

基于UPLC-LTQ-Orbitrap/MS的姜黄连炮制前后化学成分比较研究

陈冬玲, 张 凯, 于欣羽, 王 鑫, 尹贻慧, 陈 倩, 焦鸣杰, 张 佳, 李 飞*

北京中医药大学 中药学院, 北京 102400

摘要: 目的 分析姜黄连的化学成分, 在物质基础层面探究姜炙对黄连的影响。方法 采用 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 以 0.1% 甲酸水溶液 (A) -乙腈 (B) 为流动相进行梯度洗脱, 利用 LTQ-Orbitrap/MS 正、负离子模式采集数据, 通过高分辨质谱数据解析, 对姜黄连的化学成分进行定性分析。结果 黄连、姜黄连和生姜汁中共鉴定出 34 种化合物, 其中归属于黄连 25 种、姜黄连 32 种、生姜汁 9 种; 黄连和姜黄连的共有成分 25 种, 黄连姜炙后新增 7 种姜辣素类物质, 均为生姜汁中的成分。结论 黄连姜炙后化学成分发生变化, 新增了 7 种姜辣素类成分, 为姜黄连的药效物质基础研究提供参考。

关键词: 黄连; 姜黄连; 高分辨质谱; 生物碱类; 姜辣素类

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376 (2022) 04-0693-09

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2022.04.012

A comparative study on chemical constituents of *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice before and after processing based on UPLC-LTQ-Orbitrap/MS

CHEN Dongling, ZHANG Kai, YU Xinyu, WANG Xin, YIN Yihui, CHEN Qian, JIAO Mingjie, ZHANG Jia, LI Fei

School of Chinese Pharmacy, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102401, China

Abstract: **Objective** Analyze the chemical components of *Coptidis Rhizoma*, and explore the effect of *Coptidis Rhizoma* was processed fresh ginger juice at the material basis level. **Methods** Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm) was used for gradient elution with 0.1% formic acid aqueous solution (A) and 0.1% acetonitrile (B) as mobile phases. The data were collected by using LTQ - Orbitrap/MS in positive and negative ion mode. The chemical constituents of *Coptidis Rhizoma* were analyzed qualitatively by high resolution mass spectrometry. **Results** Thirty - four chemical constituents were identified from *Coptidis Rhizoma*, *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice and ginger juice, including twenty - five from *Coptidis Rhizoma*, Thirty - two from *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice and nine from ginger juice; there are twenty-five kinds of common components in *Coptidis Rhizoma* and *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice and seven kinds of gingerols from ginger juice were added after *Coptidis Rhizoma* was processed fresh ginger juice. **Conclusion** The chemical composition of *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice was changed that seven kinds of gingerols were added. It provides a reference for the study of pharmacodynamic material basis of *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice.

Key words: *Coptidis Rhizoma*; *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice; HR-MS; alkaloid; gingerol

黄连为毛茛科黄连属植物黄连 *Coptis chinensis* Franch.、三角叶黄连 *C. deltoidea* C.Y.Cheng et Hsiao 或云连 *C. teeta* Wall. 的干燥根茎, 味苦, 性寒, 具有清热燥湿、泻火解毒的功效^[1]。生黄连苦寒之性较

强, 易伤脾胃。黄连经姜炙后, 略带姜的辛辣味, 其苦寒之性缓和, 止呕作用增强。目前对黄连姜炙前后化学成分变化的研究, 大多侧重于小檗碱、黄连碱、表小檗碱、巴马汀、药根碱、非洲防己碱等相对

收稿日期: 2021-08-24

基金项目: 国家中药标准化项目: 黄连等 4 种中药饮片标准化建设的炮制研究 (ZYBZH-Y-HUB-20)

第一作者: 陈冬玲 (1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制原理研究。E-mail: cd1181136@163.com

*通信作者: 李 飞 (1963—), 教授, 硕士研究生导师, 研究方向为中药炮制原理研究。E-mail: lf668@sina.com

含量较高的生物碱类成分,也有研究表明黄连经姜炙后生物碱含量变化差异不明显^[2-7]。另外在临床应用方面,研究发现姜黄连的抑制胃黏膜损伤和增强止呕作用与主要生物碱成分的含量变化相关^[5],但对于化学成分复杂、炮制前后药效差异明显的黄连饮片而言,现有研究仍具有一定的局限性。

Orbitrap/MS作为静电场轨道阱高分辨质谱技术,能够提供精确的质量数,已广泛应用于中药复杂体系中化学成分的鉴定分析^[7-8]。结合姜黄连的研究现状,本研究拟应用UPLC-LTQ-Orbitrap/MS技术,以黄连、生姜汁为对照,对姜黄连的化学成分进行快速准确识别鉴定,以明确黄连姜炙前后化学成分的差异,结果可为姜黄连的药效物质基础研究提供数据参考,也为阐明黄连的姜炙机制奠定基础。

1 仪器和试剂

1.1 仪器

静电场轨道阱组合式高分辨质谱仪(型号LTQ-Orbitrap XL,美国赛默飞世尔科技公司),配备Mass Frontier、MetWorks、SIEVE、Proteome Discoverer及Xcalibur等数据解析软件;超声波清洗器(SB25-12DTD型,宁波新芝生物科技股份有限公司);循环多用真空泵(SHB-3型,郑州长城科工贸有限公司);BS210S电子分析天平(北京赛多利斯仪器有限公司)。

