

[药材资源]

## 不同规格延胡索中 8 种生物碱比较

李 凯<sup>1</sup>, 原军宁<sup>2</sup>, 彭晶晶<sup>1</sup>, 芦夏阳<sup>1</sup>, 杨 靖<sup>1</sup>, 曹晓燕<sup>1</sup>

(1. 陕西师范大学, 西北濒危药材资源开发国家工程实验室/药用资源与天然药物化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710062; 2. 陕西白云制药有限公司, 陕西 汉中 723200)

**摘要:** **目的** 比较不同规格延胡索中原阿片碱、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、海罂粟碱、延胡索乙素、四氢小檗碱和延胡索甲素。**方法** 延胡索浓氨-甲醇提取物的分析采用 Agilent 5 TC-C<sub>18</sub> 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相乙腈-0.1% 磷酸, 梯度洗脱; 体积流量 1 mL/min; 柱温 30 ℃; 检测波长 280 nm。**结果** 8 种生物碱在各自范围内线性关系良好 ( $r > 0.999\ 0$ ), 平均加样回收率 96.27%~98.89%, RSD 1.25%~2.56%; 大部分生物碱的含有量随着延胡索直径的增大而呈现降低的趋势, 只有原阿片碱的含有量随着延胡索直径的增大呈现上升的趋势, 8 种生物碱含有量总和随着延胡索直径的增大呈现降低趋势。**结论** 该方法操作简便、耗时短、稳定、分离效果好, 适用于延胡索中 8 种生物碱的同时检测。

**关键词:** 延胡索; 商品规格; 生物碱; HPLC

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2020)05-1244-06

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2020.05.027

## Comparison of eight alkaloids in different grades of *Corydalis Rhizoma*

LI Kai<sup>1</sup>, YUAN Jun-ning<sup>2</sup>, PENG Jing-jing<sup>1</sup>, LU Xia-yang<sup>1</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>, CAO Xiao-yan<sup>1</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Resource Development of Endangered Crude Drugs in Northwest of China, Key Laboratory of the Ministry of Education for Medicinal Resources and Natural Pharmaceutical Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China; 2. Shaanxi Baiyun Pharmaceutical Co., Ltd., Hanzhong 723200, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To compare protopine, palmatine hydrochloride, berberine hydrochloride, dehydrocorydaline, glaucine, tetrahydropalmatine, tetrahydroberberine, and corydaline in different grades of *Corydalis Rhizoma*. **METHODS** The analysis of concentrated ammonia-methanol extract of *C. yanhusuo* was performed on a 30 ℃ Agilent 5 TC-C<sub>18</sub> column (250 mm×4.6 mm, 5 μm), with the mobile phase comprising of acetonitrile-0.1% phosphoric acid flowing at 1 mL/min in a gradient elution manner, and the detection wavelength was set at 280 nm. **RESULTS** Eight alkaloids showed good linear relationships within their own ranges ( $r > 0.999\ 0$ ), whose average recoveries were 96.27%–98.89% with the RSDs of 1.25%–2.56%. With increasing the diameter of *Corydalis Rhizoma*, the contents of most alkaloids decreased, and only the content of protopine increased, then the sum of eight alkaloids contents showed a decreasing trend. **CONCLUSION** The method is simple, short-lived, stable, and has good separation effect. It is suitable for the simultaneous detection of eight alkaloids in *Corydalis Rhizoma*.

**KEY WORDS:** *Corydalis yanhusuo* W. T. Wang; commercial specification; alkaloids; HPLC

大部分中药材都有传统的等级划分标准<sup>[1]</sup>。素。目前市场上中药材商品规格等级划分主要有 6 中药材商品等级是影响中药材市场价格的重要因 类, 一是依据野生和栽培区分规格等级; 二是依据

收稿日期: 2019-08-28

基金项目: 陕西省社发领域重点项目 (2017ZDXM-SF-005); 中央高校基本科研业务专项资金项目 (GK201706004)

作者简介: 李 凯 (1994—), 男, 硕士生, 研究方向为中药学。Tel: 15686056163, E-mail: 1602605036@qq.com

\* 通信作者: 曹晓燕 (1975—), 女, 教授, 博士, 硕士生导师, 从事药用植物资源研究。Tel: 18829582152, E-mail: caoxiaoyan@snnu.edu.cn

