

江西特色炮制工艺对升麻挥发性成分的影响

祝婧, 袁恩, 陈香玲, 陈泣, 钟凌云, 叶喜德*
(江西中医药大学药学院, 南昌 330004)

[摘要] **目的:** 分析江西樟帮蜜麸炒法和建昌帮蜜糠炒法对升麻中挥发性成分组成及相对质量分数的影响。**方法:** 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对升麻不同炮制品中挥发性成分进行检测, 进样口温度260℃, 传输线温度250℃, 载气为氦气, 流速1.0 mL·min⁻¹, 分流比10:1, 进样量1 μL; 程序升温设定起始柱温70℃, 以2℃·min⁻¹升至150℃, 保持2 min, 以6℃·min⁻¹升至240℃, 保持3 min, 再以25℃·min⁻¹升至300℃, 保持2 min后结束。以峰面积归一化法计算挥发油中各组分的相对质量分数。**结果:** 从生品中鉴定出73个成分, 蜜麸升麻中鉴定出37个成分, 蜜糠升麻中鉴定出93个成分, 蜜升麻中鉴定出71个成分, 均以棕榈酸相对质量分数为最高, 占总挥发性成分的30.38%~46.47%, 除棕榈酸等脂肪酸类成分外, 挥发油中还含有烷类、酯类、醇类、烯类、酮类、苯类、炔类、醛类、醚类等成分。升麻生品、炮制品中相对质量分数≥1.0%的共有成分有8个, 这些成分经蜜麸炒后相对质量分数大多呈现上升趋势, 而经蜜糠炒后相对质量分数则大体呈现降低趋势。**结论:** 升麻经樟帮、建昌帮所裁方法炮制后, 挥发性成分的组成和相对质量分数均发生了显著变化, 为阐释江西特色升麻饮片的炮制机制提供了实验依据。

[关键词] 升麻; 樟帮; 建昌帮; 炮制; 挥发油; 气相色谱-质谱联用技术; 蜂蜜

[中图分类号] R22; R943.1; R28; O657.7+1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)21-0095-011

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20192155

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190719.1117.002.html>

[网络出版时间] 2019-07-19 14:20

Effect of Jiangxi Characteristic Processing Technology on Volatile Components of Cimicifugae Rhizoma

ZHU Jing, YUAN En, CHEN Xiang-ling, CHEN Qi, ZHONG Ling-yun, YE Xi-de*

(School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the effect of honey bran stir-frying method in Zhang faction and honey chaff stir-frying method in Jianchang faction on the composition and relative content of volatile components in Cimicifugae Rhizoma. **Method:** The volatile oil in different processed products of Cimicifugae Rhizoma was extracted by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The inlet temperature was 260℃, the transmission line temperature was 250℃, the carrier gas was helium, the flow rate was 1.0 mL·min⁻¹, the split ratio was 10:1, the injection volume was 1 μL. The column temperature was set at 70℃ by programmed heating, rising to 150℃ by 2℃·min⁻¹ and keeping it there for 2 min, rising to 240℃ by 6℃·min⁻¹ and keeping it there for 3 min, rising to 300℃ by 25℃·min⁻¹ and keeping it there for 2 min. The relative content of each component in volatile oil was calculated by peak area normalization method. **Result:** A total of 73 components were identified from raw products of Cimicifugae Rhizoma, 37 components were identified

[收稿日期] 20190413(012)

[基金项目] 江西省教育厅科学计划项目(GJJ160863);江西省卫生计生委中医药科研计划课题(2016A032);江西省教育科学“十三五”规划课题(17YB147)

[第一作者] 祝婧, 博士, 讲师, 从事中药饮片质量标准与炮制机制研究, Tel: 0791-87118995, E-mail: 277836041@qq.com

[通信作者] *叶喜德, 博士, 副教授, 硕士生导师, 从事中药饮片炮制机制研究, Tel: 0791-87118995, E-mail: 552376722@qq.com

from honey bran stir-frying products, 93 components were identified from honey chaff stir-frying products, and 71 components were identified from honey stir-frying products. The relative content of *n*-hexadecanoic acid was the highest among all components in different processed products, accounting for 30.38%–46.47% of the total volatile components. In addition to fatty acids, volatile oils also contained alkanes, esters, alcohols, etc. There were 8 common components with relative content $\geq 1.0\%$ in raw and processed products of *Cimicifugae Rhizoma*, after stir-frying with honey bran, the relative contents of these 8 components showed an upward trend, but showed a decreasing trend after stir-frying with honey chaff. **Conclusion:** After processing with Zhang faction method or Jianchang faction method, the composition and relative content of volatile components in *Cimicifugae Rhizoma* were significantly changed. This study can provide a scientific basis for explaining the processing mechanism of Jiangxi characteristic *Cimicifugae Rhizoma* decoction pieces.

[**Key words**] *Cimicifugae Rhizoma*; Zhang faction; Jianchang faction; processing; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry; honey

江西中药炮制历史悠久,具有用料考究、工艺独特、饮片临床疗效显著等特点^[1],其炮制技术经千百年传承与发展,已形成了具有浓郁地方特色的“樟树帮”和“建昌帮”炮制流派,这也是当前江西中医药产业的重要组成部分。升麻为临床常用中药,传统中医理论认为其可解百毒,功专升发,轻宣升阳力甚,并可升脾胃之气^[2],经炮制后或缓和生品升散作用,或增强升阳举陷功效^[3],历代本草中记载的升麻炮制品品种较多,且以蜜升麻为主流炮制品种。2015年版《中国药典》^[4]中记载升麻,江西樟帮还有蜜麸升麻、江西建昌帮亦有蜜糠升麻等特色炮制品种,这些特色品种的炮制工艺未被文献记载,是经当地药工世代口传心授而传承至今。

为明确江西特色升麻炮制品的核心功效,深度挖掘其炮制技术的科学内涵,本课题组前期已对江西特色升麻炮制品补中益气的药效作用进行了研究,结果发现该特色炮制品对脾气虚实验动物的治疗作用优于生品及蜜升麻,是临床用于治疗中气下陷证的优势饮片品种^[5]。但因其炮制机制不明确、炮制工艺不规范、饮片质量不可控,限制了该特色饮片的推广应用。成分是药物发挥治疗作用的物质基础,明确炮制工艺对升麻中化学成分的影响,对于规范升麻炮制工艺、阐释升麻炮制内涵具有重要意义。当前关于升麻炮制前后化学成分变化的研究主要集中在对阿魏酸、异阿魏酸等有机酸类成分的比较^[6-8],仅有卢化等^[9]研究报道了蜜炙对升麻挥发性成分的影响。为探究江西樟帮、建昌帮特色炮制方法对升麻挥发油中化学成分的影响,本研究采用 GC-MS 对升麻各炮制品中的挥发性成分进行检测,通过峰面积归一化法分析升麻生品、炮制品中挥发性成分的组成和相对质量分数,探究江西特色炮制

