

延胡索分类的化学证据

傅小勇 贺正全 梁文藻 涂国士

(中国药品生物制品检定所, 北京)

摘要 东阳产延胡索与大连产齿瓣延胡索经成分分离和TLC、HPLC对比, 发现延胡索以啊扑啡类生物碱如glaucine为主, 而齿瓣延胡索则含 corynoline 类生物碱。根据生物碱的类型及含量比较, 二者有明显差异, 结合延胡索的植物形态和植化分类特征判断, 将延胡索作为与齿瓣延胡索近缘的独立种处理较为合理, 即为 *Corydalis yanhusuo* W.T.Wang ex Z.Y. Su et C.Y. Wu

关键词 紫堇属; 延胡索; 齿瓣延胡索; 异喹啉类生物碱

延胡索是荷包牡丹科 (Fumariaceae) 紫堇属 (*Corydalis*) 植物, 为一常用的行气止痛, 活血化瘀传统中药, 生产于浙江东阳、盘安、永康一带, 江苏、安徽、湖北等省也有野生或栽培。1886年, Forbes和Hemsley将它的原植物误订为 *Corydalis bulbosa*。近二十年来, 国内外学者对延胡索的分类问题作了一些研究工作, 但对它的分类地位迄今仍有异议^[1-5]。周荣汉等^[2]认为它近于齿瓣延胡索 *Corydalis remota* Fisch. ex Maxim. (*C. turtschaninovii* Bess.), 将其订为 *C. turtschaninovii* Bess. f. *yanhusuo* Y.H.Chou et C. C. Hu。王文采、苏志云等^[4, 5]则根据它的形态特征, 地理分布, 并结合本草考证的结果, 认为延胡索为一个分布于我国南方的独立种, 即 *Corydalis yanhusuo* W.T.Wang ex Z.Y.Su et C.Y.Wu。延胡索的形态变异幅度较大, 给分类学者带来了极大的困惑^[5]。所以, 很有必要结合现代分析, 寻找新的分类证据, 以利准确鉴定, 保证延胡索的质量及临床用药的安全有效。为此, 我们在进行延胡索类中药的质量及资源研究工作中, 对东阳栽培的延胡索和大连栽培的齿瓣延胡索的生物碱进行了系统的化学研究, 以便探索其二者之间的化学相关性。

实验和结果

1. 生物碱的提取、分离和结构分析参见文献^[6, 8, 12]报道。

2. 薄层光密度法测定: 参照文献^[7]方法, 在硅胶G薄层板上, 用展开剂 I: 甲苯-乙醇-氢氧化铵 (40: 2.5: 1.5), 展开剂 II: 甲苯-乙醇-氢氧化铵 (40: 4: 1.5) 分离了8个主要叔胺生物碱, (A): 四氢黄连碱 (tetrahydrocoptisine) (B): 紫堇碱 (corydaline), (C): 四氢小檗碱 (tetrahydroberberine), (D): 四氢巴马亭 (tetrahydro-palmatine), (E): 四氢非洲防己胺 (tetrahydrocolumbamine), (F): 普鲁托

品 (protopine), (G): 海罂粟碱 (glaucine), (H): α -别隐品碱 (α -allocryptopine)。并用外标法在CS-910薄层扫描仪上测定了它们在两种植物中的含量, 结果见图 1、2 和图 3、及表 1。

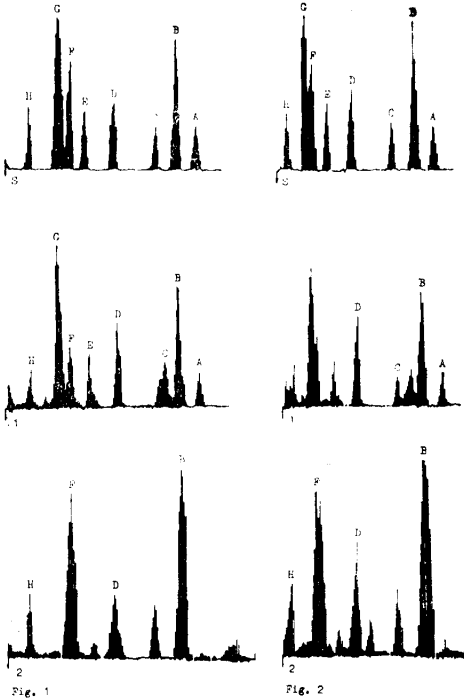


图 1、2 延胡索与齿瓣延胡索中生物碱的薄层扫描图谱

Fig. 1、2 TLC scanning of the alkaloids from *C. yanhusuo* and *C. remota* S. reference samples; 1. *C. yanhusuo*; 2. *C. remota*

Fig. 1 by system I; Fig. 2 by system II

A. tetrahydrocoptisine, B. corydaline, C. tetrahydroberine, D. tetrahydropalmatine, E. tetrahydrocolumbamine, F. protopine, G. glaucine, H. α -allocryptopine.