个头大小（粗细）区分规格等级；三是依据性状（质地、颜色、形态）区分规格等级；四是依据产地区分规格等级；五是依据产地加工方法区分规格等级；六是依据纯度区分规格等级<sup>[2]</sup>。在当前的市场中，药材的大小和粗细在商品等级标准上占有重要地位。

延胡索（*Corydalis Rhizoma*）又名元胡、玄胡等，是我国传统中药材，为罂粟科紫堇属多年生草本植物延胡索 *Corydalis yanhusuo* W. T. Wang 的干燥块茎<sup>[3]</sup>。与白术、白芍、浙贝母、杭白菊、玄参、笏麦冬、温郁金并称“浙八味”。《本草纲目》中记载其“能行血中气滞，气中血滞，专治一身上下诸痛”<sup>[4]</sup>。东亚地区延胡索被广泛用于治疗胸胁、脘腹疼痛、经闭通经、产后瘀阻、跌扑肿痛等<sup>[5-8]</sup>。现代药理及化学成分研究表明，延胡索中主要有效成分是生物碱类<sup>[9]</sup>，原阿片碱具有镇痛、解痉、改善微血管、扩血管等作用<sup>[10]</sup>；盐酸巴马汀具有抑制癌细胞增长的作用<sup>[11]</sup>；盐酸小檗碱具有抗炎抗菌<sup>[12]</sup>、抗肿瘤作用<sup>[13]</sup>；去氢延胡索甲素（又称脱氢紫堇碱）有明显的抗心肌缺氧缺血、抗炎、抗肿瘤、抑制血小板聚集等作用<sup>[14-18]</sup>；海罂粟碱对慢性疼痛有很好的疗效，并且没有耐药性<sup>[19]</sup>；四氢小檗碱具有抗高血压、抗心律失常、抗纤维性颤动、抗急性心肌梗死及对缺血再灌注损伤的治疗及保护作用<sup>[20]</sup>；延胡索乙素和延胡索甲素有镇痛和镇静催眠、抗心律失常、降血压以及钙拮抗等作用<sup>[21-22]</sup>，对慢性钝痛有极佳镇痛效果。

延胡索主要分布于浙江、安徽、湖北、河南等地<sup>[23]</sup>，自 2000 年以后，随着沿海地区的高速发展，浙江种植延胡索的面积大幅度减少，主要种植地区逐渐转移到陕西汉中地区<sup>[24]</sup>。《76 种药材商品规格标准》中延胡索分为一级（每 50 g 45 粒内）和二级（每 50 g 45 粒以上）。目前在市场上流通的延胡索商品等级划分已由原来的粒度大小演变成直径大小，可划分为特等（直径>1.2 cm）、一等（直径 1.0~1.2 cm）、二等（直径 0.8~1 cm）、三等（直径<0.8 cm）、统货<sup>[25]</sup>。市场上关于延胡索的规格划分主要依靠外观尺寸，虽然易于量化，便于商品的流通，但是缺乏活性成分含有量等内在品质的信息。本研究所建立的快速、准确的同时检测延胡索药材中 8 种生物碱成分含有量的方法，以期为后续延胡索药材及饮片的质量控制和评价分析奠定基础。

1 材料

LC-20 A 型高效液相色谱仪（日本岛津公司）；KQ5200 型超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；Milli 2Q 超纯水仪（德国 Millipore 公司）。Agilent 5 TC-C<sub>18</sub>（250 mm×4.6 mm，5 μm）色谱柱（美国 Agilent 公司）。对照品原阿片碱（批号 06M18）、盐酸巴马汀（批号 06Z18）、盐酸小檗碱（批号 05Z18）、去氢延胡索甲素（批号 06Z18）、海罂粟碱（批号 06Y18）、延胡索乙素（批号 12M17）、四氢小檗碱（批号 06M18）、延胡索甲素（批号 06Z18），纯度≥98%，均购自天津西玛科技有限公司。乙腈、甲醇为色谱纯，购自美国 Fisher 公司；水为超纯水；其他试剂均为分析纯。

延胡索新鲜块茎于 2018 年 5 月采集于陕西省汉中市城固县董家营村，洗净泥土后，置于 50℃ 烘箱中烘干，粉碎过 80 目筛。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 Agilent 5 TC-C<sub>18</sub> 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）；流动相乙腈（A）-0.1% 磷酸溶液（三乙胺调 pH 6.0，B），梯度洗脱（0~15 min，20% A；15~35 min，20% A~80% A）；体积流量 1.0 mL/min；柱温 30℃；检测波长 280 nm；进样量 10 μL。按以上色谱条件进行分析，各成分的分离度良好，色谱图见图 1。

