栀子姜制前后化学成分差异及质量分析Δ

唐莉华[1*]，吴　宇[2]，黄学娣[1]，胡晓莲[1]，唐　怡[1]，陈子龙[1]，肖小凡[2]，叶喜德[2#]（1.江西省中西医结合医院药剂科，南昌　330003；2.江西中医药大学药学院，南昌　330004）

中图分类号　R917；R283.1　　**文献标志码**　A　　**文章编号**　1001-0408（2026）02-0168-06
DOI　10.6039/j.issn.1001-0408.2026.02.06

摘　要　目的　分析栀子姜制前后化学成分的差异，评价不同产地姜栀子的质量差异。**方法**　采用超高效液相色谱-飞行时间串联质谱法分析栀子姜制前后的成分差异，根据2020年版《中国药典》测定姜栀子的水分、总灰分、醇溶性浸出物含量，采用高效液相色谱法测定姜栀子中京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ的含量。**结果**　从生栀子与姜栀子中共鉴定出49个成分，包括黄酮类14个、环烯醚萜类15个、有机酸类10个、生物碱类2个、其他类8个，其中生栀子中有42个成分，姜栀子中有28个成分，二者共有成分21个。姜制后，生栀子减少了21个成分（包括环烯醚萜类、黄酮类、生物碱类、其他类），新增了7个成分（包括香豆素类、有机酸类、有机酸酯类、黄酮类）。15批姜栀子的水分含量为5.64%～7.11%、总灰分含量为2.92%～4.87%、醇溶性浸出物含量为40.61%～58.02%；京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ的平均含量分别为0.108 7、0.542 2、0.565 0、0.012 5 mg/g。**结论**　栀子姜制后减少了21个成分，新增了7个成分；不同产地姜栀子的水分、总灰分、醇溶性浸出物和京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ含量存在差异，其中福建产地样品中京尼平龙胆双糖苷和醇溶性浸出物含量较高，江西产地样品中西红花苷Ⅰ含量较高。

关键词　栀子；姜栀子；炮制；UPLC-TOF-MS/MS；化学成分；质量差异

Differences in chemical components and quality analysis of *Gardenia jasminoides* before and after processing with ginger

TANG Lihua[1], WU Yu[2], HUANG Xuedi[1], HU Xiaolian[1], TANG Yi[1], CHEN Zilong[1], XIAO Xiaofan[2], YE Xide[2]（1. Dept. of Pharmacy, Jiangxi Provincial Hospital of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, Nanchang 330003, China; 2. School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China）

ABSTRACT　OBJECTIVE To analyze the differences in chemical components of *Gardenia jasminoides* before and after processing with ginger, and to evaluate the quality differences among different producing areas. **METHODS** Ultra-high performance liquid chromatography-tandem time-of-flight mass spectrometry was used to analyze the compositional differences of *G. jasminoides* before and after processing with ginger. The water content, total ash, and ethanol-soluble extract content of ginger-processed *G. jasminoides* were determined according to the 2020 edition of *Chinese Pharmacopoeia*. High performance liquid chromatography was adopted to determine the contents of genipin gentiobioside, geniposide, crocin Ⅰ and crocin Ⅱ in ginger-processed *G. jasminoides*. **RESULTS** A total of 49 chemical components were identified from raw *G. jasminoides* and ginger-processed *G. jasminoides*, including 14 flavonoids, 15 iridoids, 10 organic acids, 2 alkaloids and 8 other compounds. Among them, 42 components were detected in raw *G. jasminoides*, 28 in ginger-processed *G. jasminoides*, and 21 components were common to both. After processing with ginger, raw *G. jasminoides* lost 21 components (including iridoids, flavonoids, alkaloids, and others), while 7 chemical components were added (including coumarins, organic acids, organic acid esters, and flavonoids). For the 15 batches of ginger-processed *G. jasminoides*, the water content ranged from 5.64% to 7.11%, total ash from 2.92% to 4.87%, and ethanol-soluble extract from 40.61% to 58.02%. The average contents of genipin gentiobioside, geniposide, crocin Ⅰ and crocin Ⅱ were 0.108 7, 0.542 2, 0.565 0, and 0.012 5 mg/g, respectively. **CONCLUSIONS** After processing with ginger, *G. jasminoides* loses 21 components, while 7 new components are added. Differences are observed in the water content, total ash, ethanol-soluble extract, and the contents of genipin gentiobioside, geniposide, crocin Ⅰ, and crocin Ⅱ of ginger-processed *G. jasminoides* from different producing areas. Notably, samples from Fujian exhibit high contents of genipin gentiobioside and ethanol-soluble extract, while samples from Jiangxi have a high content of crocin Ⅰ.

