

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2023)15-0062-05
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2023.15.013



云南重楼果皮高效液相色谱指纹图谱研究

苏会梅¹, 陆礼和², 余丽¹, 徐宏盼¹, 万近福^{1,2,Δ}

(1. 昆明医科大学药学院·云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500; 2. 云南省药物研究所·云南省中药和民族药新药创制企业重点实验室, 云南 昆明 650111)

摘要:目的 建立云南重楼果皮的高效液相色谱(HPLC)指纹图谱。方法 色谱柱为 Capcell PAK C₁₈ 柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-水(梯度洗脱), 流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 203 nm, 柱温为 30 ℃, 进样量为 15 μL。以重楼皂苷 VII 峰为参照峰, 绘制 9 批药材样品的 HPLC 指纹图谱, 采用中药色谱指纹图谱相似度评价系统 2.0 版进行相似度评价, 确定共有峰。结果 建立了 9 批药材样品的 HPLC 指纹图谱, 确定了 16 个共有峰, 指认 4 个黄酮类成分及 5 个重楼皂苷类成分, 相似度不小于 0.903。结论 所建立的方法专属性强、稳定性和重复性好, 可用于云南重楼果皮的质量控制。

关键词: 云南重楼; 果皮; 指纹图谱; 高效液相色谱法; 黄酮; 重楼皂苷; 质量控制

HPLC Fingerprint of Paridis Pericarpium

SU Huimei¹, LU Lihe², YU Li¹, XU Hongpan¹, WAN Jinfu^{1,2}

(1. College of Pharmacy, Kunming Medical University · Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Drugs, Kunming, Yunnan, China 650500; 2. Yunnan Institute of Materia Medica · Key Laboratory for TCM and Ethnic Medicine Innovation and Manufacturing Enterprises in Yunnan Province, Kunming, Yunnan, China 650111)

Abstract: Objective To establish a high-performance liquid chromatography (HPLC) fingerprint of Paridis Pericarpium. **Methods** The chromatographic column was Capcell PAK C₁₈ column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), the mobile phase was acetonitrile-aqueous (gradient elution), the flow rate was 1.0 mL/min, the detection wavelength was 203 nm, the column temperature was 30 ℃, and the injection volume was 15 μL. With the peak of polyphyllin VII as the reference peak, HPLC fingerprints of nine batches of samples were drawn, and the Similarity Evaluation System of Chromatographic Fingerprint of Traditional Chinese Medicine (Version

第一作者: 苏会梅, 女, 硕士研究生在读, 研究方向为中药与天然药物药效物质基础及质量标准, (电子信箱)3312581668@qq.com。

Δ通信作者: 万近福, 男, 硕士, 正高级工程师, 研究方向为中药与天然药物药效物质基础及质量标准, (电子信箱)ybwanjf@163.com。

物品的最长时间, 尽量避免储藏药品的质量受到干扰。除了温度分布测试外, 日常温度监控记录时也应注意多种监测方式的温度差异。

3.2 冷库温度分布特性的指导意义

本研究中, 48 h 内各个测试位点的温度均在 2~8 ℃ 范围内, 温度均匀度和温度波动度均符合性能要求, 说明该冷库性能良好, 可为药品保存提供良好的物理条件。从均匀性布点(1号、11-20号点位)中排除设备影响点位, 选取 16 号点位作为日常监控的安置位置。开门对冷库温度变化影响较大, 4 min 达温度警戒值, 为避免日常入库与操作开门过程中温度超标, 建议最长开门作业时间应控制在 4 min 内; 断电情况下, 应在 1 h 28 min 内重新供电或将储藏药品尽快转移。

参考文献

- [1] 吴加娣, 徐宏宇. 医院药品冷链管理的探讨[J]. 中国药房, 2011, 22(5): 420-422.
- [2] 徐旭. 谈本院病区药品的贮存与管理[J]. 中国实用医药, 2013, 8(19): 272-273.
- [3] 薛加林, 胡忠杰, 张艳, 等. 冷藏药品质量管理探讨[J]. 浙江临床医学, 2018, 20(3): 589-590.

