

单枝味连不同组织部位生物碱含量与其商品等级关联研究

李杨松^{1,2}, 刘希贤^{1,2}, 王琰静^{1,2}, 罗 婕^{1,2}, 张桂荣^{1,2}, 张 瑾^{1,2}, 朱宝洁^{1,2}, 杨 珏⁴, 龙 飞^{1,2*}, 李隆云^{1,3*}

1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137
2. 西南特色中药资源国家重点实验室, 四川 成都 611137
3. 重庆市中药研究院, 重庆 400065
4. 洪雅县瓦屋山药业有限公司, 四川 眉山 620300

摘要: 目的 对不同商品等级单枝味连 *Coptis chinensis* 的皮部/木部生物碱类成分进行比较分析, 阐明生物碱类成分在不同组织部位中的分布规律。方法 以不同商品等级的单枝味连为研究对象, 使用游标卡尺对其皮部和木部的占比进行量化, 色差仪测定根茎及其 2 个组织部位的色差值, 紫外分光光度计测定三者的总生物碱含量。使用一测多评法和外标法对木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀及小檗碱 8 种有效成分的含量进行测定, 结合方差分析、相关性分析、主成分分析、正交偏最小二乘判别分析方法对皮部/木部化学成分进行比较, 寻找皮部木部差异的标志性成分。结果 不同商品等级的单枝味连, 直径越大, 皮部/木部比值越大, 其中三等占比 0.63、二等占比 0.78、一等占比 0.87、特等占比 1.01。根茎及其皮部色差值 L^* 、 a^* 、 b^* 均小于木部。总生物碱在根茎及其皮部和木部的含量分别为 15.96%、16.68% 和 13.53%, 皮部显著高于木部 ($P < 0.001$), 不同商品等级之间没有显著性差异。所测定的 8 种成分中, 大部分生物碱含量随商品等级的升高呈现降低趋势, 外标法和一测多评法结果基本一致。不同商品等级单枝味连根茎生物碱含量与质量、长度和皮部/木部占比没有显著相关性, 黄连碱含量与直径呈显著负相关 ($P < 0.05$); 色差值 L^* 与盐酸药根碱和黄连碱含量呈显著负相关 ($P < 0.05$), 与盐酸巴马汀和小檗碱含量呈极显著负相关 ($P < 0.01$), 色差值 a^* 与木兰花碱含量呈极显著正相关 ($P < 0.01$), 色差值 b^* 与盐酸巴马汀含量呈显著负相关 ($P < 0.05$)。不同组织部位颜色测定值 L^* 、 a^* 、 b^* 与生物碱含量呈极显著负相关 ($P < 0.01$)。主成分分析筛选出累计贡献率达到 81.59% 的 3 个主成分, 偏最小二乘法找出皮部木部差异的 4 个标志性成分, 分别为黄连碱、小檗碱、非洲防己碱和巴马汀。结论 通过色差分析、紫外分光光度法、高效液相色谱法和化学计量学方法揭示了不同商品等级单枝味连不同组织部位的生物碱类成分分布规律, 为黄连“辨状论质”提供了科学依据。

关键词: 味连; 商品等级; 皮部; 木部; 色差值; 生物碱含量; 化学计量学; 黄连碱; 小檗碱; 非洲防己碱; 巴马汀

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)08-2566-14

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.08.024

Study on relationship between alkaloid content in different tissue parts of *Coptis chinensis* and its commodity grade

LI Yang-song^{1,2}, LIU Xi-xian^{1,2}, WANG Long-jing^{1,2}, LUO Jie^{1,2}, ZHANG Gui-rong^{1,2}, ZHANG Jin^{1,2}, ZHU Bao-jie^{1,2}, YANG Jue⁴, LONG Fei^{1,2}, LI Long-yun^{1,3}

1. School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
2. State Key Laboratory of Southwestern Traditional Chinese Medicine Resources Chengdu 611137, China
3. Chongqing Academy of Chinese Materia Medica, Chongqing 400065, China
4. Hongya Wawushan Pharmaceutical Co., Ltd., Meishan 620300, China

Abstract: Objective To analyze and compare the alkaloids in phloem and xylem of *Coptis chinensis* with different grades, and clarify the distribution rules of the components in different tissues of *C. chinensis*. **Methods** Taking the different

收稿日期: 2022-12-02

基金项目: 科技部国家重点研发计划 (2021YD1601005-2); 农业部国家中药材产业技术体系重庆站 (CARS-21); 重庆市农业农村委员会重庆市中药材产业技术体系 2022 (10); 四川省中医药管理局 (2021MS448); 成都中医药大学“杏林学者”项目 (CCYB2022007)

作者简介: 李杨松, 硕士研究生, 研究方向为中药鉴定。E-mail: 1035265995@qq.com

*通信作者: 龙 飞, 副教授, 主要从事中药品种、品质及资源利用。E-mail: longfei@cdutcm.edu.cn

李隆云, 研究员, 博士, 主要从事药用植物栽培与质量评价研究工作。E-mail: lilongyun8@163.com

commodity grades of *C. chinensis* as the research object, vernier caliper was used to measure proportion of phloem and xylem accurately, colorimeter was used to determine L^* , a^* and b^* values of powder, and ultraviolet spectrophotometry was used to detect the content of total alkaloids in rhizome, phloem and xylem. The content of magnoflorine, groenlandicine, columbamine, jatrorrhizine, epiberberine, coptisine, palmatine and berberine were analyzed by external standard method and multi-components single-marker method. Combined with analysis of variance, correlation analysis, principal component analysis and partial least squares discriminant analysis to compare the chemical compounds in phloem and xylem, and find the signature components. **Results** The larger diameter of the medicinal material had a relatively larger proportion of phloem and xylem. Among them, the proportion of third grade was 0.63, second grade was 0.78, first grade was 0.87 and special grade was 1.01. The color difference values L^* , a^* and b^* of the rhizome and phloem were smaller than those of the xylem. The content of total alkaloids was 15.96% in rhizome, 16.68% in the phloem and 13.53% in the xylem, the alkaloid content in the phloem was significantly higher than that of the xylem ($P < 0.001$), and there was no significant difference in the total alkaloid content of different grades of *C. chinensis*. The contents of most compounds showed a decreasing trend with the increase of the commercial grade of *C. chinensis*, and there was no significant difference between the quantitative results of external standard method and multi-components by single-marker method. There was no significant correlation between the alkaloid content of rhizome and weight, length and ratio of phloem to xylem, but there was a significant negative correlation between the coptisine content and diameter ($P < 0.05$). The color difference value L^* was significantly negatively correlated with jatrorrhizine hydrochloride and coptisine ($P < 0.05$), extremely significantly negatively correlated with palmatine hydrochloride and berberine ($P < 0.01$). The color difference value a^* was significantly positively correlated with magnoflorine ($P < 0.01$), and the color difference value b^* was significantly negatively correlated with palmatine hydrochloride ($P < 0.05$). The color measurement values L^* , a^* , b^* were negatively correlated with the content of alkaloids ($P < 0.01$). Principal component analysis indicated that the cumulative variance contribution rate of three principal components were 81.59%. According to the orthogonal partial least squares-discriminant analysis, four different index compounds were found, namely coptisine, berberine, columbamine and palmatine. **Conclusion** The distribution of alkaloids in different tissues of *C. chinensis* was clarified by means of colorimeter, ultraviolet spectrophotometry, high performance liquid chromatography and chemometrics analysis, with view to providing the scientific basis for the “quality evaluation through morphological identification” of *C. chinensis*.

Key words: *Coptis chinensis* Franch; commodity grade; phloem; xylem; value of chromatism; alkaloid content; chemometrics analysis; namely coptisine; berberine; columbamine; palmatine

黄连为毛茛科植物黄连 *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，分别习称“味连”“雅连”和“云连”，具有清热燥湿、泻火解毒的功效^[1]，临床上常用于治疗痞满、呕吐吞酸、泻痢、痈疽疮毒、心火亢盛等症^[2]。黄连中具有生物碱类、木脂素类、黄酮类、苯丙酸类等化学成分，生物碱是黄连的主要药效成分^[3]，具有抗菌、抗病毒、抗炎、抗肿瘤等药理作用^[4-7]。由于雅连种质资源稀缺，为国家二级濒危物种，生长海拔较高，少人工种植^[8]；云连多为野生，人工种植面积不大，产量较低^[9]；目前市场上流通的主要品种为味连，占据市场较大份额^[10]，其主要道地产区位于重庆石柱、湖北利川、恩施等地，在洪雅、彭州、大邑、峨眉等产区也有种植^[11-12]。

药材外观性状不仅是商品等级划分的基础，也是“辨状论质”的核心^[13]。黄连断面皮部橙红色或暗棕

色，木部鲜黄色或橙黄色，传统经验鉴别以粗壮、坚实者为佳^[14]。根茎类药材通常是以长度和质量为评价指标来衡量药材的品质优劣^[15-16]，市场上的黄连商品规格主要是根据直径和长度进行分等级和售卖，长度越长且直径越大的黄连商品等级就越高。近年来学者们主要是对不同等级黄连外观性状和内在指标成分含量进行了相关性分析。张明智等^[17]通过电子舌技术研究了不同等级黄连味觉信息与生物碱含量的相关性，结果表明不同等级黄连总生物碱含量与其味觉信息呈负相关；王珏等^[18]研究表明不同商品等级黄连单枝连的外观性状长度、直径、质量与生物碱含量之间没有相关性；董兆威等^[19]研究发现不同等级的黄连长度与浸出物和小檗碱含量呈显著性正相关。但对于黄连不同组织部位的占比、色差值和生物碱含量是否与商品等级相关等未见相关报道。基于此，本课题组对不同商品等级单枝味连根茎、皮部和木部生物碱类成分进行研究，使用相关性分析、主成分分析、偏

最小二乘分析,揭示了不同组织部位中生物碱成分分布规律,明确了皮部和木部差异的标志性成分,为黄连“辨状论质”提供科学依据。

1 仪器、试剂与材料

1.1 材料

黄连样品于 2021 年 12 月收集自重庆、四川、湖北等主产地,每个产地收购黄连各 1 kg,总共 18 份。所有药材经成都中医药大学龙飞副教授鉴定为黄连 *C. chinensis* Franch 的干燥根茎,详细产地信息见表 1。根据课题组前期拟定的标准进行分类,如表 2 所示^[18]。

1.2 仪器与试剂

CM-5 型台式分光测色仪(日本柯尼卡美能达公司);UV-1900 型紫外可见分光光度计(翱艺仪器上海有限公司);HZK-FA210S 型电子天平(华志福建电子科技有限公司);TP-A1000 型分析天平(福

州华志科学仪器有限公司);KH-500DB 型超声仪(昆山禾创超声仪器有限公司);KQ-500UDE 型双频数控超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Ultimate 3000 型 HPLC 色谱仪(Thermo 公司);ULUP-IV-10T 优普系列超纯水器(成都超纯科技有限公司)。

乙腈,色谱纯,西格玛奥德里齐(上海)贸易有限公司;甲醇、碳酸氢铵、氨水、三乙胺为分析纯,均购自成都市科隆化学品有限公司;水是超纯水。对照品盐酸小檗碱(中国食品药品生物制品检定研究院,批号 110713-200609,质量分数 98.10%)、表小檗碱(成都普菲德生物科技有限公司,批号 JOT-11209,质量分数 98.86%)、小檗碱(四川萃益润生物科技有限公司,批号 CYR-X0024210628,质量分数≥98.00%)、非洲防己碱(成都普菲德生物科技有限公司,批号 JOT-11135,质量分数 99.35%)、碘化木兰花碱(成都普思生物科技股份有限公司,批号 PS011286,质量分数≥98.00%)、盐酸巴马汀(成都普思生物科技股份有限公司,批号 PS020011,质量分数 98.00%)、盐酸药根碱(成都普菲德生物科技有限公司,批号 JOT-10710,质量分数 98.51%)、格兰地新(成都普菲德生物科技有限公司,批号 JOT-12084,质量分数 98.96%)、黄连碱(四川萃益润生物科技有限公司,批号 CYR-H0057220202,质量分数≥98.00%)。

