

# 醋延胡索饮片颜色与其内在质量的相关性分析

万超<sup>1,2</sup>, 于定荣<sup>1</sup>, 刘颖<sup>1</sup>, 麻印莲<sup>1</sup>, 肖永庆<sup>1</sup>, 李丽<sup>1\*</sup>

(1. 中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700; 2. 安徽中医药大学 药学院, 合肥 230038)

**[摘要]** **目的:**基于国际照明委员会(CIE)LAB颜色空间技术对醋延胡索饮片颜色数据化,结合饮片中10种主要生物碱类成分的含量,探讨醋延胡索饮片颜色与主要成分含量的相关性,以及不同颜色饮片的内在质量差异。**方法:**采用精密色差仪测定醋延胡索饮片颜色参数;采用HPLC测定醋延胡索饮片中主要化学成分含量,Agilent ZORBAX SB-C<sub>18</sub>色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相乙腈(A)-0.1%磷酸二氢钾水溶液(B)梯度洗脱(0~10 min, 5%~22% A; 10~30 min, 22%~25% A; 30~50 min, 25%~60% A; 50~70 min, 60%~95% A),检测波长280 nm,柱温25℃,流速1.0 mL·min<sup>-1</sup>,进样量10 μL。**结果:**不同颜色醋延胡索饮片质量均符合2015年版《中国药典》的要求,但饮片之间内在质量存在差异,样品中所测化学成分总量与CIELAB颜色空间内a\* (红绿轴)和总色差值(ΔE)呈正相关性,与L\* (明度),b\* (黄蓝轴)具显著负相关性;所测成分中除D-四氢药根碱与四氢黄连碱外,延胡索丙素等7种成分的含量与颜色呈正相关,只有延胡索甲素含量与颜色呈负相关。**结论:**色彩分析技术不仅可以客观量化饮片颜色,还可通过分析颜色与主要有效成分含量的相关性,实现饮片质量的快捷评价。

**[关键词]** 醋延胡索; 饮片; 颜色; 生物碱; 延胡索乙素; 去氢延胡索甲素; 相关性分析

**[中图分类号]** R22;R28;C37;R943.1;O657.7 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)12-0145-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20190205

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20181024.1546.004.html>

**[网络出版时间]** 2018-10-26 09:36

## Analysis of Correlation Between Color and Intrinsic Quality of Vinegar-processed Corydalis Rhizoma Decoction Pieces

WAN Chao<sup>1,2</sup>, YU Ding-rong<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, MA Yin-lian<sup>1</sup>, XIAO Yong-qing<sup>1</sup>, LI Li<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China;

2. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230038, China)

**[Abstract]** **Objective:** Based on the color space technology of CIE-LAB, the color of vinegar-processed Corydalis Rhizoma decoction pieces was digitized, combining with the contents of 10 major alkaloids in the decoction pieces, to discuss the correlation between the color and contents of main ingredients of vinegar-processed Corydalis Rhizoma decoction pieces, and investigate the intrinsic quality difference in the decoction pieces with different color. **Method:** The precision colorimeter was used to determine the color parameters of vinegar-processed Corydalis Rhizoma decoction pieces; HPLC was employed to determine contents of main chemical components in the decoction pieces, which was performed on Agilent ZORBAX SB-C<sub>18</sub> column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) with mobile phase of acetonitrile (A) -0.1% potassium dihydrogen phosphate aqueous solution (B) for gradient elution (0-10 min, 5%-22% A; 10-30 min, 22%-25% A; 30-50 min, 25%-60% A; 50-70 min, 60%-95% A), detection wavelength of 280 nm, column temperature at 30℃ and flow rate of 1.0 mL·min<sup>-1</sup>. **Result:** The quality of vinegar-processed Corydalis Rhizoma decoction pieces with different color was in line with the requirement