- [4] 侯菲, 杨蕾, 卢锦标, 等. 不同储存条件对结核亚单位疫苗参考品免疫原性的影响[J]. 中国生物制品学杂志, 2016, 29(6): 582-587.
- [5] 董红环, 杨玥莹, 黄宝斌, 等. 药检机构留样库贮藏温度合理设置浅析[J]. 中国药师, 2020, 23(2): 388-390.
- [6] 王彬. 加强冷链药品管理的重要性[J]. 中国现代药物应用, 2014, 8(7): 256-257.
- [7] 宋春艳, 张涛, 王宇, 等. 药品冷链物流用冷藏箱的验证方法探讨[J]. 北方药学, 2020, 17(8): 163-166.
- [8] 钱震宇. 冷藏药品库验证方案的探讨[J]. 中国医药指南, 2017, 15(31): 298-299.
- [9] 江志杰, 宣泽, 梁谋, 等. 实验室医用冷藏箱的温度分布特性验证研究[J]. 医疗卫生装备, 2022, 43(9): 69-72.
- [10] 国家食品药品监督管理总局. 药品经营质量管理规范[A/OL]. (2015-06-25)[2022-08-05]. https://www.gov.cn/gongbao/content/2015/content_2941163.htm.
- [11] GB/T 34399-2017, 中华人民共和国国家标准 医药产品冷链物流温控设施设备验证性能确认技术规范[S].
- [12] 索晔. 浅析冷库相对湿度的控制方案[J]. 机电信息, 2019(8): 34-35.

(收稿日期: 2022-09-11; 修回日期: 2023-02-11)

2.0) was used for similarity evaluation to determine the common peak. **Results** HPLC fingerprints of nine batches of samples were established with a similarity of ≥ 0.903 , 16 common peaks were determined, and four flavonoids and five polyphyllins were identified. **Conclusion** The established method has strong specificity, stability, and good repeatability, which can be used for the quality control of *Paridis Pericarpium*.

Key words: *Paridis Pericarpium*; fingerprint; HPLC; flavonoid; polyphyllin; quality control

云南重楼 *Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand. - Mazz. 为百合科重楼属植物, 收载于历版《中国药典(一部)》, 并规定以干燥根茎入药, 具有清热解毒、消肿止痛、凉肝定惊等功效^[1]。重楼地上部位一年一生资源丰富, 但常大量丢弃, 造成浪费。不少学者对其开展了化学成分和药理活性^[2-7]研究, 发现皂苷类成分为主要活性成分^[8]。刘佳等^[9-10]比较了同种重楼不同部位(叶片、地上茎、种子、果皮、外种皮)、不同种重楼不同部位中重楼皂苷 I, II, VI, VII 的含量, 发现含量相差较大, 不同部位均含有重楼皂苷 VII, 含量依次为果皮 > 外种皮 > 叶片 > 种子 > 地上茎; 仅果皮和叶片含有重楼皂苷 I, 且叶片 > 果皮。李燕敏等^[11]采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱(UPLC-QTOF-MS/MS)法结合高效液相色谱(HPLC)法对华重楼根茎、须根、茎、叶、种子、果皮的化学成分进行分析, 发现根茎、须根、种子的化学成分相似, 均以偏诺皂苷为主; 果皮同时含有偏诺皂苷和薯蓣皂苷, 以偏诺皂苷含量居高, 主要为重楼皂苷 VII、重楼皂苷 H。为更好地开发和利用云南重楼果皮, 本研究中建立了云南重楼果皮化学成分的 HPLC 指纹图谱^[12-15], 旨在为云南重楼果皮的质量控制及合理开发提供参考。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

UltiMate3000 型高效液相色谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司), 配有 LC-20AT 型四元泵、SIL-20A 型自动进样仪、CTO-20A 型柱温箱、SPDM-20A 型紫外检测器; XSE205 型电子天平(精度为 0.01 mg), ME204T/02 型电子天平(精度为 0.01 mg), 均购自梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; DZKW-S-6 型智能数显恒温水浴锅(巩义市予华仪器预先责任公司); ADVANTAGE10 型超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.2 试剂

云南重楼果皮由云南白药集团太安中药材生产质量管理规范(GAP)种植基地提供, 经云南省药物研究所苏钦正高级工程师鉴定为正品, 批号分别为 20221028-4 (S1, 4 年生)、20221028-5 (S2, 5 年生)、20221028-6 (S3, 6 年生)、20221028-M (S4, 多年生)、20221028-7 (S5, 5 mm 圆)、20221028-8 (S6, 5 mm 长)、20221028-9 (S7, 3~5 mm 圆)、20221028-10 (S8, 3~5 mm 长)、