2 方法

2.1 样品处理

使用游标卡尺测量如下数据:根茎中部较宽(D1)和较窄(D2)处的直径,皮部较宽(W1)和较窄(W2)处的宽度,木部较宽(W3)和较窄(W4)处的宽度。栓皮、皮层和韧皮部部分统称为皮部样品;皮部内侧去除髓部部分统称为木部样品,如图 1 所示。



图 1 不同商品等级单枝味连药材、断面和粉末特征图

Fig. 1 Overall, sectional and powder characteristics of *C. chinensis* with different commercial grades

表 1 黄连样品产地信息

Table 1 Sample information on *C. chinensis*

编号	品种	来源
S1	味连	重庆石柱黄水镇
S2	味连	重庆石柱黄水镇石家乡
S3	味连	重庆石柱枫木镇莲花村
S4	味连	重庆石柱枫木镇石鱼村
S5	味连	重庆石柱枫木镇大堂村
S6	味连	重庆石柱冷水镇八龙村
S7	味连	重庆石柱冷水镇枫竹村
S8	味连	重庆石柱沙子镇
S9	味连	重庆石柱沙子镇盘龙村
S10	味连	四川洪雅县瓦屋山药业
S11	味连	四川峨眉山龙池镇
S12	味连	四川峨眉山大为镇
S13	味连	四川成都大邑县
S14	味连	四川成都都江堰
S15	味连	四川彭州致和镇
S16	味连	四川彭州白唐镇
S17	味连	湖北利川白鹿镇
S18	味连	湖北利川双河镇

表 2 单枝味连分级标准

Table 2 Commodity grade standard of *C. chinensis*

等级	质量/g	长度/cm	直径/mm
特等	≥1.4	≥4.5	≥7.0
一等	≥1.1	≥4.0	≥5.5
二等	≥0.8	≥3.5	≥4.5
三等	≥0.5	≥2.5	≥3.5

要求单枝连无过桥,表面无毛须及细小分枝、无糊头,断面皮部为红色,木部为黄色,干燥

C. chinensis is not connected to the bridge, the surface without whiskers and small branches, no paste head, the section of the phloem is red, the xylem part is yellow, dry

2.2 皮部/木部占比测量

将不同商品等级单枝味连的 D1 和 D2 直径求均值, 皮部 W1 和 W2 宽度求和, 木部 W3 和 W4 宽度求和, 计算每个商品等级的皮部/木部比值均值。

2.3 色差值测定

2.3.1 测定条件 光源: D65; 视场: 10° 视角; 测定孔径: 30 mm; 光源: LED 蓝光激发, 以色度空间 L^* (代表颜色亮度)、 a^* (正值时指示为红色)、 b^* (正值时指示为黄色) 进行色泽量化, 对色差仪进行黑白板校正以后, 进行样品测定。

2.3.2 精密度考察 取黄连药材皮部粉末 (S1) 适量, 装入测色皿中, 均匀平铺于底部, 使用 “2.3.1” 色度测定条件连续测定 6 次, 记录 L^* 、 a^* 、 b^* 的 RSD 值分别为 0.57%、1.47%、0.69%。

2.3.3 重复性考察 取皮部粉末 (S1) 6 份, 装入测色皿中, 均匀平铺于底部, 使用 “2.3.1” 项色度测定条件测定样品颜色, 记录 L^* 、 a^* 、 b^* 的 RSD 值分别为 1.84%、1.87%、1.76%。

2.3.4 样品颜色测定 使用 “2.3.1” 项色度测定条件测定样品颜色, 每个样品重复测定 3 次, 记录样品 L^* 、 a^* 、 b^* 的平均值。

2.4 总生物碱含量测定

2.4.1 供试品溶液制备 精密称取黄连根茎、皮部和木部粉末 (过 60 目筛) 0.10 g, 置 100 mL 锥形瓶中, 精密加入 50 mL 90% 盐酸甲醇溶液 (1:100), 称定质量后超声 30 min, 温度为 60 °C, 放冷后称定质量, 补足质量, 滤过, 吸取滤液 1 mL 于 25 mL 量瓶中, 定容, 摇匀即可。

2.4.2 对照品溶液制备 精密称取盐酸小檗碱对照品 2.50 mg, 置于 50 mL 量中, 加入适量甲醇溶液溶解, 稀释至刻度后摇匀 (母液)。精密量取 1 mL 于 10 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 即得。

2.4.3 最大吸收波长选择 精密吸取皮部供试品溶液、盐酸小檗碱对照品溶液各 4.5 mL 于具塞石英比色皿中, 于 190~450 nm 扫描测定最大吸收度, 样品和对照品都在 349 nm 处有最大吸收波长, 故选择 349 nm 作为测定的最大吸收波长。

2.4.4 标准曲线绘制 分别精密吸取 “2.4.2” 项下对照品溶液 (母液) 1、2、3、4、5 mL 至 10 mL 量瓶中, 并加甲醇稀释至刻度, 摇匀。在 349 nm 波长处用紫外分光光度计测定其吸光度 (A) 值。以质量浓度为横坐标 (X), A 值为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线为 $Y=0.0617X+0.0114$, $R^2=0.9991$,

盐酸小檗碱在 4.94~24.70 $\mu\text{g/mL}$ 内线性关系良好。

2.4.5 精密度试验 精密量取 “2.4.2” 项下对照品溶液 (母液) 2 mL 于 10 mL 量瓶中, 余项操作 “2.4.4” 项, 在 349 nm 处重复测定 6 次 A 值, 计算 RSD 值为 0.27%。

2.4.6 稳定性试验 精密量取 “2.4.2” 项下盐酸小檗碱对照品溶液于 349 nm 处检测 A 值。从 0 min 起, 每隔 20 min 测定 1 次 A 值, 计算 RSD 值为 0.82%。

2.4.7 重复性试验 精密称取黄连药材皮部粉末 (S1) 0.1 g, 按 “2.4.1” 项下方法制备 6 份供试品溶液, 在 349 nm 处测定其 A 值, 计算 RSD 值为 1.17%。

2.4.8 加样回收率试验 精密称取已测定的皮部样品 (S1) 0.05 g, 共 6 份, 精密加入同等量的对照品溶液于 25 mL 量瓶中, 在 349 nm 处测定 A 值, 平均回收率为 98.58%, RSD 值为 1.87%。

2.4.9 样品测定 按照 “2.4.1” 项下操作方法制备供试品溶液, 在 349 nm 处测定 A 值, 计算不同商品等级单枝味连不同组织部位中的总生物碱含量。

2.5 多成分含量测定

2.5.1 色谱条件 色谱分离采用 Waters XTerra® RP18 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈 (A)-30 mmol/L 碳酸氢铵水溶液 (B) (0.7% 氨水, 0.1% 三乙胺), 梯度洗脱, 0~15 min, 90%~75% B; 15~25 min, 75%~70% B; 25~40 min, 70%~55% B; 体积流量 1.0 mL/min; 柱温为 30 °C; 检测波长为 270 nm^[20], 进样量为 10 μL , 结果见图 2。

2.5.2 供试品溶液的制备 精密称取黄连根茎、皮部和木部粉末 (过三号筛) 0.10 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 50% 乙腈-盐酸 (100:1) 25 mL, 密塞, 称定质量, 超声处理 (功率 250 W、频率 40 kHz) 45 min, 温度 60 °C, 放冷, 再称定质量, 用 50% 乙腈-盐酸 (100:1) 补足减失的质量, 摇匀, 滤过即得。

2.5.3 对照品溶液的制备 精密称取对照品木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀和小檗碱适量置 25 mL 量瓶中, 加 50% 乙腈-盐酸 (100:1) 定容至刻度, 配成含木兰花碱 128.18 $\mu\text{g/mL}$ 、格兰地新 124.69 $\mu\text{g/mL}$ 、非洲防己碱 144.26 $\mu\text{g/mL}$ 、药根碱 186.38 $\mu\text{g/mL}$ 、表小檗碱 232.91 $\mu\text{g/mL}$ 、黄连碱 217.17 $\mu\text{g/mL}$ 、巴

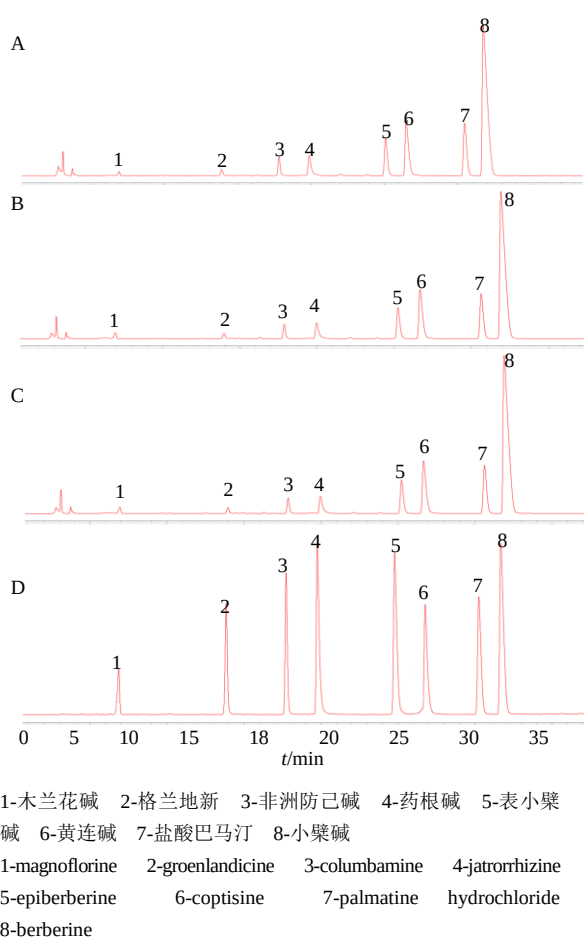


图 2 单枝味连根茎样品 (A)、皮部样品 (B)、木部样品 (C) 和混合对照品 (D) HPLC 图

Fig. 2 HPLC chromatograms of rhizome sample (A), phloem sample (B), xylem sample (C) and mixed reference substances (D)

马汀 219.91 $\mu\text{g/mL}$ 和小檗碱 450.41 $\mu\text{g/mL}$ 的混合对照品溶液。

2.5.4 标准曲线绘制 将已知质量浓度的混合对照品溶液分别稀释成系列不同质量的混合对照品溶液, 按“2.5.1”项色谱条件进样, 记录峰面积, 以峰面积为纵坐标 (Y), 对照品浓度为横坐标 (X) 绘制标准曲线。所测定的 8 个成分的回归方程分别为: 木兰花碱 $Y=0.1637X+0.396$, $R^2=0.9991$; 格兰地新 $Y=0.4506X+0.3109$, $R^2=0.9998$; 非洲防己碱 $Y=0.5982X+0.4562$, $R^2=0.9999$; 盐酸药根碱 $Y=0.633X+0.1243$, $R^2=0.9999$; 表小檗碱 $Y=0.6025X+0.5597$, $R^2=0.9999$; 黄连碱 $Y=0.5859X+0.4648$, $R^2=1.0000$; 盐酸巴马汀 $Y=0.6175X+0.6175$, $R^2=1.0000$; 小檗碱 $Y=0.6309X+1.4063$, $R^2=1.0000$ 。

2.5.5 精密度试验 取“2.5.3”项下对照品溶液, 连续进样 6 针, 记录木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀和小檗碱的峰面积的 RSD 值分别为 1.34%、1.31%、0.45%、0.97%、0.28%、1.58%、0.40% 和 0.35%。

2.5.6 稳定性试验 取黄连皮部样品 (S1) 供试品溶液, 分别于第 2、4、6、8、12、24 h 进样, 记录木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀和小檗碱的峰面积的 RSD 值分别为 1.45%、1.33%、1.78%、1.47%、1.36%、2.04%、0.55% 和 0.60%。

