

# 基于指纹图谱和多成分定量结合化学计量学的白茅根及茅根炭质量评价



李娇艳<sup>1,2</sup>, 刘晓霞<sup>2</sup>, 郑蓉慧<sup>1,2</sup>, 邓淙友<sup>1,2</sup>, 黄丽莎<sup>1,2</sup>, 罗怡靖<sup>1,2</sup>, 栗春枝<sup>1,2</sup>, 张钰爱<sup>1,2</sup>, 周林<sup>2</sup>, 孙冬梅<sup>2</sup>

1. 广州中医药大学 (广州 510006)

2. 广东一方制药有限公司, 广东省中药配方颗粒企业重点实验室 (广东佛山 528244)

**【摘要】目的** 建立白茅根炮制前后的超高效液相色谱 (UPLC) 指纹图谱及多成分定量测定方法, 并结合化学计量学分析进行质量评价。**方法** 采用 UPLC 法分别构建白茅根和茅根炭的指纹图谱, 运用化学模式识别技术筛选茅根炭炮制前后的主要差异成分并进行定量分析。**结果** 白茅根 UPLC 指纹图谱共标定 11 个共有峰, 茅根炭 UPLC 指纹图谱共标定 16 个共有峰, 指认了 5 种成分。采用聚类分析 (CA)、主成分分析 (PCA) 和正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 可明显区分白茅根和茅根炭; OPLS-DA 得出 11 个主要差异成分, 按变量投影重要性 (VIP) 值大小排序依次为峰 16、13、3 (新绿原酸)、14、12 (松柏醛)、15、8、7 (绿原酸)、9 (4-香豆酸)、6 和 2 (5-羟甲基糠醛)。定量结果表明, 白茅根炒炭后新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸含量明显下降, 含量分别在 0.004~0.019、0.048~0.167、0.031~0.155 mg/g 范围内; 同时, 5-羟甲基糠醛、松柏醛含量显著增加, 其含量分别在 1.070~7.280、0.071~0.298 mg/g 范围内。**结论** 本研究所建立的质量评价方法稳定、可靠, 可用于白茅根及茅根炭的定性定量分析, 为其质量评价提供科学依据。

**【关键词】** 白茅根; 茅根炭; 超高效液相色谱; 指纹图谱; 含量测定; 聚类分析; 主成分分析; 正交偏最小二乘法-判别分析

**【中图分类号】** R284.1

**【文献标识码】** A

Quality evaluation of *Imperata cylindrica* Rhizome and its carbonized product based on fingerprint chromatography and multi-component quantification combined with chemometrics

LI Jiaoyan<sup>1,2</sup>, LIU Xiaoxia<sup>2</sup>, ZHENG Ronghui<sup>1,2</sup>, DENG Congyou<sup>1,2</sup>, HUANG Lisha<sup>1,2</sup>, LUO Yijing<sup>1,2</sup>, SU Chunzhi<sup>1,2</sup>, ZHANG Yuai<sup>1,2</sup>, ZHOU Lin<sup>2</sup>, SUN Dongmei<sup>2</sup>

1. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. Guangdong Yifang Pharmaceutical Co., Ltd., Guangdong Provincial Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Decoction Pieces, Foshan 528244, Guangdong Province, China

Corresponding author: SUN Dongmei, Email: jishusundm@163.com

**【Abstract】Objective** To establish a ultra performance liquid chromatography (UPLC) fingerprinting and multi-component quantitative determination method for *Imperata cylindrica*

DOI: 10.12173/j.issn.2097-4922.202512095

基金项目: 广东省科技计划项目 (2024A0505040013); 2022 年佛山市南海区重点领域科技攻关专项项目 (南科 [2023] 20 号 -18)

通信作者: 孙冬梅, 硕士, 教授, 主任中药师, 博士研究生导师, Email: jishusundm@163.com

<https://yxqy.whuzhmedj.com>

Rhizome before and after processing, and to conduct quality evaluation combined with chemometric analysis. **Methods** UPLC was employed to establish the fingerprint profiles of *Imperata cylindrica* Rhizome and *Imperata cylindrica* Carbonisata, respectively. Chemometric pattern recognition techniques were applied to screen the main differential components before and after the processing of *Imperata cylindrica* Carbonisata, followed by quantitative analysis of these components. **Results** A total of 11 common peaks were identified in the UPLC fingerprint of *Imperata cylindrica* Rhizome, while 16 common peaks were calibrated in that of *Imperata cylindrica* Carbonisata, with 5 components accurately characterized. Cluster analysis (CA), principal component analysis (PCA), and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) effectively distinguished *Imperata cylindrica* Rhizome from its carbonized product. OPLS-DA screening revealed 11 major differential components, ranked by variable importance in projection (VIP) values in the following order: peak 16, peak 13, peak 3 (neochlorogenic acid), peak 14, peak 12 (coniferaldehyde), peak 15, peak 8, peak 7 (chlorogenic acid), peak 9 (4-coumaric acid), peak 6, and peak 2 (5-hydroxymethylfurfural). Quantitative determination results indicated that the contents of neochlorogenic acid, chlorogenic acid, and 4-coumaric acid significantly decreased after carbonization of *Imperata cylindrica*, with respective ranges of 0.004 to 0.019 mg/g, 0.048 to 0.167 mg/g, and 0.031 to 0.155 mg/g. Conversely, the contents of 5-hydroxymethylfurfural and coniferaldehyde increased remarkably, ranging from 1.070 to 7.280 mg/g and 0.071 to 0.298 mg/g, respectively. **Conclusion** The quality evaluation method established by this research is stable and reliable, which can be applied to the qualitative and quantitative analysis of *Imperata cylindrica* Rhizome and *Imperata cylindrica* Carbonisata, providing a scientific reference for the quality assessment of these two medicinal materials.

