

基于指纹图谱结合化学模式识别法对不同产地荸荠的质量评价

邹丽娜^{1,3}, 邹时涛^{1,3}, 唐海明^{2,3*}, 林华清³, 李诗梅³, 黎爱⁴, 贺海波^{1*}

1. 三峡大学天然产物研究与利用湖北省重点实验室, 药食同源大健康产品开发利用宜昌市重点实验室, 湖北 宜昌 443002
2. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070
3. 湖北恒安芙林药业股份有限公司, 宜昌市中医药传承创新重点实验室, 湖北 宜昌 443100
4. 宜昌市夷陵人民医院, 湖北 宜昌 443100

摘要:目的 建立不同产地荸荠 *Heleocharis dulcis* 的 HPLC 指纹图谱及同时测定绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素的方法, 并结合化学模式识别法对不同产地荸荠进行质量评价。方法 采用 ZORBAX SB C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱, 以乙腈-0.1%磷酸水溶液作为流动相, 梯度洗脱, 建立荸荠 HPLC 指纹图谱。运用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统 (2012.130723 版本)”软件进行相似度评价, 使用 SPSS27.0 软件、SIMCA14.1 软件, 结合聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA)、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) 来评价不同产地荸荠质量; 同时测定其中 5 个成分的含量, 运用化学模式识别和熵权 TOPSIS 法对结果进行综合评价。结果 26 批荸荠 HPLC 指纹图谱匹配出 15 个共有峰, 指认了绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素和棕矢车菊素 5 个成分, 指纹图谱的相似度在 0.865~0.995; HCA 将 26 批荸荠聚为 2 类; PCA 得到 3 个主成分的累积方差贡献率为 83.283%; OPLS-DA 筛选出木犀草素和绿原酸等 4 个成分是不同的产地荸荠药材质量差异的标志性成分; 26 批荸荠中绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素的质量分数分别为 5.43~60.65 μg/g、0.44~2.27 μg/g、1.65~6.46 μg/g、2.58~59.94 μg/g、0.31~24.40 μg/g; PCA 与熵权 TOPSIS 分析均表明湖北产地的荸荠质量较优。结论 建立的 HPLC 指纹图谱方法稳定、可靠、重复性好, 结合化学模式识别可用于荸荠的质量评价, 为荸荠质量控制与资源开发提供参考。

关键词: 荸荠; 指纹图谱; 化学模式识别; 绿原酸; 咖啡酸; 阿魏酸; 木犀草素; 棕矢车菊素; 质量评价

中图分类号: R282.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)14-5658-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.14.025

Quality evaluation of *Heleocharis dulcis* based on fingerprint combined with chemical pattern recognition

ZOU Lina^{1,3}, ZOU Shitao^{1,3}, TANG Haiming^{2,3}, LIN Huaqing³, LI Shimei³, LI Ai⁴, HE Haibo¹

1. Hubei Key Laboratory of Natural Products Research and Development, Yichang Key Laboratory of Development and Utilization of Health Products with Drug and Food Homology, China Three Gorges University, Yichang 443002, China
2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China
3. Hubei Heng'an Fulin Pharmaceutical Co., Ltd., Yichang 443100, China
4. Yiling People's Hospital of Yichang City, Yichang 443100, China

Abstract: Objective To establish the HPLC fingerprint of *Heleocharis dulcis* and simultaneously determine the contents of chlorogenic acid, caffeic acid, ferulic acid, luteolin and jaceosidin, and to evaluate the quality of *H. dulcis* from different regions by

收稿日期: 2025-12-24

基金项目: 湖北省科技厅重点研发项目 (2025BCB067); 湖北省科技厅重点研发大健康计划项目 (2022BCE017); 湖北省卫生健康委员会中医药重点项目 (ZY2023Z015); 湖北省科技厅自然科学基金项目 (2025AFB805, 2025AFB839, 2025AFD301, 2025AFD294, 2023AFB600, 2022CFB357, 2022CFB427); 宜昌市医疗卫生研究项目 (A22-2-059, A23-1-061); 湖北省卫生健康委员会科研资助项目 (WJ2023M153); 湖北省功能性消化系统疾病中医临床医学研究中心开放基金 (SXZ202303, SXZ202308, SXZ202311)

作者简介: 邹丽娜, 女, 硕士研究生, 研究方向为中药质量控制研究。E-mail: zlnexo20120408@163.com

***通信作者:** 唐海明, 男, 高级工程师, 硕士生导师, 主要研究方向为中药质量标准研究。E-mail: hbhafflyy@163.com

贺海波, 博士, 教授, 主要从事代谢性疾病发病机制及其药物干预研究。E-mail: hehaibo252219@163.com

chemical pattern recognition method, so that a reference can be provided for quality control of *H. dulcis*. **Methods** The fingerprint of *H. dulcis* was established on a ZORBAX SB C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) column using acetonitrile-0.1% phosphoric acid solution as the mobile phase with gradient elution. the “Chinese medicine chromatographic fingerprint pattern similarity evaluation system”(2012.130723 edition) was used for similarity evaluation, SPSS27.0 and SIMCA14.1 software was performed for hierarchical cluster analysis (HCA), principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) were utilized to evaluate the quality of *H. dulcis* from diverse origins. The five chemical constituents were identified and content determined by comparison with the reference substance, and the results were synthesized using chemical pattern recognition and entropy weighted TOPSIS method. **Results** A total of 15 common peaks were matched to 26 batches of *H. dulcis* HPLC fingerprints, and five components including chlorogenic acid, caffeic acid, ferulic acid, luteolin and jaceosidin were identified. The similarity of fingerprints was between 0.865 and 0.995. The 26 batches of *H. dulcis* were clustered into two classes by HCA. PCA analysis yielded a cumulative variance contribution of 83.283% for the three primary constituents. Four components, including luteolin and chlorogenic acid, were screened by OPLS-DA as the indicator components for the quality difference of *H. dulcis* from different regions. The mass fractions of chlorogenic acid, caffeic acid, ferulic acid, luteolin and jaceosidin in 26 batches of *H. dulcis* were 5.43—60.65, 0.44—2.27, 1.65—6.46, 2.58—59.94 and 0.31—24.40 μg/g, successively. Both PCA and entropy weighted TOPSIS results indicated that samples from Hubei Province exhibited the best quality. **Conclusion** The established HPLC fingerprinting method is characterised by its stability, reliability, and reproducibility. which can be used for the quality evaluation of *H. dulcis* in combination with chemical pattern recognition, and provides a reference for the quality control and resource development of *H. dulcis*.