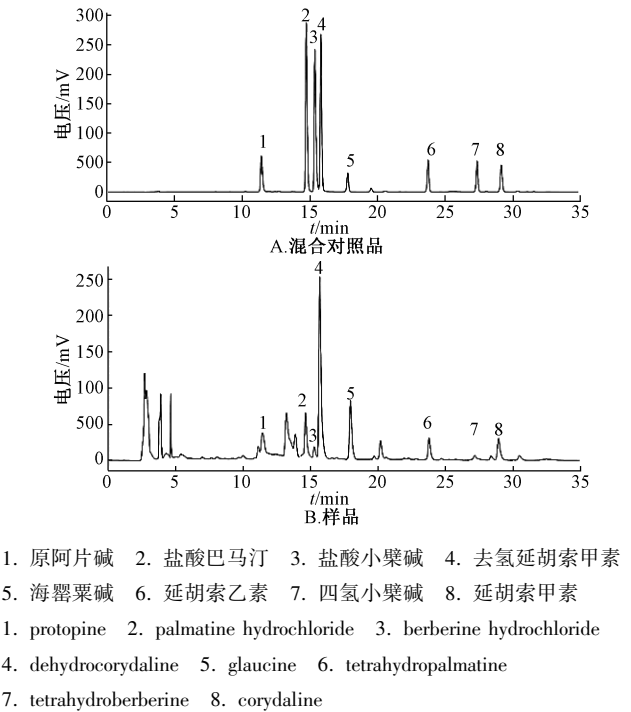


图 1 各成分 HPLC 色谱图  
Fig. 1 HPLC chromatograms of various constituents

2.2 溶液制备

2.2.1 对照品溶液 分别精密称取原阿片碱 5.24 mg、盐酸巴马汀 5.18 mg、盐酸小檗碱 5.16 mg、去氢延胡索甲素 5.06 mg、海罂粟碱 1.13 mg、延胡索乙素 4.60 mg、四氢小檗碱 5.11 mg、延胡索甲素 5.14 mg，一起混合加入 10 mL 量瓶定容，摇匀，得混合对照品溶液，再依次逐级稀释。

2.2.2 供试品溶液 取延胡索药材，按直径 ( $d$ ) 划分了 5 个等级，分别为一级  $d>1.5$  cm；二级  $1.2<d<1.5$  cm；三级  $1.0<d<1.2$  cm；四级  $0.8<d<1.0$  cm；五级  $d<0.8$  cm，见图 2，粉碎机粉碎，过 80 目筛，精密称取 0.5 g，加入圆底烧瓶中，精密加入浓氨试液-甲醇 (1:20) 混合溶液 50 mL，称定质量，冷浸 1 h 后加热回流 1 h，放冷，再称定质量，用浓氨试液-甲醇 (1:20) 混合溶液补足缺失的质量，摇匀，滤过。精密量取续滤液 25 mL，蒸干，残渣加甲醇溶解，转移至 5 mL 量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，滤过，取续滤液，即得。



注：一级， $d>1.5$  cm；二级， $1.2<d<1.5$  cm；三级， $1.0<d<1.2$  cm；四级， $0.8<d<1.0$  cm；五级， $d<0.8$  cm。

图 2 不同规格延胡索

Fig. 2 Different grades of *Corydalis Rhizoma*

2.3 精密度试验 取同一份对照品，在“2.1”项条件下，连续重复进样 6 次，测得原阿片碱、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、海罂粟碱、延胡索乙素、四氢小檗碱、延胡索甲素峰面积 RSD 分别为 2.17%、0.86%、1.34%、1.72%、2.4%、1.94%、1.52%、0.65%，表明仪器精密度良好。

2.4 稳定性试验 将供试品溶液于室温下放置，在“2.1”项条件下，分别于 0、2、4、8、16、24 h 进样 6 次，测得原阿片碱、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、海罂粟碱、延胡索乙素、四氢小檗碱、延胡索甲素峰面积 RSD 分别为 1.26%、1.84%、2.35%、1.78%、2.17%、1.55%、1.16%、1.96%，表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.5 重复性试验 取同一延胡索样品 6 份，约 0.5 g，精密称定，按“2.2.2”项下方法制备供试