**【Keywords】** *Imperata cylindrica* Rhizome; *Imperata cylindrica* Carbonisata; Ultra performance liquid chromatography; Fingerprints; Content determination; Cluster analysis; Principal component analysis; Orthogonal partial least squares-discriminant analysis

白茅根为禾本科植物白茅 [*Imperata cylindrica* Beauv. var. major (Nees) C. E. Hubb.] 的干燥根茎,味甘,性寒,归肺、胃、膀胱经,具有凉血止血、清热利尿之功效<sup>[1]</sup>。现代药理研究表明,白茅根具有止血、抗肿瘤、降血糖等多种药理作用,临床多用于血热出血、热病烦渴、湿热黄疸以及热淋涩痛等病证的治疗<sup>[2]</sup>。其炮制品茅根炭始载于唐代王焘的《外台秘要方》<sup>[3]</sup>,炮制历史悠久。同时,茅根炭也常用于散剂,如“十灰散”。炒炭作为白茅根的法定炮制方法,一直沿用至今,并被《中国药典(2025年版)》<sup>[4]</sup>及多省市炮制规范所收载。有研究表明,白茅根经高温炮制后,其止血效果大幅增强<sup>[4]</sup>。

中药指纹图谱是一种研究中药各类成分的实用技术。该方法从中药整体成分群入手,能够全面反映中药中所有化学成分的整体特征。其不仅具备整体性,还能精准区分不同中药、识别目标成分,是探究中药质量标志物的有效手段<sup>[5-6]</sup>。虽有研究发现,白茅根炒炭后多糖含量显著降低<sup>[7]</sup>,绿原酸、4-香豆酸、5-羟甲基糠醛、咖啡

酰奎尼内酯等成分的含量变化显著<sup>[8-9]</sup>,但并未见相关研究基于不同产地多批次白茅根样品,系统地将炮制前后的指纹图谱与多成分含量测定进行关联分析。

本研究建立了白茅根及茅根炭的超高效液相色谱(ultra performance liquid chromatography, UPLC)指纹图谱,结合聚类分析(cluster analysis, CA)、主成分分析(principal component analysis, PCA)和正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)等的化学计量学方法,筛选炮制前后的变化成分;并对白茅根炮制前后变化较大的新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸、5-羟甲基糠醛、松柏醛5种成分进行含量测定,探讨白茅根炮制前后含量变化规律,以期对白茅根和茅根炭的质量评价提供参考。

## 1 仪器与材料

### 1.1 主要仪器

Waters H-Class 型高效液相色谱仪(美国沃

特世有限公司)；ME204E型万分之一天平和XP26型百万分之一天平均购自瑞士梅特勒-托利多公司；HWS-28型电热恒温水浴锅(上海一恒科技有限公司)；Milli-Q-Direc型超纯水系统(德国Merck公司)。

## 1.2 主要药品与试剂

对照品 5-羟甲基糠醛(批号: 111626-202417, 纯度 98.00%)、新绿原酸(批号: 112110-202401, 纯度 99.00%)、绿原酸(批号: 110753-202119, 纯度 96.30%)、4-香豆酸(批号:

112037-202102, 纯度 99.00%)均购自中国食品药品检定研究院;对照品松柏醛(成都乐美天医药科技有限公司, 批号: DST211128-161, 纯度 98.25%);乙腈和磷酸为色谱纯,其余试剂均为分析纯,水为纯净水。

白茅根药材分别来自广西、广东、山东、河南4个产地,经广东一方制药有限公司孙冬梅主任中药师鉴定,均为禾本科植物白茅 [*Imperata cylindrica* Beauv. var. *major* (Nees) C. E. Hubb.] 的干燥根茎。各批次样品的具体信息见表1。

表1 白茅根及茅根炭样品信息

Table 1. Sample information for *Imperata cylindrica* Rhizome and *Imperata cylindrica* Carbonisata

白茅根编号	茅根炭编号	产地	白茅根编号	茅根炭编号	产地
S1	T1	广东省清远市	S11	T11	广西壮族自治区河池市
S2	T2	广东省揭阳市	S12	T12	广东省清远市
S3	T3	广东省清远市	S13	T13	广东省清远市
S4	T4	山东省泰安市	S14	T14	广东省清远市
S5	T5	山东省泰安市	S15	T15	广东省清远市
S6	T6	广西壮族自治区钦州市	S16	T16	山东省临沂市
S7	T7	广西壮族自治区河池市	S17	T17	河南省洛阳市
S8	T8	广西壮族自治区玉林市	S18	T18	广西壮族自治区玉林市
S9	T9	广西壮族自治区玉林市	S19	T19	广西壮族自治区玉林市
S10	T10	广西壮族自治区玉林市	S20	T20	广西壮族自治区河池市

## 2 方法与结果

### 2.1 茅根炭饮片的制备

取20批白茅根饮片,按照《中国药典(2025年版)》一部白茅根项下方法<sup>[1]</sup>,照炒炭法(通则0213)<sup>[10]</sup>炒至焦褐色,取出,晾凉,即得。

### 2.2 供试品溶液的制备

取茅根炭粉末约1.0 g,精密称定,置于150 mL具塞锥形瓶中,精密加入50%乙醇50 mL,称定重量,加热回流30 min,取出放冷,用50%乙醇补足至原重量,过滤、蒸干,用50%乙醇溶于5 mL量瓶中,过滤,取续滤液,即得。

### 2.3 对照品溶液的制备

精密称定新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸、松柏醛、5-羟甲基糠醛对照品适量,加甲醇制成质量浓度分别为59.67、210.74、76.69、149.00、400.00  $\mu\text{g/mL}$ 的混合对照品溶液。

### 2.4 色谱条件

采用UPLC法,色谱柱为YMC Triart C<sub>18</sub>柱(150 mm  $\times$  2.1 mm, 1.9  $\mu\text{m}$ );流动相为乙腈(A)-0.1%磷酸溶液(B),梯度洗脱(0~8 min, 2%~4% A; 8~15 min, 4%~8% A;