Key words: *Heleocharis dulcis* (Burm. f.) Trin. ex Henschel; fingerprint; chemical pattern recognition; chlorogenic acid; caffeic acid; ferulic acid; luteolin; jaceosidin; quality evaluation

荸荠又名马蹄、乌芋，为莎草科植物荸荠 *Heleocharis dulcis* (Burm. f.) Trin. ex Henschel 的球茎^[1-2]。其味甘，性寒，具有清热生津、利湿化痰、消积、明目退翳等功效，用于治疗温病口渴、咽喉肿痛、黄疸、热淋、高血压、痰热咳嗽、目赤肿痛等症^[3-4]。在我国温暖地区均有栽培，主要集中在广西、安徽、浙江、江苏、福建、湖北等地，在朝鲜、日本、越南等国家也有分布^[1]。荸荠在中国民间医学中常用于治疗咽炎、喉炎、肠炎、咳嗽、肝炎和高血压^[5]。新加坡中医学报曾介绍，食用荸荠能够辅助治疗食道癌，此外荸荠还有预防和治疗流行性脑膜炎、百日咳、急性咽喉炎等呼吸道疾病的功效^[6]。

近年来，国内外学者对荸荠展开了较为广泛的研究，但目前多数聚集于化学成分及药理活性研究等方面，而对于荸荠质量评价研究较少。现代药理研究表明，荸荠主要富含多酚类、黄酮类、荸荠英、多糖类、甾醇类等化合物^[7-11]；具有抗菌、抗氧化、抗癌、调血脂、良好的神经保护和肝保护作用、抑制丙烯酰胺的形成等药理活性^[12-17]，在疾病预防和健康保健产品开发等方面具有广阔的应用前景。荸荠炮制加工制成的荸荠粉是《中国药典》2025 年版收载的障翳散的原料药之一，对于荸荠的质量控制不可忽视。荸荠被收载于《卫生部药品标准·中药成方制剂》（第七册）附录项下，但仅规定了其名称及

来源，难以全面控制和评价荸荠药材的质量。查阅荸荠相关文献，发现采用指纹图谱结合化学模式识别用于荸荠药材的质量控制研究仍未有报道。基于此，本研究首次建立 26 批荸荠 HPLC 指纹图谱，同时测定其中 5 种成分的含量，通过相似度评价，结合聚类分析及主成分分析等化学模式识别方法对指纹图谱数据进行综合分析，得到影响不同产地荸荠质量的差异成分，以及运用熵权 TOPSIS 分析综合评价荸荠药材质量，以期为荸荠的质量评价、相关制剂的质量控制以及质量标准研究提供参考。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

ME204T/02 型万分之一电子天平 和 XSE205DU 型十万分之一天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)；FW100 型粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)；Ultimate 3000 高效液相色谱仪(赛默飞世尔科技有限公司)；MilliQ 型纯水机(德国默克公司)；DTC-27 超声清洗机(鼎泰生化科技有限公司)；RE-3000A 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)。

1.2 试剂

对照品棕矢车菊素(批号 22041801，质量分数 98.84%) 购自成都格利普生物科技有限公司；绿原酸(批号 110753-202119，质量分数 96.3%)、咖啡酸(批号 110885-201703，质量分数 99.7%)、阿魏

酸(批号 110773-202316, 质量分数 99.3%)、木犀草素(批号 111520-202107, 质量分数 96.3%)均购自中国食品药品检定研究院;乙腈(色谱纯,上海星可高纯溶剂有限公司)、磷酸(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、甲醇(色谱纯,武汉弗顿科技有限公司);水为自制超纯水,其余试剂均为分析纯。

26批葶苈药材样品产地来源见表1。经三峡大学生物与制药学院贺海波教授鉴定为莎草科植物葶苈 *H. dulcis* (Burm. f.) Trin. ex Henschel 的球茎。将所得样品洗净切片后晒干,粉碎后过四号筛,干燥保存备用。

表1 葶苈样品来源

Table 1 Sample sources of *Heleocharis dulcis*

编号	产地	批号
S1	湖北恩施	241125
S2	浙江台州	250103
S3	福建莆田	241208
S4	四川大凉山	241223
S5	福建漳州	241216
S6	广西贺州	250304
S7	贵州遵义	250217
S8	贵州贵阳	251205
S9	广东乐昌	241222
S10	湖北孝感	250306
S11	江西赣州	251128
S12	湖北天门	250307
S13	安徽无为	241202
S14	云南曲靖	251206
S15	江西南昌	241215
S16	广西南宁	250310
S17	广西桂林	241203
S18	贵州安顺	251228
S19	湖南怀化	241217
S20	江苏苏州	241226
S21	云南玉溪	251122
S22	贵州毕节	251201
S23	江西宜春	251121
S24	云南昆明	241213
S25	湖北黄冈	241213
S26	湖北宜昌	250302

2 方法与结果

2.1 HPLC 指纹图谱的建立

2.1.1 色谱条件 ZORBAX SB C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱;流动相乙腈(A)-0.1%磷酸水溶液(B),梯度洗脱(0~25 min, 5%~15%A; 25~55 min, 15%~25%A; 55~60 min, 25%~30%A; 60~80 min, 30%~40%A; 80~85 min, 40%~5%