品溶液，在“2.1”项条件下进样，测得原阿片碱、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、海罂粟碱、延胡索乙素、四氢小檗碱、延胡索甲素峰面积 RSD 分别为 1.14%、2.54%、2.18%、1.76%、2.42%、1.24%、2.69%、1.16%，表明该方法重复性良好。

2.6 加样回收率试验 取已知含有量的延胡索样品 6 份，每份约 0.5 g，精密称定，按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液，分别滴加对照品母液 1 mL，在“2.1”项条件下进样，计算回收率。得原阿片碱、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、海罂粟碱、延胡索乙素、四氢小檗碱、延胡索甲素的回收率 ( $n=6$ ) 分别为 99.7%、99.2%、98.3%、100.6%、102.5%、101.3%、98.4%、99.5%，RSD 分别为 2.21%、1.78%、1.56%、1.23%、0.94%、1.62%、1.02%、0.81%。

2.7 线性关系考察 精密称定原阿片碱、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、海罂粟碱、延胡索乙素、四氢小檗碱、延胡索甲素各 5.24、5.18、5.16、5.06、1.13、4.60、5.11、5.14 mg，溶解在 10 mL 量瓶中，定容至 10 mL，按等级稀释，得到 7 个质量浓度梯度的对照品，在“2.1”项条件下进样，以对照品峰面积为纵坐标 ( $Y$ )，质量浓度为横坐标 ( $X$ ) 进行回归，结果见表 1。

表 1 各生物碱线性关系

Tab. 1 Linear relationships of various alkaloids

| 成分      | 回归方程                               | $r$     | 线性范围/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) |
|---------|------------------------------------|---------|-----------------------------------------------|
| 原阿片碱    | $Y=1.051\ 23\times10^7X+2\ 625.22$ | 0.999 4 | 2.62~524                                      |
| 盐酸巴马汀   | $Y=3.857\ 23\times10^7X-38\ 991.6$ | 0.999 2 | 2.59~518                                      |
| 盐酸小檗碱   | $Y=3.597\ 44\times10^7X+49\ 391.5$ | 0.999 8 | 2.58~516                                      |
| 去氢延胡索甲素 | $Y=3.466\ 28\times10^7X-34\ 204.2$ | 0.999 7 | 2.53~506                                      |
| 海罂粟碱    | $Y=2.293\ 80\times10^7X+1\ 012.4$  | 0.999 4 | 0.57~113                                      |
| 延胡索乙素   | $Y=9.359\ 41\times10^7X-74\ 512.8$ | 0.999 8 | 2.30~460                                      |
| 四氢小檗碱   | $Y=8.438\ 27\times10^7X+6\ 912.83$ | 0.999 6 | 2.55~511                                      |
| 延胡索甲素   | $Y=8.292\ 21\times10^7X-70\ 391.8$ | 0.999 4 | 2.57~514                                      |

2.8 样品含有量测定 取适量样品，按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液，在“2.1”项条件下进样，记录峰面积，用外标法计算不同规格延胡索中 8 种生物碱的含有量，结果见表 2。

2015 年版《中国药典》中规定，按干燥品计算，延胡索中含延胡索乙素不得少于 0.050%。按照此要求，5 个等级延胡索中的延胡索乙素含有量均达到要求，其中五级 ( $d<0.8$  cm) 延胡索中延胡索乙素含有量最高 (0.13%)。

表 2 各生物碱含有量测定结果 (mg/g)

Tab. 2 Results of content determination of various alkaloids (mg/g)