**[收稿日期]** 20180803(003)

**[基金项目]** 国家科技基础性科研专项重点项目(2014FY111100)

**[第一作者]** 万超,在读硕士,从事中药炮制及质量评价研究,E-mail:774825265@qq.com

**[通信作者]** \*李丽,研究员,硕士生导师,从事中药炮制及质量评价研究,Tel:010-84040221,E-mail:lili7755@163.com

of the 2015 edition of *Chinese Pharmacopoeia*, but there were differences in the intrinsic quality between the decoction pieces. The total content of chemical components in the samples showed a positive correlation with the  $a^*$  (green-red axis) and total chromatic aberration value ( $\Delta E$ ) in the CIE-LAB color space, and it was significantly negative correlated with  $L^*$  (lightness) and  $b^*$  (blue-yellow axis). In the 10 tested components, except for *D*-tetrahydrojatrorrhizine and tetrahydrocoptisine, contents of protopine and other 6 components were positively correlated with color, and only the content of corydaline was negatively correlated with color.

**Conclusion:** Color analysis technology can objectively quantify the color of the decoction pieces, and can achieve a quick evaluation of quality of the decoction pieces by analyzing correlation between the color and the contents of main active ingredients.

[ **Key words** ] vinegar-processed *Corydalis Rhizoma*; decoction pieces; color; alkaloids; tetrahydropalmatine; dehydrocorydaline; correlation analysis

延胡索又名元胡,为“浙八味”之一,具有活血、行气、止痛等功用<sup>[1]</sup>。延胡索经醋制后,止痛、解痉功效大增,因此临床多以其醋制品应用。本课题组在开展延胡索标准饮片研究过程中发现,采集自各地饮片生产企业的醋延胡索饮片都不同程度的存在着饮片颜色不均一的现象。2015 年版《中国药典》规定,醋延胡索饮片“形如延胡索或片,表面和切面黄褐色”,而笔者收集的醋延胡索饮片中大部分符合 2015 年版《中国药典》规定的颜色,但也混杂着部分褐色或近黑色的饮片,这些饮片从切面颜色上极易与其他饮片区分。目前,市场上的醋延胡索商品饮片中也存在此现象,而且也未将其作为杂质或者次品去除。目前,尚无针对上述现象开展的研究报道。本实验基于国际照明委员会(CIE)LAB 颜色空间原理,对收集到的醋延胡索饮片进行颜色分析,采用 HPLC 对不同颜色的醋延胡索饮片进行主要生物碱类成分的含量测定,在此基础上进一步分析饮片颜色与其主要成分含量的相关性,探讨褐色或黑色醋延胡索饮片的质量内涵,为该饮片的质量评价提供更为全面的实验依据。

## 1 材料

LC-20AT 型高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司),XS105 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司),FA2204B 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司),HP-C220 型精密色差仪[汉谱(上海)光电科技有限公司]。*D*-四氢药根碱、盐酸黄连碱、延胡索甲素、四氢小檗碱、四氢黄连碱对照品(成都瑞芬思生物科技有限公司,批号分别为 S-067-170725, Y-024-161216, Y-158-160823, S-089-170426, S-113-170213,纯度均  $\geq 98\%$ ),延胡索丙素、去氢延胡索甲素对照品(四川省维克奇生物科技有限公司,批号分别为 wkq16052905, wkq16090204, 纯度均  $\geq$

98%),延胡索乙素对照品(中国食品药品检定研究院,批号 110726-201112,纯度  $\geq 98\%$ ),盐酸巴马汀、盐酸小檗碱对照品(成都曼思特生物科技有限公司,批号分别为 MUST-12022707, MUST-16111115, 纯度均  $\geq 98\%$ ),水为娃哈哈纯净水,甲醇、乙腈均为色谱纯,其余试剂均为分析纯。醋延胡索饮片购自洛阳康鑫中药饮片有限公司等企业,经中国中医科学院中药研究所肖永庆研究员鉴定为罂粟科植物延胡索 *Corydalis yanhusuo* 的干燥块茎,具体信息见表 1。

表 1 醋延胡索饮片的样品信息

Table 1 Sample information of vinegar-processed *Corydalis Rhizoma* decoction pieces

