略有上升(8.36% → 11.95%)。详见表2。且炒制后油酸、亚油酸、二十烯酸的相对含量均呈降低趋势，棕榈酸乙酯、2,4-二叔丁基苯酚、反式油酸甲酯、油酸乙酯、亚油酸甲酯、亚油酸乙酯、肉豆蔻酸、棕榈酸、反式角鲨烯、硬脂酸、二十酸的相对含量均呈上升趋势。

表2 3种酸枣仁样品溶液中不同分类化合物的相对含量(%)

Tab. 2 Relative content of various components in three sample solutions of Ziziphi Spinosae Semen (%)

样品溶液	碳氢类	醛类	酯类	酚类	醇类	饱和脂肪酸	不饱和脂肪酸
生酸枣仁	2.27	0	0.99	0.07	0.31	8.36	85.66
用时捣碎炒酸枣仁	2.46	0.43	2.97	6.28	0	11.95	74.84
预先捣碎炒酸枣仁	1.11	0.28	2.34	0.15	5.54	13.16	69.13

对比用时捣碎炒酸枣仁和预先捣碎炒酸枣仁的脂肪油发现，预先捣碎炒酸枣仁较用时捣碎炒酸枣仁的脂肪油化合物种类增加了醇类化合物，而化合物数目略有减少，预先捣碎炒酸枣仁中有4种成分未检出，但在总离子流图中的色谱峰响应较弱，表明两者的相对含量有一定差异。与用时捣碎炒酸枣仁比较，预先捣碎炒酸枣仁不饱和脂肪酸的相对含量略有下降(74.84% → 69.13%)，饱和脂肪酸的相对含量略有上升(11.95% → 13.16%)。详见表2。且预先捣碎炒酸枣仁粉末氧化酸败会分解产生醛类和酸类化合物[16]，主要有反式-2,4-癸二烯醛(0.28%)、肉豆蔻酸(0.19%)、棕榈酸(8.29%)、二十酸(1.12%)；8-十七烯、

反式－2,4－癸二烯醛、棕榈酸、二十酸化合物的相对含量大致呈上升趋势，棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯、反式角鲨烯、硬脂酸、油酸、亚油酸、二十烯酸化合物的相对含量大致呈下降趋势。

3 讨论

酸枣仁为种子类中药材，具有坚硬致密的外壳，含有大量养分及油脂，直接使用时有效成分较难溶出。《医宗粹言》中记载："……凡药中用子者，俱要炒过研碎入煎，方得味出。"[17]现代研究表明，炒制不仅使果壳疏松酥脆，细胞结构及化学成分结构也会改变[18－19]，具有杀酶保苷等作用[20]。研碎增加外界的接触面积，有利于有效成分的煎出，增强药效[21]。临床发现，制成粉末随汤药送服的疗效更佳[22]，故中药炮制理论中有"逢子必炒，逢子必捣"说法。

经本研究中对比发现，酸枣仁生品经炒制后化合物数量增加，溶出更多，表明炒制会影响酸枣仁内在成分的含量，临床应用炒酸枣仁更合理，与蔡瑾瑾等[23]的研究结果一致。

预先捣碎炒酸枣仁在自然条件下储藏会产生部分酸败（有哈喇味），其较用时捣碎炒酸枣仁的脂肪油化合物种类基本不变，成分基本一致，具有一定相似性，只存在些微差异。表明用时捣碎和预先捣碎都合理，且预先捣碎还有一定传承创新性，不仅节省了传统调剂时因用时捣碎增加的调剂时间，还减少了患者的调剂等候时间，也充分保证了酸枣仁入汤剂煎煮时有效成分能充分煎出，进而保证了酸枣仁入汤剂的治疗效果。随着中医药现代化技术的发展，贮藏条件还可进行优化升级。后续可就包装方式和储存环境开展深入研究，探索最优储存条件，以延长炒酸枣仁预先捣碎后的保质期[24]，确定酸枣仁生、炒炮制品的有效期。