1.2 药材及主要试剂

黄连饮片由湖北金贵中药饮片有限公司提供(批号D70301,产地恩施),经北京中医药大学中药学院杨瑶珺教授鉴定为毛茛科植物黄连*Coptis chinensis* Franch.的干燥根茎;生姜购于本地农贸市场,经杨瑶珺教授鉴定为姜科姜属植物姜*Zingiber officinale* Rosc.的新鲜根茎。盐酸药根碱(批号ST03080120MG,质量分数≥98%)购自上海诗丹德标准技术服务有限公司;非洲防己碱(批号W30M7Z15501,质量分数≥98%)购自上海源叶生物科技有限公司;表小檗碱(批号PRF8041721,质量分数≥98%)、盐酸黄连碱(批号PRF7091402,质量分数≥98%)、盐酸巴马汀(批号PRF8030248,质量分数≥98%)、盐酸小檗碱(批号PRF8040742,质量分数≥98%)均购自成都普瑞法科技开发有限公司。甲醇和乙腈为质谱纯(德国Merck公司);甲酸为质谱纯(赛默飞世尔科技有限公司);甲醇为分析纯;屈臣氏蒸馏水。

2 方法

2.1 辅料姜汁的制备

按照《中国药典》2020年版四部(0213炮制通

则)所载方法制备。将生姜洗净,捣烂,加水适量,压榨取汁,姜渣再加水适量重复压榨1次,合并汁液,即为“姜汁”。姜汁与生姜的比例为1:1。

2.2 姜黄连的制备

姜汁与黄连片拌匀,待姜汁吸尽,炒干,取出晾凉,备用。每100 kg黄连用生姜12.5 kg。

2.3 供试品溶液的制备

将黄连、姜黄连分别粉碎后过2号筛,称取各饮片粉末1.0 g置具塞三角瓶内,加入50 mL 70%甲醇,称定质量,密塞,冷水浴超声30 min(420 W、40 kHz),加70%甲醇补足减失质量,摇匀,滤过,滤液过0.22 μm微孔滤膜,取上清液作为黄连、姜黄连供试品溶液;另取姜汁加水稀释10倍后过0.22 μm微孔滤膜,取上清液作为生姜汁供试品溶液。

2.4 对照品溶液的制备

精密称取药根碱、非洲防己碱、黄连碱、表小檗碱、巴马汀、小檗碱6种对照品各1 mg,置于10 mL量瓶中,以甲醇-盐酸(100:1)溶解并定容、摇匀,制成质量浓度为0.1 mg·mL⁻¹的对照品储备液,4℃避光保存,使用时根据高分辨质谱分析时所得的化合物分子离子峰的强度稀释至适当工作浓度。

2.5 色谱与质谱条件

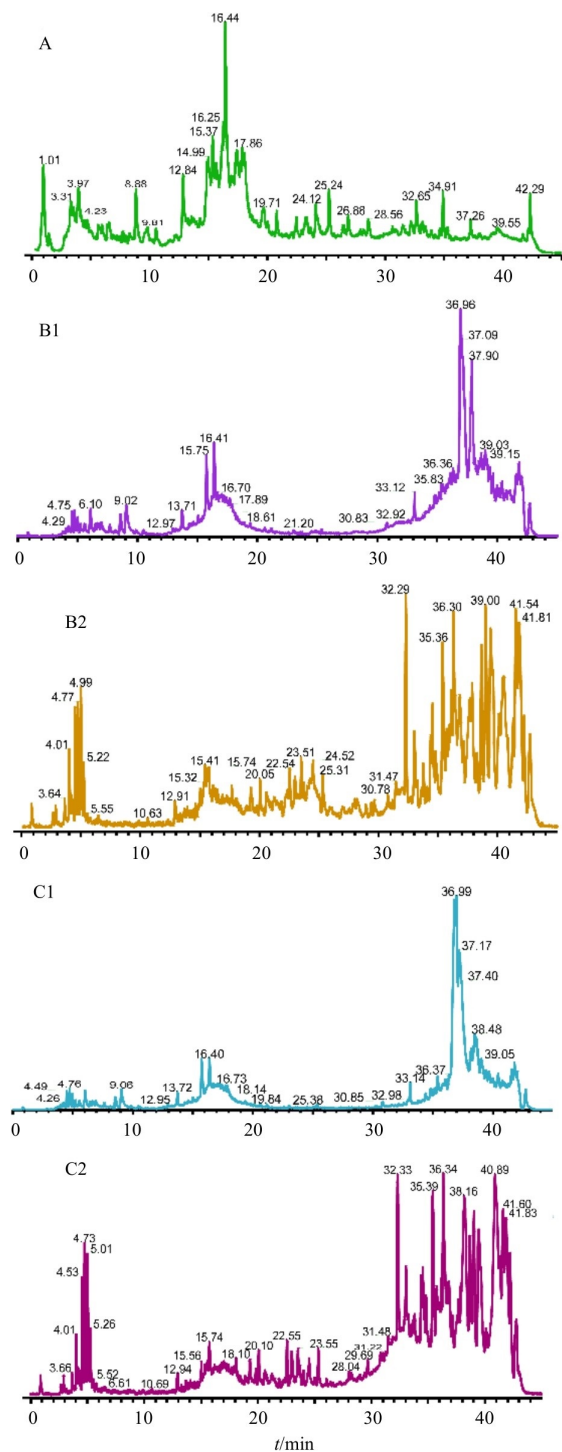
Waters Acquity UPLC BEH C₁₈色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm);流动相:0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B),梯度洗脱(0~2 min, 2%~25% B; 2~10 min, 25%~30% B; 10~17 min, 30%~50% B; 17~28 min, 50%~70% B; 28~35 min, 70%~95% B; 35~40 min, 95%~95% B; 40~41 min, 95%~2% B; 41~45 min, 2% B);检测波长280 nm;柱温30℃;进样量3 μL;体积流量0.3 mL·min⁻¹。