Δ **基金项目**　江西省重点研发计划项目（No.20232BBG70013）；江西省中医药管理局科技计划项目（No.2022Z013）

＊**第一作者**　副主任中药师。研究方向：中药炮制、中药药理、临床药学。E-mail：514133789@qq.com

\# **通信作者**　教授，博士。研究方向：中药炮制。E-mail：552376722@qq.com

KEYWORDS *Gardenia jasminoides*; ginger-processed *Gardenia jasminoides*; processing; UPLC-TOF-MS/MS; chemical components; quality difference

栀子是茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实[1]，主要分布在我国长江以南地区，主产于江西、福建、广东等地。栀子性味苦寒，具有泻火除烦、清热利湿、凉血解毒之效，可内治热病心烦、湿热黄疸、淋证涩痛，外治扭挫伤痛等。研究表明，栀子含有环烯醚萜类、二萜类、有机酸酯类、有机酸类、挥发油、三萜类、黄酮类等成分及各种微量元素，其中环烯醚萜类、有机酸类等为其主要有效成分，具有抗炎、利胆、抗阿尔茨海默病等作用[2－3]。现代研究表明，环烯醚萜类成分栀子苷和京尼平龙胆双糖苷具有抗炎、镇痛的作用[4－5]，二萜类成分西红花苷Ⅰ和西红花苷Ⅱ具有抗炎、抗氧化的作用[6－7]，均为栀子的有效成分。

历代文献对栀子的炮制方法多有记载，其中《太平圣惠方》[8]、《本草求真》[9]载有栀子可炒制（包括炒、微炒、炒黄、炒焦和炒黑）和加辅料炮制（如酒制、盐制、姜制、甘草水制、蜜制和童便制）。研究表明，不同炮制方法会影响栀子的主要成分含量，进而影响临床疗效[10]。姜栀子以生姜为辅料炮制而得，其炮制机理为生栀子苦寒性强，易伤脾胃，对胃有刺激性，脾胃减弱者服后易吐，而经姜汁炮制后生姜的辛温之性可抑制栀子的苦寒之性，以降低栀子苦寒伤胃的副作用，同时增强其除烦止呕之功效[11]。目前，临床应用姜栀子多以组方配伍形式入药，但2020年版《中国药典》（一部）中仅有生栀子饮片的质量标准，未有姜栀子的质控规范，且栀子姜制过程中的有效成分变化也尚不清楚。基于此，本研究采用超高效液相色谱-飞行时间串联质谱法分析了栀子姜制前后的成分差异，根据2020年版《中国药典》中的方法测定了不同产地姜栀子的水分、总灰分、醇溶性浸出物含量，同时采用高效液相色谱（HPLC）法测定了姜栀子中京尼平龙胆双糖苷等4个有效成分的含量，旨在为阐明姜栀子的物质基础及炮制科学内涵提供依据。

1 材料

1.1 主要仪器

本研究所用主要仪器包括 Triple TOF 5600$^+$型高分辨质谱仪（美国 AB SCIEX 公司）、Agilent 1100 型 HPLC 仪（美国 Agilent 公司）、FA 1004 N 型电子天平（上海精密科学仪器有限公司）、TGL-16 B 型高速离心机（上海安亭科学仪器厂）、KQ-500 E 型超声波清洗机（昆山市超声仪器有限公司）。

1.2 主要药品与试剂

京尼平龙胆双糖苷（纯度≥98%，批号 WP24042910）、栀子苷（纯度≥98%，批号 wkq21012604）、西红花苷Ⅰ（纯度≥98%，批号 wkq 21041504）、西红花苷Ⅱ（纯度≥98%，批号 wkq21021905）对照品，均购自四川省维克奇生物科技有限公司；甲醇、乙腈为质谱纯，其他试剂均为分析纯，水为纯净水。

15批生栀子药材（编号S1～S15）均购自安徽亳州药材市场，经江西中医药大学中药鉴定教研室刘应蛟副教授鉴定，均为茜草科植物栀子 *G. jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实。15批生栀子药材中，S1～S8产地为福建（批号依次为FJ1～FJ8，编号S1～S8），S9～S15产地为江西（批号依次为JX1～JX7，编号S9～S15）。

2 方法与结果

2.1 栀子姜制前后成分差异分析

2.1.1 栀子炮制品的制备

（1）生栀子。取生栀子药材（编号S1）100 g，筛去杂质，碾碎，即得，备用。

（2）姜栀子。取去皮生姜，捣烂，用纱布包裹榨汁，姜渣再次捣烂加入清水（*m*/*m*，1∶1）后搅拌均匀，用纱布包裹榨汁，合并两次姜汁。取“2.1.1（1）”项下生栀子100 g，加入上述姜汁10 g，搅拌，用棉布遮盖闷润至干后，倒入炒制容器，于100 ℃翻炒6 min，取出，放凉，即得。

2.1.2 对照品溶液的制备

精密称取栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ对照品适量，分别加入甲醇，定容，得到上述成分质量浓度均为0.1 mg/mL的单一对照品溶液，经0.22 μm微孔滤膜滤过，取续滤液，即得。

2.1.3 供试品溶液的制备

精密称取“2.1.1”项下生栀子及姜栀子粉末（过三号筛）各0.1 g，分别置于50 mL具塞锥形瓶中，加入70%甲醇20 mL，摇匀，密塞，称定质量，超声（温度50 ℃，功率500 W，频率40 kHz）提取20 min，静置冷却，再次称定质量，用70%甲醇补足失重，摇匀，以15 000 r/min离心5 min，取上清液，经0.22 μm微孔滤膜滤过，取续滤液，即得。