编号	生产厂家	批号
C1	洛阳康鑫中药饮片有限公司	170901
C2	安徽协和成药业饮片有限公司	15100602
C3	四川省中药饮片有限责任公司	161018
C4	民生药业集团珍医堂印象中药饮片有限公司	YP0101
C5	河北百草康神药业有限公司	1702022
C6	盛实百草药业有限公司	160918
C7	深圳市康恩药业有限公司	180108
C8	上海德华国药制品有限公司	1607075
C9	四川新荷花中药饮片股份有限公司	1619025
C10	亳州市沪谯药业有限公司	1610090202

## 2 方法与结果

**2.1 颜色测定** 采用精密色差仪分别对不同醋延胡索饮片样品粉末(过 60 目筛)进行客观评价,即数值化样品颜色指标。每个样品重复测 10 次,取平均值。测定条件为光源  $D_{65}$ ,标准观察角度 2 度,照明口径( $\Phi$ )50 mm。经过标准白板、标准黑腔校正

后,以  $L = 100, a = 0, b = 0$  为参照校正色,记录测得  
的各样品参数。以色空间  $L^* a^* b^*$  进行颜色量化  
( $L^*$  表示明度值; $a^*$  是红绿轴,  $+a^*$  表示红色,  $-a^*$   
表示绿色; $b^*$  是黄蓝轴,  $+b^*$  表示黄色,  $-b^*$  表示蓝  
色),总色差值 ( $\Delta E$ ) =  $[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 +$   
 $(\Delta b^*)^2]^{1/2}$ ,结果见表 2。

表 2 醋延胡索饮片粉末的颜色信息

Table 2 Color information of vinegar-processed *Corydalis Rhizoma*  
decoction pieces

编号	颜色直观 分类	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
C1	棕黄色	50.63	9.34	37.21	62.524
	褐色	29.41	10.88	27.39	76.495
C2	棕黄色	50.66	8.13	40.37	64.267
	褐色	30.69	12.83	28.23	75.930
C3	棕黄色	44.64	7.52	39.60	68.479
	褐色	34.25	10.16	28.32	72.307
C4	棕黄色	54.70	10.08	40.42	61.542
	褐色	32.84	10.54	26.36	72.914
C5	棕黄色	51.62	8.95	38.70	62.597
	褐色	33.18	13.15	27.20	73.333
C6	棕黄色	49.09	8.80	40.81	65.839
	褐色	32.97	12.36	28.22	73.771
C7	棕黄色	48.44	7.53	39.15	65.176
	褐色	34.69	10.25	27.93	71.767
C8	棕黄色	43.25	8.56	36.15	67.828
	褐色	33.75	11.72	27.88	72.827
C9	棕黄色	40.20	8.31	36.00	70.293
	褐色	32.55	12.16	25.50	73.127
C10	棕黄色	46.45	8.76	38.28	66.406
	褐色	32.97	12.36	28.22	73.771

## 2.2 醋延胡索中主要成分的含量测定

**2.2.1 色谱条件** Agilent ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 色谱柱  
(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相乙腈(A)-0.1%  
磷酸二氢钾水溶液(B)梯度洗脱(0 ~ 10 min, 5% ~  
22% A; 10 ~ 30 min, 22% ~ 25% A; 30 ~ 50 min,  
25% ~ 60% A; 50 ~ 70 min, 60% ~ 95% A),检测波  
长 280 nm,柱温 25 °C,流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,进样量  
10 μL。见图 1。

**2.2.2 供试品溶液的制备** 取样品粉末(过 60 目  
筛,下同)约 1.0 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密  
加入 70% 甲醇 20 mL,密塞,称定质量,超声处理