20201109 (S9); 重楼皂苷 I 对照品(批号为 111590-202105), 重楼皂苷 II 对照品(批号为 111591-20210504), 重楼皂苷 VI 对照品(批号为 111592-201604), 重楼皂苷 VII 对照品(批号为 111593-202105), 均购自中国食品药品检定研究院, 纯度均大于 96.0%; 重楼皂苷 III 对照品、重楼皂苷 D 对照品、重楼皂苷 H 对照品、kaempferol-3-O- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (CLD02) 对照品、isorhamnetin-3-O- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (CLD03) 对照品、异鼠李素-3-O- β -D-龙胆二糖苷 (CLD04) 对照品、异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷 (CLD01) 对照品均为实验室自制, 经核磁、质谱数据及文献对比后确定其结构, HPLC 检测质量分数均大于 95.0%; 乙腈(美国 Merck 公司, 色谱纯); 超纯水(实验室自制)。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱: Capcell PAK C₁₈ 柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m); 流动相: 乙腈(A)-水(B), 梯度洗脱(0~60 min 时 10%A~50%A, 60~65 min 时 50%A~80%A, 65~85 min 时 80%A~90%A, 85~95 min 时 90%A); 流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 203 nm; 柱温: 30 $^{\circ}$ C; 进样量: 15 μ L。

2.2 溶液制备

对照品溶液: 取重楼皂苷 I、重楼皂苷 II、重楼皂苷 III、重楼皂苷 VI、重楼皂苷 VII、重楼皂苷 D、重楼皂苷 H 对照品各适量, 加甲醇制成质量浓度分别为 0.415, 0.571, 0.525, 0.419, 0.463, 0.416, 0.494 mg/mL 的重楼皂苷混合对照品溶液。分别取 CLD02, CLD03, CLD04 对照品各适量, 加水制成质量浓度分别为 4.16, 4.32, 3.86 mg/mL 的 CLD 混合对照品溶液。取 CLD01 对照品适量, 加甲醇制成质量浓度为 1.52 mg/mL 的对照品溶液。

供试品溶液: 取药材样品粉末(过 3 号筛) 1.0 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 75% 甲醇 50 mL, 称定质量, 80 $^{\circ}$ C 恒温水浴锅中加热回流 60 min, 放冷, 再次称定质量, 用 75% 甲醇补足缺失的质量, 摇匀, 滤过, 精密量取续滤液 25 mL; 回收溶剂至干, 残渣加水 10 mL 使溶解, 用水饱和正丁醇提取 5 次, 每次 15 mL, 合并正丁

醇液,蒸干;残渣用5 mL甲醇溶解,经0.45 μm 微孔滤膜滤过,取续滤液,即得。

2.3 方法学考察^[16]

精密度试验:参照2020年版《中国药典(四部)》通则0512 HPLC法,取药材样品(批号为20201109)粉末1.0 g,精密称定,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下色谱条件连续进样测定6次,记录色谱图,以重楼皂苷Ⅶ峰为参照峰。结果各共有峰相对峰面积的RSD小于1.98%($n=6$),相对保留时间的RSD小于0.48%($n=6$),表明仪器精密度良好。

重复性试验:参照2020年版《中国药典(四部)》9101药品质量标准分析方法验证指导原则,取药材样品(批号为20201109)粉末1.0 g,共6份,精密称定,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下色谱条件进样测定,记录色谱图,以重楼皂苷Ⅶ为参照峰。结果各共有峰相对峰面积的RSD小于2.04%($n=6$),相对保留时间的RSD小于0.42%($n=6$),表明方法重复性良好。

稳定性试验:参照2020年版《中国药典(四部)》9101药品质量标准分析方法验证指导原则,取药材样品(批号为20201109)粉末1.0 g,精密称定,按2.2项下方法

制备供试品溶液,分别于室温下放置0,4,8,12,16,20,24 h时按2.1项下色谱条件进样测定,记录色谱图,以重楼皂苷Ⅶ为参照峰。结果各共有峰相对峰面积的RSD小于1.54%($n=7$),相对保留时间的RSD小于0.39%($n=7$),表明供试品溶液在室温下放置24 h内稳定性良好。