2.1.4 色谱条件

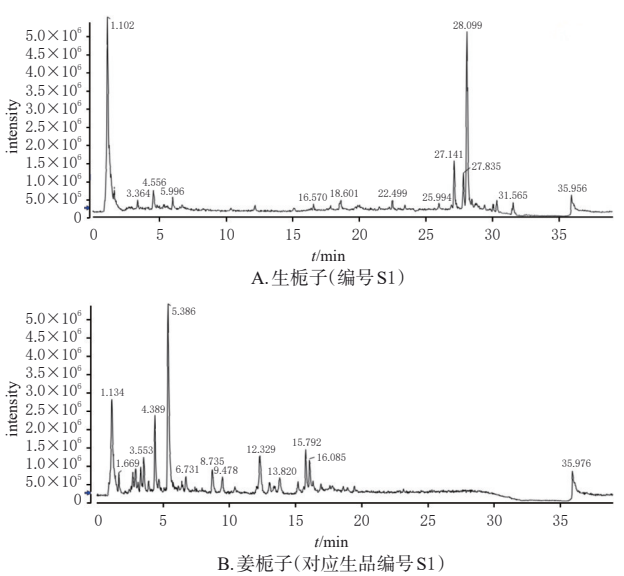
以 Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18}（2.1 mm×50 mm，1.7 μm）为色谱柱；以乙腈（A）-0.1%甲酸水溶液（B）为流动相进行梯度洗脱（0.01～20 min，10%A→40%A；20～35 min，40%A→95%A；35～37 min，95%A→95%A；37～37.1 min，95%A→10%A）；流速为0.25 mL/min；检测波长为265 nm；柱温为30 ℃；进样量为5 μL。

2.1.5　质谱条件

采用电喷雾离子源以负离子模式扫描；质量扫描范围 *m/z* 100～1 500；喷雾电压为－5 500 V；离子源温度为500 ℃；去簇电压为100 V；碰撞能量为45 V，碰撞能量叠加为15 V；数据采集时间为37 min。

2.1.6　样品进样及数据分析

通过检索中国知网、SciFinder、TCMSP等数据库，建立栀子化学成分的数据库，使用PeakView软件对所采集的数据进行分析。根据化合物名称、化学式、相对分子质量等信息，设置各化合物的相对分子质量误差为±5 ppm，通过比较其保留时间和二级图谱中的离子碎片的匹配度来鉴定化学成分。取“2.1.2”项下对照品溶液和“2.1.3”项下供试品溶液，分别按“2.1.4”“2.1.5”项下条件进样分析，得到其在负离子模式下的总离子流图（total ion chromatogram，TIC），结果见图1。结果显示，从生栀子与姜栀子中共鉴定出49个成分，包括14个黄酮类化合物、15个环烯醚萜类化合物、10个有机酸类化合物、2个生物碱类化合物、8个其他类化合物（包括1个单萜类、2个双苯吡酮类、1个鞣质类、1个三萜类、2个香豆素类、1个有机酸酯类），其中，生栀子中有42个成分，姜栀子中有28个成分，二者共有成分21个。炮制后，生栀子中有21个成分消失，包括环烯醚萜类、黄酮类、生物碱类和其他类；姜栀子中新增7个成分，包括香豆素类、有机酸类、有机酸酯类和黄酮类。结果见表1。



A.生栀子（编号S1）

B.姜栀子（对应生品编号S1）

图1　负离子模式下生栀子和姜栀子的TIC图

2.2　不同产地姜栀子质量差异分析

2.2.1　水分含量测定

按照2020年版《中国药典》（四部）水分测定法第二法[12]测定15批姜栀子的水分含量。结果显示，15批姜栀子的水分含量为5.64%～7.11%，详见表2。

2.2.2　总灰分含量测定

按照2020年版《中国药典》（四部）总灰分测定法[12]测定15批姜栀子的总灰分含量。结果显示，15批姜栀子的总灰分含量为2.92%～4.87%，详见表2。

2.2.3　醇溶性浸出物含量测定

按照2020年版《中国药典》（四部）醇溶性热浸法[12]测定15批姜栀子的醇溶性浸出物含量。结果显示，15批姜栀子的醇溶性浸出物含量为40.61%～58.02%，详见表2。

2.2.4　活性成分含量测定

（1）供试品溶液的制备。精密称取姜栀子粉末0.2 g，置于具塞锥形瓶中，精密加入70%甲醇25 mL，称定质量，超声（功率100 W，频率40 kHz）提取20 min，用70%甲醇补足失重，摇匀，以15 000 r/min离心10 min，取上清液，即得供试品溶液。

（2）对照品溶液的制备。精密称取栀子苷、京尼平龙胆双糖苷对照品适量，置于10 mL容量瓶中，用甲醇定容，得到上述成分质量浓度分别为1.985 9、0.468 0 mg/mL的混合对照品溶液Ⅰ。精密称取西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ对照品适量，置于5 mL容量瓶中，用甲醇定容，得到上述成分质量浓度分别为3.213 0、0.217 0 mg/mL的混合对照品溶液Ⅱ。

（3）色谱条件与专属性考察。以Welch C_{18}（250 mm×4.6 mm，5 μm）为色谱柱；以乙腈（A）-0.1%磷酸水溶液（B）为流动相进行梯度洗脱（0～3 min，8%A；3～13 min，8%A→10%A；13～17 min，10%A→18%A；17～18 min，18%A→25%A；18～35 min，25%A→28%A；35～40 min，28%A→38%A；40～45 min，38%A→80%A；45～52 min，80%A→90%A）；流速为1.0 mL/min，柱温为30 ℃；检测波长为238 nm（京尼平龙胆双糖苷和栀子苷）、440 nm（西红花苷Ⅰ和西红花苷Ⅱ）。取“2.2.4（1）（2）”项下供试品溶液和混合对照品溶液进样测定，结果显示，各成分的理论板数均不低于5 000，相邻色谱峰的分离度均不低于1.5，各成分拖尾因子均为0.9～1.1，峰形对称。结果见图2。