15~22 min, 8%~10% A; 22~28 min, 10%~11% A; 28~34 min, 11%~15% A; 34~48 min, 15%~21% A; 48~60 min, 21%~25% A, 60~70 min, 25% A);流速为0.3 mL/min;柱温为35  $^{\circ}\text{C}$ ;除5-羟甲基糠醛含量测定检测波长为280 nm,其余项目检测波长均为325 nm;进样量为2  $\mu\text{L}$ 。

### 2.5 指纹图谱方法学考察

#### 2.5.1 精密度试验

取茅根炭供试品溶液(编号:T8),按“2.4”项下色谱条件连续进样测定6次,以绿原酸为对照(S)峰,各特征峰与S峰的相对保留时间RSD为0.23%~1.37%,相对峰面积RSD为1.77%~3.95% ( $n=6$ ),表明仪器精密度良好。

#### 2.5.2 重复性试验

取同一批茅根炭粉末(编号:T8)6份,按“2.2”项下方法制备供试品溶液,并按“2.4”项下色谱条件进样测定,以绿原酸为S峰,各特征峰与S峰的相对保留时间RSD为0.23%~2.63%,相对峰面积RSD为2.53%~4.85% ( $n=6$ ),表明该方法重复性良好。

#### 2.5.3 稳定性试验

取室温[(25  $\pm$  2)  $^{\circ}\text{C}$ ]放置的茅根炭供试品

溶液(编号:T8),分别在0、3、6、9、12、15、18、24 h时,以绿原酸为S峰,各特征峰与S峰的相对保留时间RSD为0.20%~0.62%,相对峰面积RSD为1.01%~3.28%( $n=8$ ),表明供试品溶液在24 h内稳定性良好。

## 2.6 指纹图谱建立及化学模式识别

### 2.6.1 白茅根及茅根炭指纹图谱的建立

取白茅根和茅根炭粉末,按“2.2”项下方法制备供试品溶液,并按“2.4”项下色谱条件进样测定,记录色谱图并将其分别导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012年版)进行分析。白茅根指纹图谱共标定11个共有峰,茅根炭指纹图谱共标定16个共有峰,经与对照品比对,指认了其中的5个色谱峰,分别为峰2(5-羟甲基糠醛)、峰3(新绿原酸)、峰7(绿原酸)、峰9(4-香豆酸)、峰12(松柏醛)。相关的指纹图谱叠加图见图1和图2,对照品指认图谱见图3。

### 2.6.2 相似度分析

将“2.6.1”项下采集的白茅根、茅根炭UPLC指纹图谱分别导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统进行全谱峰匹配,生成对照指纹图谱(图4),并计算各样品与对照指纹图谱的相似度,结果见表2。20批白茅根样品与白茅根对照图谱相似度为0.764~0.998,20批茅根炭样品与茅根炭对照图谱相似度为0.887~0.994。

### 2.6.3 CA

以白茅根和茅根炭指纹图谱各色谱峰的峰面积为变量,将该变量数据集导入至IBM SPSS

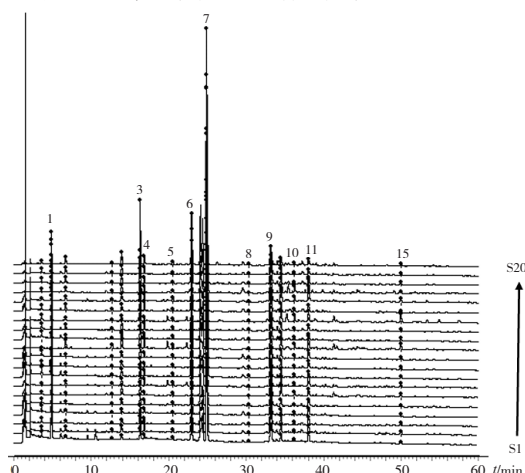


图1 20批白茅根的指纹图谱叠加图

Figure 1. Overlay plot of fingerprints for 20 batches of *Imperata cylindrica* Rhizome

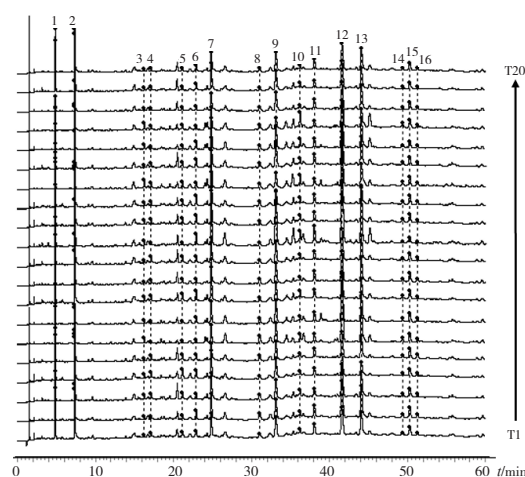


图2 20批茅根炭的指纹图谱叠加图

Figure 2. Overlay plot of fingerprints for 20 batches of *Imperatae cylindrica* Carbonisata

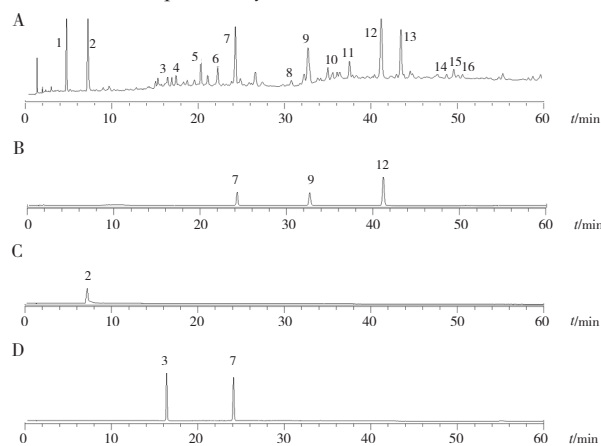


图3 对照品指认图谱

Figure 3. Reference substance identification chromatogram

注: A. 茅根炭供试品; B. 绿原酸、4-香豆酸和松柏醛对照品; C. 5-羟甲基糠醛对照品; D. 新绿原酸和绿原酸对照品; 2. 5-羟甲基糠醛; 3. 新绿原酸; 7. 绿原酸; 9. 4-香豆酸; 12. 松柏醛。