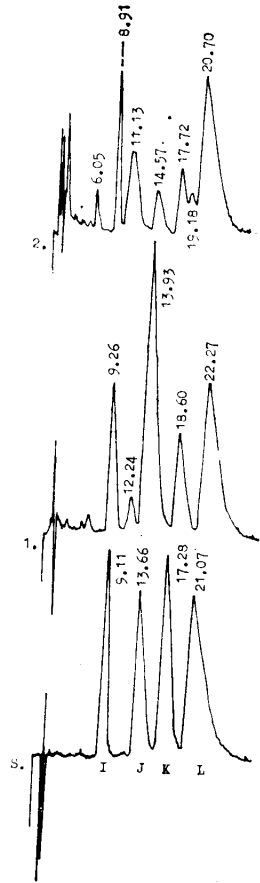


图 3 延胡索和齿瓣延胡索中生物碱的高效液相色谱图

Fig. 3 HPLC of the alkaloids from *C. yanhusuo* and *C. remota*. S. reference samples, 1. *C. yanhusuo*, 2. *C. remota* I. columbamine, J. coptisine, K. palmatine, L. dehydrocorydaline

3 高效液相色谱法测定: 参照文献^[9]方法在YWG-C₁₈柱上, 以0.04M H₃PO₄-CH₃CN(32:68)为流动相, λ 349nm检测, 分离测定了四个主要季铵生物碱 (I): 非洲防己胺 (columbamine)、(J): 黄连碱 (coptisine)、(K): 巴马亭 (palmatine)和(L): 去氢紫堇碱 (dehydrocorydaline), 结果见图 3、表 1。

表 1 延胡索和齿瓣延胡索生物碱的分析结果
Table 1 Analytical results of the alkaloids from *C. yanhusuo* and *C. remota*

Content (%)		<i>C. yanhusuo</i>	<i>C. remota</i>
Alkaloids		from Dongyang, Zhejiang	from Shenyang, Liaoning
tetrahydroproto- berberine type	A	0.022	Trace
	B	0.129	0.446
	C	0.014	/
	D	0.078	0.097
	E	0.037	/
protopine type	F	0.035	0.296
	H	0.033	0.053
aporphine type	G	0.116	/
protoberberine type	I	0.036	/
	J	0.099	0.009
	K	0.033	/
	L	0.188	0.140

讨 论

1. 异喹啉类生物碱是本科植物的主要化学成分, 延胡索和齿瓣延胡索是紫堇属植物中同一亚属同一组的两个分类群^[5], 无疑二者所含生物碱的生物合成途径是一致的。

异喹啉生物碱都是由两个酪氨酸结合形成四氢苜基异喹啉型, 然后衍生出许多结构类型^[10]。所以二者所含生物碱的异同可作为它们分类的化学证据之一。

实验结果^[6, 10, 11, 12]表明, 延胡索和齿瓣延胡索中所含生物碱均为异喹啉类, 并以原小檗碱 (protoberberine) 型和普鲁托品 (protopine) 型为其共同成分, 它们在二者之间尽管有种类上的差异, 但仍足以说明二者之间的近缘关系。非常有趣的发现是, 在延胡索中存在的以 (glauicine) 为主的阿扑非型生物碱, 在齿瓣延胡索中并不存在, 而在齿瓣延胡索中存在的紫堇灵 (corynoline) 类生物碱又不存在于延胡索中, 这两种主要成分在两种植物中分布上的显著性差别, 足以说明它们之间亲缘上的差异。

实验结果(表 1)还表明, 即使共存于两种植物之中的四氢原小檗碱型和普鲁托品型主要生物碱的含量也显示出了明显差别, 特别是紫堇碱 (corydaline) 和普鲁托品 (protopine) 在齿瓣延胡索中很高, 分别是延胡索中含量的 3.5 倍和 8.5 倍。