（4）线性关系考察。精密量取“2.2.4（2）”项下混合对照品溶液Ⅰ0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mL，混合对照品溶液Ⅱ0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3 mL，分别用甲醇稀释至1 mL，得系列标准溶液Ⅰ和系列标准溶液Ⅱ。按“2.2.4（3）”项下色谱条件进样测定，记录峰面积，以待测成分的质量浓度（*X*）为横坐标、峰面积（*Y*）为纵坐标进行线性回归。结果见表3。

（5）精密度试验。精密吸取“2.2.4（2）”项下混合对照品溶液Ⅰ、Ⅱ各1 mL，按“2.2.4（3）”项下色谱条件连续

表1　栀子姜制前后的化学成分分析结果（负离子模式）

序号	保留时间/min	化合物	分子式	模式	准分子离子峰 *m/z*	主要特征碎片 *m/z*	化合物类型	归属
1	2.73	山栀子苷[a]	$C_{16}H_{24}O_{11}$	$[M-H]^-$	391.124 5	299.071 7,185.081 6,167.071 2,149.060 3	环烯醚萜类	生栀子
2	2.59	栀子苷酸[a]	$C_{16}H_{22}O_{10}$	$[M-H]^-$	373.114 2	193.050 0,149.060 2,123.045 2	环烯醚萜类	生栀子
3	4.69	3-*O*-咖啡酰奎酸,5-*O*-咖啡酰奎尼酸	$C_{16}H_{18}O_9$	$[M-H]^-$	353.088 0	191.056 1,173.044 8	有机酸类	生栀子、姜栀子
4	3.32	去乙酰车叶草甘酸甲酯[a]	$C_{17}H_{24}O_{11}$	$[M-H]^-$	403.124 3	265.073 5,241.071 3,193.049 9,161.023 2	环烯醚萜类	生栀子
5	3.32	羟异栀子苷[a]	$C_{17}H_{24}O_{11}$	$[M-H]^-$	403.124 3	265.073 5,241.071 3,193.049 9,161.023 2	环烯醚萜类	生栀子
6	3.55	jasminoside B	$C_{16}H_{26}O_8$	$[M-H]^-$	345.155 5	179.056 1,165.092 0	单萜类	生栀子、姜栀子
7	3.32	鸡矢藤次苷酸甲酯[a]	$C_{17}H_{24}O_{11}$	$[M-H]^-$	403.124 3	265.073 5,241.071 3,193.049 9,161.023 2	环烯醚萜类	生栀子
8	5.60	咖啡酸	$C_9H_8O_4$	$[M-H]^-$	179.034 7	179.036 4,135.045 0,134.037 3	有机酸类	生栀子、姜栀子
9	12.10	异绿原酸B	$C_{25}H_{24}O_{12}$	$[M-H]^-$	515.120 0	353.088 8,203.034 0,191.056 1,179.034 2	有机酸类	生栀子、姜栀子
10	4.69	绿原酸	$C_{16}H_{18}O_9$	$[M-H]^-$	353.088 0	191.056 1,173.044 8	有机酸类	生栀子、姜栀子
11	8.71	金丝桃苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	$[M-H]^-$	463.088 2	301.034 4,300.026 7,271.023 2,227.035 3	黄酮类	生栀子、姜栀子
12	4.69	4-*O*-咖啡酰奎尼酸	$C_{16}H_{18}O_9$	$[M-H]^-$	353.088 0	191.056 1,173.044 8	有机酸类	生栀子、姜栀子
13	4.39	京尼平-1-*O*-*β*-龙胆二糖苷[a]	$C_{25}H_{34}O_{15}$	$[M-H]^-$	549.182 9	517.159 2,393.108 0,225.076 6,207.064 8,179.055 5,123.045 1	环烯醚萜类	生栀子
14	4.69	芒果苷[a]	$C_{19}H_{18}O_{11}$	$[M-H]^-$	421.075 9	201.017 0,179.034 6,135.045 6	双苯吡酮类	生栀子
15	5.38	栀子苷	$C_{17}H_{24}O_{10}$	$[M-H]^-$	387.129 6	225.076 6,207.065 7,193.049 6,123.045 3	环烯醚萜类	生栀子、姜栀子
16	4.39	异芒果苷[a]	$C_{25}H_{34}O_{15}$	$[M-H]^-$	549.182 9	517.159 2,393.108 0,225.076 6,207.064 8,179.055 5,123.045 1	双苯吡酮类	生栀子
17	3.32	断氧化马钱子苷[a]	$C_{17}H_{24}O_{11}$	$[M-H]^-$	403.124 3	371.104 6,265.073 5,241.071 3,223.061 2	环烯醚萜类	生栀子
18	7.95	木樨草素-*O*-二己糖苷	$C_{27}H_{30}O_{16}$	$[M-H]^-$	609.148 7	301.036 8,300.028 1	黄酮类	生栀子、姜栀子
19	7.95	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	$[M-H]^-$	609.148 7	463.086 0,301.036 8	黄酮类	生栀子、姜栀子
20	12.10	异绿原酸A	$C_{25}H_{24}O_{12}$	$[M-H]^-$	515.120 0	353.088 8,191.055 9,179.034 2,135.044 8	有机酸类	生栀子、姜栀子
21	8.71	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	$[M-H]^-$	463.088 2	301.034 4,300.026 7,271.023 2	黄酮类	生栀子、姜栀子
22	12.10	异绿原酸C	$C_{25}H_{24}O_{12}$	$[M-H]^-$	515.120 0	353.088 8,191.055 9,179.034 2,135.044 8	有机酸类	生栀子、姜栀子