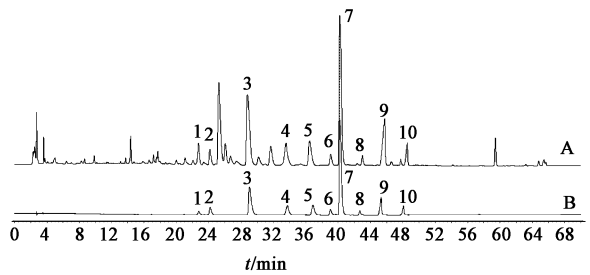


图 1 醋延胡索饮片的 HPLC 色谱  
A. 供试品; B. 混合对照品; 1. *D*-四氢药根碱; 2. 延胡索丙素; 3. 盐酸  
黄连碱; 4. 延胡索乙素; 5. 盐酸巴马汀; 6. 盐酸小檗碱; 7. 去氢延胡  
索甲素; 8. 四氢小檗碱; 9. 延胡索甲素; 10. 四氢黄连碱

图 1 醋延胡索饮片的 HPLC 色谱

Fig. 1 HPLC chromatograms of vinegar-processed *Corydalis*  
*Rhizoma* decoction pieces

40 min(100 W, 40 kHz),取出,放冷,称重,加 70%  
甲醇补足减失的质量,摇匀,经 0.22 μm 微孔滤膜  
过滤,取续滤液,即得。

**2.2.3 线性关系考察** 精密称取 *D*-四氢药根碱、  
延胡索丙素、盐酸黄连碱、延胡索乙素、盐酸巴马汀、  
盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、四氢小檗碱、延胡索  
甲素、四氢黄连碱对照品适量,分别置于 10 mL 量瓶  
中,加 70% 甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,得质量浓  
度分别为 0.904, 1.168, 1.840, 3.944, 0.752, 0.848,  
3.540, 0.548, 0.864, 0.760 g·L<sup>-1</sup> 的混合对照品溶  
液。以上述混合对照品溶液为母液,加 70% 甲醇稀  
释至母液质量浓度的 1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 得系列  
质量浓度的对照品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件测  
定,以对照品质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,  
绘制标准曲线,计算回归方程,见表 3。

**2.2.4 精密度试验** 精密称取醋延胡索饮片 C1  
粉末 1.0 g,按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,按  
2.2.1 项下色谱条件连续进样 6 次,计算 *D*-四氢药  
根碱、延胡索丙素、盐酸黄连碱、延胡索乙素、盐酸巴  
马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、四氢小檗碱、延  
胡索甲素、四氢黄连碱峰面积的 RSD 分别为 0.9%  
, 1.4%, 0.8%, 3.5%, 0.2%, 0.8%, 0.7%, 2.5%  
, 1.1% 和 0.4%,说明仪器精密度良好。

**2.2.5 稳定性试验** 取同一供试品溶液,分别在制  
备后 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 按 2.2.1 项下色谱条件测  
定,计算 *D*-四氢药根碱、延胡索丙素、盐酸黄连碱、  
延胡索乙素、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索  
甲素、四氢小檗碱、延胡索甲素、四氢黄连碱峰面积  
的 RSD 分别为 0.3%, 1.2%, 0.7%, 2.6%, 0.2%  
, 0.9%, 0.6%, 2.6%, 2.1% 和 0.6%,说明供试品溶  
液在 24 h 内的稳定性良好。

**2.2.6 重复性试验** 精密称取醋延胡索饮片 C1

表 3 醋延胡索样品中 10 种成分的回归方程与线性范围

Table 3 Linear relationship investigation of ten components in vinegar-processed *Corydalis Rhizoma* decoction pieces

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/ $\mu\text{g}$
<i>D</i> -四氢药根碱	$Y = 1.100 \times 10^7 X + 1\ 408.458$	1.000 0	0.057 ~ 0.904
延胡索丙素	$Y = 9.276 \times 10^6 X - 10\ 425.917$	0.999 4	0.073 ~ 1.168
盐酸黄连碱	$Y = 2.853 \times 10^7 X - 12\ 608.375$	1.000 0	0.115 ~ 1.840
延胡索乙素	$Y = 8.779 \times 10^6 X - 295.292$	1.000 0	0.247 ~ 3.944
盐酸巴马汀	$Y = 4.313 \times 10^7 X - 1\ 229.542$	1.000 0	0.047 ~ 0.752
盐酸小檗碱	$Y = 2.986 \times 10^7 X + 2\ 381.250$	0.999 8	0.053 ~ 0.848
去氢延胡索甲素	$Y = 3.221 \times 10^7 X - 30\ 002.417$	1.000 0	0.221 ~ 3.540
四氢小檗碱	$Y = 1.024 \times 10^7 X - 621.958$	1.000 0	0.034 ~ 0.548
延胡索甲素	$Y = 9.011 \times 10^6 X - 897.750$	1.000 0	0.054 ~ 0.864
四氢黄连碱	$Y = 7.782 \times 10^6 X + 36.958$	1.000 0	0.048 ~ 0.760