参考文献

[1] 国家药典委员会．中华人民共和国药典（一部）[M]．北京：中国医药科技出版社，2020：268.
[2] 王向东，梁大琦，马艳芝．不同产地酸枣果实及种仁品质比较与综合评价[J]．中国农业科技导报，2023，25(6)：50－58.
[3] 蔡　铭，陈林霖，徐　波，等．酸枣仁炮制前后镇静催眠作用比较研究[J]．中国药理学通报，2024，40(5)：984－991.
[4] 李学姗，邓远芬．酸枣仁口腔喷雾剂缓解全麻术后患者口渴的效果观察[J]．中西医结合护理（中英文），2020，6(6)：75－76.
[5] 李冰洁，宋　伟，宋方芹，等．HPLC－DAD 同时测定酸枣仁提取物中生物碱与黄酮类成分[J]．中药材，2017，40(10)：2376－2379.
[6] 郝文飒，朱承根，雷小强，等．酸枣仁水提取物中的三萜类成分[J]．药学学报，2023，58(9)：2734－2745.
[7] 杜晨晖，闫　艳，朱羽尧，等．山西不同产地酸枣仁中脂肪酸类成分的 GC－MS 分析[J]．中国实验方剂学杂志，2018，24(24)：19－25.
[8] 侯思涵．5 种植物油脂肪酸组成的比较分析[J]．食品安全导刊，2024，(23)：44－46.
[9] PISKERNIK S，LEVART A，KOROSEC M，et al. Fatty acid profiles，nutritional quality and sensory characteristics of unconventional oils and fats on the Slovenian market[J]. Journal of Food and Nutrition Research，2021，60(4)：373－383.
[10] ORKUSZ A. Changes in subcutaneous goose fat stored under different atmospheres [J]. European Poultry Science，2016，80：1－11.
[11] 李　静．中药走油与变色原因浅析[J]．时珍国医国药，2001，12(6)：523.
[12] 刘　朵，余泽先，桑　楣，等．中药饮片预先捣碎相关问题的分析[J]．时珍国医国药，2020，31(8)：1887－1888.
[13] 程云霞，于金倩，王　凯，等．苦杏仁贮藏过程中走油变质机制分析[J]．中国实验方剂学杂志，2021，27(16)：124－130.
[14] 程　遥，毕玥琳，冯　欣，等．基于 UPLC－MS/MS 技术和代谢组学方法的苦杏仁"临方捣碎"的潜在质量标志物筛选[J]．药学学报，2022，57(10)：3195－3202.
[15] 马东来，李新蕊，司明东，等．GC－MS 测定不同采收期酸枣仁中脂肪油成分[J]．食品研究与开发，2021，42(4)：161－164.
[16] 刘震营，徐　靓，吴　翠，等．基于 HS－SPME/GC－MS 和电子感官技术考察柏子仁变质前后的品质变化[J]．中国实验方剂学杂志，2022，28(21)：129－137.
[17] 胡　静，童黄锦，曾庆琪，等．种子类中药炒制过程化学成分变化机制研究进展[J]．中草药，2017，48(12)：2548－2556.
[18] QIU ZH，WU XL，GAO W，et al. High temperature induced disruption of the cell wall integrity and structure in *Pleurotus ostreatus* mycelia[J]. Appl Microbiol Biotechno，2018，102(15)：6627－6636.
[19] ZHANG C，WANG SY，GUO F，et al. Analysis of variations in the contents of steroidal saponins in Fructus Tribuli [J]. Biomed Chromatogr，2020，34(4)：e4794.
[20] WANG GC，FARNHAM M，JEFFERY EH. Impact of thermal processing on sulforaphane yield from broccoli（Brassica *oleracea* L. ssp. *italica*）[J]. J Agric Food Chem，2012，60(27)：6743－6748.
[21] 石　芸，徐长丽，金俊杰，等．"逢子必炒"炮制理论的传统认识与现代研究进展[J]．中草药，2022，53(7)：2227－2236.
[22] 岳仁宋．临床经典方药讲义[M]．北京：人民卫生出版社，2023：10.
[23] 蔡瑾瑾，陈　璐．GC－MS 分析王不留行、决明子、酸枣仁炒制前后脂肪油成分的变化[J]．中国实验方剂学杂志，2017，23(15)：31－34.
[24] 程　遥，冯　欣，毕玥琳，等．不同储存条件对苦杏仁临方捣碎有效成分的影响[J]．中医杂志，2023，64(2)：167－173.

（收稿日期：2024－10－31；修回日期：2025－01－16）