23	18.50	非洲防己碱[a]	$C_{20}H_{20}NO_4$	$[M-H]^-$	337.130 4	135.045 1	生物碱类	生栀子
24	18.50	药根碱[a]	$C_{20}H_{20}NO_4$	$[M-H]^-$	337.130 4	322.111 3,294.115 3	生物碱类	生栀子
25	13.82	3,4-二氧咖啡酰-5-氧(3-羟基-3-甲基)戊二酰奎尼酸[a]	$C_{31}H_{32}O_{16}$	$[M-H]^-$	659.164 6	497.132 6,335.078 3,191.055 5,173.045 7,161.044 9	有机酸类	生栀子
26	6.92	1,6-二没食子酰基-2-桂皮酰基葡萄糖	$C_{30}H_{26}O_{15}$	$[M-H]^-$	613.117 7	461.104 8	鞣质类	生栀子、姜栀子
27	20.90	千层纸素A-7-*O*-葡萄糖醛酸苷	$C_{22}H_{20}O_{11}$	$[M-H]^-$	459.093 6	357.059 6,269.082 3,225.055 9,121.031 0	黄酮类	生栀子、姜栀子
28	20.90	汉黄芩苷	$C_{22}H_{20}O_{11}$	$[M-H]^-$	459.093 6	357.059 6,313.074 8,269.082 3,225.055 9	黄酮类	生栀子、姜栀子
29	18.35	黄芩新素Ⅰ	$C_{18}H_{16}O_7$	$[M-H]^-$	343.083 2	298.044 5,283.023 2,211.034 9	黄酮类	生栀子、姜栀子
30	23.36	黄芩新素Ⅱ[a]	$C_{19}H_{18}O_8$	$[M-H]^-$	373.092 2	343.050 9,285.001 5	黄酮类	生栀子
31	23.36	5,6-二羟基-7,8,2,6′-四甲氧基黄酮[a]	$C_{19}H_{18}O_8$	$[M-H]^-$	373.092 2	343.050 9,285.001 5	黄酮类	生栀子
32	18.35	二羟基-三甲氧基黄酮	$C_{18}H_{16}O_7$	$[M-H]^-$	343.083 2	298.044 5,283.023 2,211.034 9	黄酮类	生栀子、姜栀子
33	5.59	儿茶素[b]	$C_{15}H_{14}O_6$	$[M-H]^-$	289.070 8	245.820 0,221.079 0	黄酮类	姜栀子
34	5.60	3,4-二羟基肉桂酸	$C_9H_8O_4$	$[M-H]^-$	179.034 7	135.045 0,134.037 3	黄酮类	生栀子、姜栀子
35	5.38	京尼平[a]	$C_{11}H_{14}O_5$	$[M-H]^-$	225.076 6	207.065 3,175.040 8,147.044 5	环烯醚萜类	生栀子
36	4.39	京尼平龙胆双糖苷	$C_{25}H_{34}O_{15}$	$[M-H]^-$	549.182 9	517.159 2,393.108 0,225.076 6,207.064 8	环烯醚萜类	生栀子、姜栀子
37	3.32	山栀子苷B[a]	$C_{17}H_{24}O_{11}$	$[M-H]^-$	403.124 3	371.104 6,265.073 5,241.073 1,193.049 9,161.023 2,127.039 8	环烯醚萜类	生栀子
38	3.32	鸡矢藤次苷甲酯[a]	$C_{17}H_{24}O_{11}$	$[M-H]^-$	403.124 3	371.104 6,265.073 5,241.073 1,193.049 9,161.023 2,127.039 8	环烯醚萜类	生栀子
39	2.59	京尼平苷酸[a]	$C_{16}H_{22}O_{10}$	$[M-H]^-$	373.114 2	193.050 0,149.060 2,123.045 2	环烯醚萜类	生栀子
40	30.38	常春藤皂苷元[a]	$C_{30}H_{48}O_4$	$[M-H]^-$	471.348 2	453.345 2	三萜类	生栀子
41	3.30	去乙酰基车叶草苷酸[a]	$C_{16}H_{22}O_{11}$	$[M-H]^-$	389.109 0	345.118 9,327.112 3,227.055 7,209.044 2,183.065 8,165.055 3	环烯醚萜类	生栀子
42	6.92	丹皮酚	$C_9H_{10}O_3$	$[M-H]^-$	165.055 7	121.030 6	有机酸类	生栀子、姜栀子
43	1.09	(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-hexane-1,2,3,4,5,6-hexaol[a]	$C_6H_{14}O_6$	$[M-H]^-$	181.071 7	163.060 7,131.034 4,109.034 8,101.025 4	环烯醚萜类	生栀子
44	18.65	伞房花耳草素[b]	$C_{19}H_{18}O_7$	$[M-H]^-$	357.097 9	193.049 7,163.039 3,134.036 8	黄酮类	姜栀子
45	7.27	异欧前胡素[b]	$C_{16}H_{14}O_4$	$[M-H]^-$	269.081 9	147.043 9,146.036 0,129.035 0,109.026 7	香豆素类	姜栀子
46	7.27	欧前胡素[b]	$C_{16}H_{14}O_4$	$[M-H]^-$	269.081 9	147.043 9,146.036 0,129.035 0,109.026 7	香豆素类	姜栀子
47	29.86	月桂酸[b]	$C_{12}H_{24}O_2$	$[M-H]^-$	199.170 3	199.172 3	有机酸类	姜栀子
48	5.47	苯甲酸甲酯[b]	$C_8H_8O_2$	$[M-H]^-$	135.045 1	135.044 8,134.036 8,106.042 0	有机酸酯类	姜栀子
49	19.81	异山柰素[b]	$C_{16}H_{12}O_6$	$[M-H]^-$	299.056 1	284.032 0,256.037 6,227.036 1,151.004 9	黄酮类	姜栀子