2.5.7 重复性试验 精密称取黄连皮部粉末 (S1) 6 份, 每份 0.10 g, 按“2.5.1”项下方法制备供试品溶液, 计算木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀和小檗碱的含量 RSD 值分别为 1.87%、1.50%、1.76%、1.75%、1.04%、1.06%、1.45% 和 1.46%。

2.5.8 加样回收率试验 取已测定的黄连皮部样品粉末 (S1) 6 份, 每份 0.05 g, 分别精密加入与样品含量相当的混合对照品溶液, 木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀和小檗碱的加样回收率的均值分别为 95.97%、97.22%、99.03%、96.79%、97.54%、98.76%、97.84% 和 100.36%, RSD 值分别为 0.82%、0.84%、0.63%、1.47%、1.02%、1.40%、1.94%、1.99%。

2.5.9 校正因子 (f) 计算 取“2.5.3”项下混合对照品溶液, 在“2.5.1”项色谱条件下, 重复进样 6 次, 以小檗碱为内标, 按公式 $f=A_s \times C_i / (A_i \times C_s)$ (C_i 为待测组分浓度, A_i 为待测物峰面积, C_s 为内标物浓度, A_s 为内标物峰面积), 分别计算木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀的 f 分别为 3.708、1.402、1.053、0.989、1.072、1.087、1.026。

2.5.10 色谱柱考察 取“2.5.3”项下混合对照品溶液 10 μL , 按“2.5.1”项色谱条件, 在 Thermo Ultimate 3000 高效液相色谱仪下考察 XTerra® RP₁₈ 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm)、Kromasil C₁₈ 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm)、Comatex C₁₈ 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm) 3 种色谱柱, 测定的各个成分的 RSD 值分别为 3.151%、1.113%、1.773%、3.069%、1.780%、0.852%、0.778%, f 的 RSD 均小于 4%, 其结果比较稳定可靠。

2.5.11 进样量考察 取“2.5.3”项下混合对照品溶

液,在上述色谱条件下,分别进样 3、5、8、10、12、15 μL ,测定峰面积,计算小檗碱与木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀 f 的 RSD 值分别为 1.874%、0.228%、0.431%、0.473%、0.205%、0.442%、0.096%,表明在不同进样量下,小檗碱与各成分之间的相对校正因子的重现性良好。

2.5.12 待测组分色谱峰的定位 根据色谱定位方法,以相对保留时间(待测成分与内标成分保留时间之比)作为定位标准,并在不同品牌色谱柱下对此参数进行考察,各个成分的 RSD 值分别为 3.203%、3.287%、5.018%、3.523%、1.336%、1.707%、1.314%,表明利用相对保留时间峰定位可行。

2.5.13 样品含量测定 使用外标法和一测多评法对 18 个产地不同商品等级单枝味连,皮部和木部的木兰花碱、格兰地新、非洲防己碱、药根碱、表小檗碱、黄连碱、巴马汀、小檗碱 8 种成分进行含量测定,以验证一测多评法的合理性。

2.6 数据分析

使用 SPSS 软件 25.0 进行数据汇总,方差分析和相关性分析,Origin 2021 统计软件进行主成分分析, SIMCA 14.0 软件进行偏最小二乘分析。

3 结果与分析

3.1 不同商品等级单枝味连皮部/木部值

通过对不同商品等级单枝味连皮部/木部均值进行量化,发现不同商品等级味连皮部/木部均值不同,特等为 1.01,一等为 0.87,二等为 0.78,三等为 0.63,直径越大的味连药材皮部/木部占比相对较大,结果如表 3 所示。

表 3 不同商品等级单枝味连皮部与木部占比

Table 3 Percentage of phloem and xylem in different grades of *C. chinensis*

商品等级	样本量	皮部占比/%	木部占比/%	皮部/木部
特等	540	40.68	40.29	1.01 $\pm$ 0.13
一等	587	36.85	42.55	0.87 $\pm$ 0.11
二等	551	33.70	43.48	0.78 $\pm$ 0.10
三等	562	30.19	47.76	0.63 $\pm$ 0.12

3.2 不同商品等级单枝味连根茎、皮部和木部色差值

由表 4 可知,单枝味连颜色测定值 L^* 、 a^* 、 b^* 在不同组织部位的分布规律为木部>根茎>皮部。从断面颜色来看,木部颜色对应的 L^* 值偏大,颜色偏亮; b^* 偏大,颜色偏黄。该结果与人眼观察断面颜色存在一致性。

表 4 不同商品等级单枝味连根茎、皮部木部颜色测定值 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 4 Determination of color value in different grades of *C. chinensis* ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

等级	组织部位	L^*	a^*	b^*
特等	根茎	48.12 $\pm$ 3.08	17.81 $\pm$ 5.39	48.33 $\pm$ 4.76
一等		49.25 $\pm$ 2.48	17.26 $\pm$ 1.56	49.94 $\pm$ 1.14
二等		49.66 $\pm$ 1.87	17.58 $\pm$ 1.39	50.78 $\pm$ 3.14
三等		48.71 $\pm$ 2.37	17.49 $\pm$ 1.48	49.46 $\pm$ 3.55
均值		48.93 $\pm$ 2.51	17.53 $\pm$ 2.93	49.62 $\pm$ 3.96
特等	皮部	43.24 $\pm$ 2.29	16.42 $\pm$ 1.64	38.65 $\pm$ 3.32
一等		43.20 $\pm$ 3.16	15.88 $\pm$ 2.46	38.09 $\pm$ 5.10
二等		44.43 $\pm$ 2.52	16.19 $\pm$ 1.82	39.59 $\pm$ 4.01
三等		44.15 $\pm$ 4.71	15.82 $\pm$ 2.02	38.27 $\pm$ 4.74
均值		43.75 $\pm$ 3.28	16.08 $\pm$ 1.98	38.28 $\pm$ 4.30
特等	木部	52.18 $\pm$ 2.95	20.51 $\pm$ 1.89	52.49 $\pm$ 4.79
一等		52.02 $\pm$ 2.88	18.84 $\pm$ 1.99	52.00 $\pm$ 4.53
二等		52.22 $\pm$ 2.72	19.33 $\pm$ 1.73	52.07 $\pm$ 4.96
三等		52.21 $\pm$ 2.94	19.04 $\pm$ 2.11	52.05 $\pm$ 4.01
均值		52.16 $\pm$ 2.82	18.94 $\pm$ 1.91	52.15 $\pm$ 4.49

3.3 不同商品等级单枝味连根茎、皮部木部总生物碱含量

使用 SPSS 对不同商品等级单枝味连总生物碱含量进行方差分析,结果表明单枝味连根茎和皮部与木部总生物碱含量具有显著性差异,根茎和皮部的总生物碱含量显著高于木部 ($P < 0.001$),各个商品等级之间的总生物碱含量没有显著性差异,见表 5。

表 5 不同商品等级单枝味连根茎及其不同组织部位总生物碱含量 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 5 Total alkaloid content of different tissues of *C. chinensis* with different grades ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

商品等级	总生物碱/%		
	根茎	皮部	木部
特等	16.07 $\pm$ 1.20	16.58 $\pm$ 1.41	13.56 $\pm$ 1.52***
一等	15.90 $\pm$ 1.29	16.41 $\pm$ 1.92	13.54 $\pm$ 1.76***
二等	15.96 $\pm$ 1.04	17.05 $\pm$ 1.88	13.63 $\pm$ 1.31***
三等	15.89 $\pm$ 1.16	16.68 $\pm$ 1.71	13.40 $\pm$ 1.57***
均值	15.96 $\pm$ 1.15	16.68 $\pm$ 1.72	13.53 $\pm$ 1.52***

与特等根茎总生物碱含量比较:*** $P < 0.001$

*** $P < 0.001$: vs total alkaloid content of the special grade

3.4 多成分含量测定

一测多评法(QAMS)和外标法(ESM)得到的 8 个生物碱含量基本一致,其相对误差 RSD<5%,表明一测多评法的可行性较高,结果见表 6。根据含量测定结果将各个成分含量(均值)用 Origin 2021 软件作线性图,如图 3 所示。味连根茎和皮部

表 6 不同等级黄连皮部木部生物碱类成分含量

Table 6 Content of alkaloids in phloem and xylem of *C. chinensis* of different grades