方法对升麻挥发性成分的影响,为阐明江西特色升麻饮片的炮制机制、筛选升麻优势炮制品种提供科学依据。

1 材料

7890B-5977A 型气质联用仪和 DB-5 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)均购自美国安捷伦科技有限公司,ZNHW 型智能恒温电热套(巩义市予华仪器责任有限公司),FA1004B 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司),FW135 型中药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司),Raynger ST20 型红外测温仪(美国雷泰公司),JY600S 型卡式炉(浙江省永康市金宇有限公司)。

升麻由江西古汉精制中药饮片有限公司提供,经江西中医药大学中药炮制学科组龚千锋教授鉴定为毛茛科植物大三叶升麻 *Cimicifuga heracleifolia* 的干燥根茎;麦麸(益海嘉里食品工业有限公司,批号 NY/T119),谷糠(盛杰商贸网络旗舰店),蜂蜜(江西汪氏蜂蜜园有限公司,批号 M109),水为自制双蒸水,乙腈、甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 药物的制备

2.1.1 升麻 按照 2015 年版《中国药典》^[4](一部)“升麻”项下炮制方法制备。除去杂质,略泡,洗净,润透,切厚片,干燥。

2.1.2 蜜升麻 按照 1988 年版《全国中药炮制规范》^[10]“蜜升麻”项下炮制方法制备。取炼蜜用适量开水稀释后加入升麻片拌匀,闷透,置锅内,用文火加热,炒至不粘手时取出放凉;升麻每 100 kg 用炼蜜 25 kg。

2.1.3 蜜麸升麻^[11] 炼蜜加入 0.5 倍量开水稀释后与麦麸拌匀,置烘箱内 50 °C 烘 1.5 h,取出搓散,

过 50 目筛,除去碎屑,即得蜜麸;麦麸每 100 kg 用炼蜜 30 kg。中火预热锅后均匀撒入蜜麸,待起烟时投入净升麻片,炒至药物表面呈深黄色、蜜麸焦褐色时取出,筛去蜜麸,放凉;升麻每 100 kg 用蜜麸 10 kg。

2.1.4 蜜糠升麻 参照建昌帮炮制大师上官贤所授炮制方法制备。炼蜜加入 0.5 倍量开水稀释后与谷糠拌匀,置烘箱内 50 ℃ 烘 1.5 h,取出搓散,过 50 目筛,除去碎屑,即得蜜糠;谷糠每 100 kg 用炼蜜 30 kg。中火预热锅后均匀撒入蜜糠,待起烟时投入净升麻片,炒至药物表面呈深黄色、蜜糠焦褐色时取出,筛去蜜糠,放凉;升麻每 100 kg 用蜜糠 10 kg。

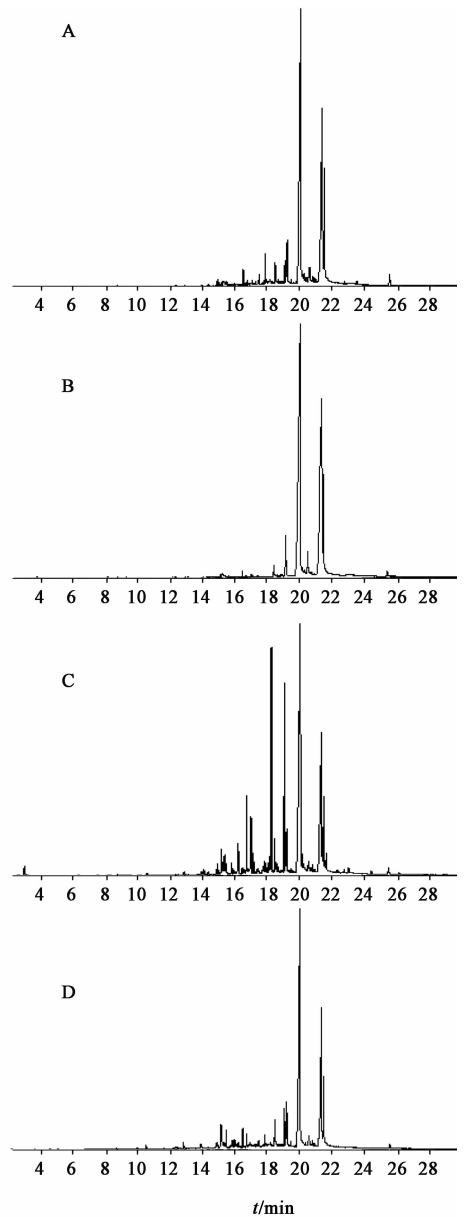
2.2 挥发油的提取 按照 2015 年版《中国药典》(四部)挥发油测定法(通则 2204 甲法),取升麻生品、炮制品适量,粉碎后过三号筛,精密称取升麻不同炮制品粉末各 60 g,置于 1 L 圆底烧瓶中,加入水 600 mL 和数粒碎瓷片,连接挥发油提取装置,浸泡 30 min 后加热提取 12 h,挥发油提取器馏出液中上层油层即为挥发油,取出后加入无水硫酸钠静置过夜,再加适量乙醚配制成 1 g·L⁻¹ 的样品溶液,经 0.22 μm 微孔滤膜滤过,即得。升麻挥发油为黄色,蜜升麻挥发油为棕黄色,蜜麸升麻、蜜糠升麻挥发油均为深棕黄色,均具有特殊浓郁香气。计算升麻、蜜升麻、蜜麸升麻、蜜糠升麻的挥发油提取率分别为 1.016,0.527,0.519,0.506 mL·g⁻¹。

2.3 气相色谱条件 进样口温度 260 ℃,传输线温度 250 ℃,载气为氦气,流速 1.0 mL·min⁻¹,分流比 10:1,进样量 1 μL;程序升温为起始柱温 70 ℃,以 2 ℃·min⁻¹ 升至 150 ℃,保持 2 min,以 6 ℃·min⁻¹ 升至 240 ℃,保持 3 min,再以 25 ℃·min⁻¹ 升至 300 ℃,保持 2 min 后结束。