a：炮制后消失的成分；b：炮制后新增的成分；双苯吡酮类：特殊类型的黄酮类化合物。

进样测定6次，记录峰面积。结果显示，京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ峰面积的RSD分别为0.32%、0.03%、0.09%、0.15%（n=6），表明方法精密度良好。

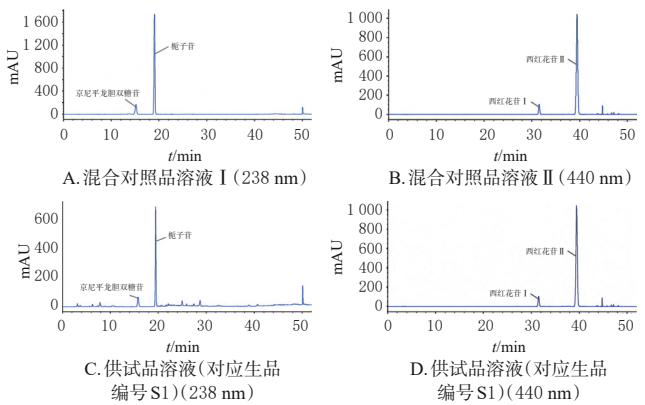
（6）稳定性试验。取“2.2.4（1）”项下供试品溶液（对应生品编号S1），分别于室温下放置0、2、4、8、12、24 h时按“2.2.4（3）”项下色谱条件进样测定，记录峰面积。结果显示，京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ峰面积的RSD分别为1.35%、1.85%、0.76%、1.86%（n=6），表明样品在室温下24 h内稳定性良好。

（7）重复性试验。精确称取同一批姜栀子粉末（对应生品编号S1），共6份，每份1.0 g，按“2.2.4（1）”项下方法制备供试品溶液，按“2.2.4（3）”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并按标准曲线法计算样品含量。结果显

表2　15批姜栀子的水分、总灰分、醇溶性浸出物含量测定结果

编号[a]	水分/%	总灰分/%	醇溶性浸出物/%	编号[a]	水分/%	总灰分/%	醇溶性浸出物/%
S1	6.04	4.20	51.87	S9	6.30	4.03	44.92
S2	6.04	3.11	44.79	S10	5.75	3.71	52.53
S3	6.19	3.65	50.86	S11	6.10	4.28	42.49
S4	6.24	2.92	44.28	S12	6.29	4.16	52.99
S5	6.02	3.22	44.89	S13	6.10	4.15	42.75
S6	6.12	4.27	54.01	S14	6.33	3.77	43.02
S7	7.11	4.87	50.31	S15	5.64	4.81	40.61
S8	6.22	4.56	58.02				

a：对应生品编号。



A. 混合对照品溶液Ⅰ（238 nm）　B. 混合对照品溶液Ⅱ（440 nm）

C. 供试品溶液（对应生品编号S1）（238 nm）　D. 供试品溶液（对应生品编号S1）（440 nm）

图2　姜栀子混合对照品、供试品溶液的HPLC图

表3　姜栀子中各待测成分的回归方程与线性范围

成分	回归方程	r	线性范围/(mg/mL)
京尼平龙胆双糖苷	Y=798.82X−92.22	0.999 0	0.046 8~0.280 8
栀子苷	Y=1 205.1X−434.38	0.999 0	0.198 6~0.119 2
西红花苷Ⅰ	Y=440.22X+365.84	0.999 7	0.160 7~0.963 9
西红花苷Ⅱ	Y=8 526.5X−636.61	0.999 4	0.010 9~0.651 0

示，京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ含量的RSD分别为1.02%、0.41%、0.57%、1.63%（n=6），表明方法重复性良好。

（8）加样回收率试验。取已知含量的姜栀子粉末（对应生品编号S1），共6份，按成分含量100%的比例分别加入混合对照品溶液Ⅰ、Ⅱ，按“2.2.4（1）”项下方法制备供试品溶液，按“2.2.4（3）”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并计算加样回收率。结果显示，京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ的平均加样回收率分别为103.25%、99.95%、99.57%、97.57%，RSD分别为0.61%、0.26%、0.15%、1.67%（n=6）。

（9）样品含量测定。取15批姜栀子，按“2.2.4（1）”项下方法制备供试品溶液，按“2.2.4（3）”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并按标准曲线法计算含量，每批样品测2次。结果见表4。