A; 85~95 min, 5%A); 体积流量 1.0 mL/min; 检测波长 325 nm; 柱温 30 ℃; 进样量 10 μL。

2.1.2 供试品溶液的制备 称取葶苈药材粉末(过四号筛)约 4 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 70%乙醇 50 mL, 称定质量, 超声处理 30 min, 滤过, 滤液减压浓缩至干, 残渣用适量甲醇溶解并定容至 5 mL 量瓶中, 摇匀, 滤过, 取续滤液即得。

2.1.3 对照品溶液的制备 分别精密称取绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素对照品适量, 加 70%乙醇配制成质量浓度依次为 0.577、0.199、0.197、0.580、0.241 mg/mL 的对照品母液, 分别吸取各对照品母液适量, 加入 70%乙醇稀释成一定浓度的混合对照品溶液。

2.1.4 精密度试验 取葶苈样品, 按“2.1.2”项下方法制备供试品溶液, 按“2.1.1”项色谱条件连续进样, 连续进样 6 次, 以绿原酸为参照峰(S), 测得 15 个共有峰的相对保留时间 RSD 为 0.02%~0.06%, 相对峰面积 RSD 为 0.15%~2.23%。

2.1.5 稳定性试验 取葶苈样品, 按“2.1.2”项下方法制备供试品溶液, 分别于制备后 0、3、6、9、12、24 h 进样, 以绿原酸为参照峰(S), 测得 15 个共有峰的相对保留时间 RSD 为 0.02%~0.07%, 相对峰面积 RSD 为 0.19%~1.63%。

2.1.6 重复性试验 取同一批(S1)葶苈样品, 按“2.1.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 按“2.1.1”项下色谱条件分别进样, 以绿原酸为参照峰(S), 测得 15 个共有峰的相对保留时间 RSD 为 0.03%~0.08%, 相对峰面积 RSD 为 0.35%~2.98%。

2.1.7 指纹图谱的建立及相似度评价 在“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版本)”中导入按“2.1.1”项色谱条件测得的 26 批葶苈指纹图谱数据, 生成指纹图谱及对照图谱(图1)。结果显示, 26 批葶苈色谱图中共匹配有 15 个共有峰, 通过与对照品图谱比对, 指认出 5 种化合物, 见图2, 即 1 号峰为绿原酸、2 号峰为咖啡酸、5 号峰为阿魏酸、9 号峰为木犀草素、13 号峰为棕矢车菊素。26 批葶苈样品的相似度计算结果见表2。结果表明 26 批葶苈的相似度 0.865~0.995。26 批次葶苈中除 S2、S12 相似度在 0.85~0.90 外, 其余 24 批指纹图谱相似度均在 0.90 及以上, 表明这 24 批葶苈具有较好的一致性, 而 S2 相似度为 0.880, S12 相似度为 0.865, 在所有批次药材中相似度略低, 说明这 2 批葶苈药材与其他批次药材存在一定差异。

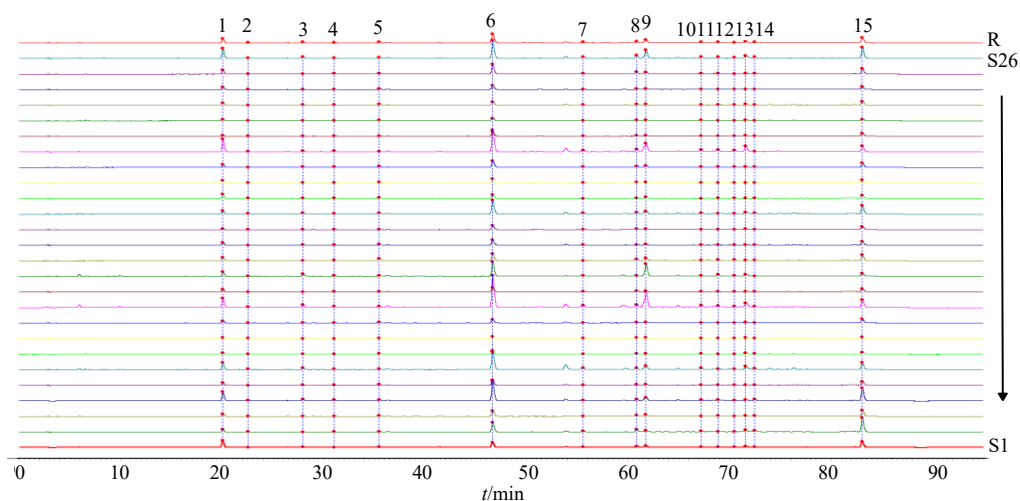
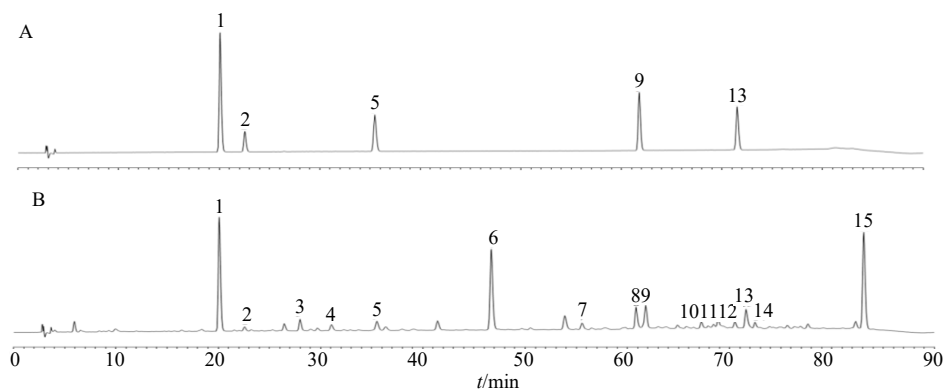


图 1 26 批次不同产地荸荠 HPLC 叠加指纹图谱和对照图谱 (R)

Fig. 1 Overlaid HPLC fingerprints of 26 batches of *H. dulcis* from different origins and reference fingerprint (R)



1-绿原酸; 2-咖啡酸; 5-阿魏酸; 9-木犀草素; 13-棕矢车菊素。
1-chlorogenic acid; 2-caffeic acid; 5-ferulic acid; 9-luteolin; 13-jaceosidin.