样品编号	木兰花碱/%			格兰地新/%			非洲防己碱/%			盐酸药根碱/%			表小檗碱/%			黄连碱/%			盐酸巴马汀/%			小檗碱/%
	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM
S1-TD-G	0.49	0.50	1.60	0.21	0.21	1.86	0.48	0.47	1.24	0.95	0.92	2.29	1.74	1.72	1.12	2.00	1.91	3.24	2.54	2.42	3.31	5.54
S1-YD-G	0.66	0.68	1.33	0.20	0.21	3.05	0.46	0.45	1.50	0.90	0.87	2.56	1.32	1.30	1.40	2.11	2.01	3.51	2.22	2.11	3.58	6.37
S1-ED-G	0.65	0.66	0.73	0.15	0.14	2.72	0.39	0.38	2.10	0.74	0.71	3.15	1.26	1.22	1.99	2.18	2.06	4.10	1.75	1.65	4.17	5.95
S1-SD-G	0.65	0.66	0.35	0.21	0.20	3.10	0.48	0.47	2.47	0.69	0.65	3.54	1.19	1.15	2.37	2.08	1.95	4.49	1.86	1.75	4.56	6.87
S1-TD-P	0.43	0.43	0.51	0.24	0.23	2.94	0.52	0.50	2.32	1.15	1.09	3.37	1.57	1.52	2.21	2.38	2.24	4.32	2.82	2.65	4.40	9.58
S1-YD-P	0.58	0.59	0.77	0.20	0.19	2.69	0.49	0.48	2.06	0.90	0.86	3.12	1.44	1.40	1.96	2.48	2.34	4.07	2.46	2.32	4.14	9.05
S1-ED-P	0.56	0.57	0.99	0.18	0.18	2.47	0.44	0.42	1.84	0.86	0.82	2.90	1.42	1.39	1.73	2.27	2.15	3.85	2.30	2.17	3.92	8.02
S1-SD-P	0.65	0.66	0.93	0.20	0.20	2.53	0.47	0.46	1.90	0.72	0.69	2.96	1.16	1.13	1.79	2.54	2.40	3.91	1.95	1.85	3.98	8.35
S1-TD-M	0.34	0.34	0.02	0.16	0.15	3.48	0.32	0.31	2.85	0.56	0.53	3.34	0.87	0.83	2.74	1.62	1.51	4.86	1.49	1.39	4.93	5.54
S1-YD-M	0.45	0.45	0.25	0.15	0.14	3.20	0.35	0.34	2.58	0.51	0.48	3.56	1.14	1.10	2.47	1.63	1.53	4.58	1.53	1.43	4.66	6.37
S1-ED-M	0.43	0.43	0.31	0.16	0.15	3.15	0.35	0.34	2.52	0.59	0.57	2.78	1.05	1.01	2.41	1.66	1.55	4.53	1.61	1.51	4.60	5.95
S1-SD-M	0.39	0.39	0.40	0.15	0.14	3.06	0.32	0.31	2.43	0.60	0.57	3.23	1.03	1.00	2.32	1.82	1.71	4.44	1.74	1.64	4.51	6.86
S2-TD-G	0.45	0.47	2.27	0.18	0.18	1.18	0.48	0.48	0.56	1.15	1.12	1.62	1.48	1.47	0.45	2.74	2.64	2.57	2.36	2.27	2.64	8.18
S2-YD-G	0.53	0.54	1.61	0.28	0.27	1.85	0.38	0.38	1.22	0.85	0.82	2.28	1.76	1.73	1.11	3.46	3.31	3.23	2.11	2.02	3.30	8.95
S2-ED-G	0.56	0.57	0.78	0.30	0.29	2.68	0.54	0.52	2.06	1.01	0.97	3.11	1.71	1.66	1.95	3.22	3.04	4.06	2.46	2.32	4.14	9.25
S2-SD-G	0.52	0.53	1.01	0.30	0.29	2.44	0.50	0.49	1.81	1.11	1.07	2.87	1.59	1.55	1.70	3.44	3.26	3.81	2.36	2.24	3.89	8.66
S2-TD-P	0.47	0.48	1.76	0.16	0.16	1.69	0.45	0.45	1.06	1.09	1.05	2.12	1.40	1.38	0.96	2.70	2.59	3.07	2.27	2.17	3.14	8.05
S2-YD-P	0.46	0.47	1.43	0.25	0.24	2.03	0.41	0.40	1.40	0.66	0.64	2.46	1.72	1.68	1.29	3.48	3.32	3.41	1.94	1.85	3.48	8.63
S2-ED-P	0.52	0.53	1.18	0.30	0.29	2.28	0.44	0.43	1.65	0.92	0.88	2.70	1.60	1.57	1.55	3.12	2.96	3.66	2.38	2.26	3.73	8.74
S2-SD-P	0.46	0.48	1.72	0.30	0.29	1.73	0.45	0.44	1.11	0.95	0.92	2.16	1.52	1.50	1.00	3.30	3.16	3.11	2.14	2.05	3.19	8.28
S2-TD-M	0.37	0.39	1.97	0.13	0.13	1.49	0.32	0.32	0.86	0.69	0.67	1.92	1.07	1.06	0.75	1.87	1.79	2.87	1.81	1.74	2.94	6.65
S2-YD-M	0.43	0.44	2.64	0.20	0.20	0.82	0.31	0.30	0.19	0.53	0.52	1.25	1.34	1.34	0.09	2.38	2.30	2.20	1.64	1.58	2.27	7.24
S2-ED-M	0.47	0.48	1.74	0.25	0.25	1.72	0.31	0.30	1.09	0.71	0.69	2.15	1.16	1.14	0.98	2.22	2.12	3.10	1.86	1.78	3.17	7.52
S2-SD-M	0.35	0.36	2.47	0.24	0.24	0.99	0.32	0.32	0.36	0.76	0.74	1.42	1.12	1.12	0.25	2.36	2.29	2.37	1.85	1.79	2.44	7.21
S3-TD-G	0.61	0.61	0.36	0.18	0.17	3.15	0.66	0.63	2.54	0.96	0.91	3.58	1.99	1.92	2.42	2.79	2.61	4.53	2.22	2.08	4.60	8.56
S3-YD-G	0.61	0.61	0.64	0.32	0.30	4.10	0.47	0.45	3.51	0.87	0.81	4.54	2.03	1.94	3.37	2.86	2.69	4.35	2.08	1.97	4.09	9.24
S3-ED-G	0.86	0.85	0.68	0.26	0.25	4.17	0.68	0.64	3.55	0.99	0.93	4.60	1.63	1.56	3.43	2.71	2.55	4.29	2.56	2.39	5.02	8.62
S3-SD-G	0.67	0.67	0.11	0.31	0.29	3.56	0.67	0.64	2.88	0.92	0.87	3.99	1.71	1.64	2.83	3.09	2.88	4.98	2.22	2.06	5.01	9.21
S3-TD-P	0.48	0.49	0.67	0.15	0.15	2.80	0.53	0.51	2.17	0.98	0.94	3.23	1.75	1.70	2.06	2.55	2.41	4.18	2.08	1.96	4.25	7.59
S3-YD-P	0.54	0.54	0.22	0.26	0.25	3.24	0.42	0.40	2.61	0.77	0.73	3.67	1.75	1.69	2.51	2.89	2.71	4.62	2.10	1.96	4.69	8.35
S3-ED-P	0.64	0.64	0.11	0.19	0.19	3.35	0.58	0.56	2.72	0.83	0.79	3.78	1.41	1.36	2.62	2.39	2.24	4.73	2.21	2.07	4.80	7.61
S3-SD-P	0.76	0.77	0.58	0.27	0.26	2.88	0.55	0.53	2.26	0.78	0.74	3.31	1.49	1.45	2.15	2.87	2.70	4.26	1.96	1.84	4.34	8.12
S3-TD-M	0.39	0.39	1.18	0.12	0.12	2.29	0.39	0.38	1.66	0.79	0.76	2.72	1.21	1.19	1.55	1.92	1.83	3.67	1.64	1.55	3.74	6.29
S3-YD-M	0.39	0.40	1.62	0.17	0.16	1.84	0.30	0.29	1.21	0.57	0.56	2.27	1.18	1.16	1.11	2.09	1.99	3.22	1.59	1.52	3.29	6.40
S3-ED-M	0.45	0.46	1.50	0.16	0.16	1.96	0.45	0.44	1.33	0.59	0.57	2.39	1.11	1.09	1.22	1.95	1.86	3.34	1.79	1.71	3.41	6.41
S3-SD-M	0.58	0.59	1.10	0.23	0.22	2.36	0.45	0.43	1.73	0.65	0.63	2.79	1.34	1.31	1.64	2.32	2.20	3.74	1.81	1.71	3.81	7.33
S4-TD-G	0.73	0.75	1.97	0.26	0.26	1.49	0.53	0.52	0.86	1.14	1.11	1.92	1.56	1.55	0.76	2.65	2.54	2.87	2.46	2.36	2.95	9.24
S4-YD-G	0.71	0.72	0.96	0.31	0.30	2.50	0.54	0.53	1.87	1.05	1.01	2.93	1.69	1.65	1.76	2.95	2.79	3.88	2.54	2.40	3.95	10.38
S4-ED-G	0.79	0.80	0.93	0.36	0.34	2.53	0.74	0.72	1.91	1.16	1.11	2.96	1.57	1.53	1.80	2.66	2.51	3.91	2.96	2.79	3.98	9.61
S4-SD-G	0.57	0.61	4.72	0.32	0.30	2.42	0.57	0.55	1.82	1.08	1.04	2.85	1.73	1.69	1.74	2.96	2.80	3.80	2.72	2.57	3.87	9.85
S4-TD-P	0.61	0.63	2.10	0.18	0.18	1.36	0.45	0.44	0.73	0.89	0.87	1.79	1.37	1.36	0.63	2.06	1.99	2.74	2.28	2.19	2.81	9.95
S4-YD-P	0.56	0.56	0.96	0.24	0.23	2.50	0.45	0.44	1.87	0.85	0.82	2.92	1.59	1.55	1.76	2.83	2.68	3.88	2.67	2.52	3.95	10.50
S4-ED-P	0.62	0.63	1.07	0.31	0.30	2.39	0.56	0.54	1.76	1.31	1.26	2.82	1.67	1.63	1.66	2.94	2.79	3.77	3.05	2.89	3.84	10.54
S4-SD-P	0.57	0.58	1.03	0.24	0.24	2.50	0.48	0.47	1.87	0.98	0.94	2.89	1.60	1.56	1.73	2.87	2.71	3.84	2.64	2.50	3.91	10.48
S4-TD-M	0.65	0.66	1.39	0.31	0.30	2.07	0.36	0.35	1.44	1.00	0.96	2.49	1.66	1.63	1.33	2.53	2.41	3.44	2.15	2.05	3.51	8.17
S4-YD-M	0.58	0.60	2.02	0.20	0.19	1.44	0.41	0.40	0.81	0.88	0.86	1.87	1.42	1.41	0.70	2.63	2.53	2.82	2.15	2.06	2.89	8.36
S4-ED-M	0.50	0.51	1.84	0.17	0.17	1.62	0.32	0.31	0.99	0.72	0.70	2.05	1.13	1.12	0.89	1.82	1.75	3.00	1.73	1.65	3.07	7.40
S4-SD-M	0.59	0.60	1.60	0.24	0.24	1.86	0.48	0.47	1.23	0.89	0.86	2.29	1.33	1.31	1.13	2.55	2.44	3.24				