表4　15批姜栀子的含量测定结果（n=2，mg/g）

编号[a]	京尼平龙胆双糖苷	栀子苷	西红花苷Ⅰ	西红花苷Ⅱ	编号[a]	京尼平龙胆双糖苷	栀子苷	西红花苷Ⅰ	西红花苷Ⅱ
S1	0.152 6	0.645 1	0.405 2	0.011 5	S9	0.061 2	0.522 0	0.954 0	0.011 5
S2	0.150 0	0.597 1	0.343 6	0.011 6	S10	0.051 5	0.525 3	0.959 1	0.014 0
S3	0.148 0	0.531 1	0.781 4	0.012 2	S11	0.109 0	0.560 4	0.712 0	0.016 8
S4	0.162 3	0.542 2	0.699 9	0.012 2	S12	0.092 0	0.551 8	0.640 9	0.016 1
S5	0.163 9	0.639 0	0.303 9	0.011 6	S13	0.063 9	0.520 2	0.629 5	0.012 0
S6	0.150 8	0.619 0	0.395 6	0.011 6	S14	0.065 5	0.508 4	0.682 4	0.011 3
S7	0.092 6	0.480 1	0.268 2	0.012 0	S15	0.067 4	0.426 1	0.438 8	0.012 5
S8	0.099 4	0.464 6	0.261 0	0.011 0	平均值	0.108 7	0.542 2	0.565 0	0.012 5

a：对应生品编号。

3　讨论

3.1　不同提取溶剂的选择

本研究考察了不同提取溶剂（100%甲醇、90%甲醇、80%甲醇、70%甲醇、60%甲醇、50%甲醇）对生栀子和姜栀子有效成分提取的影响。结果显示，以70%甲醇为溶剂超声提取时，色谱峰形较好，分离度较高，故选择70%甲醇为提取溶剂。

3.2　质谱条件的选择与结果分析

本研究参考相关文献[13]，发现栀子有效成分在负离子模式下检测效果良好，同时可规避正离子模式的劣势（如电离效率低、干扰多），因此本研究选用负离子模式对其进行质谱扫描。

成分分析结果显示，炮制后，生栀子中有21个成分消失，包括环烯醚萜类、黄酮类、生物碱类和其他类。笔者分析其原因可能为：在姜制过程中，环烯醚萜类成分（如山栀子苷、栀子苷酸、去乙酰车叶草甘酸甲酯、羟异栀子苷、京尼平-1-O-β-龙胆二糖苷、京尼平苷酸等）存在的苷键可能在加热、水分（加热时栀子中的内部水分向外蒸出凝结成水珠，使环烯醚萜类成分分解）及其他条件影响下发生断裂，导致成分减少[14]；黄酮类成分（如5，6-二羟基-7，8，2，6′-四甲氧基黄酮等）通常含有酚羟基等活性基团，在姜制过程中，该活性基团可能发生氧化、酯化等反应，使得其结构发生改变[15]；生物碱类成分（如非洲防己碱、药根碱）具有一定的碱性，在姜制过程中可能与姜汁中的酸性成分发生酸碱反应，或者在加热条件下发生其他化学反应，致使其成分减少[16]。炮制后，姜栀子新增了7个成分，包括有机酸酯类、有机酸类、香豆素类和黄酮类。笔者推测，儿茶素、伞房花耳草素（黄酮类成分）是在炮制过程中，由生栀子中的黄酮苷经姜汁的弱碱性、加热和生姜中的姜辣素（如6-姜酚）催化等多重作用下生成的[17]；异欧前胡素、欧前胡素（香豆素类成分）属于线型呋喃香豆素，母核为苯并α-吡喃酮，推测香豆素类成分是自身香豆酰基衍生物的转化富集与姜汁中外源性香豆素类成分的引入共同作用的结果[18]；月桂酸（有机酸类成分）可能为栀子姜制后细胞结构出现明显破裂，这种结构破坏能促进油脂及脂肪酸释放，让原本包裹在细胞内的脂肪酸更易被检测到[19]；苯甲酸甲酯（有机酸酯类成分）是姜汁中外源性酯类成分的引入，同时姜制的温热环境会促进栀子自身酯类相关成分发生转化[20]；异山柰素（黄酮成分类）为在姜制过程中，生栀子黄酮类前体成分受加热影响，经氧化、羟基化等反应

转化而来[21]。

3.3 含量测定色谱条件的选择

本研究考察了不同流动相（甲醇-水、甲醇-0.1%磷酸水溶液、甲醇-0.1%甲酸水溶液、乙腈-水、乙腈-0.1%甲酸水溶液、乙腈-0.1%磷酸水溶液）对姜栀子中待测成分峰形及分离度的影响。结果显示，流动相为乙腈-0.1%磷酸水溶液时，京尼平龙胆双糖苷等4个成分的峰形及分离度最好。考察不同检测波长（238、270、330、440 nm）的结果显示，京尼平龙胆双糖苷和栀子苷在238 nm波长处峰形良好，西红花苷Ⅰ和西红花苷Ⅱ在440 nm波长处峰形良好，故选择本研究采用的色谱条件。