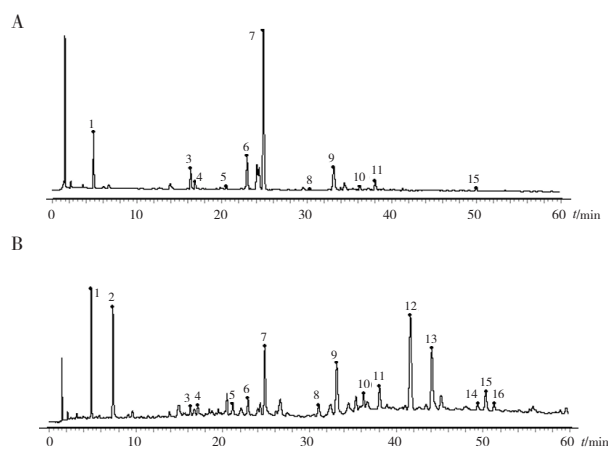


图4 对照指纹图谱

Figure 4. Reference fingerprint

注: A. 白茅根; B. 茅根炭。

表2 相似度计算结果

Table 2. Results of similarity calculation

编号	相似度	编号	相似度	编号	相似度	编号	相似度
S1	0.764	S11	0.982	T1	0.978	T11	0.971
S2	0.997	S12	0.998	T2	0.983	T12	0.955
S3	0.998	S13	0.989	T3	0.977	T13	0.960
S4	0.989	S14	0.989	T4	0.889	T14	0.969
S5	0.995	S15	0.998	T5	0.971	T15	0.994
S6	0.861	S16	0.979	T6	0.887	T16	0.961
S7	0.968	S17	0.960	T7	0.948	T17	0.937
S8	0.994	S18	0.990	T8	0.934	T18	0.970
S9	0.997	S19	0.992	T9	0.985	T19	0.974
S10	0.993	S20	0.988	T10	0.966	T20	0.987

Statistics 20 软件中，在 CA 过程中，采用瓦尔德法作为核心分析方法，并选用欧氏距离来计算变量间的相似度，结果见图 5。结果显示，当欧氏距离在 21~25 之间时，可将白茅根与茅根炭明显区分开。

### 2.6.4 PCA

以白茅根和茅根炭指纹图谱各色谱峰的峰面积（未检测到的峰面积以 0 计）为变量，将其导入 SIMCA 14.1 软件，采用 PCA 观察样品的聚集情况，得分图矩阵见图 6。 $R^2X$  ( $X$  变量的累积解释率) = 0.972,  $Q^2$  (交叉验证预测能力) = 0.797, 均大于 0.5, 表明所建模型预测能力较强。结果显示，白茅根与茅根炭可被明显区分，表明两者指纹图谱的整体成分差异显著。

同时，将白茅根和茅根炭各色谱峰的峰面积导入 IBM SPSS Statistics 20 软件进行分析，计算主成分的特征值及方差贡献率，结果见表 3。以特征值 > 1 为标准进行因子抽取，前 2 个成分的累积贡献率可达到 77.31%，表明这两个主成分可代表白茅根和茅根炭样品中共有峰 77.31% 的信息。同时，由图 7 可见，变化曲线存在明显拐点，说明前 2 个主成分的分析结果能够较为全面地反映白茅根和茅根炭指纹图谱共有峰的大部分信息，可用于评价白茅根和茅根炭样品的质量评价。结合主成分载荷矩阵（表 4）分析，第 1 主成分主要代表色谱峰 2、8、12、13、14、15、16；第 2 主成分则主要代表色谱峰 10 和 11。

### 2.6.5 OPLS-DA

将白茅根和茅根炭的单位峰面积导入 SIMCA 14.1 软件进行 OPLS-DA 分析，以实现

对样品的分类识别，结果见图 8。OPLS-DA 模型中的  $R^2X=0.772$ ,  $R^2Y=0.979$ ,  $Q^2=0.970$ , 各参数均大于 0.5, 表明所建模型具有较好的预测能力。

进一步计算了 16 个色谱峰的变量投影重要性 (variable importance in projection, VIP) 值，结果见图 9。以 VIP 值 > 1 作为筛选标准，用以识别区分白茅根与茅根炭的差异性标志物。VIP 值越高，说明这个指标在区分不同类别时贡献越大。按照这一标准，共筛选出 11 个重要的特征峰，其 VIP 值由高到低依次为：峰 16、峰 13、峰 3、峰 14、峰 12、峰 15、峰 8、峰 7、峰 9、峰 6、峰 2。