粉末 6 份,每份 1.0 g,按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件测定,计算 *D*-四氢药根碱、延胡索丙素、盐酸黄连碱、延胡索乙素、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、四氢小檗碱、延胡索甲素、四氢黄连碱的平均质量分数分别为 0.033%, 0.053%, 0.078%, 0.080%, 0.041%, 0.013%, 0.239%, 0.017%, 0.067% 和 0.041%, RSD 分别为 1.9%, 3.1%, 1.5%, 2.4%, 2.0%, 4.0%, 1.4%, 0.9%, 2.3% 和 1.8%,说明该方法重复性良好。

**2.2.7 加样回收试验** 精密称取已知指标成分含量的醋延胡索饮片 C1 粉末 9 份,每份 0.5 g,精密称定,并随机分成 3 组,每组 3 份。依次精密加入低、中、高质量浓度的混合对照品溶液(*D*-四氢药根碱质量分别为 136.34,170.42,204.50  $\mu\text{g}$ ,延胡索丙素质量分别为 212.34,265.42,318.51  $\mu\text{g}$ ,盐酸黄连碱质量分别为 310.91,388.63,466.36  $\mu\text{g}$ ,延胡索乙素质量分别为 323.36,404.20,485.04  $\mu\text{g}$ ,盐酸巴马汀质量分别为 165.22,206.52,247.83  $\mu\text{g}$ ,盐酸小檗碱质量分别为 53.24,66.55,79.87  $\mu\text{g}$ ,去氢延胡索甲素质量分别为 953.15,1 191.44,1 429.73  $\mu\text{g}$ ,四氢小檗碱质量分别为 66.36,82.95,99.55  $\mu\text{g}$ ,延胡索甲素质量分别为 267.00,333.75,400.50  $\mu\text{g}$ ,四氢黄连碱质量分别为 162.57,203.21,243.86  $\mu\text{g}$ ),按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件测定,记录各指标成分的峰面积,计算平均加样回收率分别为 100.91%, 103.25%, 102.50%, 100.62%, 98.43%, 98.61%, 96.47%, 99.58%, 99.47% 和 100.08%, RSD 分别为 1.5%, 2.1%, 2.7%, 2.6%, 1.6%, 3.0%, 1.8%, 3.3%, 1.6%

和 2.2%。

**2.2.8 样品测定** 各样品溶液分别按 2.2.1 项下色谱条件进样分析,根据外标法计算不同样品中 10 种成分的含量,见表 4。

**2.3 不同醋延胡索样品各指标之间的分析**

**2.3.1 饮片颜色与化学成分相关性分析** 选取 CIE 颜色系统中各参数分别与醋延胡索饮片中 10 种化学成分的总体含量进行 Pearson 相关系数分析。结果显示不同样品中所测化学成分总量与  $a^*$  和  $\Delta E$  的相关系数分别为 0.686 与 0.643 ( $P < 0.01$ ),呈正相关;与  $L^*$  和  $b^*$  的相关系数分别为 -0.637 ( $P < 0.01$ ) 与 -0.633 ( $P < 0.05$ ),呈负相关。

**2.3.2 不同颜色醋延胡索饮片各指标的显著性分析** 采用独立样本 *t* 检验对不同颜色醋延胡索饮片之间的质量差异进行分析。结果显示除 *D*-四氢药根碱与四氢黄连碱之外,其余 8 种成分均具有统计学意义 ( $P < 0.05$ ),其中延胡索丙素、延胡索乙素、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、四氢小檗碱、延胡索甲素等 7 种成分与饮片颜色具有显著统计学意义 ( $P < 0.01$ ),见表 5。