|    | 原阿片碱                    | 盐酸巴马汀                  | 盐酸小檗碱                  | 脱氢紫堇碱                   | 海罂粟碱                   | 延胡索乙素                   | 四氢小檗碱                  | 延胡索甲素                  |
|----|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 一级 | 1.36±0.05 <sup>d</sup>  | 0.58±0.01 <sup>a</sup> | 0.07±0.00 <sup>a</sup> | 1.72±0.05 <sup>a</sup>  | 0.94±0.08 <sup>a</sup> | 0.96±0.03 <sup>a</sup>  | 0.16±0.01 <sup>a</sup> | 1.24±0.06 <sup>a</sup> |
| 二级 | 0.87±0.01 <sup>b</sup>  | 0.56±0.01 <sup>a</sup> | 0.09±0.00 <sup>a</sup> | 1.94±0.02 <sup>bc</sup> | 1.70±0.10 <sup>b</sup> | 1.17±0.10 <sup>a</sup>  | 0.17±0.02 <sup>a</sup> | 1.74±0.10 <sup>b</sup> |
| 三级 | 0.95±0.01 <sup>c</sup>  | 0.58±0.01 <sup>a</sup> | 0.09±0.01 <sup>a</sup> | 1.82±0.09 <sup>ab</sup> | 1.64±0.06 <sup>b</sup> | 1.10±0.05 <sup>a</sup>  | 0.18±0.01 <sup>a</sup> | 1.69±0.05 <sup>b</sup> |
| 四级 | 0.92±0.01 <sup>bc</sup> | 0.59±0.01 <sup>a</sup> | 0.11±0.00 <sup>a</sup> | 2.17±0.11 <sup>c</sup>  | 2.08±0.08 <sup>c</sup> | 1.19±0.05 <sup>ab</sup> | 0.23±0.01 <sup>b</sup> | 1.84±0.09 <sup>b</sup> |
| 五级 | 0.77±0.01 <sup>a</sup>  | 0.61±0.03 <sup>a</sup> | 0.16±0.01 <sup>b</sup> | 2.28±0.09 <sup>c</sup>  | 1.81±0.05 <sup>b</sup> | 1.37±0.05 <sup>b</sup>  | 0.27±0.02 <sup>c</sup> | 2.37±0.09 <sup>c</sup> |

注:字母不完全相同或相同表明不具有统计学意义;字母完全不同时表明  $P<0.05$  水平下有统计学意义。

利用 SPSS 25.0 软件进行不同等级之间生物碱含有量的差异有统计学意义 ( $P<0.05$ ), 结果表明, 不同等级的延胡索中盐酸巴马汀含有量不存在显著性差异; 不同等级的延胡索中盐酸小檗碱、脱氢紫堇碱、海罂粟碱、延胡索乙素、四氢小檗碱和延胡索甲素含有量存在一定的差异, 且这 6 种生物碱含有量随着延胡索直径的增加而呈现下降的趋势。不同等级的延胡索中原阿片碱的含有量存在显著性差异, 随着延胡索直径的增大呈现递增的趋势。

表 3 不同生物碱之间相关性分析

Tab. 3 Correlation analysis between different alkaloids

|         | 原阿片碱     | 盐酸巴马汀   | 盐酸小檗碱    | 去氢延胡索甲素  | 海罂粟碱  | 延胡索乙素    | 四氢小檗碱   | 延胡索甲素 |
|---------|----------|---------|----------|----------|-------|----------|---------|-------|
| 原阿片碱    | 1        |         |          |          |       |          |         |       |
| 盐酸巴马汀   | -0.487   | 1       |          |          |       |          |         |       |
| 盐酸小檗碱   | -0.747   | 0.828   | 1        |          |       |          |         |       |
| 去氢延胡索甲素 | -0.838   | 0.825   | 0.925 *  | 1        |       |          |         |       |
| 海罂粟碱    | -0.897 * | 0.607   | 0.640    | 0.859    | 1     |          |         |       |
| 延胡索乙素   | -0.825   | 0.784   | 0.985 ** | 0.965 ** | 0.736 | 1        |         |       |
| 四氢小檗碱   | -0.675   | 0.886 * | 0.951 *  | 0.961 ** | 0.695 | 0.955 *  | 1       |       |
| 延胡索甲素   | -0.935 * | 0.694   | 0.918 *  | 0.966 ** | 0.857 | 0.969 ** | 0.888 * | 1     |

注: \*  $P$  表示在 0.05 水平相关性显著; \*\*  $P$  表示在 0.01 水平相关性显著。

3 讨论

目前关于延胡索中多个生物碱成分含有量的同时检测已有相关报道, 王欢等<sup>[26]</sup>利用高效液相色谱法同时检测了延胡索中 9 种生物碱的含有量; 陈东东等<sup>[27]</sup>比较了延胡索炮制前后 7 种生物碱含有量的变化。本实验建立了同时检测延胡索中 8 种生物碱成分的高效液相色谱法, 相较于已有文献报道<sup>[26-27]</sup>, 该方法耗时短, 8 种生物碱成分在 35 min 之内能够得到有效分离和检测, 节省了检测时间和试剂消耗。

对于延胡索中生物碱的含有量与商品等级之间的这种矛盾关系, 目前有 2 种解释。第一种解释是一些药材的次生代谢产物主要分布在药材的表皮部位, 所以直径越大的药材表皮所占的比例越小, 如黄芩<sup>[28]</sup>、丹参<sup>[29]</sup>等, 随着生长年限的增长其根部