续表 6

样品编号	木兰花碱/%			格兰地新/%			非洲防己碱/%			盐酸药根碱/%			表小檗碱/%			黄连碱/%			盐酸巴马汀/%			小檗碱/%
	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM
S6-SD-G	0.62	0.63	0.74	0.30	0.29	2.71	0.51	0.49	2.09	0.74	0.71	3.14	1.86	1.80	1.98	3.11	2.94	4.09	2.04	1.93	4.16	8.67
S6-TD-P	0.42	0.43	1.77	0.15	0.15	1.69	0.38	0.37	1.06	0.67	0.65	2.12	2.09	2.06	0.95	2.85	2.73	3.07	1.93	1.85	3.14	7.82
S6-YD-P	0.49	0.51	1.89	0.18	0.18	1.57	0.48	0.47	0.94	0.80	0.78	2.00	1.54	1.52	0.83	2.79	2.67	2.95	1.85	1.77	3.02	7.34
S6-ED-P	0.47	0.48	1.50	0.24	0.23	1.88	0.44	0.43	1.28	0.87	0.84	2.31	1.86	1.83	1.15	2.77	2.64	3.26	1.99	1.89	3.33	7.91
S6-SD-P	0.52	0.53	1.27	0.26	0.25	2.19	0.49	0.48	1.56	0.83	0.80	2.62	1.76	1.73	1.45	3.13	2.98	3.57	2.14	2.04	3.64	8.49
S6-TD-M	0.47	0.49	2.22	0.17	0.17	1.24	0.38	0.37	0.61	0.56	0.55	1.67	1.38	1.37	0.50	2.18	2.10	2.62	1.81	1.74	2.69	7.17
S6-YD-M	0.38	0.39	2.35	0.14	0.14	1.11	0.26	0.26	0.48	0.50	0.49	1.54	1.58	1.57	0.38	1.93	1.86	2.49	1.54	1.48	2.56	6.58
S6-ED-M	0.39	0.41	2.79	0.18	0.18	0.67	0.30	0.30	0.04	0.52	0.51	1.10	1.34	1.34	0.06	1.96	1.90	2.05	1.53	1.48	2.12	6.54
S6-SD-M	0.42	0.44	2.87	0.17	0.17	0.59	0.35	0.35	0.04	0.55	0.54	1.02	1.38	1.38	0.14	2.26	2.20	1.97	1.58	1.54	2.05	7.05
S7-TD-G	0.91	0.92	0.85	0.15	0.15	2.61	0.45	0.44	1.98	0.83	0.79	3.04	1.33	1.87	1.29	2.46	2.33	3.99	1.67	1.58	4.06	7.54
S7-YD-G	0.76	0.77	0.84	0.26	0.25	2.61	0.73	0.71	1.99	1.38	1.32	3.05	1.54	1.89	1.50	2.79	2.64	4.00	1.73	1.64	4.07	7.24
S7-ED-G	0.65	0.65	0.62	0.19	0.18	2.84	0.52	0.50	2.21	0.88	0.84	3.27	1.39	2.11	1.35	2.76	2.60	4.22	1.97	1.86	4.29	7.58
S7-SD-G	0.65	0.66	0.82	0.15	0.14	2.65	0.53	0.51	2.00	0.72	0.69	3.06	1.15	1.90	1.12	2.15	2.03	4.01	1.98	1.87	4.08	7.89
S7-TD-P	0.81	0.82	1.18	0.17	0.17	2.28	0.45	0.44	1.65	0.82	0.79	2.70	1.34	1.31	1.54	2.52	2.39	3.65	1.85	1.75	3.73	7.79
S7-YD-P	0.72	0.73	0.45	0.21	0.20	3.00	0.45	0.43	2.38	0.67	0.63	3.43	1.40	1.35	2.27	2.43	2.29	4.39	1.73	1.62	4.46	7.22
S7-ED-P	0.53	0.53	0.56	0.19	0.18	2.90	0.49	0.47	2.27	0.84	0.80	3.32	1.41	1.37	2.16	2.68	2.52	4.27	2.01	1.89	4.35	7.81
S7-SD-P	0.58	0.59	0.85	0.11	0.11	2.61	0.47	0.45	1.98	0.70	0.67	3.04	0.91	0.88	1.87	2.26	2.14	3.99	1.89	1.79	4.06	7.76
S7-TD-M	0.75	0.77	1.21	0.15	0.14	2.25	0.43	0.42	1.62	0.74	0.71	2.68	1.30	1.27	1.52	2.44	2.32	3.63	1.68	1.60	3.70	7.12
S7-YD-M	0.61	0.62	1.23	0.20	0.20	2.23	0.48	0.47	1.60	0.68	0.66	2.66	1.47	1.44	1.49	2.70	2.57	3.61	1.73	1.65	3.68	7.27
S7-ED-M	0.50	0.51	1.58	0.18	0.18	1.88	0.47	0.46	1.25	0.74	0.72	2.31	2.61	2.57	1.16	2.59	2.48	3.26	1.74	1.66	3.33	6.99
S7-SD-M	0.55	0.56	1.37	0.16	0.16	2.09	0.46	0.45	1.46	0.72	0.70	2.52	1.20	1.18	1.35	2.43	2.32	3.47	1.87	1.78	3.54	7.61
S8-TD-G	0.72	0.72	0.33	0.24	0.23	3.12	0.56	0.54	2.50	0.78	0.74	3.55	1.35	1.30	2.39	2.87	2.69	4.50	2.06	1.93	4.58	8.22
S8-YD-G	0.47	0.47	0.23	0.18	0.17	3.22	0.45	0.43	2.60	0.77	0.73	3.65	1.34	1.30	2.49	2.41	2.25	4.61	2.06	1.93	4.68	9.39
S8-ED-G	0.57	0.58	1.26	0.23	0.23	2.20	0.52	0.51	1.57	1.00	0.97	2.62	1.54	1.50	1.46	2.66	2.53	3.58	2.20	2.09	3.65	8.29
S8-SD-G	0.55	0.56	0.70	0.26	0.25	2.76	0.39	0.38	2.13	0.89	0.85	3.19	1.25	1.21	2.02	2.69	2.54	4.14	2.07	1.95	4.21	7.98
S8-TD-P	0.59	0.59	0.08	0.19	0.18	3.46	0.51	0.49	2.83	0.97	0.92	3.89	1.45	1.40	2.73	2.95	2.76	4.84	2.33	2.17	4.91	8.51
S8-YD-P	0.46	0.46	0.21	0.16	0.16	3.25	0.48	0.46	2.62	0.92	0.87	3.68	1.37	1.32	2.52	2.71	2.53	4.63	2.19	2.05	4.70	8.89
S8-ED-P	0.49	0.49	0.24	0.18	0.17	3.22	0.47	0.45	2.59	1.12	1.06	3.65	1.66	1.60	2.48	3.09	2.89	4.60	2.38	2.23	4.67	8.87
S8-SD-P	0.45	0.46	0.45	0.23	0.23	0.11	0.44	0.45	0.52	0.90	0.90	0.54	1.35	1.36	0.62	2.68	2.63	1.49	2.25	2.20	1.56	8.09
S8-TD-M	0.50	0.50	0.31	0.20	0.19	3.15	0.37	0.36	2.52	0.63	0.60	3.58	1.26	1.22	2.41	2.57	2.41	4.53	1.77	1.66	4.60	7.48
S8-YD-M	0.50	0.50	0.54	0.13	0.13	2.92	0.37	0.36	2.29	0.59	0.56	3.35	1.15	1.11	2.19	2.26	2.12	4.30	1.72	1.62	4.37	7.65
S8-ED-M	0.52	0.52	0.25	0.15	0.14	3.21	0.36	0.35	2.58	0.74	0.71	3.64	1.13	1.10	2.47	2.22	2.08	4.59	1.82	1.71	4.66	7.31
S8-SD-M	0.40	0.40	0.68	0.23	0.22	2.78	0.33	0.32	2.15	0.69	0.65	3.21	0.88	0.86	2.05	1.86	1.76	4.16	1.78	1.68	4.23	6.52
S9-TD-G	0.51	0.51	0.55	0.31	0.30	2.91	0.55	0.54	2.28	0.83	0.80	3.34	1.76	1.71	2.17	3.16	2.97	4.29	2.14	2.01	4.36	8.32
S9-YD-G	0.46	0.46	0.53	0.25	0.24	2.93	0.49	0.47	2.30	1.15	1.10	3.35	1.59	1.55	2.19	2.85	2.68	4.31	2.21	2.07	4.38	7.49
S9-ED-G	0.61	0.61	0.49	0.25	0.24	2.97	0.35	0.34	2.34	0.93	0.89	3.39	1.72	1.67	2.23	2.90	2.73	4.34	2.16	2.03	4.41	8.89
S9-SD-G	0.54	0.54	0.24	0.27	0.25	3.22	0.35	0.34	2.59	0.74	0.70	3.65	1.61	1.56	2.49	3.10	2.90	4.60	1.98	1.86	4.67	8.58
S9-TD-P	0.55	0.56	0.88	0.32	0.31	2.58	0.51	0.49	1.95	1.00	0.96	3.01	1.83	1.78	1.85	3.33	3.15	3.96	2.33	2.20	4.03	8.48
S9-YD-P	0.52	0.52	1.01	0.24	0.24	2.45	0.54	0.52	1.82	1.18	1.13	2.88	1.74	1.70	1.72	3.42	3.24	3.83	2.36	2.23	3.90	8.24
S9-ED-P	0.62	0.63	1.13	0.27	0.26	2.33	0.45	0.44	1.71	0.95	0.91	2.76	1.84	1.80	1.60	3.39	3.22	3.71	2.21	2.09	3.78	8.78
S9-SD-P	0.48	0.49	0.70	0.27	0.26	2.76	0.41	0.40	2.13	0.79	0.76	3.19	1.61	1.57	2.03	3.39	3.20	4.14	2.03	1.91	4.21	8.62
S9-TD-M	0.62	0.63	1.27	0.29	0.28	2.19	0.39	0.39	1.56	0.71	0.68	2.62	1.36	1.33	1.45	2.27	2.16	3.57	1.81	1.72	3.64	7.33
S9-YD-M	0.48	0.48	1.06	0.21	0.21	2.40	0.42	0.41	1.77	0.94	0.90	2.83	1.26	1.23	1.67	2.45	2.32	3.78	2.01	1.90	3.85	7.01
S9-ED-M	0.58	0.60	1.72	0.26	0.26	1.73	0.35	0.34	1.11	0.71	0.69	2.16	1.50	1.48	1.00	2.58	2.47	3.11	1.99	1.90	3.19	8.42
S9-SD-M	0.45	0.46	1.71	0.25	0.24	1.75	0.34	0.34	1.12	0.68	0.66	2.18	1.38	1.36	1.02	2.68	2.57	3.13	1.83	1.75	3.20	7.82
S10-TD-G	0.58	0.59	1.18	0.33	0.32	2.28	0.45	0.44	1.66	0.78	0.75	2.71	1.70	1.67	1.55	2.67	2.54	3.66	1.85	1.75	3.73	7.84
S10-YD-G	0.35	0.36	1.41	0.26	0.25	2.05	0.39	0.38	1.42	0.68	0.65	2.48	1.23	1.21	1.31	2.14	2.03	3.43	1.74	1.65	3.50	7.23
S10-ED-G	0.52	0.52																				