HPLC 所测的季铵型生物碱也有较大的差别。

从形态分类学上看, 显然延胡索的形态变异较大, 但它的总状花序具 3—10 花, 排列

稀疏,花冠距的末端膨大,全缘或至少是上部的全缘,叶片形状等与齿瓣延胡索存在着相对稳定的形态差别,且二者在地理上(齿瓣延胡索主要分布于我国北方)相互隔离,所以,即使从经典的形态地理的观点来看,延胡索作为齿瓣延胡索的种下等级处理都是不适当的。

结合上述二者在生物碱种类及含量上的差别,将延胡索作为与齿瓣延胡索近缘的独立种处理较为合适,即 *Corydalis yanhusuo* W.T.Wang ex Z. Y. Su et C. Y. Wu^o 这样处理,无论是对该属植物分类,还是对延胡索药材的质量控制以及保证临床准确用药,都具有重要意义。

2.在植物的化学分类工作中,化学成分的定性分析结果。特别是经过系统分离和结构确证以后,所得主要成分的比较结果是分类的重要依据;但定量结果也不能忽视,尤其是同科属植物的化学分类,就更应考虑那些含量稳定的主要成分的定量分析结果。本文采用了目前应用于植物药分析的最常用二种色谱分析方法,对两种植物进行了主要生物碱的定量比较研究,方法简便、快速、准确、重现性好,可用于含有类似成分的同科属植物的化学分类研究。

3.周荣汉等^[2]认为延胡索与齿瓣延胡索的生物碱TLC图谱甚为相似,故将前者作为后者的变型处理。重复实验结果表明,用文献^[2]所报道的TLC层析系统,aporphine和protopine类碱性较强的生物碱在 origin 附近只呈长拖尾斑条,无法分离出清晰的斑点,而且文献^[2]只用了四氢巴马亭一种对照品,所示的相似TLC图谱只能反映本文前述的二者共性部分,对二者中具有特征性区别的斑点,无法提示充分信息,且对共性部分在含量上的差别,也未进行研究,故单用文献^[2]所述的方法来作为延胡索分类的化学证据值得商榷。

4.本实验证明,aporphine型和corynoline型生物碱是二者最重要的化学分类特征,其原小檗碱型和普鲁托品型生物碱的定量分析结果是很有参考意义的辅助证据。

参 考 文 献

- 1 难波恒雄,难波健辅,金子秀彦.生物学杂志 1969; 23(1): 8
- 2 周荣汉,许春泉.植物分类学报 1977; 15(2): 81
- 3 刘鸣远,李树英,刘景信.东北林学院植物研究室汇刊 1979; 4(4): 31
- 4 中国科学院植物研究所.中国高等植物图鉴·北京:科学出版社,1985; I:12, Fig.1754
- 5 苏志云,吴征镒.云南植物研究 1985; 7(3): 253
- 6 傅小勇,梁文藻,涂国土.药物学报 1986; 21(6): 447
- 7 付小勇,梁文藻,涂国土.药物分析杂 1985; 5(4): 194
- 8 傅小勇,梁文藻,涂国土.药物分析杂志 1986; 6(1): 6
- 9 傅小勇,梁文藻,方典模等.药物分析杂志 1986; 6(4): 194
- 10 Santavy F. Papaveraceae Alkaloids II in Manske R. H. F., Rodrigo R. G. A., The Alkaloids Chemistry and Physiology. New York: Academic Press, 1979; 17, 385—544
- 11 朱敏.药物分析杂志 1985; 5(3): 139
- 12 Fu X, Liang W, Tu G. *J Nat Prod* (in press)

CHEMOTAXONOMIC CHARACTERISTICS OF YANHUSUO

Fu Xiaoyong, He Zhengquan, Liang Wenzao, Tu Guoshi

(National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing)

Abstract Yanhusuo, the dried tubers of a species affiliated to *Corydalis remota* Fisch. ex Maxim., is one of the most famous Chinese herbal drugs frequently used as an analgesic in this country. The taxonomical treatment of Yanhusuo has been very confused and difficult because of the wide variations of its morphological features. However, the isoquinoline alkaloids in the above plants were found to be qualitatively and quantitatively different. The aporphine type alkaloids such as glaucine were found in Yanhusuo while corynoline type alkaloids found in *C. remota*. These results can be used to differentiate them each other, even by a simple authenticated TLC chromatogram described in this paper. Therefore, it is more rational to consider that Yanhusuo as an independent species *Corydalis yanhusuo* W. T. Wang ex Z. Y. Su et C. Y. Wu than as *C. turtschaninovii* Bess f. *yanhusuo* Y. H. Chou et C. C. Hsu or others.

Key words *Corydalis*; *C. yanhusuo*; *C. remota*; Isoquinoline alkaloids