

[18] 符映均, 石美琴, 姜晓燕, 等. 泌感合剂中金钱草、半枝莲和白花蛇舌草的薄层色谱鉴别[J]. 内蒙古师范大学学报 (自然科学汉文版), 2019, 48(4): 338-341.

[19] 杨巧虹, 陈 萍. 生地黄标准汤剂质量评价及其指纹图谱的建立[J]. 医药导报, 2021, 40(10): 1383-1390.

[20] 陈小凯, 李 勇, 谭 为, 等. 健脾化痰方的 HPLC 指纹图谱建立及 8 种成分含量测定[J]. 中国药房, 2023, 34(23): 2874-2879.

[21] 王 博, 吴荣英, 裴 媛, 等. 麻石清肺合剂 HPLC 指纹图谱的建立及 7 种成分含量测定[J]. 中南药学, 2024, 22(2): 509-513.

[22] 陈 静. 新型指纹图谱技术在中药分析中的应用进展[J]. 黑龙江科学, 2021, 12(6): 38-39.

[23] 范鑫玉, 吉 田, 笔雪艳, 等. 中药指纹图谱分类及评价概述[J]. 黑龙江医药, 2023, 36(6): 1254-1258.

[24] 赵剑锋, 张 雪, 祁 进, 等. 指纹图谱与特征图谱技术在中药配方颗粒国家标准中的应用回顾性分析[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(9): 1278-1281.

[25] 江洁怡, 杨敏娟, 汤瑞茵, 等. 中药蝴蝶果 UPLC 指纹图谱及含量测定[J]. 药物分析杂志, 2024, 44(2): 233-241.

基于 GC-MS 指纹图谱和化学计量学评价重楼挥发油质量

董雨欣¹, 陈建辉¹, 李 娜², 朱童岩¹, 于永洲², 崔晓燕³, 赵春颖¹, 熊 辉^{1*}
(1. 承德医学院, 河北省中药研究与开发重点实验室, 河北 承德 067000; 2. 承德医学院, 河北省神经损伤与修复重点实验室, 河北 承德 067000; 3. 河北省药品医疗器械检定研究院, 河北 石家庄 050011)

摘要: **目的** 评价重楼挥发油质量。**方法** 指纹图谱建立采用 Shimadzu HP-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气高纯氮气; 体积流量 1.0 mL/mL; 进样口温度 250 ℃; 程序升温; 电子轰击离子源, 轰击能量 70 eV; 全扫描数据方式。再进行主成分分析和正交偏最小二乘判别分析。**结果** 20 批样品指纹图谱中有 21 个共有峰, 指认出 21 种成分, 相似度均大于 0.800 (CL006 除外)。各批样品 (CL038、CL046 除外) 分为 3 类, 花生酸和反油酸乙酯为潜在质量标志物。**结论** 该方法稳定可靠, 可有效识别不同地区重楼挥发油的质量差异, 从而为完善该药材质量标准提供理论依据。

关键词: 重楼; 挥发油; 质量评价; GC-MS 指纹图谱; 主成分分析; 正交偏最小二乘判别分析

中图分类号: R282 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2026)01-0023-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.01.004

Quality evaluation of volatile oils from *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* based on GC-MS fingerprints and chemometrics

DONG Yu-xin¹, CHEN Jian-hui¹, LI Na², ZHU Tong-yan¹, YU Yong-zhou², CUI Xiao-yan³, ZHAO Chun-ying¹, XIONG Hui^{1*}
(1. Hebei Provincial Key Laboratory for Research and Development of Traditional Chinese Medicines, Chengde Medical University, Chengde 067000, China; 2. Key Laboratory for Neurological Injury and Repair, Chengde Medical University, Chengde 067000, China; 3. Hebei Provincial Institute of Drug and Medical Device Control, Shijiazhuang 050011, China)

KEY WORDS: *Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand. -Mazz.; volatile oils; quality evaluation; GC-MS fingerprints; principal component analysis; orthogonal partial least squares-discriminant analysis

收稿日期: 2025-08-29

基金项目: 国家自然科学基金委青年科学基金项目 (82104384); 承德医学院高校基本科研业务费专项项目 (KY202316); 承德医学院中药药效物质基础青年 PI 科技创新团队 (2022)