加样回收试验:取药材样品(批号为20201109)粉末0.5 g,精密称定,共6份,分别精密加入重楼皂苷Ⅶ和重楼皂苷Ⅱ对照品5.280 0 mg和2.206 0 mg,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下色谱条件进样测定。结果重楼皂苷Ⅶ、重楼皂苷Ⅱ的平均加样回收率分别为106.11%和102.45%,RSD分别为0.53%和1.10%($n=6$),表明结果准确度好。

2.4 指纹图谱建立与相似度评价

取9批药材样品各适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下色谱条件进样测定,记录色谱图,导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统2.0版,以药材样品S1的色谱图为参照谱图,采用中位数法生成对照谱图,时间窗宽度设置为0.1 min,匹配方法为多点校正法,建立共有模式,共标记16个共有峰,并生成指纹图谱,见图1和图2。

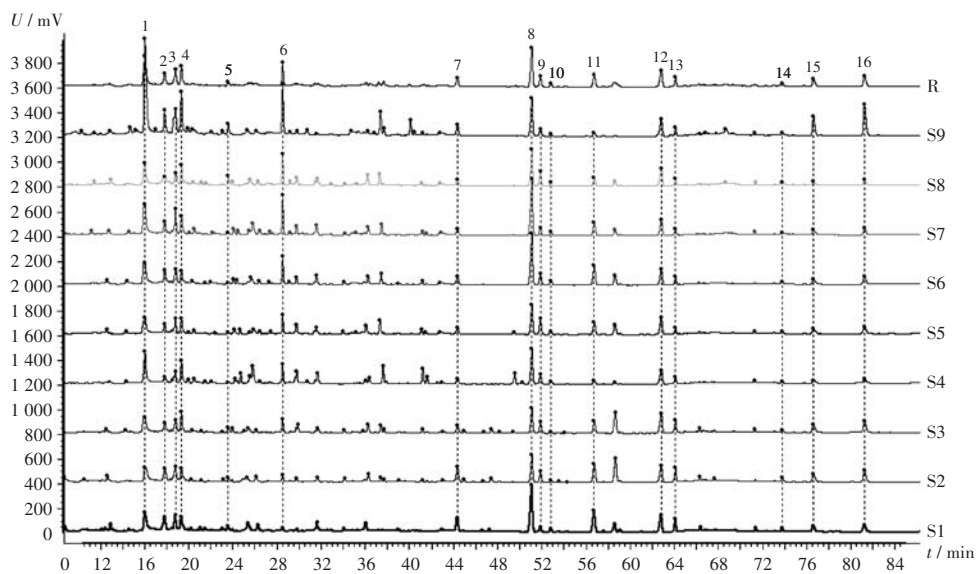


图1 9批药材样品高效液相色谱叠加指纹图谱

Fig. 1 HPLC superimposed fingerprint of nine batches of Paridis Pericarpium

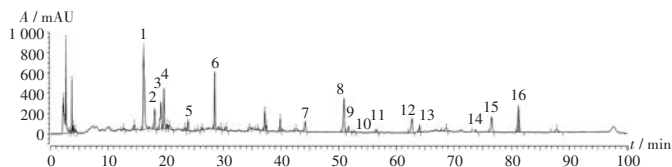


图2 药材样品高效液相色谱对照指纹图谱

Fig. 2 HPLC reference fingerprint of Paridis Pericarpium

8号峰为重楼属植物的特征标志峰(重楼皂苷Ⅶ),峰面积较大且与其他相邻峰分离度良好,故定为参照峰(S)。计算其他共有峰的相对峰面积和相对保留时

间,各共有峰相对峰面积的RSD均不低于22.21%,各共有峰相对保留时间的RSD均不超过0.62%,详见表1。9批药材样品的HPLC指纹图谱相似度评价结果见表2。

2.5 特征峰归属和指认

取2.2项下供试品溶液及对照品溶液,按2.1项下色谱条件进样测定,记录色谱图。共指认9个成分,包括4个黄酮类成分及5个重楼皂苷类成分,分别为kaempferol-3-O- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -

表1 9批药材样品高效液相色谱共有峰的相对峰面积和相对保留时间

Tab. 1 Relative peak areas of common peaks in the HPLC chromatograms of nine batches of *Paridis Pericarpium*