2.9 相关性分析 以 SPSS 25.0 软件中的双变量相关性 (皮尔逊相关系数, 双尾检验) 分析 8 种生物碱含有量之间的相关性, 达到极显著差异时 ( $P<0.01$ ), 认为二者存在极显著相关; 当  $P<0.05$  时, 认为二者存在显著相关; 否则, 不相关。结果见表 3, 表明原阿片碱和海罂粟碱、延胡索甲素含有量之间存在显著的负相关性; 延胡索乙素和四氢小檗碱、延胡索甲素、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素含有量之间存在显著的正相关性。

直径越粗, 表皮所占比例越少, 药材中指标性成分含有量也就越少。第二种解释是植物在环境胁迫下会产生一系列变化来适应环境, 恶劣环境能刺激植物次生代谢的积累和释放, 但造成植物生长缓慢<sup>[30]</sup>, 即植物初生代谢产物和次生代谢产物之间的动态平衡, 也可以解释延胡索块茎小而生物碱含有量高这一现象。

吕秋菊等<sup>[31]</sup>发现延胡索商品等级越高、块茎越大, 醇溶性浸出物越少, 原阿片碱、延胡索乙素和延胡索甲素含有量有随等级升高而减少的趋势。本实验中原阿片碱的含有量随着延胡索直径的增大呈现递增, 与之前的研究结果不一致<sup>[31]</sup>。在所测的 8 种生物碱中, 盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、海罂粟碱、延胡索乙素、四氢小檗碱和延胡索甲素均属原小檗碱型生物碱, 原阿片碱属

于原托品碱型生物碱，海罂粟碱属于阿朴菲型生物碱，含有量具有正相关的 5 种成分均属于原小檗碱型生物碱；虽然不同类型的生物碱具有共同的生源前体——酪氨酸，但其生源合成途径又属于不同的分支，在代谢流不变的情况下，一个分支的代谢流增加了，另一个分支的代谢流则会减少，可以解释原阿片碱和海罂粟碱、延胡索甲素含有量之间的负相关性。

延胡索乙素是 2015 年版《中国药典》中规定的标志性成分，但是临床上延胡索发挥药效是多种成分的协同作用，单一成分并不能评价延胡索的质量。基于现有评价方法和存在问题，刘昌孝等<sup>[32]</sup>于 2016 年提出了中药质量标志物（Q-marker）的概念。随后，张铁军等<sup>[33]</sup>基于化学成分生源途径及成分特异性、成分的量、药效、网络药理分析、药性及吸收入血及组织分布、成分的可测性等为标准，提出延胡索定性鉴别必须检验其中标志物的 3 种。本实验所检测的 8 种生物碱包含了张铁军等所建议的 7 种生物碱中的 5 种，同时增加了阿朴菲型生物碱海罂粟碱，以及盐酸小檗碱和四氢小檗碱 2 种原小檗碱型生物碱，其中海罂粟碱被认为是延胡索主要药效物质基础之一，可作为质量标志物<sup>[33]</sup>。本实验结果显示，延胡索乙素和四氢小檗碱、延胡索甲素、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素含有量之间存在显著正相关，可以考虑选取延胡索乙素作为这 5 种生物碱的代表，同时增加原阿片碱、盐酸巴马汀和海罂粟碱作为延胡索的质量标志物。

本研究发现，原阿片碱的含有量随着延胡索直径的增大呈现递增，因此，如果以单一的原阿片碱含有量作为内在品质评判的标准，那么延胡索商品等级的划分是合理的，但其他多种生物碱的含有量却随着直径的增大呈现递减，因此目前延胡索的等级划分仍有待商榷。

参考文献：

[ 1 ] 詹志来, 黄璐琦, 何雅莉, 等. 中药材商品规格等级标准研制进展[C] //第十九届中国科协年会——分 12 标准引领中医药学术创新发展高峰论坛论文集. 北京: 中国科学技术协会学会学术部, 2017.

[ 2 ] 杨 光, 王 诺, 詹志来, 等. 中药材市场商品规格等级划分依据现状调查 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41 ( 5 ): 761-763.

[ 3 ] 罗 燕, 任小菊, 徐 皓. 延胡索加工技术研究综述[J]. 现代农业科技, 2016(16): 59-61.