ESI离子源在正、负离子模式下采集数据;离子源电压(source voltage):4 kV;毛细管温度(capillary temp):350℃;鞘气体积流量(sheth gas flow):12 L·min⁻¹;辅助气体体积流量(aux gas flow):6 L·min⁻¹;毛细管电压(capillary voltage)25 V;透镜电压(tube lens):110 V;扫描范围m/z 100~2 000。

3 结果

3.1 化学成分的鉴定与分析

取黄连、姜黄连、生姜样品和6种对照品,按“2.3”“2.4”项下方法,分别制备供试品溶液和对照品溶液;按“2.5”项下分析条件对供试品和对照品溶液进行测定,分别获得正、负离子模式下黄连、姜黄连和负离子模式下生姜汁的总离子流图,见图1。



A-生姜汁负离子模式;B1-黄连正离子模式;B2-黄连负离子模式;
C1-姜黄连正离子模式;C2-姜黄连负离子模式

A-negative ion mode of ginger juice; B1-positive ion mode of *Coptidis Rhizoma*; B2-negative ion mode of *Coptidis Rhizoma*; C1-positive ion mode of *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice; C2-negative ion mode of *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice

图1 生姜汁、黄连和姜黄连的UPLC-LTQ-Orbitrap/MS质谱基峰离子流图

Fig. 1 UPLC-LTQ-Orbitrap/MS mass spectra base peak ion flow chart of ginger juice, *Coptidis Rhizoma* and *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice

利用Orbitrap获得各色谱峰的保留时间、准分子离子峰及碎片离子精确相对分子质量信息,然后使用Xcalibur 4.2工作站对数据进行分析整理,控制质量偏差范围 $\delta \leq 5 \times 10^{-6}$,结合文献数据、部分对照品质谱信息及Pubchem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)数据库,进行质谱数据解析,通过高分辨质谱提供的信息对供试品所含化学成分进行鉴定。

本实验从黄连、姜黄连和生姜汁中共鉴定了34种化合物,其中归属黄连25种、姜黄连32种、生姜汁9种;黄连和姜黄连的共有成分25种,黄连姜炙后新增7种姜辣素类物质,均为生姜汁中的成分。结果见表1。

3.2 阿朴菲类生物碱的鉴定

化合物1的保留时间为4.18 min。在正离子模式下的准分子离子峰 m/z 343.169 83,根据Xcalibur软件推测分子式为 $C_{20}H_{24}NO_4$ 。在其多级质谱图中,丢失 $-C_2H_7N$ 、 $-C_3H_{10}N$ 、 $-C_3H_{11}NO$ 等,产生 m/z 297.189 48 $[M-C_2H_7N]^+$ 等碎片离子。根据裂解规律及文献报道^[9-10],初步将化合物1鉴定为木兰花碱。木兰花碱为阿朴啡型生物碱,其可能的裂解规律见图2。

3.3 异喹啉类生物碱的鉴定

化合物3、4的保留时间分别为6.45和6.71 min,在正离子模式下准分子离子峰为 m/z 339.137 85和 m/z 339.138 34,推测分子式为 $C_{20}H_{20}NO_4$ 。在其多级质谱图中,丢失 $-CH_3$ 、 $-C_2H_4O$ 、 $-2CH_3$ 等,产生碎片离子 m/z 323.186 89 $[M-CH_3]^+$ 、 m/z 294.169 37 $[M-C_2H_4O]^+$ 和 m/z 307.113 92 $[M-2CH_3]^+$,与文献报道完全一致^[11-12]。由于非洲防己碱亲水性更强,在反向色谱柱中的保留能力弱,易洗脱,因此保留时间比药根碱小。因此化合物3为非洲防己碱,化合物4为药根碱,化合物3、4与对照品非洲防己碱、药根碱的质谱比对见图3。

化合物5的保留时间为9.06 min,在正离子模式下准分子离子峰为 m/z 321.099 55,推测分子式为 $C_{19}H_{14}NO_4$ 。在其多级质谱图中,丢失 $-CH_2CH_3$ 、 $-C_3H_7O$ 等,产生 m/z 292.031 37 $[M-CH_2CH_3]^+$ 和 m/z 262.050 78 $[M-C_3H_7O]^+$ 等碎片离子。通过比对对照品裂解途径,可确定化合物5为黄连碱,见图3。