作者简介: 董雨欣 (2001—), 女, 硕士在读, 从事中药药效物质及其质量标志物研究。E-mail: 838507120@qq.com

* 通信作者: 熊 辉 (1991—), 男, 博士, 副教授, 从事中药药效物质及其质量标志物研究。E-mail: xiongh19911101@163.com

重楼是百合科植物云南重楼 *Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand. -Mazz. 或七叶一枝花 *Paris polyphylla* Smith var. *chinensis* (Franch.) Hara 的干燥根茎^[1], 主产于云南、贵州等地^[2], 具有熄风定惊、消肿止痛、清热解毒功效, 对治疗疔疮、咽喉肿痛、毒蛇咬伤等症状效果显著^[3]。目前, 以重楼为原料的中药制剂多达四十余种, 如具有止血功效的云南白药、治疗肝癌的楼连胶囊等, 相关生产企业数量已突破 100 家, 药材需求量大^[4], 但其野生资源稀缺, 品种混杂, 人工种植技术要求高, 导致产量低下, 加之市场监管不力, 造假售假行为频发, 使得药材市场秩序十分混乱^[5-6]。因此, 迫切需要加强和优化重楼质量标准体系。

近年来, 对重楼的研究以甾体皂苷等活性成分为主^[7-9], 尚未涉及挥发油。气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 具有高灵敏度、高精密度、高准确度等优点, 尤其适用于分析中药挥发油^[10], 并且

在此基础上结合化学计量学能更真实地反映其质量差异^[11]。因此, 本实验以不同产地重楼为研究对象, 建立 GC-MS 指纹图谱, 通过主成分分析 (PCA) 对其进行分类, 正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 鉴定显著差异成分, 以期为该药材质量控制及基源鉴定提供可靠的科学依据。

1 材料

1.1 仪器 电子天平 (瑞士 Mettler-Toledo 公司); GC-2030 型气相色谱-质谱联用仪 (日本 Shimadzu 公司); Velocity 14R 型低温高速离心机 (英国 Dynamica 公司); SB-5200DT 型超声波清洗机 (宁波新芝生物科技有限公司)。

1.2 试剂与药材 重楼共 20 批, 经承德医学院中药研究所赵春颖教授鉴定为八年生云南重楼 *Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand. -Mazz. 的干燥根茎, 具体见表 1。乙酸乙酯 (色谱纯, 福晨化学试剂有限公司, 批号 20220507)。

表 1 重楼信息

Tab. 1 Information of *P. polyphylla* var. *yunnanensis*

编号	产地	采集时间	生长方式
CL001	云南省红河州哈尼族彝族自治州元阳县	2022 年 3 月 12 日	野生
CL003	云南省曲靖市沾益区炎方乡母关马嘎村 (第二批)	2022 年 10 月 2 日	种植
CL006	云南省文山市古木乡洗古塘村	2022 年 4 月 6 日	种植
CL008	云南省丽江市永胜县松坪乡公私炉村	2022 年 5 月 22 日	种植
CL012	贵州省毕节市纳雍县照镇	2022 年 10 月 16 日	种植
CL014	云南省普洱市镇沅彝族哈尼族拉祜族自治县按板镇芳家沟村	2022 年 3 月 10 日	野生
CL021	云南省昭通市昭阳区守望乡水井湾村	2022 年 3 月 15 日	野生
CL028	云南省丽江市鲁甸乡	2023 年 4 月 15 日	种植
CL033	云南省丽江市宁蒗县跑马坪乡	2023 年 4 月 15 日	种植
CL034	云南省丽江市宁蒗县战河乡	2023 年 4 月 15 日	种植
CL036	云南省丽江市宁蒗县蝉战河乡	2023 年 4 月 15 日	种植
CL038	云南省墨江县	2023 年 4 月 26 日	种植
CL042	云南省大理州云龙县团结乡	2023 年 5 月 27 日	种植
CL043	云南省迪庆州维西县中路乡	2023 年 5 月 27 日	种植
CL046	云南省大理白族自治州祥云县下庄村	2023 年 5 月 27 日	种植
CL053	云南省丽江市宁蒗县红桥镇	2023 年 5 月 30 日	种植
CL058	云南省保山市龙陵县镇安镇	2023 年 5 月 30 日	种植
CL059	云南省德宏州芒市畹町镇	2023 年 6 月 9 日	种植
CL065	云南省德宏州芒市遮放镇	2023 年 6 月 9 日	种植
CL069	云南省德宏州芒市五岔口乡	2023 年 6 月 9 日	种植