[ 4 ] 黄泰康. 现代本草纲目[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2001.

[ 5 ] 汤法银, 聂爱国, 李艳玲. 中药延胡索的研究进展[J]. 临床和实验医学杂志, 2006, 5(2): 185-186.

[ 6 ] 黄锦煜, 方 敏, 李嫒婧, 等. 延胡索在三叉神经痛大鼠模型中的镇痛作用研究[J]. 南方医科大学学报, 2010, 30 (9): 2161-2164.

[ 7 ] Kang D W, Moon J Y, Choi J G, *et al.* Antinociceptive profile of levo-tetrahydropalmatine in acute and chronic pain mice models: role of spinal sigma-1 receptor [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 37850.

[ 8 ] Zhou H H, Wu D L, Gao L Y, *et al.* L-Tetrahydropalmatine alleviates mechanical hyperalgesia in models of chronic inflammatory and neuropathic pain in mice[J]. *Neuroreport*, 2016, 27 (7): 476-480.

[ 9 ] 唐逸丰. 延胡索化学成分与药理作用研究概况 [J]. 中医临床研究, 2018, 10(23): 144-146.

[10] Song L S, Ren G J, Chen Z L, *et al.* Electrophysiological effects of protopine in cardiac myocytes: inhibition of multiple cation channel currents[J]. *Brit J Pharmacol*, 2000, 129(5): 893-900.

[11] Palmatine inhibits growth and invasion in prostate cancer cell: Potential role for rpS6/NFκB/FLIP[J]. *Mol Carcinog*, 2015, 54(10): 1227-1234.

[12] 佟盼琢, 王冰心, 冯 琴, 等. 盐酸小檗碱联合抗真菌药物对红色毛癣菌的体外药敏实验[J]. 中国皮肤性病学杂志, 2011, 25(5): 351-354.

[13] 廖 霞, 李彩虹, 丁 航. 黄连提取物盐酸小檗碱对三种肿瘤细胞株增殖的影响[J]. 东南大学学报 (医学版), 2011, 30(2): 344-346.

[14] 孟红旭, 王 宝, 刘建勋. 穿孔膜片钳方法记录 L 型钙通道及脱氢紫堇碱对其影响的研究 [J]. 中国药理学通报, 2011, 27(8): 1051-1054.

[15] Ishiguro K, Ando T, Maeda O, *et al.* Dehydrocorydaline inhibits elevated mitochondrial membrane potential in lipopolysaccharide-stimulated macrophages[J]. *Int Immunopharmacol*. 2011, 11(9): 1362-1367.

[16] Xu Z, Chen X, Fu S, *et al.* Dehydrocorydaline inhibits breast cancer cells proliferation by inducing apoptosis in MCF-7 cells [J]. *Am J Chin Med*, 2012, 40(1): 177-185.

[17] Gui X, Yuan G. Formation and recognition of G-quadruplex in-promoter ofc-myb oncogene by electrospray ionization mass spectrometry[J]. *J Mass Spectrom*, 2011, 46(9): 849-855.

[18] 丁 顺, 李 贺, 范新田. 脱氢紫堇碱体外对兔血小板中环核苷酸含量的影响[J]. 中国民康医学, 2009, 19(6): 165; 180.

[19] 张晓峰, 张 宏, 李小云, 等. 高速逆流色谱-UPLC-Q-TOF-MS/MS 法分离制备延胡索中脱氢紫堇碱和海罂粟碱[J]. 中草药, 2016, 47 (24): 4351-4356.

[20] 季宇彬. 四氢小檗碱药理作用研究进展[J]. 中草药, 2017, 48(24): 5270-5275.

[21] Cao F L, Shang G W, Wang Y, *et al.* Antinociceptive effects of intragastric DL-tetrahydropalmatine on visceral and somatic persistent nociception and pain hypersensitivity in rats[J]. *Phar-*

macol Biochem Behav, 2011, 100(1): 199-204.

[22] 刘玉梅, 周宇宏, 单宏丽, 等. 延胡索乙素对豚鼠单个心室肌细胞钾离子通道的影响[J]. 中国药理学通报, 2005, 21(5): 599-601.

[23] 管家齐, 蔡玉英, 陈文东, 等. 浙八味及其相关品种的产地变迁[J]. 浙江中医药大学学报, 2008, 32(4): 526-527.

[24] 李世全. 元胡种期到种植须调减——来自汉中产区的调查[J]. 中国现代中药, 2005, 7(9): 49.