2.4 质谱条件 电离方式为电子轰击电离源(EI),电子碰撞能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,加速电压 34.6 V,分辨率 2 500,倍增器电压 1.388 kV,四极杆温度 150 ℃,m/z 10~650,扫描数 4.45 次/s,记录总离子流图,质谱图经 NIST08 标准质谱图库检索并鉴定各化学成分,并以峰面积归一化法计算各成分的相对质量分数,见图 1 和表 1。

3 讨论

挥发油为升麻中主要化学成分之一,被认为是升麻发挥发表透疹、清热解毒功效的重要物质基础^[12]。由表 1 可知,升麻生品、炮制品挥发油中主要含有烷类、酸类、酯类、醇类、烯类、酮类、苯类、炔类、醛类物、醚类等成分,其中酸类成分相对质量分



A. 生品; B. 蜜麸品; C. 蜜糠品; D. 蜜制品

图 1 升麻不同炮制品中挥发油的总离子流

Fig.1 Total ion current chromatograms of volatile oil in different processed products of Cimicifugae Rhizoma

数最高,在所有组分中占比达 46.79%~85.45%;其次为酯类、烯类、酮类和苯类成分,相对质量分数分别为 1.93%~19.77%,0.09%~10.12%,0.68%~8.55%和 1.56%~6.13%;炔类和醚类成分相对质量分数最低,分别为 0~0.23%和 0~0.27%。与生品相比,蜜麸升麻挥发油中炔类、醚类及其他类成分消失,酸类成分数量虽无变化,但相对质量分数显著升高;酯类、醇类、烯类、酮类、醛类、苯类成分数量及相对质量分数均有不同程度下降;烷类成分数量不变,但相对质量分数有所减少。与生品相比,蜜糠升麻挥发油中烷类、酸类、醛类、苯类

表 1 升麻不同炮制品中挥发性成分及其相对质量分数

Table 1 Chemical constituents and relative contents of volatile oil in different processed products of Cimicifugae Rhizoma

No.	t_R /min	化合物		分子式	相对质量分数/%			
		英文名	中文名		升麻	蜜升麻	蜜麸升麻	蜜糠升麻
1	7.51	β -pinene	β -蒎烯	$C_{10}H_{16}$				0.04
2	8.21	α -phellandrene	α -水芹烯	$C_{10}H_{16}$				0.06
3	8.70	limonene	柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	0.06	0.14		0.08
4	9.99	2-furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro- α, α , 5-trimethyl-, <i>cis</i> -	顺- α, α -5-三甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-甲醇	$C_{10}H_{18}O_2$		0.10		
5	10.53	1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$		0.51		0.15
6	11.64	2-isopropyl-4,5-dimethylthiazole	2-异丙基-4,5-二甲基噻唑	$C_8H_{13}NS$		0.08		
7	12.19	cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	5-甲基-2-异丙基环己酮	$C_{10}H_{18}O$		0.09		
8	12.32	2,3,7-trimethyldecane	2,3,7-三甲基癸烷	$C_{13}H_{28}$			0.05	
9	12.33	borneol	冰片	$C_{10}H_{18}O$				0.06
10	12.45	3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	4-松油醇	$C_{10}H_{18}O$		0.16		0.04
11	12.84	3-cyclohexene-1-methanol, α, α , 4-trimethyl-, (<i>S</i>)-	α -松油醇	$C_{10}H_{18}O$				0.21
12	12.86	3-cyclohexene-1-methanol, α, α , 4-trimethyl-	松油醇	$C_{10}H_{18}O$	0.10	0.61		
13	13.23	anisole, <i>p</i> -allyl-	4-烯丙基苯甲醚	$C_{10}H_{12}O$		0.08		
14	13.65	1,7-octadien-3-one, 2-methyl-6-methylene-	2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯-3-酮	$C_{10}H_{14}O$		0.11		
15	13.84	1-methylene-2b-hydroxymethyl-3, 3-dimethyl-4b-(3-methylbut-2-enyl)-cyclohexane	1-亚甲基-2b-羟甲基-3,3-二甲基-4b-(3-甲基-2-烯基)-环己烷	$C_{15}H_{26}O$				0.03
16	13.85	(6 <i>S</i> ,4 <i>e</i>)-2,6-dimethyl-4-octene	(6 <i>S</i> ,4 <i>e</i>)-2,6-二甲基-4-辛烯	$C_{10}H_{20}$		0.10		
17	13.89	pulegone	长叶薄荷酮	$C_{10}H_{16}O$		0.60		0.16
18	13.96	bicyclo[2.2.1] heptan-2-ol, 1, 7, 7-trimethyl-, acetate, (<i>1S</i> -endo)-	左旋乙酸冰片酯	$C_{12}H_{20}O_2$				0.14
19	14.08	cyclohexene, 4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-, (<i>3R</i> - <i>trans</i>)-	3 <i>R</i> -反式-4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-1-(1-甲基乙基)-环己烯	$C_{15}H_{24}$				0.21
20	14.20	cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (<i>S</i>)-	(<i>S</i>)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯	$C_{15}H_{24}$				0.03
21	14.33	megastigmatrienone	巨豆三烯酮	$C_{13}H_{18}O$	0.14			
22	14.34	tricyclo[5.4.0.0(2,8)] undec-9-ene, 2, 6,6,9-tetramethyl-	(+)- α -长叶蒎烯	$C_{15}H_{24}$		0.11		
23	14.83	6 <i>S</i> -2,3,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)] undec-2-ene	6 <i>S</i> -2,3,8,8-四甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一-2-烯	$C_{15}H_{24}$	0.29	0.31		0.20
24	14.87	tridecane	十三烷	$C_{13}H_{28}$			0.02	
25	14.89	naphthalene, 1-methyl-	α -甲基萘	$C_{11}H_{10}$		0.21		
26	14.93	2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-(1,3-pentadienyl)-, (<i>E</i> , <i>Z</i>)-	(<i>E</i> , <i>Z</i>)-3-甲基-2-(1,3-戊二烯基)-2-环戊烯-1-酮	$C_{11}H_{14}O$	0.31	0.39		0.45
27	15.10	nonadecane, 2-methyl-	2-甲基十九烷	$C_{20}H_{42}$	0.25			
28	15.11	benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy-	1,2-二甲氧基-4-乙基苯	$C_{10}H_{14}O_2$		0.17		
29	15.22	2-methoxy-4-vinylphenol	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	$C_9H_{10}O_2$	0.46	2.70	0.18	1.74
30	15.23	benzene, [2-(methylthio) ethenyl]-, (<i>E</i>)-	<i>E</i> -[2-(甲硫基)乙烯基]-苯	$C_9H_{10}S$			0.65	