3.4 不同产地姜栀子质量分析

15批姜栀子的水分、总灰分、醇溶性浸出物含量均符合2020年版《中国药典》要求（水分≤8.0%、总灰分≤6.0%、醇溶性浸出物≥12.0%）[1]，整体质量稳定可控。含量测定结果显示，京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ的含量分别为0.051 5～0.163 9、0.426 1～0.645 1、0.261 0～0.959 1、0.011 0～0.016 8 mg/g，其中，京尼平龙胆双糖苷以福建产地样品（对应生品编号S1～S8）含量较高；西红花苷Ⅰ以江西产地样品（对应生品编号S9～S15）含量较高；栀子苷和西红花苷Ⅱ含量波动较小。水分、总灰分、栀子苷、西红花苷Ⅱ的含量波动小说明栀子的姜制工艺中“干燥-除杂-成分保留”的基础流程可控；而醇溶性浸出物、京尼平龙胆双糖苷、西红花苷Ⅰ的含量差异较大，这可能是受产地自然环境（成分合成倾向）与炮制细节（如姜汁用量、炒制温度）的影响。福建产地样品（编号S1～S8）以“高京尼平龙胆双糖苷、高醇溶性浸出物”为特征，江西产地样品（编号S9～S15）以“高西红花苷Ⅰ”为特征，两类成分的反向分布可作为区分两地姜栀子的重要依据，也为后续优化炮制工艺、筛选优势产地提供数据支撑。

综上所述，栀子姜制后减少了21个化学成分，新增了7个化学成分；不同产地姜栀子的水分、灰分、醇溶性浸出物和京尼平龙胆双糖苷、栀子苷、西红花苷Ⅰ、西红花苷Ⅱ含量存在差异，其中福建产地样品中京尼平龙胆双糖苷和醇溶性浸出物含量高，江西产地样品中西红花苷Ⅰ含量高。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部[M]. 2020年版. 北京：中国医药科技出版社，2020：168-169.

[2] 陈榕，何梓炫，颜烨，等. 栀子及其主要成分的药理及毒性作用研究进展[J]. 中草药，2023，54(18)：6092-6105.

[3] 史永平，孔浩天，李昊楠，等. 栀子的化学成分、药理作用研究进展及质量标志物预测分析[J]. 中草药，2019，50(2)：281-289.

[4] 陈龙，罗卓卡，彭国平，等. 京尼平-1-β-D-龙胆双糖苷对大鼠心力衰竭的影响[J]. 中药药理与临床，2013，29(2)：39-41.

[5] 管咏梅，刘译丹，张华，等. 栀子苷的药理作用及制剂开发研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志，2026，32(1)：317-326.

[6] 朱安运，夏嫱，李小波，等. 栀子与西红花中西红花苷纯化、分析及构效关系研究进展[J]. 药物分析杂志，2018，38(5)：735-747.

[7] 李萍，刘耀. 栀子的主要药理作用及质量标志物预测研究[J]. 中药材，2023，46(12)：3171-3174.

[8] 王怀隐. 太平圣惠方[M]. 北京：人民卫生出版社，1958：270.

[9] 黄宫绣. 本草求真[M]. 王淑民，校注. 北京：中国中医药出版社，1997：278.

[10] 梁献葵，王艳慧，雷敬卫，等. 不同产地加工炮制方法对栀子质量的影响[J]. 中国中药杂志，2018，43(16)：3285-3290.

[11] 赵梦亭，朱如意，应佳亮，等. 栀子炮制历史沿革、临床应用及质量评价研究进展[J]. 中华中医药杂志，2021，36(4)：2229-2237.

[12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：四部[M]. 2020年版. 北京：中国医药科技出版社，2020：114，232，234.

[13] 曹虹虹，严维花，郭爽，等. 栀子姜炙工艺及姜炙前后化学成分变化研究[J]. 中国中药杂志，2019，44(24)：5413-5420.

[14] 杜亚朋，王美，李璐遥，等. 基于化合物稳定性探讨炮制对含环烯醚萜类成分中药药性及功效影响的研究进展[J]. 中草药，2021，52(16)：5039-5051.

[15] 石琨群，熊玥，钱香，等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS和网络药理学的半夏炮制前后差异性物质基础及功效分析[J]. 南京中医药大学学报，2024，40(2)：45-58.

[16] 徐婷，钟凌云，罗诣涵. 不同姜制附子中6种生物碱含量的比较[J]. 中成药，2017，39(12)：2555-2559.

[17] 祁玉芳，范星晨，汪思晨，等. 基于AHP-CRITIC复合加权法优选厚朴姜炙工艺及姜炙前后化学成分变化研究[J]. 中国中药杂志，2023，48(14)：3806-3814.

[18] 李海波，马金凤，庞倩倩，等. 栀子的化学成分研究[J]. 中草药，2020，51(22)：5687-5697.

[19] 刘嘉琪，杨涛，缪芝硕，等. 响应面优化栀子果实不同部位油脂提取工艺及其脂肪酸分析[J]. 食品工业科技，2020，41(23)：114-121，128.

[20] 李雨田，肖永庆，张村，等. GC-MS分析栀子姜制前后挥发油的化学组成成分变化[J]. 中国中药杂志，2011，36(24)：3434-3438.

[21] 侯长周，张建锋，安海，等. 栀子抗呼吸道合胞病毒作用及基于网络药理学和分子对接的机制研究[J]. 药物评价研究，2024，47(9)：1985-1994.

（收稿日期：2025-09-15　修回日期：2025-12-23）

（编辑：陈　宏）