化合物6和7的保留时间分别为16.40 min和9.06 min,在正离子模式下准分子离子峰为 m/z 337.122 71和 m/z 337.122 59,推测分子式为 $C_{20}H_{18}NO_4$ 。在其多级质谱图中,丢失 $-CH_3$ 、 $-C_2H_4O$

等,产生 m/z 321.170 41 $[M - CH_3]^+$ 和 m/z 292.076 02 $[M - C_2H_4O]^+$ 等碎片离子。根据文献报道^[13-14],在反相色谱柱中,小檗碱的保留能力更弱,更易洗脱,因此化合物 6 为表小檗碱,化合物 7 为小檗碱,化合物 6、7 与对照品的质谱比对见图 3。小檗碱、表小檗碱、药根碱、巴马汀等原小檗碱型生物碱是黄连中主要的生物碱类成分,其裂解途径相似,以小檗碱的质谱裂解规律举例,见图 2。

表1 黄连、姜黄连、生姜汁化学成分质谱鉴定结果

Table 1 Mass spectrometry identification of chemical constituents in *Coptidis Rhizoma*, *Coptidis Rhizoma* processed with fresh ginger juice

编号	t/min	模式	理论值	实测值	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS ²	MS ³	分子式	名称	分类	来源
1	4.18	+	343.169 98	343.169 83	-0.452	297.189 48	265.119 29	C ₂₀ H ₂₄ NO ₄	木兰花碱	阿朴菲类生物碱	黄连、姜黄连
2	9.06	+	322.099 55	322.099 52	-0.123	318.104 89 292.031 37	262.162 72 264.162 81 277.070 31	C ₁₉ H ₁₅ NO ₄	小檗红碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
3	6.45	+	339.138 68	339.137 85	-2.468	323.186 89	294.169 37 307.113 92	C ₂₀ H ₂₀ NO ₄	非洲防己碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
4	6.71	+	339.138 68	339.138 34	-1.019	323.166 08	294.163 33 307.100 74	C ₂₀ H ₂₀ NO ₄	药根碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
5	9.06	+	321.099 55	321.099 52	-0.123	292.031 37 318.104 89	249.165 71 262.050 78 264.137 85 277.069 12	C ₁₉ H ₁₄ NO ₄	黄连碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
6	16.40	+	337.123 03	337.122 71	-0.966	321.170 41	292.076 02 318.085 27	C ₂₀ H ₁₈ NO ₄	表小檗碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
7	9.06	+	337.123 03	337.122 59	-1.323	292.165 01 320.161 38 321.112 18	290.109 80 292.075 62	C ₂₀ H ₁₈ NO ₄	小檗碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
8	8.58	+	352.154 33	352.153 59	-2.115	308.220 06 337.205 75	308.125 06 320.158 02 321.150 36	C ₂₁ H ₂₂ N ⁺ O ₄	巴马汀	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
9	6.49	+	322.115 20	322.115 20	-0.029	294.111 94 308.094 24	279.116 33	C ₁₉ H ₁₆ NO ₄ ⁺	格兰地新	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
10	14.46	+	384.144 16	384.144 26	0.250	356.289 03 324.228 73 369.210 33	—	C ₂₁ H ₂₁ NO ₆	北美黄连碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
11	5.35	+	322.107 38	322.106 93	-1.411	307.109 95	279.054 38 280.095 58 251.195 62	C ₁₉ H ₁₅ NO ₄	thalifaurine	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
12	8.06	+	352.117 94	352.117 71	-0.679	337.218 51 308.218 69	308.233 22 320.133 09 334.141 85	C ₂₀ H ₁₇ NO ₅	8-氧化小檗碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
13	16.40	+	352.117 94	352.118 29	0.968	337.167 36	322.122 50 308.183 99	C ₂₀ H ₁₇ NO ₅	8-氧化表小檗碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
14	4.21	+	342.169 98	342.169 74	-1.863	297.086 43 265.105 96 311.162 08	265.026 92 237.167 72	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄	紫堇定	阿朴菲类生物碱	黄连、姜黄连