续表 1

No.	t_R /min	化合物		分子式	相对质量分数/%			
		英文名	中文名		升麻	蜜升麻	蜜麸升麻	蜜糠升麻
31	15.29	2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine	2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺	C ₉ H ₁₄ N ₂	0.29			
32	15.30	1H-3a,7-methanoazulene,2,3,6,7,8,8a-hexahydro-1,4,9,9-tetramethyl-, (1 α ,3 $\alpha\alpha$,7 α ,8 $\alpha\beta$)-	(1 α ,3 $\alpha\alpha$,7 α ,8 $\alpha\beta$)-2,3,6,7,8,8a-六氢-1,4,9,9-四甲基-1H-3a,7-甲基萘	C ₁₅ H ₂₄				0.41
33	15.34	β -caryophyllene	β -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄				0.62
34	15.41	γ -elemene	γ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄		0.31		0.69
35	15.45	2-buten-1-one,1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-, (E)-	大马士酮	C ₁₃ H ₁₈ O	0.25	1.06		0.38
36	15.52	ethanone,1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-	2-羟基-5-甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.16			
37	15.54	3-methyl-4-isopropylphenol	3-甲基-4-异丙基苯酚	C ₁₀ H ₁₄ O				0.04
38	15.61	octadecane,1-iodo-	1-碘十八烷	C ₁₈ H ₃₇ I	0.13			0.14
39	15.71	benzene,2-methoxy-1,3,4-trimethyl	2-甲氧基-1,3,4-三甲基苯	C ₁₀ H ₁₄ O	0.10	0.40		
40	15.80	1,4,7,-cycloundecatriene,1,5,9,9-tetramethyl-, Z,Z,Z-	1,4,7,-环十一碳三烯	C ₁₅ H ₂₄	0.14			0.48
41	15.92	phenol,3-(1,1-dimethylethyl)-4-methoxy-	2-叔丁基-4-羟基茴香醚	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.18			0.27
42	15.93	9H-fluorene,2-methyl-	2-甲基芴	C ₁₄ H ₁₂		0.65		
43	16.04	benzene,1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	甲基丁香酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0.17	0.53		0.11
44	16.08	benzene,1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-	α -姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂		0.29		
45	16.16	(10S,11S)-himachala-3(12),4-diene	5,5,9-三甲基-3-亚甲基-2,6,7,8,9,9a-六氢-1H-苯并[7]环烯	C ₁₅ H ₂₄				0.36
46	16.20	eudesma-4(14),11-diene	4(14),11-桉叶二烯	C ₁₅ H ₂₄	0.07	0.12		
47	16.21	naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-,[2R-(2 α ,4 $\alpha\alpha$,8 $\alpha\beta$)]-	α -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄		0.26		0.90
48	16.29	1-naphthalenol,decahydro-4a-methyl-	十氢-4a-甲基-1-萘酚	C ₁₁ H ₂₀ O	0.09			
49	16.30	naphthalene,2,3-dimethyl-	2,3-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂		0.15		
50	16.40	heneicosane	正二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	0.14		0.06	0.18
51	16.41	cyclohexene,3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-, [S-(R*,S*)]-	β -倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄		0.14		0.25
52	16.48	butylated hydroxytoluene	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	0.62	0.99	0.21	0.24
53	16.52	quinolin-5(6H)-one,7,8-dihydro-2-hydroxy-4,7,7-trimethyl-	4,7,7-三甲基-6,8-二氢-1H-喹啉-2,5-二酮	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂				0.27
54	16.55	phenol,2,4-bis(1,1-dimethylethyl)	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O				0.04
55	16.56	phenol,3,5-bis(1,1-dimethylethyl)	3,5-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	0.14	0.07		
56	16.67	cyclohexane,1,1,2-trimethyl-3,5-bis(1-methylethenyl)-,(2 α ,3 β ,5 β)-	(2 α ,3 β ,5 β)-1,1,2-三甲基-3,5-二(丙-1-烯-2-基)-环己烷	C ₁₅ H ₂₆	0.05			
57	16.71	naphthalene,decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)-,(4aR-trans)-	γ -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄		0.94	0.05	
58	16.72	naphthalene,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-,[1R-(1 α ,7 β ,8 $\alpha\alpha$)]-	[1R-(1 α ,7 β ,8 $\alpha\alpha$)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙炔基)-萘	C ₁₅ H ₂₄	0.26			2.41

续表 1

No.	t_R /min	化合物		分子式	相对质量分数/%			
		英文名	中文名		升麻	蜜升麻	蜜麸升麻	蜜糠升麻
59	16.79	1, 6, 10-dodecatrien-3-ol, 3, 7, 11-trimethyl-, [S-(Z)]-	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O		0.15		0.22
60	16.82	heptacosane	正二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	0.09		0.08	
61	16.83	α -farnesene	3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳-四烯	C ₁₅ H ₂₄				0.20
62	16.84	decane,4-ethyl-	4-乙基癸烷	C ₁₂ H ₂₆			0.04	
63	16.87	1, 5-cyclodecadiene, 1, 5-dimethyl-8-(1-methylethylidene)-, (E,E)-	(1E,5E)-1,5-二甲基-8-(丙-2-亚基)环癸-1,5-二烯	C ₁₅ H ₂₄				0.11
64	16.89	hentriacontane	三十一烷	C ₃₁ H ₆₄	0.11			
65	16.90	1,1'-biphenyl,2-ethyl-	2-乙基-1,1'-联苯	C ₁₄ H ₁₄	0.09			
66	16.91	benzene,1,1'-ethylidenebis-	1,1-二苯基乙烷	C ₁₄ H ₁₄		0.34		
67	16.94	neoisolongifolene,8,9-dehydro-	8,9-脱水-新异亮氨酸	C ₁₅ H ₂₂				0.65
68	16.97	tetratriacontane	三十四烷	C ₃₄ H ₇₀			0.03	
69	16.98	1H-cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1 α ,4 α ,7 α ,7 β ,7 β)]-	香树烯	C ₁₅ H ₂₄	0.10	0.19		
70	16.99	azulene,1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethylidene)-, (1S-cis)-	愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄		0.22		0.14
71	17.00	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-	1-乙烯基-1-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-(1-甲基亚乙基)-环己烷	C ₁₅ H ₂₄				1.76
72	17.03	octadecane	正十八烷	C ₁₈ H ₃₈				0.14
73	17.04	docosane	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	0.33			
74	17.05	tridecane,3-methyl-	3-甲基十三烷	C ₁₄ H ₃₀				
75	17.11	octadecane,2-methyl-	2-甲基十八烷	C ₁₉ H ₄₀	0.18			
76	17.12	decane,3,6-dimethyl-	3,6-二甲基癸烷	C ₁₂ H ₂₆			0.05	
77	17.14	β -vati renene	β -缬草烯	C ₁₅ H ₂₂		0.15		0.68
78	17.21	3, 7-benzofurandi ol, 2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl-	3-羟基咪喃丹-7-酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₃		0.26		
79	17.22	1,8(2H,5H)-hexahydro-8a-methyl-, cis-naphthalenedione,	顺式-六氢-8a-甲基-1,8(2H,5H)-萘二酮	C ₁₁ H ₁₆ O ₂				0.07
80	17.24	heptadecane	正十七烷	C ₁₇ H ₃₆	0.33			
81	17.25	epiglobulol	表蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O				0.13
82	17.39	2,5-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone	2,5-二叔丁基-1,4-苯醌	C ₁₄ H ₂₀ O ₂				0.29
83	17.40	1H-cycloprop[e]azulen-7-ol, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1 α ,4 α ,7 β ,7 α ,7 β)]-	桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.34			
84	17.45	caryophyllene oxide	石竹素	C ₁₅ H ₂₄ O	0.62	0.61		0.32
85	17.68	tricyclo[5.2.2.0(1,6)]undecan-3-ol,2-methylene-6,8,8-trimethyl-	2-亚甲基-6,8,8-三甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一碳-3-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.15			
86	17.73	cedrol	(+)-雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O				0.49
87	17.74	3-cyclohexen-1-carboxaldehyde,3,4-dimethyl-	3,4-二甲基-3-环己烯甲醛	C ₉ H ₁₄ O	0.31	0.30		
88	17.75	1H-cyclopropa[a]naphthalene,1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-, [1aR-(1 α ,7 α ,7 α ,7 β)]-	白菖烯	C ₁₅ H ₂₄				0.31