**2.3.3 不同颜色醋延胡索饮片各指标相关系数分析** 为进一步研究饮片颜色与各指标成分含量之间的关系,采用 Pearson 检验进行分析,见表 6。结果发现除 *D*-四氢药根碱与四氢黄连碱外,延胡索丙素、盐酸黄连碱、延胡索乙素、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、四氢小檗碱 7 种成分均具显著正相关性,其中延胡索甲素与颜色指标具极显著负相关性 ( $r = -0.562, P < 0.01$ )。

### 3 讨论

通过对醋延胡索饮片的颜色分析可知,利用

表 4 醋延胡索样品中各指标成分的含量测定 ( $n=3$ )

Table 4 Determination of index components in vinegar-processed *Corydalis Rhizoma* decoction pieces ( $n=3$ )

编号	颜色直观分类	D-四氢药根碱	延胡索丙素	盐酸黄连碱	延胡索乙素	盐酸巴马汀	盐酸小檗碱	去氢延胡索甲素	四氢小檗碱	延胡索甲素	四氢黄连碱
C1	棕黄色	0.039	0.040	0.053	0.071	0.028	0.009	0.158	0.013	0.084	0.032
	褐色	0.033	0.061	0.073	0.088	0.048	0.020	0.243	0.017	0.066	0.033
C2	棕黄色	0.036	0.037	0.070	0.068	0.020	0.007	0.133	0.013	0.086	0.038
	褐色	0.037	0.057	0.088	0.091	0.039	0.016	0.224	0.019	0.073	0.037
C3	棕黄色	0.033	0.039	0.054	0.064	0.022	0.008	0.157	0.016	0.070	0.028
	褐色	0.034	0.055	0.061	0.071	0.036	0.014	0.220	0.015	0.069	0.026
C4	棕黄色	0.048	0.046	0.061	0.079	0.025	0.009	0.136	0.014	0.118	0.029
	褐色	0.044	0.064	0.084	0.102	0.044	0.016	0.201	0.018	0.090	0.025
C5	棕黄色	0.051	0.050	0.056	0.071	0.017	0.007	0.107	0.014	0.091	0.029
	褐色	0.049	0.060	0.062	0.081	0.027	0.011	0.162	0.015	0.054	0.020
C6	棕黄色	0.044	0.045	0.078	0.092	0.022	0.008	0.124	0.014	0.106	0.041
	褐色	0.048	0.066	0.083	0.117	0.043	0.015	0.208	0.019	0.084	0.041
C7	棕黄色	0.045	0.037	0.059	0.064	0.015	0.007	0.096	0.013	0.083	0.025
	褐色	0.047	0.052	0.065	0.068	0.028	0.011	0.156	0.015	0.061	0.017
C8	棕黄色	0.035	0.042	0.060	0.074	0.026	0.009	0.161	0.011	0.080	0.030
	褐色	0.037	0.064	0.071	0.085	0.042	0.016	0.237	0.012	0.066	0.032
C9	棕黄色	0.039	0.045	0.025	0.068	0.024	0.010	0.165	0.015	0.057	0.026
	褐色	0.043	0.060	0.029	0.080	0.032	0.014	0.206	0.014	0.037	0.022
C10	棕黄色	0.039	0.052	0.053	0.080	0.025	0.010	0.162	0.016	0.099	0.033
	褐色	0.033	0.054	0.061	0.085	0.041	0.016	0.244	0.016	0.059	0.023

表 5 2 种颜色醋延胡索饮片样本的  $t$  检验

Table 5  $t$ -Test for vinegar-processed *Corydalis Rhizoma* decoction pieces with two kinds of color