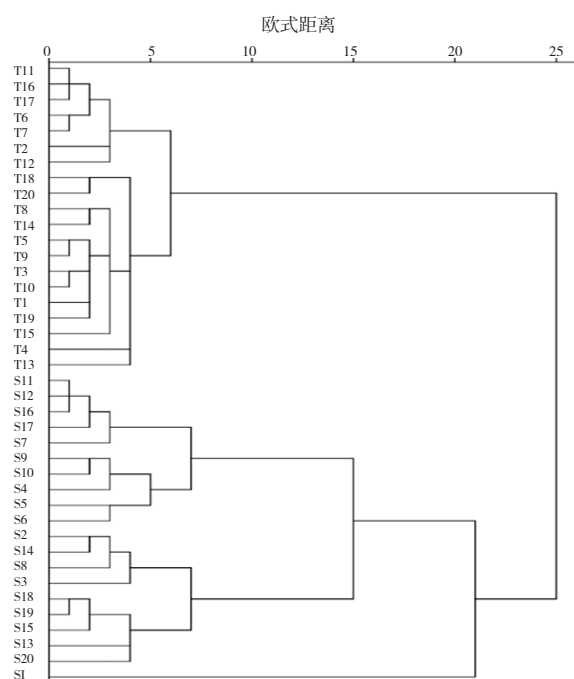


图5 CA结果

Figure 5. Results of CA

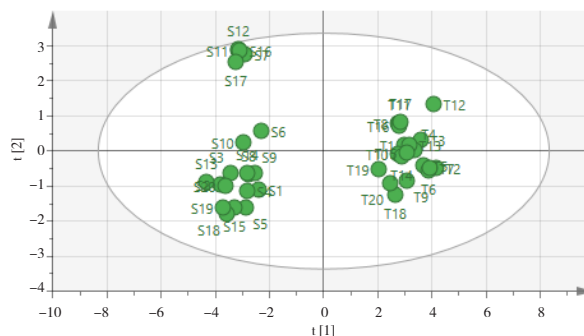


图6 PCA得分图

Figure 6. PCA score plot

表3 主成分特征值及方差贡献率

Table 3. Eigenvalues and variance contribution rates of principal components

成分	特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
1	10.488	65.551	65.551
2	1.882	11.762	77.312
3	1.184	7.402	84.714

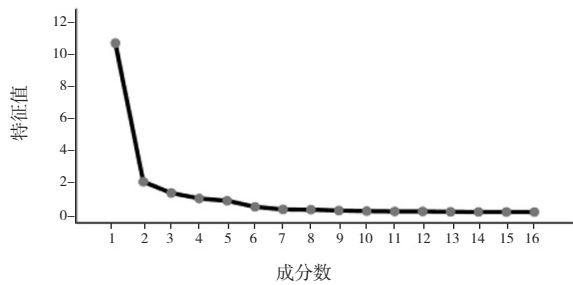


图7 碎石图

Figure 7. Scree plot

表4 主成分因子载荷矩阵

Table 4. Factor loading matrix of principal components

峰号	主成分1	主成分2
1	-0.211	-0.657
2	0.792	-0.132
3	-0.949	0.135
4	-0.905	-0.055
5	0.147	0.127
6	-0.840	-0.334
7	-0.860	-0.282
8	0.945	0.006
9	-0.879	0.179
10	0.192	0.755
11	-0.409	0.710
12	0.935	0.249
13	0.963	0.184
14	0.930	0.134
15	0.875	0.186
16	0.966	0.098

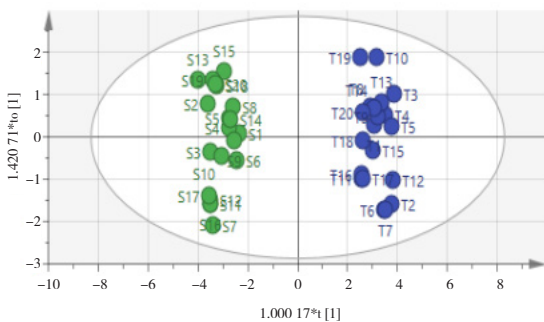


图8 OPLS-DA得分图

Figure 8. OPLS-DA score plot

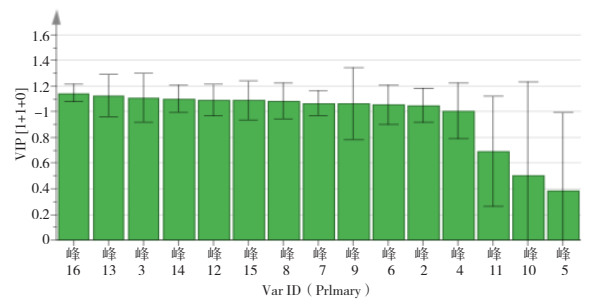


图9 VIP值图

Figure 9. VIP score plot

## 2.7 茅根炭炮制前后差异成分的含量测定

### 2.7.1 线性关系考察

取 5-羟甲基糠醛对照品适量，置 20 mL 量瓶中，加甲醇制成含 5-羟甲基糠醛 400 μg/mL 的对照品储备液。另取新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸及松柏醛对照品各适量，分别置于 25 mL 量瓶中，加甲醇制成浓度依次为 59.67、210.74、76.69、149 μg/mL 的对照品储备液。

分别精密吸取 5-羟甲基糠醛对照品储备液 0.5、1.4、2.7、8.1、13.5、18.2 mL 置 25 mL 量瓶中，加甲醇定容至刻度，制成 6 种不同浓度的 5-羟甲基糠醛对照品溶液。另精密吸取新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸及松柏醛对照品储备液，按比例配制成 6 个不同浓度的混合对照品溶液。具体如下：新绿原酸和绿原酸各取 0.1、0.3、0.5、1、3、4 mL，4-香豆酸取 0.2、0.5、1、1、3、4 mL，松柏醛取 0.1、0.5、1、1、3、4 mL，分别置于 100、50、25、5、10、5 mL 量瓶中，加甲醇定容至刻度。

精密吸取上述不同浓度的对照品溶液，按“2.4”项下色谱条件进样测定。以对照品浓度为横坐标 (X, μg/mL)、峰面积为纵坐标 (Y) 绘制标准曲线，结果见表 5。

### 2.7.2 检测限与定量限

分别精密配制系列低浓度的对照品溶液，按“2.4”项下色谱条件进样测定，以信噪比约为 3 时的对照品浓度作为检测限，以信噪比约为 10 时的对照品浓度作为定量限，结果见表 5。