续表 1

No.	t_R /min	化合物		分子式	相对质量分数/%			
		英文名	中文名		升麻	蜜升麻	蜜麸升麻	蜜糠升麻
89	17.84	1, 7, 7-trimethyl-2-vinylbicyclo [2. 2. 1] hept-2-ene	1, 7, 7-三 甲 基-2-乙 烯 基 双 环 [2. 2. 1] 庚-2-烯	C ₁₂ H ₁₈	1.46	0.93		
90	17.85	(-)-spathulenol	(-)-斯巴醇	C ₁₅ H ₂₄ O		0.35		0.74
91	17.93	γ -himachalene	γ -雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.37			
92	17.95	ledene oxide-(I)	喇叭烯氧化物 (I)	C ₁₅ H ₂₄ O		0.33		
93	18.01	corymbolone	冠脉酮	C ₁₅ H ₂₄ O ₂		0.19		
94	18.03	ledol	喇叭茶萜醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.19			
95	18.04	1H-cycloprop [e] azulene, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-	十氢-1, 1, 7-三 甲 基-4-亚 甲 基-1H-环 丙基 [e] 偶氮烯	C ₁₅ H ₂₄	0.16			
96	18.07	ethanone, 1-(4-cyclohexylphenyl)-	4'-环己基苯乙酮	C ₁₄ H ₁₈ O				0.57
97	18.11	1H-3a, 7-methanoazulene, 2, 3, 4, 7, 8, 8a-hexahydro-3, 6, 8, 8-tetramethyl-, [3R-(3 α , 3a β , 7 β , 8a α)]-	(-)- α -雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.46			0.12
98	18.13	longipinocarveol, trans-	反式-松香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O		0.32		
99	18.17	naphthalene, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1 α , 7 α , 8a α)]-	佛术烯	C ₁₅ H ₂₄	0.31	0.50		0.45
100	18.18	naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)-, [4aR-(4a α , 7 α , 8a β)]	(+)- β -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄				0.75
101	18.26	2H-furo [2, 3-h]-1-benzopyran-2-one, 5-methoxy-	异佛手柑内酯	C ₁₂ H ₈ O ₄				6.48
102	18.32	1 (2H)-naphthalenone, octahydro-4a, 8a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [4aR-(4a α , 7 β , 8a α)]-	(-)-缬草烷酮	C ₁₅ H ₂₆ O				0.20
103	18.35	patchouli alcohol	百秋李醇	C ₁₅ H ₂₆ O		0.23		
104	18.38	diepicedrene-1-oxide	二乙炔-1-氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	0.23			
105	18.45	tetradecanoic acid	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1.51	2.16	0.74	1.47
106	18.51	8-amino-2, 6-dimethoxyepidine	8-氨基-2, 6-二甲氧基二甲苯	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂				0.29
107	18.54	1H-cyclopropa [a] naphthalene, 1a, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7b-octahydro-1, 1, 3a, 7-tetramethyl-, [1aR-(1a α , 3a α , 7b α)]-	(1aR)-1a β , 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7b β -八氢-1, 1, 3a β , 7-四甲基-1H-环丙烷 [a] 萘	C ₁₅ H ₂₄				0.56
108	18.55	9, 9-dimethyl-9-silafluorene	9, 9-二甲基-9H-9-硅茱	C ₁₄ H ₁₄ Si		0.35		
109	18.59	6-tetradecanesulfonic acid, butylester	6-十四烷基磺酸丁酯	C ₁₈ H ₃₈ O ₃ S	0.32			
110	18.70	tetradecane	十四烷	C ₁₄ H ₃₀			0.03	0.15
111	18.75	cadina-1 (10) , 6, 8-triene	2, 5-二甲基-8-丙-2-基-1, 2, 3, 4-四氢萘	C ₁₅ H ₂₂				0.19
112	18.77	naphthalene, 1, 2, 3-trimethyl-4-propenyl-, (E)-	1, 2, 3-三甲基-4-(E)-丙-1-烯基] 萘	C ₁₆ H ₁₈	0.16	0.16		
113	18.82	hexadecane, 7, 9-dimethyl-	7, 9-二甲基十六烷	C ₁₈ H ₃₈	0.16			0.14
114	18.83	2-pentadecanone, 6, 10, 14-trimethyl	植酮	C ₁₈ H ₃₆ O		0.15		
115	18.87	octanedioic acid, dimethyl ester	辛二酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₄		0.21		
116	18.89	7R, 8R-8-hydroxy-4-isopropylidene-7-methylbicyclo [5. 3. 1] undec-1-ene	7R, 8R-8-羟基-4-异丙基-7-甲基双环 [5. 3. 1] 十一-1-烯	C ₁₅ H ₂₄ O				0.19