图 2 混合对照品 (A) 和供试品溶液 (B) HPLC 色谱图

Fig. 2 HPLC chromatograms of mixed reference substances (A) and test sample (B) solutions

表 2 相似度评价结果

Table 2 Results of similarity evaluation

编号	相似度	编号	相似度
S1	0.903	S14	0.994
S2	0.880	S15	0.980
S3	0.955	S16	0.978
S4	0.991	S17	0.932
S5	0.994	S18	0.987
S6	0.985	S19	0.995
S7	0.958	S20	0.952
S8	0.958	S21	0.979
S9	0.956	S22	0.956
S10	0.956	S23	0.953
S11	0.986	S24	0.987
S12	0.865	S25	0.991
S13	0.976	S26	0.988

2.2 化学模式识别

2.2.1 聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA) 将荸荠指纹图谱中共有峰的峰面积为变量导入 SPSS27.0 软件, 对 26 批荸荠样品进行系统 HCA^[18], 结果见图 3。当分类距离为 20 时, 不同产地荸荠药材可聚为 2 类, S1~S3、S5、S7~S9、S11、S13~S19、S21~S25 聚为第 1 类, S4、S6、S10、S12、S20、S26 聚为第 2 类。聚类 1 样品中包含湖北、浙江、福建、贵州、广东、江西、安徽、云南、广西、湖南等地 20 个批次的荸荠, 聚类 2 中包含四川、广西、湖北、江苏等地的 6 个批次的荸荠, 表明不同产地荸荠药材其化学成分组成相似性一致, 但少数产地相近的荸荠药材的成分含量存在一定的差异, 推测其原因可能与栽培品种、采挖时间、土壤、储存条件等

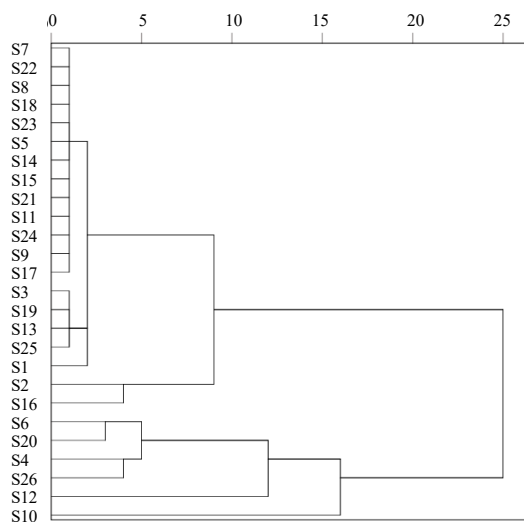


图 3 葶苈聚类分析结果

Fig. 3 Results of cluster analysis of *H. dulcis*

多种因素有关。因此产地不能作为评价葶苈药材的唯一标准，还需要综合考虑其化学成分组成及其含量。

2.2.2 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 为了进一步评价不同产地葶苈样品的质量差异，将 26 批葶苈指纹图谱中 15 个共有峰的峰面积导入 SPSS27.0 软件，进行 PCA，结果见表 3，以特征值 > 1 的标准进行提取^[19]，得到 3 个主成分，其中主成分 1~3 贡献率依次为 60.877%、11.827%、10.580%，3 个主成分的累积方差贡献率达到 83.283%，可用于反映葶苈指纹图谱共有峰成分的大部分信息。

表 3 特征值与方差贡献率

Table 3 Eigenvalues and contribution rate

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	9.132	60.877	60.877
2	1.774	11.827	72.704
3	1.587	10.580	83.283

初始因子载荷矩阵见表 4，采用凯撒正态化最大方差法正交旋转得到 15 个色谱峰于 4 个主成分中的旋转矩阵，体现了各变量对主成分的贡献程度，其绝对值越高，意味着该变量在区分样品的过程中所发挥的作用就越显著^[20]。载荷矩阵结果表明第 1 主成分主要反映了指纹图谱中 1 (绿原酸)、6、7、8、10、13 (棕矢车菊素) 号峰的信息，第 2 主成分主要反映了指纹图谱中 2 (咖啡酸)、3、4、5、9 (木犀草素)、11、12 号峰的信息，第 3 主成分主

表 4 初始因子载荷矩阵

Table 4 Initial factor load matrix

共有峰	载荷		
	主成分 1	主成分 2	主成分 3
1	0.895	-0.050	-0.229
2	0.940	-0.130	0.191
3	0.841	-0.192	0.174
4	0.845	-0.118	0.276
5	0.381	-0.269	0.666
6	0.964	0.009	-0.034
7	0.846	0.203	-0.317
8	0.800	0.388	-0.103
9	0.700	-0.469	0.026
10	0.877	0.218	-0.286
11	0.684	-0.589	0.057
12	0.853	-0.265	-0.154
13	0.670	0.176	-0.573
14	0.480	0.644	0.536
15	0.678	0.557	0.334