峰号	相对峰面积									RSD(%)	相对保留时间									RSD(%)
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	
1	0.52	1.02	0.96	0.93	0.78	0.62	0.74	0.76	2.65	64.09	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.32	0.32	0.31	0.31	0.39
2	0.36	0.52	0.28	0.15	0.23	0.17	0.17	0.23	0.50	48.40	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.27
3	0.33	0.49	0.47	0.26	0.34	0.27	0.31	0.16	0.77	47.00	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.38	0.38	0.37	0.37	0.59
4	0.24	0.50	0.62	0.49	0.42	0.18	0.26	0.34	0.79	45.77	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.36
5	0.06	0.11	0.17	0.15	0.09	0.04	0.07	0.05	0.20	54.29	0.46	0.47	0.47	0.46	0.47	0.47	0.47	0.46	0.46	0.62
6	0.06	0.18	0.37	0.52	0.04	0.05	0.38	0.58	0.91	85.51	0.56	0.56	0.56	0.55	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
7	0.04	0.07	0.11	0.30	0.38	0.36	0.42	0.58	0.91	78.25	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.12
8	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0
9	0.10	0.41	0.45	0.27	0.51	0.20	0.13	0.39	0.18	50.95	1.01	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	0.36
10	0.06	0.09	0.06	0.08	0.11	0.08	0.07	0.10	0.06	22.21	1.03	1.04	1.04	1.04	1.03	1.04	1.04	1.03	1.04	0.21
11	0.49	0.73	0.49	0.09	0.43	0.40	0.23	0.23	0.10	59.11	1.11	1.12	1.12	1.12	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	0.12
12	0.42	0.77	0.96	0.46	0.63	0.32	0.28	0.56	0.53	39.11	1.23	1.24	1.24	1.23	1.23	1.24	1.24	1.23	1.23	0.19
13	0.22	0.41	0.39	0.13	0.15	0.10	0.07	0.14	0.16	61.90	1.25	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	0.28
14	0.07	0.13	0.08	0.04	0.05	0.04	0.04	0.06	0.07	43.29	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	0.20
15	0.16	0.39	0.42	0.12	0.23	0.13	0.10	0.14	0.53	63.91	1.50	1.51	1.51	1.50	1.50	1.51	1.51	1.50	1.50	0.21
16	0.21	0.55	0.59	0.21	0.34	0.22	0.13	0.18	0.97	73.28	1.59	1.60	1.60	1.59	1.59	1.60	1.61	1.59	1.60	0.35

表2 9批药材样品相似度评价结果

Tab. 2 Results of similarity evaluation of nine batches of *Paridis Pericarpium*

批次	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	R
S1	1.000	0.948	0.909	0.888	0.93	0.952	0.912	0.896	0.726	0.934
S2	0.948	1.000	0.968	0.874	0.95	0.906	0.858	0.894	0.801	0.941
S3	0.909	0.968	1.000	0.933	0.974	0.91	0.891	0.939	0.869	0.968
S4	0.888	0.874	0.933	1.000	0.957	0.945	0.971	0.969	0.891	0.979
S5	0.930	0.950	0.974	0.957	1.000	0.963	0.941	0.976	0.832	0.980
S6	0.952	0.906	0.91	0.945	0.963	1.000	0.982	0.963	0.804	0.972
S7	0.912	0.858	0.891	0.971	0.941	0.982	1.000	0.968	0.853	0.972
S8	0.896	0.894	0.939	0.969	0.976	0.963	0.968	1.000	0.844	0.976
S9	0.726	0.801	0.869	0.891	0.832	0.804	0.853	0.844	1.000	0.903
R	0.934	0.941	0.968	0.979	0.98	0.972	0.972	0.976	0.903	1.000

D-glucopyranoside(峰2)、isorhamnetin-3-*O*- β -*D*-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside(峰3)、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-龙胆二糖苷(峰4)、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(峰5)、重楼皂苷Ⅶ(峰8)、重楼皂苷D(峰9)、重楼皂苷H(峰10)、重楼皂苷Ⅲ(峰12)、重楼皂苷I(峰13)。详见图3。

3 讨论

3.1 色谱条件优化

预试验中参照2020年版《中国药典(一部)》重楼含量测定项下相关要求,对不同流动相(甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1%磷酸水溶液、乙腈-0.1%磷酸水溶液),不同色谱柱[Capcell PAK C₁₈柱(250 mm × 4.6 mm,