2 方法与结果

2.1 供试品溶液制备 精密称取 20 批药材粉末, 每批 5.0 g, 置于锥形瓶中, 加入 20 mL 乙酸乙酯, 冷浸 2 h, 超声 (功率 200 W, 频率 30 kHz) 处理 30 min, 放冷, 乙酸乙酯补足减失的质量, 摇匀, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 即得。

2.2 GC-MS 分析条件

2.2.1 色谱 Shimadzu HP-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样量 1 μL; 载气高纯氦气, 体积流量 1.0 mL/min, 不分流; 进样口温度 250 ℃; 程序升温 (初始 50 ℃, 保持 1 min, 以 5 ℃/min 升至 135 ℃, 保持 10 min, 以 6 ℃/min

升至 280 ℃，保持 25 min)；溶剂延迟 4 min。

2.2.2 质谱 电子轰击离子源，轰击能量 70 eV；全扫描方式， m/z 50~550。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验 精密称取样品 (CL034) 5.0 g，按“2.1”项下方法制备供试品溶液，在“2.2”项条件下进样测定 6 次，以薯蓣皂苷元为参照，测得各共有峰相对保留时间 RSD 均小于 0.08%，相对峰面积 RSD 均小于 2.53%，表明仪器精密度良好。

2.3.2 重复性试验 精密称取样品 (CL034) 5.0 g，按“2.1”项下方法平行制备 6 份供试品溶液，在“2.2”项条件下进样测定，以薯蓣皂苷元为参照，测得各共有峰相对保留时间 RSD 均小于 0.07%，相对峰面积 RSD 均小于 2.78%，表明该方法重复性良好。

2.3.3 稳定性试验 精密称取样品 (CL034) 5.0 g，按“2.1”项下方法制备供试品溶液，于 0、2、4、6、8、12、24 h 在“2.2”项条件下进样测定，以薯蓣皂苷元为参照，测得各共有峰相对保留时间 RSD 均小于 0.11%，相对峰面积 RSD 均小于 2.78%，表明溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.4 图谱生成及相似度评价 取 20 批样品，按“2.1”项下方法制备供试品溶液，各取 1 μ L，在“2.2”项条件下进样测定，采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”（2012 版）分析色谱数据，设定时间窗宽度为 0.1 min，平均数法结合多点校正进行色谱峰匹配，生成对照图谱（图 1）和指纹图谱（图 2），指认出 21 个共有峰，再检索美国国家标准与技术局谱库（NIST）及相关文献进行成分鉴定，结果见表 2。相似度测定结果见表 3，可知 CL003、CL012、CL021、CL028、CL033、CL034、CL036、CL038、CL043、CL046、CL058、CL069 均大于 0.900，其中 CL033 最高，达 0.988，即质量最稳定；剩下 8 批中除 CLOO6 相似度为 0.716 外，其余 7 批均大于 0.800。

2.5 主成分分析 (PCA) 将各共有峰相对峰面积导入 SIMCA 14.1 软件进行分析^[12]，得到包含 2 个主成分的模型 ($R^2X=0.644$)，得分图见图 3A。由此可知，不同地区药材成分存在一定差异，但总体上不显著；CL038、CL046 位于 95% 置信区间外，即为异常点，与其他药材质量差异较大，推测可能与某些挥发油含量的变化有关；其余 18 批药材大致分为 3 类，CL001、CL003、CL006、CL012、

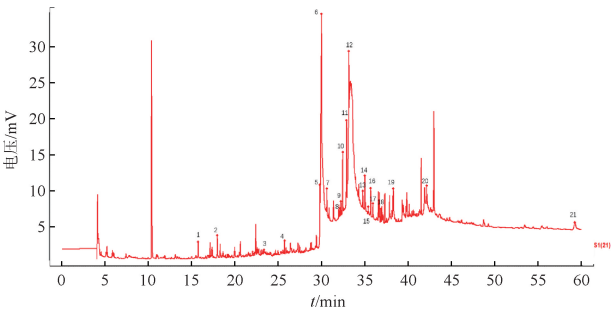


图 1 重楼对照图谱

Fig. 1 Reference chromatogram of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*