### 2.7.3 精密度试验

取同一对照品溶液 (5-羟甲基糠醛、新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸、松柏醛的浓度分别为：20.40、19.10、20.02、19.16、20.38 μg/mL)，按“2.4”项下色谱条件连续进样 6 次，计算得到 5-羟甲基糠醛、新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸、松

柏醛峰面积的RSD分别为0.15%、0.23%、1.84%、1.57%、1.41% (n=6), 表明仪器精密度良好。

### 2.7.4 重复性试验

取同一批次茅根炭粉末(编号:T8)6份, 精密称定, 按“2.2”项下方法制备供试品溶液, 并按“2.4”项下色谱条件进样测定, 计算得到5-羟甲基糠醛、新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸及松柏醛的平均含量分别为6.57、0.008、0.124、0.047、0.082 mg/g, RSD分别为1.97%、1.82%、0.65%、1.66%、2.14% (n=6), 表明本方法重复性良好。

### 2.7.5 稳定性试验

将供试品溶液(编号:T8)分别于室温条件下放置0、3、6、9、13、16、24 h后, 按“2.4”项下色谱条件进样测定, 计算得到5-羟甲基糠醛、新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸及松柏醛峰面积的RSD分别为0.25%、1.67%、2.46%、2.58%、2.28% (n=7), 表明供试品溶液在24 h内稳定性良好。

### 2.7.6 加样回收率试验

精密称取已知含量的茅根炭粉末(编号:T8)约0.5 g, 按各对照品与茅根炭饮片中待测成

分含量之比分别为0.5:1、1:1、1.5:1设计3组试验, 每组平行3份。按“2.2”项下方法制备供试品溶液, 并按“2.4”项下色谱条件进样测定, 计算得到5-羟甲基糠醛、新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸及松柏醛的平均回收率分别为101.85%、85.69%、88.13%、85.45%、87.69%, RSD分别为2.58%、2.36%、1.93%、2.41%、1.38% (n=9), 表明该方法准确度良好。

### 2.7.7 样品的含量测定

取各批次白茅根及茅根炭样品, 按“2.2”项下方法制备供试品溶液, 并按“2.4”项下色谱条件进样测定, 计算各成分含量, 结果见表6。与白茅根相比, 茅根炭中5种成分的含量发生了显著变化, 其中, 新绿原酸、绿原酸和4-香豆酸的含量均呈下降趋势, 平均降幅分别为87.83%、87.86%和49.78%, 其含量范围依次为0.004~0.019、0.048~0.167、0.031~0.155 mg/g; 相反, 5-羟甲基糠醛和松柏醛的含量则明显升高, 含量范围分别为1.070~7.280 mg/g和0.071~0.298 mg/g。

表5 线性关系、检测限与定量限考察结果

Table 5. Investigation results of linear relationships, detection, and quantification limit

对照品	标准曲线	r	线性范围 (μg/mL)	检测限 (μg/mL)	定量限 (μg/mL)
5-羟甲基糠醛	Y=67 117X-93 313	0.999 9	8.64~291.20	0.045	0.149
新绿原酸	Y=20 242X+3 725.5	0.999 9	0.08~38.35	12.227	40.757
绿原酸	Y=9 238.9X-2 622.8	0.999 9	0.21~210.74	8.294	27.648
4-香豆酸	Y=15 186X-3 227.5	0.999 5	0.15~76.69	7.008	23.361
松柏醛	Y=18 414X-3 767.4	0.999 9	0.10~149.00	4.932	16.441

表6 白茅根和茅根炭样品中各成分的含量 (mg/g, n=3)

Table 6. Contents of each component in *Imperata cylindrica* Rhizome and *Imperata cylindrica* Carbonisata samples (mg/g, n=3)

序号	5-羟甲基糠醛		新绿原酸		绿原酸		4-香豆酸		松柏醛	
	生品	炭品	生品	炭品	生品	炭品	生品	炭品	生品	炭品
1	—	5.110	0.037	0.005	0.488	0.073	0.113	0.052	—	0.084
2	—	3.640	0.052	0.006	0.873	0.079	0.124	0.053	—	0.107
3	—	6.040	0.062	0.008	0.968	0.083	0.137	0.041	—	0.104
4	—	4.790	0.028	0.007	0.619	0.089	0.125	0.052	—	0.071
5	—	5.330	0.033	0.004	0.499	0.049	0.100	0.042	—	0.074
6	—	1.070	0.041	0.011	0.246	0.048	0.146	0.060	0.007	0.203
7	—	2.400	0.060	0.008	0.345	0.071	0.097	0.075	—	0.185
8	—	5.100	0.039	0.010	0.966	0.133	0.117	0.046	—	0.080
9	—	5.370	0.032	0.004	0.660	0.054	0.122	0.051	—	0.093
10	—	6.000	0.041	0.006	0.672	0.071	0.132	0.049	—	0.090
11	—	7.280	0.130	0.009	0.854	0.167	0.085	0.155	—	0.298
12	—	2.900	0.078	0.019	0.710	0.129	0.135	0.044	0.008	0.163
13	—	6.000	0.056	0.006	0.803	0.094	0.109	0.060	—	0.112
14	—	5.380	0.042	0.008	0.909	0.104	0.120	0.048	—	0.075
15	—	4.560	0.034	0.008	1.204	0.110	0.110	0.040	—	0.073

续表6

序号	5-羟甲基糠醛		新绿原酸		绿原酸		4-香豆酸		松柏醛	
	生品	炭品	生品	炭品	生品	炭品	生品	炭品	生品	炭品
16	—	2.360	0.054	0.009	0.554	0.100	0.146	0.076	—	0.168
17	—	2.430	0.316	0.014	1.583	0.079	0.088	0.031	0.005	0.138
18	—	4.470	0.042	0.004	1.186	0.063	0.121	0.051	—	0.094
19	—	6.850	0.053	0.004	1.199	0.107	0.118	0.060	—	0.100
20	—	4.850	0.046	0.004	0.996	0.066	0.121	0.051	—	0.087