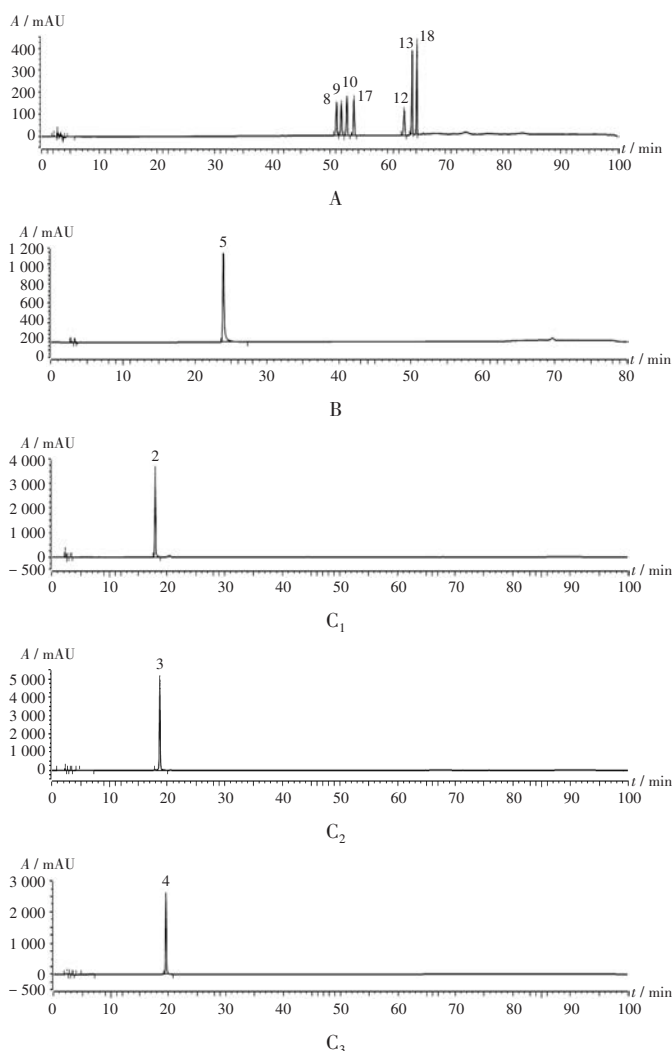
5 μ m)、YMC J'sphere ODS-H80柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μ m)、Xtimate C₁₈柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μ m)、Zorbax SB-Aq柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μ m)、Zorbax Eclipse XDB-C₁₈柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μ m)、Ecosil HPLC Column柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μ m)],不同流速(0.9, 1.0, 1.1 mL/min),不同温度(28, 30, 32 $^{\circ}$ C)进行了考察,采用梯度洗脱,对色谱条件进行优化,发现洗脱系统为乙腈-水,流速为1.0 mL/min,色谱柱为Capcell PAK C₁₈柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μ m)时各成分分离效果好,峰形好;温度对分离效果影响不大,基于实验室常用柱温,故选定柱温为30 $^{\circ}$ C;通过对供试品溶液进行180~500 nm波长范围内扫描,发现各成分于203 nm波长处出峰较多,故选定检测波长为203 nm。

3.2 供试品溶液制备方法选择

对不同提取方式(超声提取、回流提取),提取溶剂(50%, 75%, 100%, 50%, 75%, 95%乙醇),提取时间(30, 60, 120 min),提取液料比(10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 50:1, 100:1, mL/g)进行考察,以重楼皂苷Ⅶ的峰面积和峰形作为判断依据。结果表明,50倍75%甲醇回流提取60 min效果最佳。

3.3 指纹图谱相似度评价

通过中药色谱指纹图谱相似度评价系统2.0版对9批药材样品进行分析,共确定了16个共有峰,相似度为0.903~0.980,各共有峰相对保留时间的RSD均不超过0.62%,表明HPLC指纹图谱体系稳定,可为云南重楼果皮的质量控制提供参考。但相对峰面积的RSD



A. 重楼皂苷混合对照品溶液 B. CLD01对照品溶液

C₁ - C₃. CLD混合对照品溶液 (CLD02, CLD03, CLD04)

2. Kaempferol-3-O-β-D-galactopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside 3. Isorhamnetin-3-O-β-D-galactopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside 4. 异鼠李素-3-O-β-D-龙胆二糖苷 5. 异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷
8. 重楼皂苷Ⅶ 9. 重楼皂苷D 10. 重楼皂苷H 12. 重楼皂苷Ⅲ
13. 重楼皂苷Ⅰ 17. 重楼皂苷Ⅱ 18. 重楼皂苷Ⅳ