续表1

编号	t/min	模式	理论值	实测值	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS ²	MS ³	分子式	名称	分类	来源
15	7.69	+	322.107 38	322.106 90	-1.504	307.110 90 308.127 32	279.111 63	C ₁₉ H ₁₅ NO ₄	唐松草定碱	异喹啉类生物碱	黄连、姜黄连
16	2.88	-	197.045 54	197.045 94	1.996	178.972 29 134.987 66	—	C ₉ H ₁₀ O ₅	丹参素	有机酸类	黄连、姜黄连
17	4.01	-	191.056 11	191.055 59	3.371	173.046 13 126.980 26 92.967 58	—	C ₇ H ₁₂ O ₆	奎宁酸	有机酸类	黄连、姜黄连
18	33.02	-	279.232 95	279.233 46	1.814	261.251 77	—	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	亚油酸	有机酸类	黄连、姜黄连
19	25.31	-	279.232 95	279.233 61	2.888	261.194 64	—	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	亚油酸	有机酸类	黄连、姜黄连
20	3.64	-	193.050 63	193.051 21	2.994	178.028 00	—	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	阿魏酸	有机酸类	黄连、姜黄连
21	4.01	-	193.050 63	193.051 19	2.890	178.157 21	—	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	阿魏酸	有机酸类	黄连、姜黄连
22	16.21	+	367.110 18	367.113 19	-4.629	341.213 87 309.185 27 337.257 39	308.075 20	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	3-O-阿魏酰奎宁酸 4-O-阿魏酰奎宁酸 5-O-阿魏酰奎宁酸	有机酸类	黄连、姜黄连
23	22.57	-	677.375 37	677.377 14	2.599	397.317 26 415.358 95 279.218 99	—	C ₃₃ H ₅₈ O ₁₄	姜糖酯B	糖苷	黄连、姜黄连
24	3.30	-	203.08 26	203.083 01	2.014	178.972 29	—	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	L-色氨酸	氨基酸	黄连、姜黄连
25	25.74	+	149.023 32	149.023 12	-1.346	120.992 97	—	C ₈ H ₄ O ₃	邻苯二甲酸酐	其他类	黄连、姜黄连
26	16.44	-	293.175 83	293.176 76	6.905	193.107 22 275.168 21	—	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	6-姜酚	姜辣素类	姜黄连、生姜汁
27	18.04	-	289.144 53	289.143 71	0.949	175.052 67 274.124 45	—	C ₁₇ H ₂₂ O ₄	1-脱氢-6-姜酮	姜辣素类	姜黄连、生姜汁
28	23.20	-	291.160 18	291.159 30	0.736	154.949 77 112.932 13 155.087 27	—	C ₁₇ H ₂₄ O ₄	6-姜酮	姜辣素类	姜黄连、生姜汁
29	22.43	-	319.191 48	319.190 58	0.608	183.100 75	141.034 48	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	8-姜酮	姜辣素类	生姜汁
30	27.89	-	319.191 48	319.190 12	-0.833	183.026 98	141.097 89	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	8-姜酮	姜辣素类	姜黄连、生姜汁
31	20.82	-	321.207 13	321.205 90	-0.423	193.016 89 303.277 22 193.229 08	178.025 50	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	8-姜酚	姜辣素类	姜黄连、生姜汁
32	25.24	-	349.238 43	349.236 97	-1.048	155.070 34 177.956 92 177.989 59 192.997 44 331.258 15	—	C ₂₁ H ₃₄ O ₄	10-姜酚	姜辣素类	姜黄连、生姜汁
33	22.07	-	317.175 83	317.174 93	0.612	149.004 18 175.005 16 302.179 41	—	C ₁₉ H ₂₆ O ₄	1-脱氢-8-姜酮	姜辣素类	生姜汁
34	26.85	-	347.222 78	347.221 28	-1.169	211.118 97	—	C ₂₁ H ₃₂ O ₄	10-姜酮	姜辣素类	姜黄连、生姜汁

化合物8的保留时间为8.58 min。在正离子模式下准分子离子峰为 m/z 352.153 59,推测分子式为C₂₁H₂₁NO₄。在其多级质谱图中,丢失-CH₃、-C₂H₄O等,产生 m/z 337.205 75[M-CH₃]⁺和 m/z 308.220 06[M-C₂H₄O]⁺等碎片离子。根据文献报道^[15-16],将化合物8鉴定为巴马汀,其与对照品的质谱比对应见图3。

3.4 有机酸类化合物的鉴定

化合物17的保留时间为4.01 min。在负离子模式下准分子离子峰为 m/z 191.055 59,推测分子式为C₇H₁₂O₆。在其多级质谱图中,丢失-H₂O、-CH₃O₃、-CH₇O₅等,产生 m/z 173.046 13[M-H₂O]⁻、 m/z 126.980 26[M-CH₃O₃]⁻和 m/z 92.967 58[M-CH₇O₅]⁻等碎片离子。根据文