成分	等方差	Levene 方差检验		均值 $t$ 检验		
		$F$	$P$	$t$	$f$	$P$ (双尾)
D-四氢药根碱	假定	0.020	0.888	0.281	28.000	0.781
	不假定			0.281	27.932	0.781
延胡索丙素	假定	0.191	0.665	-8.343	28.000	0
	不假定			-8.343	27.755	0
盐酸黄连碱	假定	1.066	0.311	-2.380	28.000	0.024
	不假定			-2.380	26.317	0.025
延胡索乙素	假定	0.211	0.650	-3.372	28.000	0.002
	不假定			-3.372	25.807	0.002
盐酸巴马汀	假定	5.732	0.024	-8.556	28.000	0
	不假定			-8.556	20.696	0
盐酸小檗碱	假定	5.638	0.025	-9.517	28.000	0
	不假定			-9.517	18.634	0
去氢延胡索甲素	假定	0.048	0.829	-8.123	28.000	0
	不假定			-8.123	27.135	0
四氢小檗碱	假定	1.259	0.271	-3.660	28.000	0.001
	不假定			-3.660	26.318	0.001
延胡索甲素	假定	0.467	0.500	3.599	28.000	0.001
	不假定			3.599	27.540	0.001
四氢黄连碱	假定	2.113	0.157	1.696	28.000	0.101
	不假定			1.696	24.896	0.102

色彩分析技术可以准确、便捷地对不同颜色的醋延胡索饮片进行识别和分类,且与主观颜色判别结果一致。进一步对醋延胡索饮片颜色与其主要化学成分含量进行相关性分析,结果发现醋延胡索饮片亮度越高,颜色越趋于黄色,主要化学成分总含量就越低;样品越暗,颜色越趋于深色,主要化学成分总含量越高。除 D-四氢药根碱与四氢黄连碱之外,其余 8 种成分在不同颜色饮片中的含量均具有统计学意义,其中延胡索丙素、盐酸黄连碱、延胡索乙素、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱、去氢延胡索甲素、四氢小檗碱成分的含量,随着饮片颜色的加深而升高;只有延胡索甲素的含量随着颜色的加深而降低。说明饮片颜色的差异与其内在物质内涵密切相关,单纯依靠个别指标成分的含量来评价饮片的质量,可能无法得到准确、客观的结果,结合色彩分析技术不仅可以客观量化饮片颜色,而且还可以通过颜色与主要有效成分的相关性,实现饮片质量快捷评价。

现代研究证明,延胡索中主要有效成分为生物碱类成分,其中又以延胡索乙素为代表,该成分具有显著的镇痛麻醉、保护心肌等活性<sup>[2-3]</sup>,已被开发为元胡止痛系列制剂,因此,该成分被广泛用于延胡索药材、饮片及相关制剂的质量控制,2015 年版《中国

表 6 2 种颜色醋延胡索样本各指标之间的相关性分析

Table 6 Correlation analysis between two indicators of vinegar-processed Corydalis Rhizoma decoction pieces with two kinds of color

成分	D-四氢药根碱	延胡索丙素	盐酸黄连碱	延胡索乙素	盐酸巴马汀	盐酸小檗碱	去氢延胡索甲素	四氢小檗碱	延胡索甲素	四氢黄连碱	饮片不同颜色
D-四氢药根碱	1.000										
延胡索丙素	0.293	1.000									
盐酸黄连碱	0.118	0.421 <sup>2)</sup>	1.000								
延胡索乙素	0.332 <sup>1)</sup>	0.698 <sup>2)</sup>	0.615 <sup>2)</sup>	1.000							
盐酸巴马汀	-0.259	0.761 <sup>2)</sup>	0.515 <sup>2)</sup>	0.572 <sup>2)</sup>	1.000						
盐酸小檗碱	-0.212	0.790 <sup>2)</sup>	0.371 <sup>1)</sup>	0.512 <sup>2)</sup>	0.951 <sup>2)</sup>	1.000					
去氢延胡索甲素	-0.480 <sup>2)</sup>	0.627 <sup>2)</sup>	0.239	0.369 <sup>1)</sup>	0.887 <sup>2)</sup>	0.858 <sup>2)</sup>	1.000				
四氢小檗碱	0.050	0.505 <sup>2)</sup>	0.326 <sup>1)</sup>	0.604 <sup>2)</sup>	0.541 <sup>2)</sup>	0.556 <sup>2)</sup>	0.418 <sup>2)</sup>	1.000			
延胡索甲素	0.415 <sup>2)</sup>	-0.094	0.444 <sup>2)</sup>	0.337 <sup>1)</sup>	-0.201	-0.280	-0.477 <sup>2)</sup>	0.064	1.000		
四氢黄连碱	-0.242	-0.159	0.375 <sup>1)</sup>	0.275	0.072	-0.041	0.032	0.050	0.323 <sup>1)</sup>	1.000	
饮片不同颜色	-0.053	0.844 <sup>2)</sup>	0.410 <sup>1)</sup>	0.537 <sup>2)</sup>	0.850 <sup>2)</sup>	0.874 <sup>2)</sup>	0.838 <sup>2)</sup>	0.569 <sup>2)</sup>	-0.562 <sup>2)</sup>	-0.305	1.000