续表 6

样品编号	木兰花碱/%			格兰地新/%			非洲防己碱/%			盐酸药根碱/%			表小檗碱/%			黄连碱/%			盐酸巴马汀/%			小檗碱/%
	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM
S11-TD-M	0.51	0.51	1.04	0.14	0.14	2.44	0.35	0.34	1.82	0.61	0.59	2.91	1.13	1.10	1.75	1.89	1.79	3.86	1.63	1.54	3.93	6.85
S11-YD-M	0.54	0.55	1.33	0.16	0.15	2.13	0.37	0.37	1.50	0.60	0.58	2.56	1.19	1.17	1.39	2.00	1.90	3.51	1.71	1.62	3.58	7.07
S11-ED-M	0.51	0.52	1.48	0.14	0.14	1.98	0.35	0.35	1.35	0.62	0.60	2.41	1.14	1.12	1.25	1.91	1.82	3.36	1.64	1.56	3.43	6.93
S11-SD-M	0.46	0.47	1.27	0.13	0.13	2.19	0.35	0.34	1.56	0.60	0.58	2.62	1.14	1.12	1.46	1.85	1.75	3.57	1.60	1.52	3.64	7.00
S12-TD-G	0.46	0.46	0.01	0.24	0.23	3.47	0.40	0.38	2.84	0.63	0.60	3.89	1.13	1.09	2.73	2.73	2.55	4.84	2.00	1.87	4.92	8.80
S12-YD-G	0.71	0.70	0.36	0.38	0.36	3.82	0.52	0.49	3.19	0.70	0.66	4.25	1.71	1.64	3.09	3.26	3.04	4.96	2.33	2.18	4.62	10.15
S12-ED-G	0.49	0.50	0.24	0.31	0.30	3.22	0.53	0.51	2.59	1.11	1.05	3.66	2.00	1.93	2.49	3.61	3.38	4.61	2.59	2.43	4.68	10.99
S12-SD-G	0.63	0.63	0.16	0.21	0.20	3.62	0.59	0.56	2.99	0.69	0.65	4.05	1.74	1.67	2.88	3.49	3.25	5.00	2.39	2.22	5.07	10.18
S12-TD-P	0.52	0.52	0.26	0.41	0.39	3.20	0.48	0.46	2.57	0.85	0.81	3.63	1.14	1.10	2.47	2.26	2.11	4.58	2.35	2.20	4.65	8.53
S12-YD-P	0.44	0.44	0.70	0.15	0.14	2.76	0.47	0.45	2.13	0.80	0.76	3.19	1.06	1.03	2.02	2.50	2.36	4.14	2.51	2.37	4.21	9.57
S12-ED-P	0.43	0.44	0.62	0.15	0.14	2.83	0.51	0.49	2.21	1.06	1.02	3.27	1.79	1.74	2.10	3.93	3.70	4.21	2.57	2.42	4.29	10.19
S12-SD-P	0.61	0.61	0.22	0.19	0.18	3.24	0.50	0.48	2.61	0.64	0.61	3.67	1.64	1.59	2.50	3.40	3.18	4.62	2.27	2.12	4.69	10.02
S12-TD-M	0.43	0.44	0.97	0.32	0.31	2.49	0.52	0.50	1.86	0.85	0.82	2.91	1.55	1.52	1.75	3.08	2.92	3.87	2.17	2.05	3.94	8.16
S12-YD-M	0.43	0.43	0.63	0.16	0.15	2.83	0.40	0.39	2.20	0.74	0.70	3.26	1.49	1.45	2.09	3.13	2.95	4.21	1.81	1.70	4.28	7.33
S12-ED-M	0.56	0.57	1.06	0.22	0.21	2.40	0.43	0.42	1.78	0.70	0.67	2.83	1.18	1.16	1.67	2.59	2.45	3.78	2.24	2.12	3.85	8.32
S12-SD-M	0.55	0.55	0.72	0.20	0.19	2.74	0.44	0.42	2.11	0.58	0.56	3.17	1.27	1.23	2.01	2.55	2.40	4.12	2.17	2.05	4.19	9.21
S13-TD-G	0.74	0.76	1.22	0.33	0.32	2.24	0.64	0.62	1.89	1.00	1.18	2.67	2.53	2.47	1.50	3.86	3.67	3.62	2.74	2.60	3.69	10.62
S13-YD-G	0.86	0.87	0.94	0.24	0.23	2.52	0.67	0.65	2.33	1.02	0.96	2.95	2.39	2.33	1.79	3.56	3.37	3.90	2.51	2.37	3.97	11.18
S13-ED-G	0.67	0.67	0.50	0.23	0.22	2.95	0.62	0.60	2.03	1.05	0.97	3.38	2.12	2.05	2.22	3.61	3.40	4.33	2.63	2.47	4.41	9.17
S13-SD-G	0.78	0.79	0.80	0.24	0.23	2.66	0.64	0.62	1.89	1.00	1.01	3.09	2.17	2.11	1.93	3.20	3.02	4.04	2.51	2.37	4.11	9.55
S13-TD-P	0.72	0.73	1.06	0.30	0.29	2.40	0.58	0.57	1.77	1.09	1.04	2.83	2.21	2.16	1.66	3.62	3.43	3.78	2.63	2.49	3.85	10.15
S13-YD-P	0.74	0.75	0.81	0.21	0.20	2.65	0.49	0.47	2.02	0.90	0.86	3.08	2.13	2.07	1.91	3.42	3.23	4.03	2.29	2.16	4.10	10.54
S13-ED-P	0.60	0.61	1.11	0.18	0.18	2.35	0.53	0.52	1.72	0.97	0.93	2.78	1.90	1.86	1.61	3.27	3.11	3.73	2.45	2.32	3.80	8.60
S13-SD-P	0.64	0.65	0.96	0.22	0.21	2.57	0.52	0.51	1.95	0.95	0.91	3.00	1.98	1.93	1.84	2.93	2.77	3.95	2.37	2.24	4.02	9.25
S13-TD-M	0.62	0.63	1.04	0.28	0.27	2.42	0.43	0.42	1.79	0.82	0.79	2.85	1.44	1.41	1.69	2.39	2.26	3.80	2.10	1.99	3.87	8.70
S13-YD-M	0.80	0.82	1.20	0.20	0.19	2.25	0.39	0.38	1.63	0.74	0.71	2.68	1.65	1.61	1.52	2.62	2.48	3.64	1.96	1.86	3.71	9.17
S13-ED-M	0.52	0.53	1.10	0.16	0.16	2.36	0.36	0.35	1.73	0.74	0.71	2.79	1.33	1.30	1.63	2.06	1.96	3.74	2.02	1.91	3.81	7.21
S13-SD-M	0.53	0.54	1.22	0.21	0.21	2.24	0.33	0.32	1.61	0.68	0.66	2.67	1.16	1.14	1.50	2.27	2.16	3.62	1.77	1.68	3.69	7.52
S14-TD-G	0.47	0.47	0.03	0.23	0.22	3.43	0.58	0.56	2.81	1.10	1.04	3.86	1.56	1.51	2.70	2.65	2.48	4.81	2.16	2.02	4.88	9.54
S14-YD-G	0.45	0.45	0.30	0.21	0.20	3.17	0.51	0.50	2.39	0.82	0.78	3.59	1.40	1.35	2.43	2.35	2.21	4.54	1.98	1.86	4.61	7.76
S14-ED-G	0.77	0.77	0.05	0.29	0.27	3.41	0.80	0.77	2.78	1.18	1.12	3.84	2.12	2.04	2.67	3.12	2.91	4.79	2.72	2.54	4.86	9.64
S14-SD-G	0.64	0.64	0.22	0.24	0.23	3.24	0.59	0.57	2.61	1.35	1.28	3.67	1.71	1.65	2.50	2.77	2.60	4.62	2.97	2.78	4.69	9.40
S14-TD-P	0.45	0.45	0.28	0.18	0.17	3.18	0.42	0.41	2.55	0.95	0.90	3.61	1.36	1.32	2.45	2.54	2.38	4.56	2.14	2.01	4.63	8.93
S14-YD-P	0.41	0.42	0.44	0.17	0.17	3.01	0.38	0.37	2.39	0.72	0.69	3.45	1.31	1.27	2.28	2.21	2.08	4.39	1.80	1.69	4.47	7.36
S14-ED-P	0.61	0.61	0.26	0.23	0.22	3.19	0.59	0.57	2.57	0.99	0.94	3.62	1.98	1.92	2.46	2.94	2.76	4.57	2.55	2.38	4.65	8.93
S14-SD-P	0.55	0.56	0.13	0.24	0.23	3.32	0.51	0.49	2.70	1.18	1.12	3.75	1.49	1.44	2.59	2.63	2.46	4.70	2.68	2.51	4.78	8.45
S14-TD-M	0.30	0.30	0.18	0.12	0.12	3.28	0.29	0.28	2.71	0.64	0.61	3.71	1.04	1.00	2.54	1.88	1.76	4.74	1.55	1.45	4.73	6.87
S14-YD-M	0.37	0.38	0.33	0.16	0.15	3.13	0.31	0.30	2.48	0.66	0.62	3.56	1.18	1.14	2.40	1.96	1.84	4.52	1.63	1.52	4.58	6.86
S14-ED-M	0.53	0.53	0.60	0.16	0.16	2.86	0.46	0.45	2.11	0.79	0.76	3.28	1.68	1.63	2.12	2.32	2.19	4.10	2.12	1.99	4.31	7.25
S14-SD-M	0.55	0.56	0.61	0.23	0.22	2.85	0.48	0.47	1.86	1.02	0.97	3.28	1.43	1.39	2.11	2.52	2.38	4.24	2.58	2.43	4.30	8.10
S15-TD-G	0.62	0.63	2.07	0.17	0.17	0.89	0.56	0.56	0.05	1.11	1.09	1.47	1.63	1.59	1.84	2.82	2.70	3.06	2.92	2.80	2.96	10.30
S15-YD-G	0.58	0.60	2.19	0.30	0.28	4.57	0.54	0.54	0.51	1.15	1.11	2.64	1.70	1.67	1.31	3.09	2.95	3.45	2.70	2.56	3.98	10.89
S15-ED-G	0.63	0.64	0.74	0.36	0.35	1.95	0.66	0.65	0.38	1.45	1.40	2.33	1.81	1.80	0.49	3.58	3.41	3.46	3.11	2.96	3.57	10.36
S15-SD-G	0.74	0.77	2.78	0.23	0.22	2.70	0.57	0.57	0.55	1.13	1.09	2.50	1.90	1.85	1.90	3.28	3.11	3.67	2.69	2.54	3.94	10.38
S15-TD-P	0.51	0.51	0.90	0.16	0.15	2.56	0.55	0.53	1.93	1.08	1.04	2.98	1.68	1.64	1.82	2.97	2.81	3.94	2.37	2.24	4.01	10.12
S15-YD-P	0.56	0.56	0.92	0.24	0.23	2.54	0.45	0.44	1.91	0.85	0.82	2.97	1.59	1.55	1.80	2.83	2.68	3.92	2.67	2.52	3.99	10.50
S15-ED-P	0.66	0.67	1.48	0.30	0.29	1.98	0.59	0.58	1.35	1.32	1.27	2.41	1.84	1.81	1.25	3.63	3.46	3.36	2.89			

续表 6

样品编号	木兰花碱/%			格兰地新/%			非洲防己碱/%			盐酸药根碱/%			表小檗碱/%			黄连碱/%			盐酸巴马汀/%			小檗碱/%
	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	ESM	QAMS	RSD	
S17-YD-G	0.60	0.62	1.42	0.35	0.34	2.04	0.53	0.52	1.41	0.87	0.84	2.47	1.65	1.62	1.30	3.08	2.93	3.42	2.19	2.08	3.49	8.40
S17-ED-G	0.53	0.53	0.96	0.23	0.22	2.50	0.58	0.57	1.87	0.99	0.95	2.93	1.25	1.22	1.76	2.78	2.63	3.88	2.27	2.15	3.95	7.77
S17-SD-G	0.57	0.58	1.06	0.20	0.19	0.54	0.52	1.77	0.91	0.87	2.82	2.56	1.58	1.54	1.66	3.03	2.88	3.77	2.20	2.08	3.85	8.94
S17-TD-P	0.68	0.68	0.07	0.25	0.24	3.53	0.48	0.46	2.90	0.88	0.84	3.96	1.79	1.72	2.79	3.23	3.01	4.91	2.33	2.17	4.98	10.23
S17-YD-P	0.67	0.68	0.15	0.35	0.34	3.30	0.46	0.44	2.67	0.86	0.82	3.73	1.86	1.80	2.57	3.39	3.17	4.68	2.25	2.10	4.75	9.52
S17-ED-P	0.48	0.48	0.12	0.28	0.27	3.34	0.50	0.48	2.71	1.02	0.97	3.77	1.30	1.25	2.61	3.00	2.80	4.72	2.51	2.34	4.79	8.64
S17-SD-P	0.88	0.88	0.22	0.27	0.26	3.24	0.55	0.53	2.61	0.91	0.87	3.67	1.64	1.59	2.50	3.31	3.10	4.62	2.49	2.33	4.69	9.62
S17-TD-M	0.70	0.71	0.38	0.18	0.17	3.08	0.38	0.37	2.45	0.67	0.64	3.51	1.37	1.32	2.38	2.57	2.41	4.46	1.58	1.48	4.53	7.19
S17-YD-M	0.48	0.48	0.45	0.29	0.28	3.01	0.40	0.39	2.38	0.73	0.69	3.44	1.57	1.52	2.28	2.91	2.73	4.39	1.82	1.71	4.46	7.40
S17-ED-M	0.41	0.42	0.61	0.22	0.21	2.84	0.41	0.40	2.22	0.76	0.73	3.27	1.14	1.11	1.86	2.55	2.40	4.22	1.91	1.80	4.30	6.80
S17-SD-M	0.65	0.66	1.09	0.23	0.22	2.37	0.46	0.45	1.74	0.63	0.61	2.80	1.32	1.28	1.70	1.99	1.89	3.74	1.81	1.72	3.82	7.29
S18-TD-G	0.74	0.74	0.59	0.22	0.21	2.87	0.46	0.44	2.24	0.80	0.76	3.30	1.67	1.62	2.13	3.13	2.95	4.25	2.10	1.97	4.32	8.53
S18-YD-G	0.69	0.70	0.70	0.32	0.31	2.76	0.41	0.40	2.13	0.77	0.74	3.18	1.73	1.68	2.02	3.30	3.11	4.13	2.12	2.00	4.21	9.51
S18-ED-G	0.61	0.62	0.92	0.26	0.25	2.55	0.52	0.51	1.91	0.89	0.85	2.97	1.28	1.24	1.81	2.75	2.60	3.92	2.11	2.00	4.00	8.75
S18-SD-G	0.77	0.77	0.57	0.26	0.25	2.89	0.43	0.42	2.26	0.81	0.77	3.32	1.58	1.53	2.16	3.13	2.95	4.27	1.90	1.79	4.34	9.61
S18-TD-P	0.63	0.64	1.09	0.23	0.22	2.36	0.45	0.44	1.74	0.83	0.80	2.79	1.70	1.66	1.63	3.02	2.86	3.74	2.19	2.07	3.82	9.57
S18-YD-P	0.56	0.57	0.54	0.31	0.30	2.92	0.43	0.42	2.29	0.83	0.79	3.35	1.77	1.72	2.19	3.21	3.02	4.30	2.11	1.98	4.37	8.99
S18-ED-P	0.46	0.47	0.86	0.25	0.24	2.60	0.48	0.46	1.97	0.92	0.88	3.02	1.28	1.25	1.86	2.90	2.75	3.98	2.44	2.31	4.05	8.39
S18-SD-P	0.65	0.66	1.05	0.25	0.24	2.41	0.49	0.48	1.78	0.83	0.79	2.84	1.49	1.45	1.67	2.97	2.82	3.79	2.27	2.15	3.86	8.65
S18-TD-M	0.67	0.68	1.18	0.18	0.17	2.28	0.38	0.37	1.65	0.64	0.61	2.71	1.36	1.33	1.55	2.55	2.42	3.66	1.56	1.48	3.73	7.13
S18-YD-M	0.53	0.53	0.90	0.30	0.29	2.56	0.39	0.38	1.93	0.70	0.67	2.99	1.49	1.46	1.82	2.76	2.61	3.94	1.74	1.65	4.01	6.98
S18-ED-M	0.40	0.40	1.25	0.21	0.21	2.21	0.43	0.42	1.58	0.77	0.74	2.64	1.11	1.08	1.47	2.49	2.37	3.59	1.87	1.78	3.66	6.64
S18-SD-M	0.57	0.58	1.47	0.22	0.21	1.99	0.44	0.43	1.36	0.64	0.62	2.42	1.26	1.23	1.25	2.55	2.43	3.37	1.72	1.64	3.44	6.85