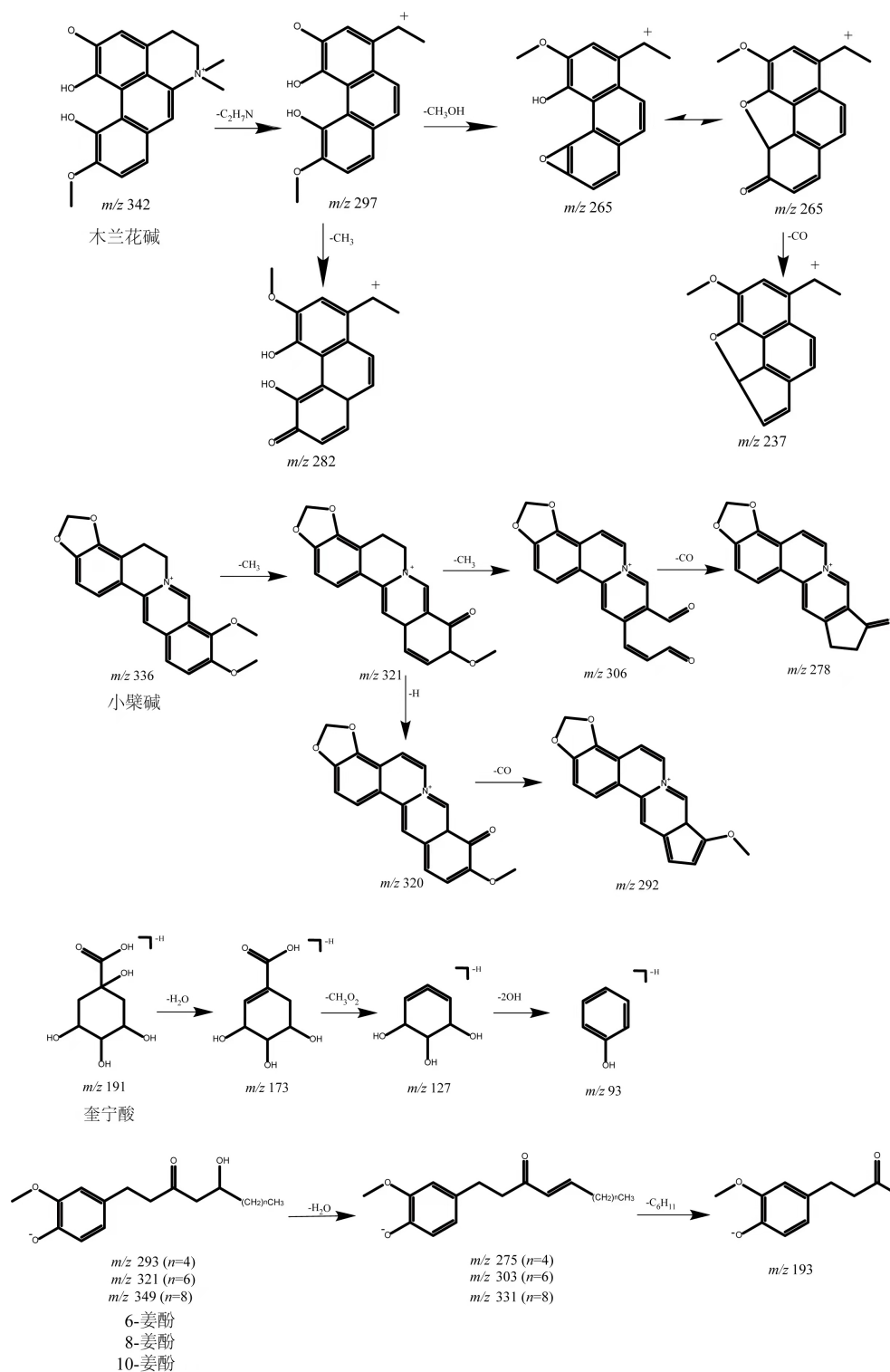


图2 部分化合物质谱裂解规律

Fig. 2 Fragmentation patterns of some compounds by mass spectrometry

献报道^[17],将化合物17鉴定为奎宁酸。奎宁酸的裂解规律见图2。

3.5 姜辣素类化合物的鉴定

化合物26的保留时间为16.44 min。在负离子模式下准分子离子峰为 m/z 293.176 76,推测分子式为 $C_{17}H_{26}O_4$ 。在其

多级质谱图中,丢失 $-H_2O$ 、 $-C_6H_{13}O$ 等,产生 m/z 275.168 21 $[M-H_2O]^-$ 和 m/z 193.107 22 $[M-C_6H_{13}O]^-$ 等碎片离子。对8-姜酚、10-姜酚的二级碎片离子进行解析,推测其裂解途径与10-姜酚相似,裂解规律见图2。