注：“—”表示未检出。

### 3 讨论

#### 3.1 供试品溶液的制备及色谱条件考察

本研究以“总峰面积/称样量”和5个含量测定项为评价指标，比较了不同提取溶剂（50%甲醇、70%甲醇、50%乙醇、70%乙醇等）、提取时间（30、40、60、90、120 min）、提取方式（回流、超声）和溶剂体积（15、25、50 mL）对茅根炭各色谱峰的影响。结果发现，使用50%乙醇为提取溶剂时，各色谱峰分离度最优，故选择50%乙醇作为提取溶剂。比较了不同提取法对茅根炭的提取效果，结果表明，超声提取法的“总峰面积/称样量”和5种测定指标成分的含量略低于回流提取法，因此选择回流提取法进行后续处理。

同时对不同流动相（乙腈-0.1%磷酸、乙腈-0.1%甲酸、乙腈-0.1%冰醋酸）、流速（0.28、0.30、0.32 mL/min）、柱温（33、35、37℃）、检测波长（280、325、350 nm）等参数进行考察，最终确定的色谱条件可使白茅根与茅根炭中的化学成分得到较全面的分离，同时满足各指标成分的含量测定要求。其中，5-羟甲基糠醛在280 nm下响应值最高，其余成分则在325 nm条件下峰型最好、峰面积最大。因此，选择除5-羟甲基糠醛含量测定波长为280 nm，其他项目检测波长均为325 nm。

#### 3.2 指纹图谱的建立及化学计量学分析

本研究建立了白茅根和茅根炭的UPLC指纹图谱，其中，白茅根指纹图谱共标定11个共有峰，茅根炭指纹图谱共标定16个共有峰，并指认了其中5个色谱峰。同时，为深入分析指纹图谱中复杂成分的分布特征及其相关性，采用相似度评价、CA、PCA及OPLS-DA等方法，对白茅根和茅根炭的质量展开综合评价。结果显示，CA、PCA及OPLS-DA均能明显区分白茅根和茅根炭。通过OPLS-DA分析，共筛选出11个具有差异性的标志物，分别为峰16、峰13、峰3（新绿原酸）、峰14、峰12（松柏醛）、峰15、峰8、峰7（绿原酸）、

峰9（4-香豆酸）、峰6、峰2（5-羟甲基糠醛）。

#### 3.3 含量指标的选择

白茅根主要含有三萜、苯丙素、多糖等成分<sup>[11]</sup>，其中，苯丙素类成分（如新绿原酸、绿原酸、4-香豆酸）是白茅根产生抗菌、抗炎、抗氧化作用的主要活性成分<sup>[12]</sup>。经炮制成茅根炭后，虽性质不稳定，在高温下易发生分解而导致含量降低<sup>[4]</sup>，但仍是茅根炭饮片中的重要活性成分。此外，松柏醛具有抗菌、抗炎及止血作用<sup>[13-14]</sup>，是白茅根炒炭后含量显著增加的成分。5-羟甲基糠醛则是炮制过程中通过美拉德反应生成的产物<sup>[15]</sup>。研究发现，5-羟甲基糠醛具有双向药理作用，一定剂量下可能产生毒性，而其含量在白茅根炒炭后明显升高。因此，为确保临床用药安全，对其含量进行监测十分必要<sup>[16-18]</sup>。临床试验证明，茅根炭的止血作用优于白茅根，这可能与本研究中上述成分的含量变化有关。然而，这些成分的变化是否与止血作用的增强存在关联，尚需进一步通过药理实验加以验证<sup>[4]</sup>。

综上所述，本研究建立的UPLC指纹图谱可有效区分白茅根与茅根炭，同时所构建的5种指标成分的含量测定方法，可为两者的质量控制提供科学依据。

#### 参考文献

- 1 中国药典 2025年版.一部[S]. 2025: 114.
- 2 李帅印, 杨萍, 蒯慧荣, 等. 白茅根化学成分与药理作用研究进展及其质量标志物预测[J]. 中国新药杂志, 2025, 34(13): 1406-1416. [Li SY, Yang P, Xi HR, et al. Progress in the study of chemical composition and pharmacological effects of *Imperatae rhizoma* and its quality marker prediction[J]. Chinese Journal of New Drugs, 2025, 34(13): 1406-1416.] DOI: 10.20251/j.cnki.1003-3734.2025.13.010.
- 3 唐·王焘, 撰. 高文铸, 校注. 外台秘要方[M]. 北京: 华夏出版社, 1993: 650, 655.
- 4 罗良渊, 刘趣, 徐文芬, 等. 白茅根 HPLC 指纹图谱及炮制前后化学成分分析[J]. 亚太传统医药, 2021, 17(3): 51-59. [Luo LY, Liu Q, Xu WF, et al. HPLC fingerprint and chemical composition