G-根茎 P-皮部 M-木部 TD-特等 YD-一等 ED-二等 SD-三等

G-rhizome P-phloem M-xylem TD-special grade YD-first grade ED-second grade SD-third grade

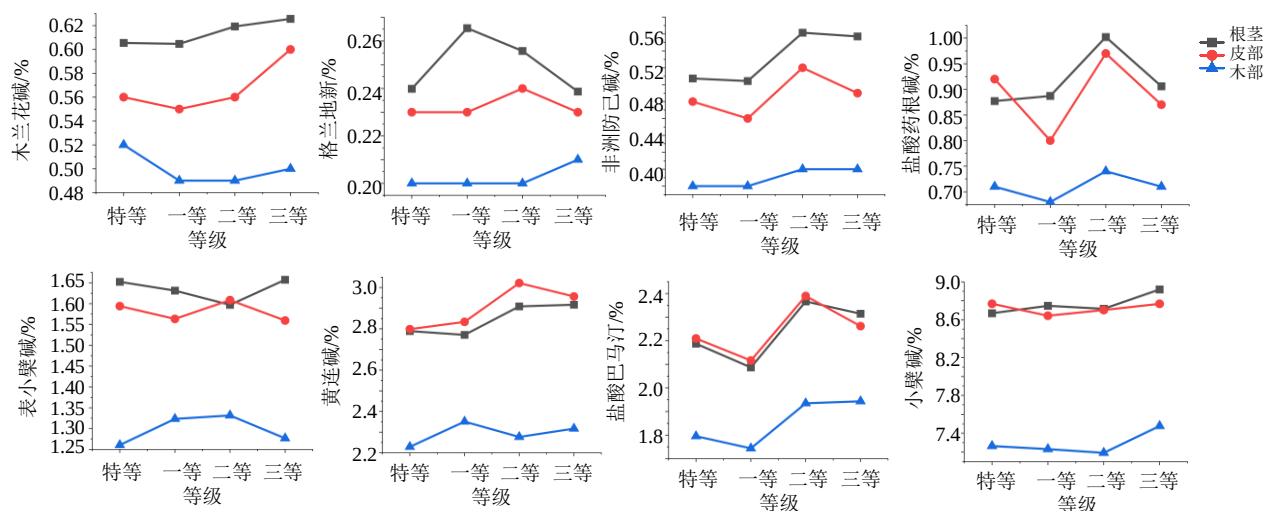


图 3 各个成分含量变化线性图

Fig. 3 Linear graph of changes in content of each component

与木部生物碱含量差异较大, 其中木兰花碱等 6 个生物碱含量随着商品等级的升高而呈现下降的趋势, 而盐酸药根碱和表小檗碱含量随着商品等级的升高呈现上升的趋势, 二等品的含量相对较高, 并且根茎和皮部成分的含量均高于木部, 该结果与总生物碱含量测定结果一致。

3.5 单枝味连根茎生物碱含量与外观形态的相关性分析

采用 SPSS 25.0 对不同商品等级单枝味连根茎

的生物碱含量与质量、长度、直径, 皮部/木部值和色差值 L^* 、 a^* 、 b^* 进行 Pearson 相关性分析, 结果表明黄连根茎质量, 长度及其皮部/木部占比与生物碱含量无显著相关性, 直径与黄连碱的含量呈显著负相关 ($P < 0.05$); 色差值 L^* 与盐酸药根碱和黄连碱含量呈显著负相关, 与盐酸巴马汀和小檗碱含量呈极显著负相关 ($P < 0.01$); 色差值 a^* 与木兰花碱含量呈极显著正相关; 色差值 b^* 与盐酸巴马汀含量呈显著负相关, 结果见表 7。

表 7 单枝味连根茎生物碱含量与外观形态的相关性分析结果

Table 7 Results of correlation analysis of *C. chinensis* with different grades

指标	质量	长度	直径	皮部/木部	L^*	a^*	b^*
总生物碱	0.037	-0.087	0.041	-0.028	0.141	0.173	0.022
木兰花碱	-0.077	0.044	-0.040	-0.007	-0.044	0.352**	0.056
格兰地新	0.027	-0.077	0.112	0.129	-0.086	-0.216	-0.083
非洲防己碱	-0.192	-0.078	-0.218	-0.079	-0.106	0.010	-0.025
盐酸药根碱	-0.158	-0.059	-0.151	0.002	-0.249*	-0.091	-0.216
表小檗碱	0.037	0.056	-0.004	0.173	-0.226	-0.026	-0.107
黄连碱	-0.106	-0.212	-0.286*	0.091	-0.247*	-0.048	-0.150
盐酸巴马汀	-0.194	-0.115	-0.242	-0.124	-0.321**	-0.207	-0.242*
小檗碱	-0.088	0.022	-0.139	-0.078	-0.305**	-0.097	-0.139

** $P < 0.01$ 水平极显著相关, * $P < 0.05$ 水平显著相关** $P < 0.01$ means significant correlation at the 0.01 level, * $P < 0.05$ means significant correlation at the 0.05 level

3.6 单枝味连不同组织部位生物碱含量与色差值相关性分析

本研究将单枝味连皮部木部的颜色测定值 L^* 、 a^* 、 b^* 与生物碱含量进行相关性分析, 结果表明颜色测定值 L^* 、 a^* 、 b^* 与总生物碱含量、8 种成分含量呈极显著负相关。其中 L^* 、 a^* 、 b^* 值与黄连碱含量呈中等强度相关, 相关系数分别为 0.534、0.512 和 0.577, 结果见表 8。

表 8 单枝味连不同组织部位生物碱含量与色差值相关性分析结果

Table 8 Results of correlation analysis of *C. chinensis* with different grades

指标	L^*	a^*	b^*
总生物碱	-0.468**	-0.451**	-0.478**
木兰花碱	-0.223**	-0.278**	-0.248**
格兰地新	-0.216**	-0.242**	-0.249**
非洲防己碱	-0.460**	-0.349**	-0.505**
盐酸药根碱	-0.357**	-0.324**	-0.412**
表小檗碱	-0.388**	-0.348**	-0.409**
黄连碱	-0.534**	-0.512**	-0.577**
盐酸巴马汀	-0.398**	-0.370**	-0.457**
小檗碱	-0.476**	-0.463**	-0.514**

** $P < 0.01$ 水平极显著相关** $P < 0.01$ means significant correlation at the 0.01 level,

3.7 主成分分析

以不同商品等级单枝味连皮部木部中 8 种生物碱成分含量为变量, 通过 Origin 2021 统计软件对原始数据标准化处理后, 进行主成分分析。通过主成分分析, 可知前 3 个主成分的累计贡献率达到 81.59%, 可以反映样品的大部分信息, 见表 9。故以前 3 个主成分得分建立 3D 图, 见图 4。其中第 1 主成分和第 2 主成分信息主要来源于色谱峰木兰花碱、盐酸药根碱、盐酸巴马汀、小檗碱、非洲防己碱、表小檗碱、黄连碱, 第 3 主成分信息主要来源于色谱峰格兰地新, 基本上反映了样品的大部分信

表 9 特征值及方差贡献率

Table 9 Eigenvalues and variance contribution results

主成分数	特征值	方差贡献率/%	累积贡献率/%
1	4.969	62.11	62.11
2	0.813	10.15	72.27
3	0.746	9.32	81.59
4	0.634	7.92	89.52
5	0.360	4.50	94.02
6	0.253	3.17	97.18
7	0.169	2.11	99.30
8	0.056	0.69	100.00

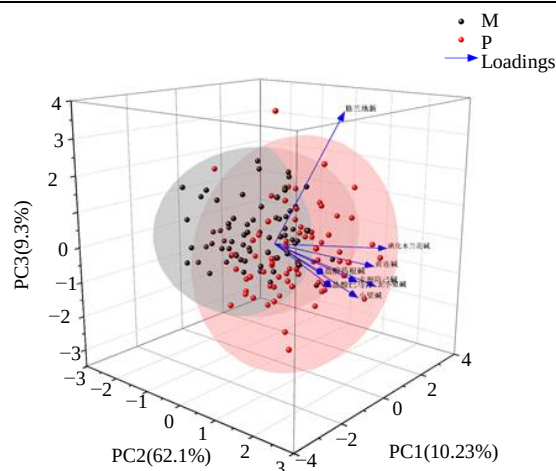


图 4 主成分分析 3D 图

Fig. 4 PCA scatter plot of 3D results

息。皮部木部明显是 2 种分布模式, 表明生物碱含量在皮部木部中发挥了不同的作用。

3.8 偏最小二乘判别分析

基于不同商品等级单支味连皮部木部 8 种生物碱成分含量, 使用 SIMCA 14.0 软件做偏最小二乘分析, 由模型检验参数可知, $R^2_X = 0.746$, $R^2_Y = 0.516$, 预测参数 $Q^2 = 0.427$, 表明不同商品等级单枝味连皮部木部能在一定程度上得到区

分(图5)。为检测模型中数据是否过度拟合以及其重现性是否良好,设置分类Y矩阵变量随机排列200次做置换检验,得置换检验图(图6), R^2 回归线在Y轴截距为0.018 2、 Q^2 回归线在Y轴截距为-0.101,表明所建立的模型没有出现拟合现象,可用于判别分析皮部木部样品的组间差异。为了寻找皮部木部之间的差异性化学成分,以VIP值大于1.0的找出其差异的标志性成分。由图7可知,黄连碱(VIP=1.16)、小檗碱(VIP=1.12)、非洲防己碱(VIP=1.12)、巴马汀(VIP=1.07)可作为单枝味连皮部木部鉴别和质量评价的指标性成分。

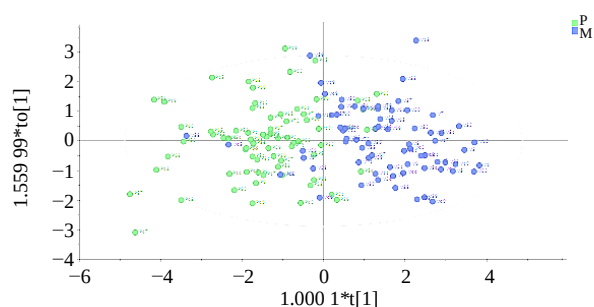


图5 偏最小二乘分析得分图

Fig. 5 OPLS-DA scatter plot results

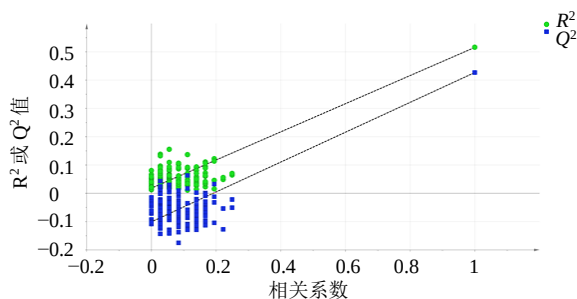


图6 OPLS-DA 置换检验图

Fig. 6 Replacement verification results of OPLS-DA model

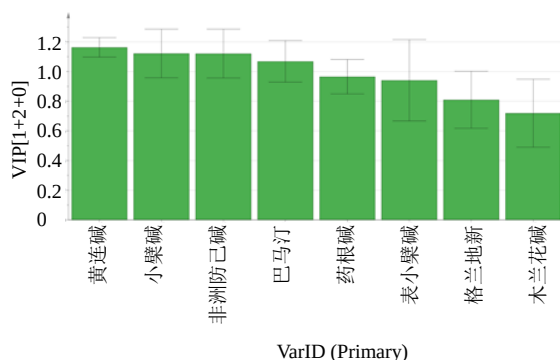


图7 OPLS-DA VIP 值

Fig. 7 VIP value of OPLS-DA model

4 讨论

本研究以不同商品等级单枝味连为研究对象,对其根茎、皮部和木部生物碱类成分进行了比较,不同组织部位有效成分含量存在一定差异。结果表明,生物碱在味连中的空间分布规律为:皮部>木部,该结果与杨艳芳等^[21]的研究结果一致。同时本研究将其皮部木部占比和色差值进行量化,使用一测多评法和外标法测定了8种生物碱成分含量,结合化学计量学方法,明确了生物碱类成分在味连根茎不同组织部位中的分布规律,进一步揭示了不同组织部位生物碱含量与商品等级的相关性。