要反映了指纹图谱中 14、15 号峰的信息。

运用 SPSS27.0 软件计算 26 批葶苈样品的主成分得分，结合主成分特征值和因子得分，计算 3 个主成分得分，3 个主成分得分表达式： $F_1 = 0.296 X_1 + 0.311 X_2 + 0.278 X_3 + 0.280 X_4 + 0.126 X_5 + 0.319 X_6 + 0.280 X_7 + 0.265 X_8 + 0.232 X_9 + 0.290 X_{10} + 0.226 X_{11} + 0.282 X_{12} + 0.222 X_{13} + 0.159 X_{14} + 0.224 X_{15}$ ； $F_2 = -0.038 X_1 - 0.098 X_2 - 0.144 X_3 - 0.089 X_4 - 0.202 X_5 + 0.007 X_6 + 0.152 X_7 + 0.291 X_8 - 0.352 X_9 + 0.164 X_{10} - 0.442 X_{11} - 0.199 X_{12} + 0.132 X_{13} + 0.484 X_{14} + 0.418 X_{15}$ ； $F_3 = -0.182 X_1 + 0.152 X_2 + 0.138 X_3 + 0.219 X_4 + 0.529 X_5 - 0.027 X_6 - 0.252 X_7 - 0.082 X_8 + 0.021 X_9 - 0.227 X_{10} + 0.045 X_{11} - 0.122 X_{12} - 0.455 X_{13} + 0.425 X_{14} + 0.265 X_{15}$ ；将各个主成分所对应的贡献率在提取出的全部主成分总贡献率中所占的比重作为权重计算主成分综合模型： $F = 0.731 F_1 + 0.142 F_2 + 0.127 F_3$ ；3 个主成分得分及综合得分情况见表 5，通过对不同产地葶苈样品的综合得分排名，可以反映出不同批次葶苈样品质量的优劣，排名越高其质量越好。结果表明，湖北产地葶苈样品的整体平均综合得分位居前列，而江西、云南、贵州产地样品的平均综合得分偏低，对应的平均综合得分分别为 -1.624、-1.660、-2.042，其中贵州产地样品的平均综合得分最低，说明在这 26 批葶苈中，湖北产地样品质量较好，贵州产地样品质量较次。

2.2.3 正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA) 为

表 5 主成分得分和综合得分

Table 5 Principal component score and comprehensive

score table

编号	主成分 1	主成分 2	主成分 3	综合得分	排名
S10	7.103	-0.881	0.084	5.078	1
S26	5.638	0.553	-0.018	4.197	2
S20	5.909	-0.714	-4.094	3.698	3
S4	4.013	1.177	2.460	3.413	4
S6	3.596	1.177	-0.743	2.701	5
S16	2.012	1.693	1.298	1.876	6
S13	1.423	-1.821	3.022	1.165	7
S12	2.161	-3.868	0.492	1.093	8
S2	0.609	4.010	0.471	1.075	9
S25	-0.304	0.886	-0.451	-0.154	10
S19	-0.807	-0.294	0.849	-0.524	11
S1	-0.858	0.150	-0.949	-0.727	12
S3	-1.195	-0.103	0.698	-0.800	13
S17	-1.507	-1.154	0.822	-1.161	14
S11	-1.807	-0.237	-0.335	-1.397	15
S9	-1.999	0.096	0.139	-1.430	16
S14	-2.001	-0.071	-0.037	-1.478	17
S5	-1.986	-0.043	-0.186	-1.482	18
S23	-2.144	-0.279	-0.154	-1.626	19
S24	-2.250	-0.198	-0.203	-1.699	20
S21	-2.473	0.263	-0.246	-1.802	21
S18	-2.338	-0.484	-0.400	-1.829	22
S15	-2.481	0.219	-0.526	-1.850	23
S22	-2.552	0.020	-0.680	-1.949	24
S7	-2.841	-0.015	-0.610	-2.156	25
S8	-2.918	-0.082	-0.704	-2.234	26

为了更好地体现不同样本之间的差异，筛选出对引起组间差异贡献率较大的成分^[21]，在 PCA 的基础上进一步做了有监督模式的 OPLS-DA，结果如图 4 所示，S1~S3、S5、S7~S9、S11、S13~S19、S21~S25 主要位于第 2、3 象限，S4、S6、S10、S12、S20、S26 主要位于第 1、4 象限，26 批荸荠分为 2 类，与 HCA 结果相一致。OPLS-DA 模型中解释能力参数 R^2_X 为 0.831， R^2_Y 为 0.866，预测能力参数 Q^2 为 0.743，均大于 0.5，说明所建的 OPLS-DA 模型稳定、可靠。随机排列 200 次做置换检验，得置换检验结果，见图 5，结果表明 Q^2 与纵轴相交点为负

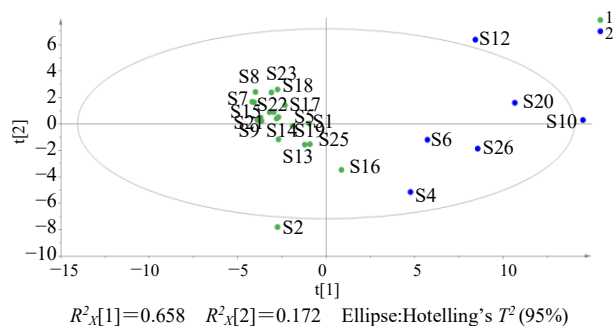


图 4 26 批荸荠 OPLS-DA 得分图

Fig. 4 OPLS-DA score plot of 26 batches of *H. dulcis*

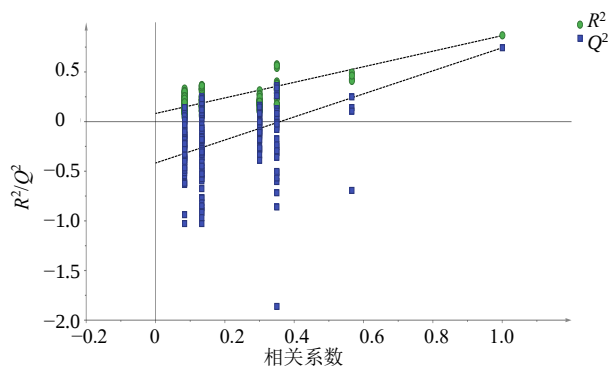


图 5 26 批荸荠 OPLS-DA 置换检验

Fig. 5 OPLS-DA replacement inspection diagram of 26 batches of *H. dulcis*

值，表明模型不存在过拟合现象。从 OPLS-DA 模型中得到的 VIP 值，如表 6 所示，VIP 得分图见图 6，以 VIP 值 > 1 的标准筛选差异性成分，筛选出 4 个差异性成分，对荸荠样品的影响程度依次为 6 号峰 > 9 号峰 (木犀草素) > 1 号峰 (绿原酸) > 15 号峰，说明 6 号峰、木犀草素 (9 号峰)、绿原酸 (1 号峰) 及 15 号峰对不同产地荸荠具有重要作用，可作为区分不同产地荸荠质量的化学特征差异标志物。