- analysis of *Imperatae rhizoma* before and after processing[J]. Asia-Pacific Traditional Medicine, 2021, 17(3): 51–59.] DOI: [10.11954/ytctyy.202103014](https://doi.org/10.11954/ytctyy.202103014).
- 5 杜冠华, 王月华, 张冉, 等. 多成分多靶点是对中药作用机制的表面认识 [J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2009, 11(4): 480–484. [Du GH, Wang YH, Zhang R, et al. Multi-target and multi-component pattern, a superficial understanding of the action mechanism of traditional Chinese medicine[J]. World Science and Technology-Modernization of Traditional Chinese Medicine, 2009, 11(4): 480–484.] DOI: [10.3969/j.issn.1674-3849.2009.04.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-3849.2009.04.002).
- 6 赵大伟, 孙丽梅, 刘海燕, 等. 中药指纹图谱技术在中药研究中的应用 [J]. 黑龙江科技信息, 2009, (30): 251. [Zhao DW, Sun LM, Liu HY, et al. Application of traditional Chinese medicine fingerprint technology in the research of traditional Chinese medicine[J]. Heilongjiang Science and Technology Information, 2009, (30): 251.] DOI: [10.3969/j.issn.1673-1328.2009.30.250](https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-1328.2009.30.250).
- 7 张丽宏. 白茅根炒炭前后多糖含量的变化研究 [J]. 化工设计通讯, 2021, 47(9): 94–95. [Zhang LH. Study on the change of polysaccharide content of *Imperata cylindrica* before and after charcoal frying[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(9): 94–95.] DOI: [10.3969/j.issn.1003-6490.2021.09.046](https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-6490.2021.09.046).
- 8 徐东婷, 李美洲, 余欣彤, 等. 基于指纹图谱结合色度值的不同炮制时间茅根炭差异研究 [J]. 现代药物与临床, 2023, 38(11): 2723–2730. [Xu DT, Li MZ, Yu XT, et al. Difference of different processing time of carbonized *Imperatae Rhizoma* based on fingerprints and chromatic values[J]. Drugs & Clinic, 2023, 38(11): 2723–2730.] DOI: [10.7501/j.issn.1674-5515.2023.11.010](https://doi.org/10.7501/j.issn.1674-5515.2023.11.010).
- 9 丁安伟, 张丽, 马长振. 多元数学统计方法分析白茅根炮制前后化学成分变化的实验研究—2010 中药炮制技术、学术交流暨产业发展高峰论坛论文集 [C]. 成都: 中华中医药学会, 2010: 7.
- 10 中国药典 2025 年版. 四部 [S]. 2025: 31–32.
- 11 刘轩, 张彬锋, 俞桂新, 等. 白茅根的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(15): 2296–2300. [Liu X, Zhang BF, Chou GX, et al. Chemical constituents from *Imperata cylindrica*[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2012, 37(15): 2296–2300.] DOI: [10.4268/cjcm20121523](https://doi.org/10.4268/cjcm20121523).
- 12 李倩, 张洁, 雷凤梅, 等. 核桃花中绿原酸、新绿原酸和隐绿原酸的提取工艺优化及其抗氧化活性研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(11): 284–293. [Li Q, Zhang J, Lei FM, et al. Optimization of extraction technology and antioxidant activity of chlorogenic acid, neochlorogenic acid and cryptochlorogenic acid from walnut flowers[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2024, 15(11): 284–293.] DOI: [10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240105001](https://doi.org/10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240105001).
- 13 张中奇, 郑彩娟, 陈光英, 等. 海南天料木茎化学成分和抗菌活性的研究 [J]. 中成药, 2015, 37(10): 2203–2208. [Zhang ZQ, Zheng CJ, Chen GY, et al. Chemical constituents and antibacterial activities of the stems of *Homalium Stenophyllum* Merr. et Chun[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2015, 37(10): 2203–2208.] DOI: [10.3969/j.issn.1001-1528.2015.10.022](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1528.2015.10.022).
- 14 田瑞, 王峥涛, 谢燕. 生物活性导向分离山楂炭止血活性成分及其作用机制研究 [J]. 中草药, 2023, 54(3): 817–824. [Tian R, Wang ZT, Xie Y. Bioactivity-guided isolation of hemostatic active component in hawthorn charcoal and its mechanism[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 54(3): 817–824.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2023.03.015](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2023.03.015).
- 15 章银良, 周文权. 美拉德反应产物 5-羟甲基糠醛含量与抗氧化活性关系研究 [J]. 中国调味品, 2013, 38(1): 36–40. [Zhang YL, Zhou WQ. Investigation of the correlation between 5-HMF content and antioxidant activities of MRPs[J]. China Condiment, 2013, 38(1): 36–40.] DOI: [10.3969/j.issn.1000-9973.2013.01.011](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-9973.2013.01.011).
- 16 钱晓东, 周桂芬, 吕圭源. 不同产地当归炮制前后多糖与新产生成分 5-羟甲基糠醛和 5-羟甲基呋喃含量变化规律性研究 [J]. 中华中医药学刊, 2014, 32(6): 1320–1323. [Qian XD, Zhou GF, Lyu GY. Study on content change rules of polysaccharide and two chemical constituents after processing in *Angelica sinensis* from different sources[J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2014, 32(6): 1320–1323.] DOI: [10.13193/j.issn.1673-7717.2014.06.021](https://doi.org/10.13193/j.issn.1673-7717.2014.06.021).
- 17 江海燕, 高杉杉, 李婕, 等. 基于质谱成像技术探究 5-羟甲基糠醛肾毒性作用机制 [J]. 中国药物警戒, 2022, 19(2): 142–147. [Jiang HY, Gao SS, Li J, et al. Mechanism of nephrotoxicity of 5-hydroxymethylfurfural based on mass spectrometry imaging[J]. Chinese Journal of Pharmacovigilance, 2022, 19(2): 142–147.] DOI: [10.19803/j.1672-8629.2022.02.0](https://doi.org/10.19803/j.1672-8629.2022.02.0).
- 18 祝清芬, 魏霞, 王维剑, 等. 基于杂质遗传毒性谈药物中 5-羟甲基糠醛的质量控制 [J]. 药物分析杂志, 2018, 38(3): 485–489. [Zhu QF, Wei X, Wang WJ, et al. Assessment of 5-hydroxymethylfurfural as an impurity in drugs based on its genotoxicity[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2018, 38(3): 485–489.] DOI: [10.16155/j.0254-1793.2018.03.16](https://doi.org/10.16155/j.0254-1793.2018.03.16).

收稿日期: 2025 年 12 月 27 日 修回日期: 2026 年 03 月 06 日  
本文编辑: 钟巧妮 李 阳