续表 1

No.	t_R /min	化合物		分子式	相对质量分数/%			
		英文名	中文名		升麻	蜜升麻	蜜麸升麻	蜜糠升麻
117	18.93	6-(1,3-dimethyl-but-1,3-dienyl)-1,5,5-trimethyl-7-oxa-bicyclo[4.1.0]hept-2-ene	6-(1,3-二甲基-丁-1,3-二烯基)-1,5,5-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-2-烯	$C_{15}H_{22}O$				0.11
118	18.95	dodecanoic acid	月桂酸	$C_{12}H_{24}O_2$		0.25		
119	18.96	tetratetracontane	四十四烷	$C_{44}H_{90}$	0.30	0.26		
120	18.97	pentacosane	二十五烷	$C_{25}H_{52}$	0.23	0.23	0.11	
121	19.04	5(1H)-azulenone, 2,4,6,7,8,8a-hexahydro-3,8-dimethyl-4-(1-methylethylidene)-, (8S-cis)-	桔利酮	$C_{15}H_{22}O$	0.95			
122	19.06	2(3H)-naphthalenone, 4,4a,5,6,7,8-hexahydro-4a,5-dimethyl-3-(1-methylethylidene)-, (4aR-cis)-	(4aR-顺式)-4,4a,5,6,7,8-六氢-4a,5-二甲基-3-(1-甲基亚乙基)-萘酮	$C_{15}H_{22}O$		1.78		4.73
123	19.19	pentadecanoic acid	十五烷酸	$C_{15}H_{30}O_2$	3.31	4.20	3.00	2.73
124	19.30	methyl tetrahydroionol	4-(2,6,6-三甲基环己基)-3-甲基-2-丁醇	$C_{14}H_{28}O$	0.24			
125	19.36	4,8-decadien-3-ol,5,9-dimethyl-iridomyrcin	5,9-二甲基-4,8-癸二烯-3-醇	$C_{12}H_{22}O$		0.19		
126	19.37	cis-11-hexadecenal	(Z)-11-十六烯醛	$C_{16}H_{30}O$		0.13	0.05	
127	19.45	hexadecanoic acid, methyl ester	棕榈酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	0.27	0.27	0.06	0.26
128	19.55	ledene oxide-(II)	喇叭烯氧化物(II)	$C_{15}H_{24}O$				0.15
129	19.62	eicosane	正二十烷	$C_{20}H_{42}$			0.04	
130	19.63	tremetone	(-)-丙呋甲酮	$C_{13}H_{14}O_2$				0.15
131	19.72	5,9,13-pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-	6,10,14-三甲基十五碳-5,9,13-三烯-2-酮	$C_{18}H_{30}O$	0.19			0.15
132	19.73	2,6,10-dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-	金合欢醇	$C_{15}H_{26}O$		0.10		
133	20.02	n-hexadecanoic acid	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	38.24	38.74	46.47	30.38
134	20.15	benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methylester	3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-甲酯苯丙酸	$C_{18}H_{28}O_3$	0.61	0.46		
135	20.16	benzene, 1-(5,5-dimethyl-1-cyclopenten-1-yl)-2-methoxy-	1-(5,5-二甲基-1-环戊烯-1-基)-2-甲氧基苯	$C_{14}H_{18}O$				0.80
136	20.22	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-dione	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-2,8-二酮	$C_{17}H_{24}O_3$	0.96	0.61	0.68	0.29
137	20.25	methyl α -cyano-4-nitrocinnamate	α -氰基-4-硝基肉桂酸甲酯	$C_{11}H_8N_2O_4$				0.32
138	20.28	2-(2,5-dimethoxyphenyl)cyclohex-2-enone	2-(2,5-二甲氧基苯基)环己-2-烯酮	$C_{14}H_{16}O_3$				0.36
149	20.33	lumichrome	光色素	$C_{12}H_{10}N_4O_2$				0.17
140	20.35	2,6,10-dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, acetate, (E,E)-	反,反-西基乙酸	$C_{17}H_{28}O_2$		0.47		
141	20.36	1,2-benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-,1,1-dioxide	3-(六氢-1H-氮杂[1,2]-苯并异噻唑1,1-二氧化物)	$C_{13}H_{16}N_2O_2S$				0.54
142	20.38	tridecanoic acid	十三酸	$C_{13}H_{26}O_2$			0.67	
143	20.55	heptadecanoic acid	十七烷酸	$C_{17}H_{34}O_2$	1.25	0.90	1.73	0.74
144	20.57	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	0.64	1.01		0.47
145	20.61	9,17-octadecadienal, (Z)-	(Z)-9,17-十八烷二醛	$C_{18}H_{32}O$	0.56	0.15	0.05	0.26
146	20.73	cyclopentadecanone,2-hydroxy-	2-羟基环十五烷酮	$C_{15}H_{28}O_2$	0.24			