[25] 陈彩霞, 李艾莲, 谢赛萍. 延胡索种茎分级与药材产量及质量关系的研究[J]. 中国农业大学学报, 2017, 22(3): 37-50.

[26] 王欢, 毕福钧, 林彤, 等. 延胡索 HPLC 指纹图谱研究及 9 种生物碱含量测定[J]. 中药材, 2017, 40(3): 624-629.

[27] 陈东东, 毛坤军, 李祥, 等. HPLC 法比较延胡索炮制前后 7 个生物碱成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2015, 35

(9): 1591-1595.

[28] 田甜. 不同产地和生长年限黄芩质量评价及药理作用研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.

[29] 刘蕾, 李静怡. 不同等级及不同部位的丹参原药材中丹参酮ⅡA 含量考察[J]. 中国药业, 2007, 16(8): 32-33.

[30] 黄璐琦, 郭兰萍. 环境胁迫下次生代谢产物的积累及道地药材的形成[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(4): 277-280.

[31] 吕秋菊, 秦海燕, 宋捷民, 等. 延胡索药材商品规格等级划分的合理性研究[J]. 甘肃中医药大学学报, 2017, 34(2): 70-76.

[32] 刘昌孝, 陈士林, 肖小河, 等. 中药质量标志物 (Q-Marker): 中药产品质量控制的新概念[J]. 中草药, 2016, 47(9): 1443-1457.

[33] 张铁军, 许浚, 韩彦琪, 等. 中药质量标志物 (Q-marker) 研究: 延胡索质量评价及质量标准研究[J]. 中草药, 2016, 47(9): 1458-1467.

## 不同走油程度苦杏仁“电子鼻”气味与止咳药效的相关性分析

曹光昭<sup>1</sup>, 陈慧荣<sup>2</sup>, 刘玢清<sup>1</sup>, 姚月保<sup>1</sup>, 闫永红<sup>1\*</sup>, 邹慧琴<sup>1\*</sup>  
(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 北京海金格医药科技股份有限公司, 北京 100161)

**摘要:** **目的** 分析不同走油程度苦杏仁“电子鼻”气味与止咳药效的相关性。**方法** 运用电子鼻建立苦杏仁气味的数字化检测方法, 采用小鼠氨水引咳法对不同走油程度苦杏仁止咳药效进行评价, 最后基于 SAS 分析平台, 开展苦杏仁气味的数字化测量值与止咳药效的相关性分析。**结果** 未走油、轻微走油的炒品、燀品与空白对照组比较, 均具有显著地止咳作用; 完全走油的炒品具有止咳作用, 但完全走油的燀品已不具有止咳作用。电子鼻中传感器 S2、S3、S4、S5、S6、S9、S10 的响应值和苦杏仁止咳作用之间存在显著相关, 传感器 S2、S3、S4、S5、S6 响应值越大, 传感器 S9、S10 响应值越小, 药材的感官气味越重, 苦杏仁止咳效果越差。**结论** 通过气味数字化信息推断苦杏仁止咳作用的变化趋势, 气味测量可用于苦杏仁的质量评价。  
**关键词:** 电子鼻; 苦杏仁; 气味; 止咳药效; 相关性  
**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-1528(2020)05-1249-06  
**doi:** 10.3969/j.issn.1001-1528.2020.05.028

## Correlation analysis on digitalized odor via electronic nose and cough-relieving effect of *Armeniacae Amarum Semen*

CAO Guang-zhao<sup>1</sup>, CHEN Hui-rong<sup>2</sup>, LIU Bin-qing<sup>1</sup>, YAO Yue-bao<sup>1</sup>, YAN Yong-hong<sup>1\*</sup>, ZOU Hui-qin<sup>1\*</sup>

**收稿日期:** 2019-10-29  
**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (81573542)  
**作者简介:** 曹光昭 (1994—), 女, 硕士生, 研究方向为中药品质评价。Tel: 13671163610, E-mail: 793757435@qq.com  
**\* 通信作者:** 闫永红 (1967—) 女, 博士, 教授, 研究方向为中药智能仿生研究与高等教育。Tel: (010) 64286447, E-mail: lxdyyh@yeah.net  
邹慧琴 (1986—) 女, 博士, 副研究员, 研究方向为中药质量研究与中医药情报战略分析。Tel: 13811485573, E-mail: zouhuiqin\_bucm@sina.cn

1249