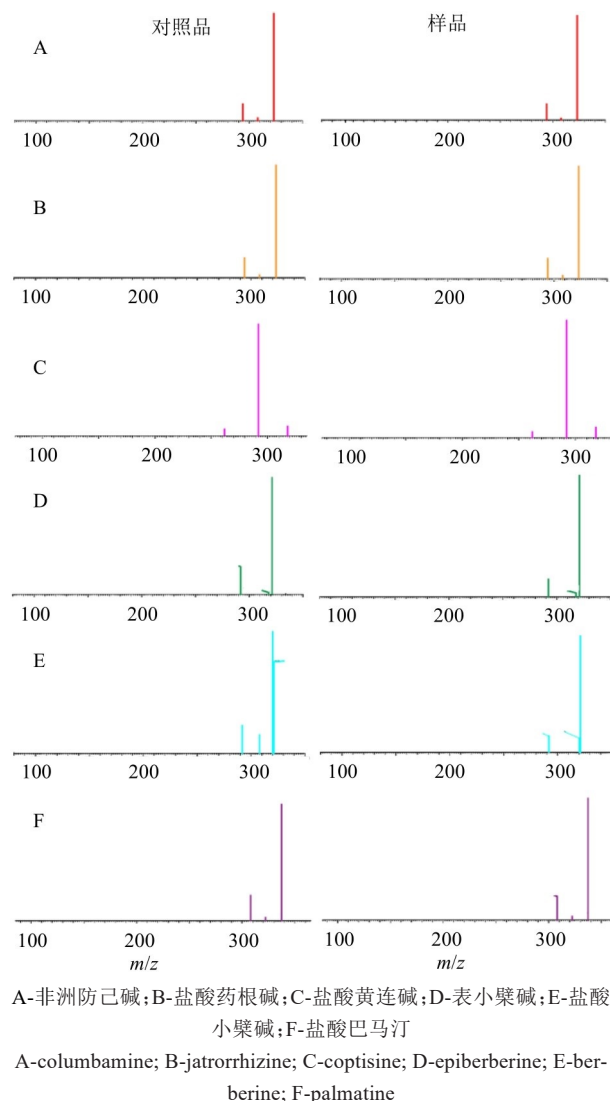


图3 黄连中6种生物碱和对照品质谱图比对分析

Fig. 3 MS comparison analysis of six alkaloid of *Coptidis Rhizoma* with reference substances

4 讨论

黄连是典型的苦寒中药,而生姜辛温,传统炮制理论认为姜炙黄连以热制寒,缓和黄连苦寒之性。有研究表明^[18-19],黄连姜炙后,虽然生物碱含量变化不明显,但其挥发油的含量及组成发生了显著的变化,且引入了部分辅料成分。

生姜中含有多种化学成分,主要为挥发性油脂和姜辣素等化合物^[20]。本研究从黄连中鉴定出25种化合物,姜黄连中鉴定出32种化合物,发现黄连经姜炙后增加了7种化合物,是生姜汁中部分成分被转移到了姜黄连中,引入的成分为6-姜酚、6-姜酮等姜辣素类化合物。姜辣素具有止呕、抗氧化、温中等作用^[21-24],与黄连姜炙后苦寒之性降低、止呕功效增强相对应,提示黄连在姜炙过

程中姜辣素类成分的引入,可能是黄连姜炙后具有和胃、止呕功效的原因之一。今后尚需进行更深入的研究,将黄连姜炙前后化学成分变化与药效研究结果进行关联分析,为阐释黄连姜炙致其药性改变的科内涵提供更为全面的研究证据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2020: 316.
Pharmacopoeia of the People's Republic of China [S]. Volume I. 2020: 316.
- [2] 龙成燕, 杨 炆, 黄思行, 等. 基于高分辨质谱数据库的黄连炮制前后生物碱变化规律[J/OL]. 中草药, 2021-07-20. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20210720.1145.002.html>.
Long C Y, Yang Y, Huang S X, et al. A HR-MS-Database for regularity of alkaloids from *Coptis Chinensis* before and after processing [J/OL]. Chin Tradit Herb Drugs, 2021-07-20. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20210720.1145.002>.
- [3] 贡亚波, 臧 琛, 郭凤倩, 等. 辅料姜汁对黄连生物碱成分的影响[J]. 中国中医药信息杂志, 2019, 26(5): 69-72.
Yun Y B, Zang C, Guo F Q, et al. Effects of adjuvant ginger juice on alkaloids of *Coptidis Rhizoma* [J]. Chin J Inf Tradit Chin Med, 2019, 26(5): 69-72.
- [4] 王 鑫, 袁金凤, 彭诗涛, 等. 多种统计方法比较黄连姜制工序中影响生物碱含量的因素[J]. 世界科学技术: 中医药现代化, 2018, 20(2): 265-271.
Wang X, Yuan J F, Peng S T, et al. Analysis and comparison of influencing factors on alkaloid content in *Coptis chinensis* ginger mix frying process by adopting multiple statistical methods [J]. Mod Tradit Chin Med Mater Med World Sci Technol, 2018, 20(2): 265-271.
- [5] 钟凌云, 王婷婷, 徐 婷. "谱-效-性"关联分析探讨不同姜汁炮制黄连的作用差异[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(20): 7-13.
Zhong L Y, Wang T T, Xu T. Different effect between *Coptidis Rhizoma* processed with different ginger juice based on correlation analysis of fingerprint-pharmacological effect-drug property [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2018, 24(20): 7-13.