续表 1

No.	t_R /min	化合物			相对质量分数/%			
		英文名	中文名	分子式	升麻	蜜升麻	蜜麸升麻	蜜糠升麻
147	20.78	8,11-octadecadienoic acid, methylester	8,11-十八碳二烯酸甲酯	$C_{19}H_{34}O_2$	0.41			
148	20.79	10,13-octadecadienoic acid, methyl ester	10,13-十八酸甲酯	$C_{19}H_{34}O_2$		0.32	0.15	0.45
149	20.87	<i>Z,E</i> -7,11-hexadecadien-1-yl acetate	<i>Z,E</i> -7,11-己癸二烯-1-基乙酸盐	$C_{18}H_{32}O_2$	0.14			0.42
150	20.92	9, 12, 15-octadecatrienoic acid, methyl ester, (<i>Z,Z,Z</i>)-	亚麻酸甲酯	$C_{19}H_{32}O_2$	0.25	0.12		0.25
151	20.93	1-pentadecene	1-十五烯	$C_{15}H_{30}$				0.04
152	20.99	cholestan-3-ol,2-methylene-, ($3\beta,5\alpha$)-	($3\beta,5\alpha$)-2-亚甲基-胆甾-3-醇	$C_{28}H_{48}O$	0.29			
153	21.31	nonahexacontanoic acid	六十九烷酸	$C_{69}H_{138}O_2$	0.72		0.15	
154	21.32	9,12-octadecadienoic acid(<i>Z,Z</i>)-	亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	16.92	20.28	25.46	7.44
155	21.36	<i>cis</i> -7-dodecen-1-yl acetate	(<i>Z</i>)-7-十二碳烯-1-醇乙酸酯	$C_{14}H_{26}O_2$	9.92			3.86
156	21.42	heptadecane,2-methyl-	2-甲基十七烷	$C_{18}H_{38}$				0.06
157	21.43	<i>cis</i> -11,14-eicosadienoic acid, methyl ester	顺式-11,14-二十碳二烯酸甲酯	$C_{21}H_{38}O_2$			5.37	6.68
158	21.45	11-octadecynoic acid, methyl ester	甲基 11-十八碳炔酸酯	$C_{19}H_{34}O_2$				4.56
159	21.50	9,12,15-octadecatrienoic acid, (<i>Z,Z,Z</i>)-	亚麻酸	$C_{18}H_{30}O_2$	7.93	5.08	7.23	3.38
160	21.58	7,10,13-hexadecatrienoic acid, methyl ester	(<i>7E,10E,13E</i>)-7,10,13-十六碳三烯酸甲酯	$C_{17}H_{28}O_2$				0.44
161	21.65	2,5-methano-2H-thieno[3,2-b]thiopy	2,5-甲基-2H-噻吩并[3,2-b]噻吡	$C_{10}H_{14}O_2S_2$				1.37
162	22.22	tridecanedial	十三烷基二醇	$C_{13}H_{24}O_2$	0.16			
163	22.24	4-hexadecen-6-yne, (<i>E</i>)-	(<i>E</i>)-4-十六碳烯-6-炔	$C_{16}H_{28}$				0.16
164	22.30	hexadecane,1-chloro-	氯代十六烷	$C_{16}H_{33}Cl$				0.17
165	22.34	azulene,1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1 <i>S</i> -(1 α ,4 α ,7 α)]-	α -愈创木烯	$C_{15}H_{24}$				0.26
166	22.36	(<i>R</i>)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	14-甲基-8-十六碳炔-1-醇	$C_{17}H_{32}O$	0.16		0.16	
167	22.44	4,4'-(propane-2,2-diyl)bis(2,6-dimethylphenol)	2,2-双(4-羟基-3,5-二甲苯基)丙烷	$C_{19}H_{24}O_2$				0.20
168	22.67	2,6-di-(<i>p</i> -tolyl)pyridine	2,6-双(对-甲基苯)吡啶	$C_{19}H_{17}N$				0.27
169	22.72	naphtho[2,1-b]furan-2(1H)-one, decahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-, [3a <i>r</i> -(3 α ,5 α ,9 α ,9b β)]-	香紫苏内酯	$C_{16}H_{26}O_2$	0.13			
170	22.77	pyrido[3,4-d]pyrimidin-4(3H)-one, 3-hydroxy-2,6,8-trimethyl-	3-羟基-2,6,8-三甲基-吡啶[3,4-d]嘧啶-4(3H)-酮	$C_{10}H_{11}N_3O_2$				0.47
171	22.97	4-cyclohexylidene- <i>n</i> -butanol	4-环己烯- <i>n</i> -丁醇	$C_{10}H_{18}O$	0.14			
172	23.05	4-acetyl-2,3- <i>O</i> -acetone-d-mannosan	4-乙酰基-2,3- <i>O</i> -丙酮-d-甘露聚糖	$C_{11}H_{16}O_6$				0.43
173	23.21	hexacosane	正二十六烷	$C_{26}H_{54}$	0.14			
174	23.49	<i>p</i> -methoxybenzylidene <i>p</i> -biphenylamine	<i>p</i> -甲氧基苄烯- <i>p</i> -联苯胺	$C_{20}H_{17}NO$	0.20			
175	24.07	7-trifluoromethyl-4-quinolinethiol	7-三氟甲基-4-硫醇喹啉	$C_{10}H_6F_3NS$				0.06
176	24.45	4- <i>n</i> -butylamino-3-nitrobenzophenone	4-正丁胺基-3-硝基二苯甲酮	$C_{17}H_{18}N_2O_3$				0.19
177	25.51	phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	$C_{23}H_{32}O_2$	1.00	0.49	0.44	0.45
178	26.17	3-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-methoxychromen-2-one	异泽兰黄素	$C_{18}H_{16}O_7$				0.11

成分中化合物数量有所减少,其他类成分化合物种类不变或增加;酸类、醛类、炔类相对质量分数均有不同程度减少,其他各类成分含量则有所增加。与生品相比,蜜升麻中烷类、酯类、醛类、炔类、醚类成分中化合物种类不变或降低,但这些成分的相对质量分数却有不同程度降低,其他各类化合物相对质量分数则均有不同程度增加。升麻炮制品中挥发性成分所产生的变化,可能与炮制时所用辅料种类、炒炙温度、炮制时间等工艺参数的不同有关,见表 2,3。

表 2 升麻生品及炮制品的挥发性成分中各类化合物数量

Table 2 Quantity of volatile compounds in different processed products of *Cimicifugae Rhizoma* ↑

成分	升麻	蜜升麻	蜜麸升麻	蜜糠升麻
烷类	13	3	13	7
酸类	8	9	8	7
酯类	8	5	4	11
醇类	8	10	1	8
烯类	12	17	2	26
炔类	1	0	0	1
酮类	7	9	1	15
醛类	3	3	2	1
苯类	11	11	6	9
醚类	1	1	0	1
其他类	1	3	0	7

表 3 升麻生品及炮制品的挥发性成分中各类化合物相对质量分数
Table 3 Relative contents of various compounds in volatile components from different processed products of *Cimicifugae Rhizoma* %

成分	升麻	蜜升麻	蜜麸升麻	蜜糠升麻
烷类	2.44	0.83	0.85	2.63
酸类	70.49	72.54	85.45	46.79
酯类	12.08	1.93	10.14	19.77
醇类	1.61	2.72	0.16	2.04
烯类	4.30	5.65	0.09	10.12
炔类	0.23	0	0	0.16
酮类	2.25	4.98	0.68	8.55
醛类	1.03	0.58	0.10	0.26
苯类	3.32	6.13	1.56	4.79
醚类	0.18	0.08	0	0.27
其他类	0.95	1.08	0	3.13