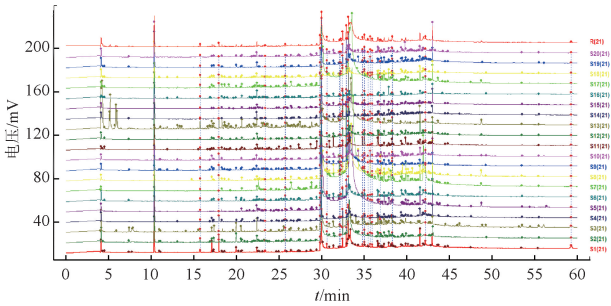


图 2 20 批重楼 GC-MS 指纹图谱

Fig. 2 GC-MS fingerprints for 20 batches of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*

表 2 重楼成分鉴定结果

Tab. 2 Results for component identification of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*

编号	成分	编号	成分
1	2-己基-1- <i>n</i> -辛醇	12	反油酸乙酯
2	2,4-癸二烯醛	13	δ -十八内酯
3	十五醛	14	2-(<i>N</i> -乙基苯氨基)乙醇
4	柳杉二醇	15	棕榈酸己酯
5	棕榈酸乙酯	16	9-十六碳烯酸乙酯
6	花生酸	17	乙酸三十烷酯
7	邻苯二甲酸二异丁酯	18	(<i>Z</i>)-9-十六碳烯醛
8	反油酸甲酯	19	9-十八酸甲酯
9	亚油酸甲酯	20	乙酸亚油酯
10	对苯二甲酸二丁酯	21	薯蓣皂苷元
11	油酸乙酯		

CL036、CL042、CL043、CL053、CL058、CL059、CL065、CL069 集中分布于第二、第三象限横轴两侧，为第 1 类，CL028、CL033、CL034 集中分布于第四象限，为第 2 类，而 CL008、CL014、CL021 与其他 2 类明显区分，为第 3 类；第 1 类的 CL001 和第 3 类的 CL014、CL021 为野生药材，其余批次均为人工栽培药材，并且 2 类药材化学轮廓相似性较高，表明其挥发油的组成及含量相近；不同采收时间的药材未呈现按时间聚类的结果，推测其差异可能对整体分类结果的影响有限。另外，尽

表 3 20 批重楼相似度测定结果

Tab. 3 Results for similarity determination of 20 batches of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*

编号	相似度	编号	相似度
CL001	0.856	CL036	0.954
CL003	0.957	CL038	0.982
CL006	0.716	CL042	0.872
CL008	0.881	CL043	0.918
CL012	0.963	CL046	0.975
CL014	0.867	CL053	0.856
CL021	0.907	CL058	0.968
CL028	0.954	CL059	0.801
CL033	0.988	CL065	0.839
CL034	0.969	CL069	0.985

管挥发油含量易受储存时间的影响，但本实验所用药材均为干燥根茎，而且研究前经避光、低温保存

的统一处理，在一定程度上减少了损失^[13]。

2.6 正交偏最小二乘判别分析（OPLS-DA） 为了验证 PCA 分类的准确性，并对挥发油质量进行综合评价，本实验建立 OPLS-DA 模型^[14]，见图 3B，可知 $R^2X = 0.833$ ， $R^2Y = 0.61$ ， $Q^2 = 0.746$ ，均大于 0.6，表明模型拟合准确性良好，并且优于 PCA 模型；各批药材聚为 3 类，其中第 1 类挥发油质量较稳定，而第 2、3 类差异较大，可能与气候条件、土壤湿度等环境因素有关。再进行 200 次置换检验，结果见图 3C，可知 $Q^2 = -0.864 < 0$ ，表明模型未出现过拟合现象。然后，采用变量重要性投影值（VIP 值）^[15]来评价各成分对模型贡献的重要性，结果见图 3D，可知花生酸、反油酸乙酯 VIP 值均大于 1，可作为潜在质量标志物。