注: <sup>1)</sup>  $P < 0.05$ , <sup>2)</sup>  $P < 0.01$ 。

药典》中延胡索药材与饮片项下,即以延胡索乙素为质控指标。然而,从本文的研究结果可知,若仅以延胡索乙素为指标,则所有饮片样品均为合格品,但延胡索中另一主要生物碱类成分——去氢延胡索甲素,不仅含量较高,具有止痛镇静、抗菌、抗溃疡等生物活性<sup>[4-7]</sup>,而且与饮片的外观(颜色)评价具有密切的相关性,建议将此成分与延胡索乙素一起作为延胡索的指控指标,以实现饮片内外评价的一致性,提高延胡索质量评价的科学性和专属性。此外,去氢延胡索甲素不仅可以作为延胡索质量评价的指标,而且鉴于其与饮片外观颜色的相关性,还可考虑将其作为延胡索饮片分级的参考指标之一,以解决现行分级标准<sup>[8-11]</sup>中延胡索成分含量与等级差异不显著的问题。

中药饮片常靠传统经验来评价其质量,通过将颜色的数值化,结合 HPLC 多指标成分分析,建立中药有效成分含量与颜色的相关性评价技术,有利于将传统的感官评价与现代的客观信息化技术相结合,更客观的对中药饮片进行质量控制。只有在诠释饮片科学内涵的基础之上<sup>[12]</sup>,根据不同饮片的物质基础建立独具特色的质量评价模式,才能更好地评价饮片的质量,促使中药饮片行业向着更好的方向发展。

【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,2015:139-140.  
[2] 李玉山. 延胡索乙素的制备工艺及药理作用研究进

展[J]. 解放军药学报,2013,29(5):480-483.  
[3] 王文凯,徐彭,杨武亮,等. 不同酸制延胡索的实验研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(3):26-28.  
[4] 徐婷,金昔陆,曹惠明. 延胡索乙素药理作用的研究进展[J]. 中国临床药学杂志,2001,10(1):58-60.  
[5] 张凯丽,王绩英. 去氢紫堇碱的药理作用及其相关研究进展[J]. 世界最新医学信息文摘,2018,18(16):120-122.  
[6] 侯晓琳,邱智东. 延冰片的化学成分及药理作用研究进展[J]. 长春中医药大学学报,2016,32(6):1306-1308.  
[7] 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.  
[8] 张铁军,许浚,申秀萍,等. 基于中药质量标志物(Q-Marker)的元胡止痛滴丸的“性-效-物”三元关系和作用机制研究[J]. 中草药,2016,47(13):2199-2211.  
[9] 孙婷婷,龚千锋,李尧尧,等. 延胡索指标性成分延胡索乙素的影响因素分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(3):89-92.  
[10] 岳显可,朱涛,顾超,等. 不同等级延胡索药材多指标成分含量测定及指纹图谱分析[J]. 中华中医药学刊,2016,34(12):2868-2874.  
[11] 顾超,岳显可,杜伟锋,等. 延胡索中 3 种成分近红外同步定量检测模型的建立[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(3):60-65.  
[12] 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.

【责任编辑 刘德文】