表 6 荸荠 15 个色谱峰 VIP 得分

Table 6 VIP score for 15 chromatographic peaks of *H. dulcis*

峰号	VIP 值	峰号	VIP 值
6	2.570 420	10	0.564 068
9	1.432 410	4	0.415 304
1	1.399 400	12	0.403 902
15	1.311 820	11	0.399 035
13	0.667 391	2	0.379 886
3	0.660 974	14	0.332 615
7	0.596 521	5	0.153 140
8	0.576 566		

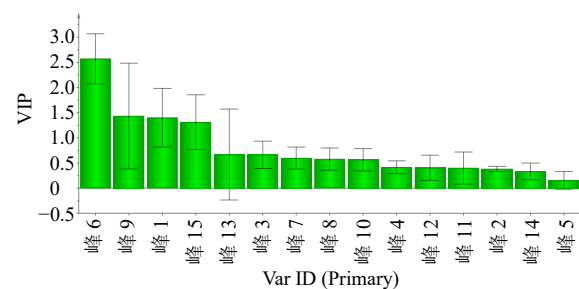


图 6 26 批荸荠 VIP 得分图

Fig. 6 VIP score chart of 26 batches of *H. dulcis*

2.3 HPLC 多成分定量

2.3.1 色谱条件 同“2.1.1”项。

2.3.2 对照品溶液的制备 同“2.1.3”项。

2.3.3 供试品溶液的制备 同“2.1.2”项。

2.3.4 线性关系考察 精密吸取“2.1.3”项下绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素对照品母液适

量,置 5 mL 量瓶中,加 70%乙醇制备得到质量浓度分别为 57.684、11.940、19.721、57.992、24.077 μg/mL 的混合对照品溶液。使用 70%乙醇稀释,制成系列不同质量浓度的混合对照品溶液。按“2.1.1”项色谱条件进样测定,以各个对照品的质量浓度为横坐标 (X),峰面积为纵坐标 (Y),进行线性回归,结果见表 7。

表 7 葶苈中 5 种成分线性考察
Table 7 Linear investigation of five components in *H. dulcis*

成分	回归方程	r	线性范围/(μg·mL ⁻¹)
绿原酸	$Y=455.28 X-0.027 5$	0.999 0	1.15~57.68
咖啡酸	$Y=894.49 X-0.028 4$	0.999 8	0.24~11.94
阿魏酸	$Y=843.54 X-0.047 9$	0.999 7	0.39~19.72
木犀草素	$Y=482.04 X-0.024 3$	0.999 9	1.16~57.99
棕矢车菊素	$Y=552.17 X-0.029 9$	0.999 9	0.48~24.08

2.3.5 精密度试验 取葶苈供试品溶液,按“2.1.1”项色谱条件下连续进样 6 次,计算得到绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素的峰面积 RSD 分别为 0.13%、2.23%、1.13%、0.30%、0.20%,表明仪器精密度良好。

2.3.6 稳定性试验 取葶苈药材粉末制备供试品溶液,在“2.1.1”项色谱条件下,分别于 0、3、6、9、12、24 h 进行进样分析,所测得的绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素的峰面积 RSD 依次为 0.17%、1.18%、1.04%、0.46%、0.29%。

2.3.7 重复性试验 取同一批葶苈药材,按“2.1.2”项下方法平行制备 6 份葶苈供试品溶液,在“2.1.1”项色谱条件下进行进样分析,所测得的绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素的质量分数 RSD 分别为 1.00%、1.47%、1.20%、1.53%、1.77%。

2.3.8 加样回收率试验 精密称取已测定含量的葶苈 2 g,分别加入一定量的绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素对照品溶液,按“2.1.2”项方法平行制备 6 份供试品,进样分析,计算绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素的平均加样回收率分别为 92.62%、102.32%、106.47%、92.78%、105.80%,RSD 分别为 0.48%、2.68%、2.80%、0.44%、0.46%。

2.3.9 样品含量测定 将 26 批葶苈按“2.1.2”项下方法制备葶苈供试品溶液,在“2.1.1”项色谱条件下进样,测得 5 个成分的含量,结果见表 8。含量测定结果表明来自湖北产地的 5 个成分含量总和最高;26 批葶苈中绿原酸的质量分数在 5.43~60.65

表 8 26 批葶苈样品中 5 种成分含量测定的结果
Table 8 Determination of content of five components in 26 batches of *H. dulcis*