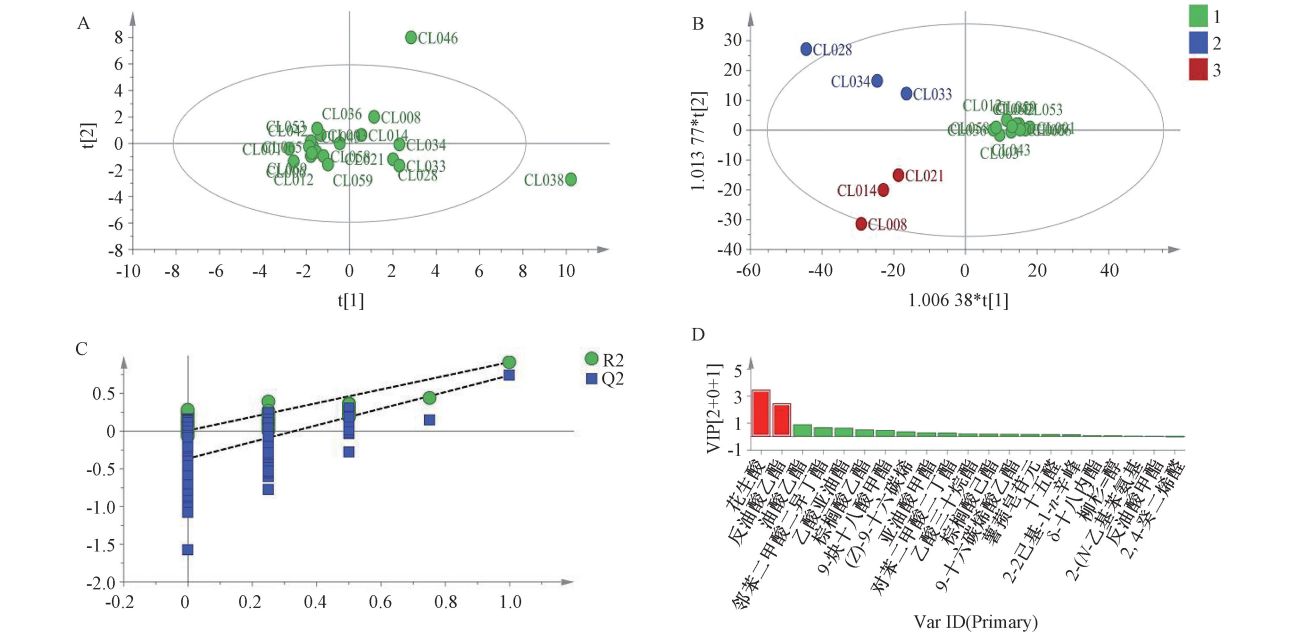


图 3 重楼 PCA、OPLS-DA 图

Fig. 3 PCA and OPLS-DA plots for *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*

3 讨论

本实验建立 20 批重楼挥发油 GC-MS 指纹图谱，指认出 21 个共有峰，有效弥补了传统单一指标成分评价的局限性，并通过化学计量学将各批样品分为 3 类，筛选出花生酸和反油酸乙酯作为导致批间差异的关键标志性成分。其中，花生酸在调节炎症反应过程中可能发挥关键作用^[16-17]；反油酸乙酯能通过抑制 RAW264.7 巨噬细胞中由脂多糖诱导的一氧化氮合成酶蛋白、环氧合酶蛋白表达，从而发挥抗炎作用^[18]，结合重楼抗炎功效，这 2 种成分可作为其潜在质量标志物，对抗炎活性评价具有重要价值。另外，薯蓣皂苷元 VIP 值虽然小

于 1，但其作为重楼抗癌活性的关键药效物质已获证实^[19]，故也可纳入研究中。

结果显示，在质量稳定的第 1 类药材中，仅有 1 批为野生（编号 CL001），其余均为人工种植；在稳定性较差的第 2 类药材中，有 2 批为野生（编号 CL014、CL021）。研究表明，规范化的人工种植在保障重楼质量稳定性方面可能达到甚至优于野生，与王骞等^[20]报道一致，但需更多样本验证。同时，重楼挥发油化学性质不稳定，其活性成分易受光照、温度、氧气及储存时间的影响，对本实验结果的客观性可能构成挑战，需进一步研究。

4 结 论

本实验通过 GC-MS 指纹图谱结合化学计量学来评价重楼挥发油质量，具有可行性和适用性，可为今后该药材质量标准的建立提供理论依据。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：2020 年版一部[S]. 北京：中国医药科技出版社，2022：271.