图3 对照品溶液高效液相色谱图

A. Mixed reference substance of polyphyllin B. CLD01 reference solution C₁ - C₃. CLD reference solution (CLD01, CLD03, CLD04)

2. Kaempferol-3-O-β-D-galactopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside 3. Isorhamnetin-3-O-β-D-galactopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside 4. Isorhamnetin-3-O-β-D-gentianoside 5. Isorhamnetin-3-O-β-D-glucoside 8. Polyphyllin Ⅶ
9. Polyphyllin D 10. Polyphyllin H 12. Polyphyllin Ⅲ 13. Polyphyllin Ⅰ
17. Polyphyllin Ⅱ 18. Polyphyllin Ⅳ

Fig. 3 HPLC chromatograms

相差较大,为排除试验误差,在此基础上补充了重楼皂苷Ⅶ、重楼皂苷Ⅱ的加样回收试验,结果平均加样回收率分别为106.11%和102.45%,RSD分别为0.53%和

1.10%,提示不同批次、不同采收年限的云南重楼果皮品质存在较大差异。

3.4 方法评价

本研究中建立的方法精密度高、重复性好、稳定性强,能较好地反映云南重楼果皮中化学成分的HPLC指纹图谱,可为云南重楼果皮的整体质量控制和评价提供参考。

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, 2020: 271.
- [2] 李 菊, 张荣平, 贺智勇, 等. 重楼地上部分与地下部分皂苷的抗肿瘤作用[J]. 昆明医科大学学报, 2016, 37(5): 46-50.
- [3] 陈美红, 梁梦园, 闻晓东, 等. 重楼地上部分化学成分和药理作用研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2018, 37(1): 44-50.
- [4] DUYEN NT, VINH LB, PHONG NV, et al. Steroid glycosides isolated from *Paris polyphylla* var. *chinensis* aerial parts and paris saponin II induces G₁/S-phase MCF-7 cell cycle arrest[J]. Carbohydr Res, 2022, 519: 108613.
- [5] SU F, YE L, ZHOU ZL, et al. Study of Chemical Compositions and Anticancer Effects of *Paris polyphylla* var. Leaves[J]. Molecules, 2022, 27(9): 2724.
- [6] QIN XJ, ZHANG LJ, ZHANG Y, et al. Polyphyllisides A-F, six new spirostanol saponins from the stems and leaves of *Paris polyphylla* var. *chinensis*[J]. Bioorg Chem, 2020, 99: 103788.
- [7] 吕 芸, 李晓玲. 重楼皂苷D抑制A549细胞转移作用及机制研究[J]. 中国药业, 2015, 24(22): 35-36.
- [8] DING YG, ZHAO YL, ZHANG J, et al. The traditional uses, phytochemistry, and pharmacological properties of *Paris* L. (Liliaceae): A review[J]. J Ethnopharmacol, 2021, 278: 114293.
- [9] 刘 佳, 张 鹏, 宋发军, 等. 重楼地上部分四种重楼皂苷含量的分析[J]. 时珍国医国药, 2015, 26(5): 1233-1235.
- [10] 刘 佳, 杨亚利, 张 鹏, 等. 4种重楼不同部位4种重楼皂苷含量的分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(16): 44-48.
- [11] 李燕敏, 关亮俊, 陈两绵, 等. 华重楼不同部位的UPLC-Q-TOF-MS/MS定性分析和HPLC含量测定[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(12): 2900-2911.
- [12] 蒋 维, 李小辉, 万近福, 等. 云南重楼地上部分总皂苷HPLC指纹图谱[J]. 中国现代中药, 2021, 23(1): 57-61.
- [13] 刘东方, 赵丽娜, 李银峰, 等. 中药指纹图谱技术的研究进展及应用[J]. 中草药, 2016, 47(22): 4085-4094.
- [14] 符海邦, 张倩睿, 熊 蕊, 等. 指纹图谱结合一测多评模式在中药质量评价中的应用进展[J]. 中国药师, 2022, 25(5): 861-867.
- [15] 邹纯才, 鄢海燕. 我国中药色谱指纹图谱相似度评价方法30年(1988-2017年)研究进展与展望[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(10): 1969-1977.
- [16] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 682-684.

(收稿日期: 2022-12-20; 修回日期: 2023-04-03)