- [6] 张 帅, 赵宏冰, 何 芳, 等. 不同炮制方法对黄连5种生物碱含量的影响研究 [J]. 中国药师, 2013, 16(1): 19-21.
Zhang S, Zhao H B, He F, et al. Influences of different processing methods on the content of 5 alkaloids in *Rhizoma Coptidis* [J]. China Pharm, 2013, 16(1): 19-21.
- [7] 张恒斌, 王 亮. UPLC-Q-Orbitrap 高分辨质谱定量分析风寒感冒颗粒中的11个成分 [J]. 药物分析杂志, 2019, 39(10): 1828-1835.
Zhang H B, Wang L. Simultaneous determination of 11 components in Fenghan Ganmao granules by UPLC-Q-Orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. Chin J Pharm Anal, 2019, 39(10): 1828-1835.
- [8] Zou D X, Wang J F, Zhang B, et al. Analysis of chemical constituents in wuzi-yanzong-wan by UPLC-ESI-LTQ-orbitrap-MS [J]. Molecules, 2015, 20(12): 21373-21404.
- [9] 李 祥. 中药复方三妙丸的物质基础和药代动力学研究 [D]. 上海: 第二军医大学, 2013.
Li X. The chemical components and pharmacokinetics study of Sanmiao pills [D]. Shanghai: Second Military Medical University, 2013.
- [10] 袁 航, 曹树萍, 陈抒云, 等. RRLC-DAD-ESI-MS2 分析天平山淫羊藿中的11个化学成分 [J]. 药物分析杂志, 2014, 34(7): 1156-1160.
Yuan H, Cao S P, Chen S Y, et al. Analysis of 11 chemical constituents in *Epimedium myrianthum* Stearn by RRLC-DAD-ESI-MS2 [J]. Chin J Pharm Anal, 2014, 34(7): 1156-1160.
- [11] Ren L L, Xue X Y, Liang X M. Characterization of protoberberine alkaloids in *Coptidis Rhizoma* (Huanglian) by HPLC with ESI-MS/MS [J]. J Sep Sci, 2013, 36(8): 1389-1396.
- [12] 陈文文, 过 林, 贺 敏, 等. UPLC-DAD/Q-TOF-MS 法分析左金丸化学成分 [J]. 中成药, 2017, 39(11): 2412-2414.
Chen W W, Guo L, He M, et al. Analysis of chemical constituents of Zuojin pills by UPLC-DAD/Q-TOF-MS [J]. Chin Tradit Pat Med, 2017, 39(11): 2412-2414.
- [13] Zhu L, Huang B, Ban X Q, et al. *Coptis chinensis* inflorescence extract protection against ultraviolet-B-induced phototoxicity, and HPLC-MS analysis of its chemical composition [J]. Food Chem Toxicol, 2012, 50(7): 2584-2588.
- [14] Chen J H, Wang F M, Liu J, et al. Analysis of alkaloids in *Coptis chinensis* Franch by accelerated solvent extraction combined with ultra performance liquid chromatographic analysis with photodiode array and tandem mass spectrometry detections [J]. Anal Chim Acta, 2008, 613(2): 184-195.
- [15] Huang P, Qian X C, Li J S, et al. Simultaneous determination of 11 alkaloids in crude and wine-processed *Rhizoma Coptidis* by HPLC-PAD [J]. J Chromatogr Sci, 2015, 53(1): 73-78.
- [16] Ge A H, Bai Y, Li J, et al. An activity-integrated strategy involving ultra-high-performance liquid chromatography/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry and fraction collector for rapid screening and characterization of the α -glucosidase inhibitors in *Coptis chinensis* Franch. (Huanglian) [J]. J Pharm Biomed Anal, 2014, 100: 79-87.
- [17] 郝艺铭, 霍金海, 王 涛, 等. UPLC-Q-TOF/MS 技术分析黄连中非生物碱类成分 [J]. 中药材, 2020, 43(2): 354-358.
Hao Y M, Huo J H, Wang T, et al. Analysis of non-alkaloids in *Coptis chinensis* by UPLC-Q-TOF/MS [J]. J Chin Med Mater, 2020, 43(2): 354-358.
- [18] Yang C Y, Guo F Q, Zang C, et al. The effect of ginger juice processing on the chemical profiles of *Rhizoma Coptidis* [J]. Molecules, 2018, 23(2): E380.
- [19] 贡亚波, 杨春雨, 郭凤倩, 等. 姜炙法对寒凉性药挥发油含量及组分的影响 [J]. 中医药信息, 2019, 36(1): 11-16.
Yun Y B, Yang C Y, Guo F Q, et al. Effect of ginger-processed method on contents and components of volatile oil from herbs with cold feature [J]. Inf Tradit Chin Med, 2019, 36(1): 11-16.
- [20] 强姝婷, 国 慧, 熊浩荣, 等. 生姜多类型化学物质与药理作用及药食同源研究进展 [J]. 江苏农业学报, 2021, 37(1): 259-266.
Qiang S T, Guo H, Xiong H R, et al. Research progress on chemical substances, pharmacological action, homology of medicine and food of *Zingiber officinale* Rosc [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2021, 37(1): 259-266.
- [21] 张科卫, 马彩霞, 缪六舒. 干姜、炮姜中成分的比较 [J]. 中成药, 2014, 36(6): 1254-1260.
Zhang K W, Ma C X, Miao L S. Determination of several compounds in dried ginger and processed ginger from different habitats [J]. Chin Tradit Pat Med, 2014, 36(6): 1254-1260.
- [22] Kawai T, Kinoshita K, Koyama K, et al. Anti-

- emetic principles of *Magnolia obovata* bark and *Zingiber officinale* rhizome [J]. *Planta Med*, 1994, 60(1): 17-20.
- [23] 姜程曦, 林良义, 宋 娇, 等. 姜中姜酚和姜醇的研究进展 [J]. *中草药*, 2015, 46(16): 2499-2504.
- Jiang C X, Lin L Y, Song J, et al. Research progress on gingerol and zingiberol from ginger [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2015, 46(16): 2499-2504.
- [24] 杨 淑. 生姜、干姜、炮姜姜辣素部位温中作用及组织分布与归经的相关性研究 [D]. 郑州: 河南中医药大学, 2018.
- Yang S. The preliminary study of the channel tropism of ginger [D]. Zhengzhou: Henan University of Chinese Medicine, 2018.

【责任编辑 兰新新】