[2] 李 恒, 苏 豹, 张兆云, 等. 中国重楼资源现状评价及其种植业的发展对策[J]. 西部林业科学, 2015, 44(3)：1-7；75.

[3] 孙涵珠, 杨琬卿, 刘嘉灏, 等. 基于一测多评与化学计量分析的滇重楼及其近缘种质量评价方法[J]. 中华中医药学刊, 2024, 42(3)：160-168；276.

[4] 李早慧, 都晓伟. 滇重楼药材的研究进展及其质量标志物（Q-Marker）预测分析[J]. 中草药, 2023, 54（9）：3032-3048.

[5] Ding Y G, Zhao Y L, Zhang J, *et al.* The traditional uses, phytochemistry, and pharmacological properties of *Paris L.* (Liliaceae): A review[J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 278：114293.

[6] Hua X, Song W, Wang K Z, *et al.* Effective prediction of biosynthetic pathway genes involved in bioactive polyphyllins in *Paris polyphylla*[J]. *Commun Biol*, 2022, 5(1)：50.

[7] Thapa C B, Paudel M R, Bhattarai H D, *et al.* Bioactive secondary metabolites in *Paris polyphylla* Sm. and their biological activities: A review[J]. *Heliyon*, 2022, 8(2)：e08982.

[8] Li L Y, Zhang J C, Cheng W J, *et al.* Saponins of *Paris polyphylla* for the improvement of acne: Anti-inflammatory, antibacterial, antioxidant and immunomodulatory effects[J]. *Molecules*, 2024, 29(8)：1793.

[9] 彭纪铭, 陈娜娜, 伏 瑶. 重楼皂苷 I 治疗病毒性心肌炎的作用机制[J]. 南开大学学报（自然科学版）, 2025, 58(1)：85-91.

[10] 谭晓华, 杨若玟, 王艺霏, 等. 基于 GC-MS 指纹图谱与化学模式相结合的芫荽子挥发油质量评价[J]. 中药材, 2024, 47(11)：2813-2818.

[11] 马 丽, 周维维, 高 婧, 等. 柴胡舒肝丸挥发性成分气相色谱-质谱指纹图谱研究[J]. 中国药业, 2024, 33（1）：54-58.

[12] Yang J, Yang J Y. Why can LDA be performed in PCA transformed space? [J]. *Pattern Recognition*, 2003, 36(2)：563-566.

[13] 吴 意, 万 娜, 刘 阳, 等. 中药挥发油稳定性影响因素、变化机制及保护策略[J]. 中草药, 2022, 53(21)：6900-6908.

[14] Sadeghi-Bazargani H, Bangdiwala S I, Mohammad K, *et al.* Compared application of the new OPLS-DA statistical model versus partial least squares regression to manage large numbers of variables in an injury case-control study[J]. *Sci Res Essays*, 2011, 6(20)：4369-4377.

[15] 赵 伟, 陈树和, 闫 斌, 等. 基于指纹图谱结合化学模式识别的精天颗粒质量评价[J]. 中国药房, 2025, 36(3)：300-305.

[16] Li S, Zhuge A X, Wang K C, *et al.* Ketogenic diet aggravates colitis, impairs intestinal barrier and alters gut microbiota and metabolism in DSS-induced mice[J]. *Food Funct*, 2021, 12(20)：10210-10225.

[17] Drozd A, Kotłęga D, Nowacki P, *et al.* Fatty acid levels and their inflammatory metabolites are associated with the nondipping status and risk of obstructive sleep apnea syndrome in stroke patients[J]. *Biomedicines*, 2022, 10(9)：2200.

[18] 李国群. 中药莲房活性成分的筛选及其抗氧化与抗炎机制的初步研究[D]. 南昌：江西中医药大学，2021.

[19] Ren Q L, Wang Q, Zhang X Q, *et al.* Anticancer activity of diosgenin and its molecular mechanism[J]. *Chin J Integr Med*, 2023, 29(8)：738-749.

[20] 王 骞, 丁 媛, 杨 敏, 等. 滇重楼品质与产地和表型性状相关性分析[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(15)：3203-3212.