编号	质量分数(μg·g ⁻¹)				
	绿原酸	咖啡酸	阿魏酸	木犀草素	棕矢车菊素
S1	33.13	0.67	1.65	6.56	4.92
S2	11.80	0.88	1.80	5.32	7.24
S3	13.15	0.83	2.65	7.30	1.76
S4	44.31	1.90	3.01	9.10	3.49
S5	12.27	0.66	2.41	4.49	2.56
S6	36.01	1.68	3.03	9.86	14.57
S7	6.30	0.74	2.19	2.83	3.45
S8	5.75	0.70	2.00	2.58	3.23
S9	9.45	0.66	2.60	3.91	2.55
S10	45.53	2.27	3.94	50.45	4.65
S11	11.39	0.46	2.19	3.93	2.02
S12	22.79	1.46	2.45	59.94	2.86
S13	15.61	1.90	6.46	10.99	3.08
S14	12.87	0.70	2.53	4.88	0.70
S15	5.43	0.44	1.83	3.76	2.66
S16	15.65	1.55	3.27	6.97	6.53
S17	21.42	1.09	3.07	5.19	0.31
S18	11.06	0.57	2.12	3.86	1.95
S19	14.04	1.13	3.37	6.74	2.39
S20	60.65	1.96	1.72	18.55	24.40
S21	5.94	0.49	2.02	4.11	0.52
S22	6.86	0.64	2.37	3.04	3.79
S23	10.26	0.73	2.82	4.35	3.23
S24	12.08	0.60	2.32	4.13	2.14
S25	18.27	0.76	2.47	6.44	3.39
S26	48.51	2.04	3.51	41.36	11.93

μg/g, 为江苏产地含量较高; 咖啡酸的质量分数在 0.44~2.27 μg/g, 为湖北产地含量较高; 阿魏酸的质量分数在 1.65~6.46 μg/g, 为安徽产地较高; 木犀草素的质量分数在 2.58~59.94 μg/g, 为湖北产地含量较高; 棕矢车菊素的质量分数分别为 0.31~24.40 μg/g, 为江苏产地含量较高。

2.3.10 熵权 TOPSIS 分析 参考文献报道^[22], 将数据 26 批荸荠中 5 种成分的含量测定结果导入 SPSSAU 在线软件进行熵权 TOPSIS 分析, 计算得到正理想距离 (D_i^+)、负理想距离 (D_i^-) 以及相对接近度 (C_i) 进行排序, 评价荸荠样品质量的优劣, 具体分析结果见表 9。

26 批荸荠样品与理想值 C_i 排序如下: S10>S26>S12>S20>S6>S4>S13>S16>S1>S19>S17>S15>S2>S25>S3>S23>S14>S5>S9>S22>S7>S24>S8>S11>S18>S21, 排名前 2 的是 S10、S26, 对应的产地是湖北 (S10、S26), 其

次是 S11、S18、S21 排名最后, 对应的产地为江西 (S11)、贵州 (S18) 和云南 (S21)。

3 讨论

实验分别考察了对不同流动相 (乙腈-水、乙腈-0.1%磷酸、甲醇-0.1%磷酸、乙腈-0.1%甲酸), 结果显示采用乙腈-0.1%磷酸作为流动相时, 可使荸荠药材样品获得较好的分离; 通过考察荸荠样品在 DAD 全波长扫描 (200~400 nm) 下的检测结果, 发现其在 325 nm 下峰型及分离度较好, 峰响应值较高; 进一步对不同色谱柱、不同柱温 (25、30、35、40 °C)、不同体积流量 (0.5、0.8、1.0、1.2 mL/min) 进行系统的考察, 结果表明, 柱温为 30 °C、体积流量 1.0 mL/min 时色谱峰分离效果最佳。本实验考察了不同提取方式 (加热回流和超声提取), 提取溶剂 (水、30%乙醇、50%乙醇、70%乙醇、80%甲醇、甲醇)、提取时间 (30、40、50、60 min)、溶剂量 (20、25、50、75、100 mL) 对荸荠药材指纹图谱色谱图的影响, 综合考虑主要色谱峰的分离度和峰面积, 最终确定使用 50 mL 70%乙醇超声 30 min 进行提取。

中药指纹图谱可全方位体现其化学成分的信息, 而联合化学模式识别方法, 则能够对样品中共有峰存在的差异加以剖析^[23]。本实验建立了 26 批不同产地荸荠的指纹图谱, 共确认了 15 个共有峰, 并指认了绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素 5 个化合物。26 批荸荠样品的指纹图谱的相似度为 0.865~0.995, 其中除 S2、S12 相似度在 0.85~0.90 外, 其余 24 批指纹图谱相似度均在 0.90 及以上, 表明这 24 批荸荠具有较好的一致性, 而 S2 相似度为 0.880, S12 相似度为 0.865, 在所有批次药材中相似度略低, 说明这 2 批荸荠药材与其他批次药材存在一定差异, 推测可能与气候、土壤、生长的地理环境等因素有关。进一步结合化学模式识别对荸荠进行综合质量评价, 其中 HCA 和 PCA 结果表明, 荸荠样品质量与产地位置存在着一定的相关性, 湖北产地荸荠药材质量较好。OPLS-DA 经 VIP 值筛选出 6、9 (木犀草素)、1 (绿原酸)、15 号峰, 可作为区分不同产地荸荠质量的化学特征差异标志物, 后续实验研究可进一步对未知峰 6、15 化学成分进行分析和鉴定。研究表明木犀草素和绿原酸具有抗菌、抗氧化、抗癌、降血脂的作用^[24-25], 与荸荠的抗菌、抗氧化、抗癌、降血脂功效具有一定的关联性。本实验含量测定结果表明湖北产地的绿原酸与木犀草素含量总和最高, 其 PCA 综合得

表 9 荸荠质量评分排序

Table 9 Ranking of quality scores of *H. dulcis*

编号	D_i^+	D_i^-	C_i	排序
S1	0.417	0.102	0.197	9
S2	0.430	0.072	0.143	13
S3	0.433	0.056	0.114	15
S4	0.373	0.183	0.329	6
S5	0.449	0.040	0.081	18
S6	0.343	0.192	0.359	5
S7	0.461	0.037	0.075	21
S8	0.465	0.032	0.065	23
S9	0.454	0.037	0.076	19
S10	0.191	0.361	0.654	1
S11	0.461	0.028	0.057	24
S12	0.248	0.368	0.597	3
S13	0.380	0.180	0.321	7
S14	0.452	0.040	0.082	17
S15	0.432	0.082	0.160	12
S16	0.400	0.118	0.229	8
S17	0.432	0.082	0.160	11
S18	0.459	0.028	0.057	25
S19	0.422	0.081	0.160	10
S20	0.282	0.311	0.525	4
S21	0.472	0.013	0.028	26
S22	0.459	0.037	0.075	20
S23	0.446	0.047	0.096	16
S24	0.455	0.034	0.070	22
S25	0.428	0.063	0.128	14
S26	0.176	0.324	0.648	2