由表 1 可知,升麻生品挥发油中鉴定出 73 种成分,蜜麸升麻中鉴定出 37 种成分,蜜糠升麻中鉴定出 93 种成分,蜜升麻中鉴定出 71 种成分,分别占各炮制品挥发油总量的 98.88%,96.52%,99.03% 和 98.51%。与生品相比,蜜麸升麻中有相同成分 19 种,新增成分 18 种;蜜糠升麻中有相同成分 29 种,新增成分 64 种;蜜升麻中有相同成分 32 种,新增成分 39 种。说明较之生品,蜜麸升麻中挥发性成分种类明显减少,而蜜糠升麻中挥发性成分种类明显增加。其原因可能与辅料谷糠、麦麸理化性质存在差异有一定关联。谷糠对油脂类成分无明显吸附作用,且富含亚油酸、油酸、十六烷酸等脂肪酸^[13],亚油酸等成分在炮制过程中遇热后容易渗出并进入升麻药材组织内部,在高温、有氧条件下与升麻中挥发性组分发生一系列化学反应,从而使蜜糠升麻挥发油中化合物种类明显增加;而麦麸中基本不含有脂肪酸类成分^[14],辅料在炮制过程中主要发挥中间传热体的作用,并可吸附药材中所含油脂^[15],因此在炮制温度、时间等工艺参数一致的情况下,樟帮蜜麸升麻与建昌帮蜜糠升麻中挥发性成分组分呈现相反变化趋势。

综合分析升麻生品、炮制品挥发油中化学成分,发现了 12 个共有成分,其中 8 个成分相对质量分数 $\geq 1.0\%$,分别为棕榈酸(30.38% ~ 46.47%),亚油酸(7.44% ~ 25.46%),亚麻酸(3.38% ~ 7.93%),十五烷酸(2.73% ~ 4.20%),肉豆蔻酸(0.74% ~ 2.16%),十七烷酸(0.74% ~ 1.73%) 6 种脂肪酸类成分,以及 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(0.18% ~ 2.70%) 和 2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(0.44% ~ 1.00%) 2 种酚类成分。现代药理学研究表明,棕榈酸及亚油酸均具有抗炎、抗肿瘤等作用^[16-17],亚麻酸具有降血脂、抗血栓、抗肿瘤、减轻免疫损伤以及改善认知等作用^[17],肉豆蔻酸对李斯特菌具有显著抑制作用^[18],十五烷酸对机体糖代谢功能有明显调控作用^[19],2-甲氧基-4-乙烯基苯酚则被证实具有明显抑菌效果^[20],上述报道提示升麻挥发油中主要成分大多具有抗菌、抗炎等生理活性,这也是升麻发挥清热解毒作用的重要物质基础。本研究结果显示,与生品相比,升麻中棕榈酸相对质量分数经蜜麸炒后显著增加,经蜜糠炒后显著降低,蜜炙则对该成分未产生明显影响;经蜜麸炒及蜜炙后亚油酸相对质量分数显著增加,经蜜糠炒后则明显减少;经炮制后亚麻酸相对质量分数均有不同程度减少,且以蜜糠升麻中含量为最低;蜜升麻

中肉豆蔻酸和十五烷酸相对质量分数升高,而建昌帮升麻饮片中上述2种成分相对质量分数均有所降低;十七烷酸在蜜麸升麻中相对质量分数增加,在蜜升麻及蜜糠升麻中成分相对质量分数均减低,且以蜜糠升麻中含量为最低;2-甲氧基-4-乙烯基苯酚在蜜麸中相对质量分数降低,在蜜升麻和蜜糠升麻中相对质量分数均增加,其中以蜜升麻中含量为最高;2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)经炮制后成分相对质量分数均有不同程度的减少。综合分析不同炮制方法对上述主要挥发性成分的影响,发现樟帮蜜麸炒法可增加升麻挥发油中主要成分相对质量分数,而建昌帮蜜糠炒法则使挥发油中主要成分相对质量分数降低,推测樟帮法炮制可增强升麻清热解毒的功效,适宜于外感风热、疹出不畅、热毒发斑;而建昌帮蜜糠升麻则可缓和生品清热解毒、解表透疹作用,更适合中气虚弱患者服用,上述推测的科学性尚需通过后续实验进一步研究证实。

[参考文献]

[1] 钟凌云,于欢,祝婧,等.炮制技术流派——樟树帮药文化探究[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(2):1-6.

[2] 清·吴仪洛.本草从新[M].天津:天津科学技术出版社,2016:358.

[3] 龚千锋.中药炮制学[M].北京:中国中医药出版社,2016:257-259.

[4] 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,2015:73-74.

[5] 祝婧,钟凌云,龚千锋,等.升麻不同炮制品对脾气虚动物胃肠功能的影响[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(21):1-4.

[6] 李爱珍.不同炮制方法对升麻中异阿魏酸含量的影响[J].中国中医药现代远程教育,2018,16(24):90-91.

[7] 于晓,戴衍朋.蜜炙对升麻有机酸类成分的影响[J].山东科学,2015,28(4):25-29.

[8] 李洋,肖薇,李璐瑒,等.不同炮制方法对升麻中异阿魏酸含量的影响[J].中国中医药信息杂志,2015,22(2):93-95.

[9] 卢化,张义生,梅珍珍,等.顶空固相微萃取结合气质联用分析升麻蜜炙前后挥发性成分[J].中国医院药学杂志,2018,38(12):1281-1284.

[10] 中华人民共和国药政管理局.全国中药炮制规范[M].北京:人民卫生出版社,1988:24.

[11] 祝婧,钟凌云,龚千锋,等.樟帮特色升麻炮制工艺的星点设计-效应面法优选[J].时珍国医国药,2015,26(9):2147-2149.

[12] 孙启泉,左爱侠,张婷婷.升麻属植物化学成分、生物活性及临床应用研究进展[J].中草药,2017,48(14):3005-3016.

[13] 马蕴欣.小米谷糠稳定化及谷糠油提取工艺的研究[D].济南:齐鲁工业大学,2016.

[14] 贾天广,刘邦迪,郭亚.麦麸的功能成分及其应用研究进展[J].食品研究与开发,2014,35(7):122-126.

[15] 刘艳菊,曾敏,陈雯雯,等.苍术、麸炒苍术及其辅料麦麸挥发性成分的GC-MS分析[J].中国医院药学杂志,2012,32(11):847-849.

[16] 胡锐,李宝莉.传统药物中脂肪酸的药理活性和现代研究[J].中外医疗,2008,27(27):135-136.

[17] 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.

[17] 刘雯雯,刘梅林. ω -3多不饱和脂肪酸预防心血管疾病的临床研究进展[J].中国心血管杂志,2018,23(6):510-514.

[18] 白兵.肉豆蔻酸抗单核细胞增多性李斯特菌的活性及机制研究[D].长春:吉林大学,2017.

[19] 付文诚.十五烷酸对糖代谢的调控及机理探究[D].上海:华东师范大学,2017.

[20] 孙洁雯,韩帅,刘玉平,等.食用酚类香料的抑菌活性研究[J].中国食品学报,2017,17(12):243-250.

[责任编辑 刘德文]