本实验优化了单枝连皮部木部样品中总生物碱含量的提取条件,分别考察了不同提取溶剂[70%、90%、100%盐酸甲醇(1:100)]、提取时间(30、45、60 min)、提取温度(30、45、60 ℃)和提取物料比(1:10、1:25、1:50)对提取效率的影响。结果表明以90% 盐酸-甲醇(1:100)作为提取溶剂,提取时间30 min,提取温度为60 ℃,物料比1:50的条件下,总生物碱提取效率最高。研究发现不同商品等级单枝味连总生物碱含量差异不大,但是不同组织部位总生物碱含量差异较大,皮部总生物碱含量明显高于木部,可能是药材药用部位组成不同引起的含量差异。杨贵雅等^[22]通过对“丹参药材皮部和木部的化学成分分析比较”发现,皮部木部所含化学成分基本一致,但皮部丹参酮类成分显著高于木部。张丹等^[23]研究了防风皮部和木部色原酮含量差异,得出皮部色原酮含量远高于木部。王亚琼等^[24]对藤梨根药材不同部位的多糖组分进行了比较,发现皮部中多糖单糖的组分种类与含量明显高于木部。这些研究结果均表明生物碱和其他代谢产物总是以最高浓度分布在植物最容易受到环境侵害的部位,其合成部位主要发生在皮层细胞、中柱鞘和木质部^[25-28]。

本实验考察了不同提取溶剂[甲醇-盐酸甲醇(1:100)、50%乙腈、50%乙腈-盐酸(100:1)]对生物碱含量的影响,结果表明以50%乙腈-盐酸(100:1)为溶剂提取的8种生物碱含量最高。采用一测多评法和外标法同时检测8种生物碱的含量,选择了分离度好的小檗碱为内参物,计算该成分与其他7种成分的校正因子。结果表明一测多评法与外标法的含量测定结果基本一致,可用于单枝味连皮部木部样品的定量分析。单枝味连皮部和木部各个生物碱成分含量差异较大,但是和根茎比

较生物碱含量差异不大,可能是因为黄连根茎中髓部含量的影响。大部分生物碱的含量随着商品等级的递增而呈现降低的趋势,与总生物碱含量测定结果相符合。

不同商品等级单枝味连皮部/木部占比和颜色测定值结果表明,直径越大的药材皮部/木部占比相对较大,根茎和皮部的色差值 L^* 、 a^* 、 b^* 均小于木部。不同商品等级单枝味连根茎生物碱含量与外观形态相关性结果表明,单枝味连的质量、长度、皮部/木部占比与生物碱含量没有显著相关性,说明黄连根茎生物碱含量与商品等级之间的关联性不大。不同组织部位生物碱含量与颜色测定值 L^* 、 a^* 、 b^* 呈显著负相关,药材断面颜色越深,有效成分含量越高,味连皮部橙红色,木部鲜黄色,其皮部总生物碱含量显著高于木部。根茎类药用植物的药效成分会随着生长年限的不同在形成层内外进行生物转化与富集,从而导致皮部木部比例、颜色及生物活性的不同^[29-31]。在所测定的 8 个成分中,盐酸药根碱,表小檗碱,格兰地新化合物呈现红色^[32-33],其在皮部总量均值为 2.70%,木部总量为 2.21%,二者含量上的差异造成了药材性状上皮部(红色)比木部(黄色)偏红,皮部中 3 个红色成分含量均高于木部是黄连皮部比木部偏红的主要因素之一。为了进一步明确其皮部木部差异的主要化学成分,采用主成分分析和偏最小二乘判别分析方法进行了分析,皮部和木部的主成分空间分布有各自特定的区域,表明两者化学成分存在差异,只是少数皮部和木部样品有偏差,可能是由于遗传特性、地理环境或栽培模式差异的原因造成的。偏最小二乘分析得到了皮部木部含量差异的关键性化合物黄连碱、小檗碱、非洲防己碱、巴马汀,可以作为区分不同商品等级单枝味连皮部木部的指标性成分。

中医理论认为“赤”入心,黄连的归经中包括心经,临床上常用作治疗口腔溃疡等上焦炎症,其所含的红色化合物小檗红碱是小檗碱的主要代谢产物^[34],并且具有抗炎、抗菌的药理活性^[35-36]。课题组前期使用高效液相法测定了黄连中小檗红碱的含量,并结合中医证候动物模型研究了小檗红碱对口腔溃疡的治疗效果,结果表明小檗红碱在黄连中的含量为 0.03%,可以有效抑制炎症因子表达治疗口腔溃疡,与蛋白白细胞介素-6(interleukin 6, IL-6)和肿瘤坏死因子 α 的结合能力要强于小檗碱。课题组后期将基于中药药性理论和本研究成果,通过抗

菌活性、药效实验进一步研究黄连不同组织部位针对机体“清热燥湿”作用成分差异,进一步探索中药黄连“辨状论质”的科学内涵。

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.
- [2] 黄毅君, 胡木, 汤阳, 等. 从古方配伍应用中思考黄连 [J]. 辽宁中医杂志, 2020, 47(8): 65-67.
- [3] 张晓, 李保宏, 张永康, 等. 岩黄连的化学成分及生物活性研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53(9): 2861-2871.
- [4] Yan D, Jin C, Xiao X H, et al. Antimicrobial properties of berberines alkaloids in *Coptis chinensis* franch by microcalorimetry [J]. *J Biochem Biophys Methods*, 2008, 70(6): 845-849.
- [5] Lan Y J, Wang H, Wu J S, et al. Cytokine storm-calming property of the isoquinoline alkaloids in *Coptis chinensis* Franch [J]. *Front Pharmacol*, 2022, 13: 973587.
- [6] Wang Q S, Zhu X N, Jiang H L, et al. Protective effects of alginate-chitosan microspheres loaded with alkaloids from *Coptis chinensis* Franch. and *Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth. (Zuojin Pill) against ethanol-induced acute gastric mucosal injury in rats [J]. *Drug Des Devel Ther*, 2015, 9: 6151-6165.
- [7] Yu M, Ren L, Liang F, et al. Effect of epiberberine from *Coptis chinensis* Franch on inhibition of tumor growth in MKN-45 xenograft mice [J]. *Phytomedicine*, 2020, 76: 153216.
- [8] 代春初, 王岩, 宋良科, 等. 雅连种质资源的本草学研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(11): 1534-1538.
- [9] 杨念云, 张启春, 朱华旭, 等. 黄连生物碱类资源性化学成分研究进展与利用策略 [J]. 中草药, 2019, 50(20): 5080-5087.
- [10] 李建民, 李华擎. 黄连商品种类现状考察 [J]. 中国现代中药, 2017, 19(10): 1476-1479.
- [11] Lv X M, Li Y, Tang C, et al. Integration of HPLC-based fingerprint and quantitative analyses for differentiating botanical species and geographical growing origins of *Rhizoma Coptidis* [J]. *Pharm Biol*, 2016, 54(12): 3264-3271.
- [12] 柳鑫, 黄河, 黄璐琦, 等. 黄连药材原植物资源和市场品种调查 [J]. 中国药师, 2014, 17(10): 1691-1695.
- [13] 谢宗万. 中药品种传统经验鉴别“辨状论质”论 [J]. 时珍国药研究, 1994, 5(3): 19-21.
- [14] 康廷国. 中药鉴定学 [M]. 第 3 版. 北京: 中国中医药出版社, 2012: 97.
- [15] 李鹏英, 王海洋, 李健, 等. 中药材商品规格等级的形成和演变 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(5): 764-768.

- [16] 石延榜, 林秀敏, 王胜超, 等. 基于主成分分析-聚类分析法的不同商品规格白芍饮片 5 种成分比较及质量评价研究 [J]. 中国现代应用药学, 2020, 37(22): 2708-2714.
- [17] 张明智, 潘海金, 梁维维, 等. 不同等级黄连饮片味觉信息表征及其与总生物碱的相关性 [J]. 西南科技大学学报, 2017, 32(3): 99-102.
- [18] 王钰, 谭均, 陈大霞, 等. 黄连单枝连商品规格等级及生物碱含量研究 [J]. 时珍国医国药, 2020, 31(3): 697-701.
- [19] 董兆威, 田茂颖, 赵毅萌, 等. 基于表里关联和多元统计分析的黄连药材分级研究 [J]. 世界中医药, 2022, 17(9): 1214-1219.
- [20] 王钰, 瞿显友, 钟国跃, 等. 洪雅黄连生物量动态变化及有效成分积累的研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(16): 2162-2165.
- [21] Yang Y F, Peng J L, Li F P, et al. Determination of alkaloid contents in various tissues of *Coptis chinensis* Franch. by reversed phase-high performance liquid chromatography and ultraviolet spectrophotometry [J]. *J Chromatogr Sci*, 2017, 55(5): 556-563.
- [22] 杨贵雅, 薛紫鲸, 张丹, 等. 基于指纹图谱和多成分含量测定的丹参药材皮部和木部化学成分比较研究 [J]. 中草药, 2019, 50(21): 5328-5335.
- [23] 张丹, 木盼盼, 郭梅, 等. 基于防风皮部和木部色原酮含量差异探讨抽蔓防风的药用价值 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(18): 3948-3953.
- [24] 王亚琼, 张华锋, 汪映宇, 等. 藤梨根皮部与木部的显微鉴定及其多糖中单糖的构成分析 [J]. 西北药学杂志, 2018, 33(4): 440-444.
- [25] 曹瑶, 李凯, 原军宁, 等. 延胡索不同生长时期和不同部位中 8 种生物碱含量动态比较 [J]. 中药材, 2021, 44(1): 41-46.
- [26] 李小莹, 林裕英, 陈丰连. 鸡血藤木质部、韧皮部黄酮类成分比较及药效成分分布规律研究 [J]. 中药材, 2017, 40(5): 1137-1140.
- [27] 程巧, 曾建国, 乐捷. 异喹啉类生物碱生物合成、运输、储藏相关细胞生物学研究进展 [J]. 植物学报, 2014, 49(6): 720-728.
- [28] 刘金凤, 黄鹏, 卿志星, 等. 苄基异喹啉类生物碱生物合成与代谢工程研究进展 [J]. 基因组学与应用生物学, 2016, 35(8): 2194-2200.
- [29] 鄢丹, 韩玉梅, 骆骄阳, 等. 板蓝根木皮比与药效及化学成分的相关性分析 [J]. 中药材, 2011, 34(1): 43-46.
- [30] 邓李红, 王寿富, 陈仕妍, 等. 基于 UPLC 特征图谱结合多模式识别和色度值的槐角炮制前后差异研究 [J]. 中草药, 2022, 53(21): 6881-6887.
- [31] 郭巧生, 陈宇航, 闫相伟, 等. 菘蓝不同种质生长特性及其与单株产量的相关性分析 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(16): 2034-2038.
- [32] 李峰. 黄连的化学成分及质量标准的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [33] 赵邯涛, 刘武阳, 李学刚, 等. 黄连须根化学成分的研究 [J]. 中成药, 2022, 44(1): 122-126.
- [34] Zuo F, Nakamura N, Akao T, et al. Pharmacokinetics of berberine and its main metabolites in conventional and pseudo germ-free rats determined by liquid chromatography/ion trap mass spectrometry [J]. *Drug Metab Dispos*, 2006, 34(12): 2064-2072.
- [35] Hayasaka S, Kodama T, Ohira A. Traditional Japanese herbal (kampo) medicines and treatment of ocular diseases: A review [J]. *Am J Chin Med*, 2012, 40(5): 887-904.
- [36] Lam P, Kok S H, Lee K K, et al. Sensitization of *Candida albicans* to terbinafine by berberine and berberrubine. [J]. *Biomed Rep*, 2016, 4(4): 449-452.

[责任编辑 时圣明]