分排名第一,由此可得二者含量总和与荸荠药材质量呈正相关,熵权 TOPSIS 法与主成分分析的结果基本一致,显示湖北产地荸荠的综合质量相对较优,这进一步提示绿原酸和木犀草素可以作为荸荠质量评价的指标成分。尽管不同评价方法结果存在较小的波动,但其整体趋势基本一致。PCA 与熵权 TOPSIS 法评价结果均显示出湖北产地荸荠样品质量较优。

本研究构建了不同产地荸荠的 HPLC 指纹图谱,并首次运用指纹图谱与化学模式识别相相融合的方法,对不同产地的荸荠药材开展综合评价,使用 OPLS-DA 筛选出了不同批次荸荠差异性质量标志物,并同时测定了荸荠药材中 5 种成分(绿原酸、咖啡酸、阿魏酸、木犀草素、棕矢车菊素)的含量。该方法能够有效、准确地评价不同批次荸荠质量以及需关注的质量标志性成分,可为荸荠的质量评价及质量控制提供参考,也为荸荠资源的综合开发利用提供依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 刘旭,周忠光,安柏松,等. 荸荠药理学研究进展 [J]. 中医药信息, 2010, 27(6): 106-108.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2025: 568.
- [3] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草-9 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 566.
- [4] 江苏新医学院. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977: 1798.
- [5] Zhang Y, Xu H, Hu Z B, et al. *Eleocharis dulcis* corm: Phytochemicals, health benefits, processing and food products [J]. *J Sci Food Agric*, 2022, 102(1): 19-40.
- [6] 魏连会, 刘宇峰, 姬妍茹, 等. 荸荠功能活性成分研究进展 [J]. 农产品加工, 2016(4): 52-54.
- [7] Ma Q G, Wei R R, Sang Z P, et al. Structural characterization, neuroprotective and hepatoprotective activities of flavonoids from the bulbs of *Heleocharis dulcis* [J]. *Bioorg Chem*, 2020, 96: 103630.
- [8] 杨炳辉, 张一兵, 黄建华, 等. 荸荠中一种生物碱(MTC)的鉴定和绝对构型的确定 [J]. 天然产物研究与开发, 1995, 7(1): 1-4.
- [9] 汪建红, 袁伟, 韩平东. 荸荠皮中多糖的提取、纯化及抗氧化性研究 [J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 156-160.
- [10] 刘欣, 赵力超, 周爱梅. 荸荠产粉废浆中功能组分及其功能效果的初步研究 [J]. 食品科学, 2006, 27(2): 251-256.
- [11] Wei R R, Ma Q G, Sang Z P. Hypolipidemic phenanthraquinone derivatives from *Heleocharis dulcis* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2019, 83: 17-21.
- [12] 赵广河, 陈振林. 荸荠活性成分与功能作用研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2011, 32(9): 235-237.
- [13] Bachaki A, Herpandi H, Andri Putra A. Antibacterial activity of extract from swamp plant of *Eleocharis dulcis* [J]. *Orient J Chem*, 2018, 34(1): 573-575.
- [14] You Y L, Duan X W, Wei X Y, et al. Identification of major phenolic compounds of Chinese water chestnut and their antioxidant activity [J]. *Molecules*, 2007, 12(4): 842-852.
- [15] Wang J, Hu X, Shan T, et al. Aquatic vegetable extract inhibits the proliferation of human hepatoma HepG2 and human gastric cancer SGC7901 cells [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2020, 36(9): 9-16.
- [16] 魏荣锐, 马勤阁, 桑志培, 等. 荸荠中苯丙素类化学成分及其保肝活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(6): 1430-1437.
- [17] Li G L, Huang S Q, Li X C, et al. Identification of compounds from Chufa (*Eleocharis dulcis*) peels by widely targeted metabolomics [J]. *Food Sci Nutr*, 2023, 11(1): 545-554.
- [18] 马权, 海来约布, 文阳, 等. 基于指纹图谱结合化学模式的坡柳皮质量评价研究 [J]. 中药材, 2024, 47(1): 2569-2579.
- [19] 文阳, 海来约布, 蔡晓霞, 等. 基于指纹图谱结合化学模式识别对接骨草的质量评价 [J]. 中草药, 2023, 54(24): 8206-8213.
- [20] 邵通芝, 唐娟, 胡家震, 等. 基于指纹图谱结合化学模式识别对翻白叶树的质量评价 [J]. 中国药理学杂志, 2024, 59(24): 2322-2329.
- [21] 黄雅, 王保锦, 王乐, 等. 基于指纹图谱和多成分定量结合化学模式识别的莲房药材质量评价 [J]. 中草药, 2024, 55(9): 3098-3106.
- [22] 王梦蝶, 卓越, 邹丽娜, 等. 基于 HPLC 指纹图谱及多成分定量的金钱草质量评价 [J]. 中草药, 2025, 56(3): 998-1007.
- [23] 刘仟禧, 刘梦云, 曹素芹, 等. 基于指纹图谱、化学计量学及熵权 TOPSIS-GRA 融合模型法评价不同产地大青叶的质量 [J]. 中草药, 2025, 56(6): 2148-2157.
- [24] 王继双, 何焱, 张文静, 等. 木犀草素的药理作用研究进展 [J]. 生命科学, 2013, 25(6): 560-565.
- [25] 严永旺, 肖兰, 周旭, 等. 绿原酸的药理作用及药用研发对策 [J]. 中国药房, 2017, 28(19): 2729-2732.

[责任编辑 时圣明]