

基于 HPLC 指纹图谱、化学计量学和含量测定评价不同商品规格桑椹质量

万美霞<sup>1,2</sup>, 李 庆<sup>3</sup>, 王 曙<sup>2</sup>, 肖雨蝶<sup>2</sup>, 冯莉雅<sup>1</sup>, 闫 捷<sup>1</sup>, 张龙梅<sup>1</sup>  
(1. 陇东学院医学院, 甘肃 庆阳 745000; 2. 四川大学华西药学院, 四川 成都 610000; 3. 四川大学华西第二医院, 四川 成都 610000)

**摘要:** **目的** 评价黑统、黑选、白统、青统桑椹质量。**方法** 建立 HPLC 指纹图谱, 进行层次聚类分析、主成分分析和正交偏最小二乘判别分析, 测定总多酚、总多糖、绿原酸、矢车菊素-3-葡萄糖苷、芦丁含量。**结果** 121 批药材指纹图谱中有 9 个共有峰, 相似度 0.559~0.995, 指认出绿原酸、矢车菊素-3-葡萄糖苷和芦丁。各批样品聚为 3 类, 3 个主成分累积方差贡献率为 84.7%。黑统、黑选药材中各成分含量较高, 特征相似, 质量较优; 青统药材中绿原酸含量较高, 多酚、多糖含量最低; 白统药材中多糖含量较高, 绿原酸、芦丁含量最低。**结论** 该方法稳定可靠, 重复性良好, 可用于不同商品规格桑椹的质量控制。

**关键词:** 桑椹; 商品规格; 质量评价; HPLC 指纹图谱; 层次聚类分析; 主成分分析; 正交偏最小二乘法判别分析; 含量测定

中图分类号: R282                      文献标志码: A                      文章编号: 1001-1528(2026)09-2860-09  
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2026.09.002

Quality evaluation of *Mori Fructus* with different commercial specifications based on HPLC fingerprints, chemometrics and content determination

WAN Mei-xia<sup>1,2</sup>, LI Qing<sup>3</sup>, WANG Shu<sup>2</sup>, XIAO Yu-die<sup>2</sup>, FENG Li-ya<sup>1</sup>, YAN Jie<sup>1</sup>, ZHANG Long-mei<sup>1</sup>  
(1. School of Medicine, Longdong University, Qingyang 745000, China; 2. West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610000, China; 3. West China Second University Hospital, Sichuan University, Chengdu 610000, China)

**ABSTRACT: AIM** To evaluate the quality of *Mori Fructus* with Heitong, Heixuan, Baitong and Qingtong. **METHODS** HPLC fingerprints were established, after which hierarchical cluster analysis, principal component analysis and orthogonal partial least squares discriminant analysis were performed, the contents of total polyphenols, total polysaccharides, chlorogenic acid, cyanidin-3-glucoside and rutin were determined. **RESULTS** Nine common peaks were identified in HPLC fingerprints of 121 batches, with chlorogenic acid, cyanidin-3-glucoside and rutin authenticated. There were 9 common peaks in the fingerprints for 121 batches of medicinal materials with the similarities of 0.559–0.995, chlorogenic acid, cyanidin-3-glucoside and rutin were identified. Various batches of samples were clustered into 3 types, 3 principal constituents demonstrated the accumulative variance contribution rate of 84.7%. The contents of various constituents were high in medicinal materials with Heitong and Heixuan, with similar characteristics and good quality; the content of chlorogenic acid in medicinal material with Qingtong was high, along with the lowest contents of polyphenols and polysaccharides; the content of polysaccharide in medicinal material with Baitong was high, along with the lowest contents of chlorogenic acid and rutin. **CONCLUSION** This stable, reliable and repeatable method can be used for the quality control of *Mori Fructus*

收稿日期: 2025-06-17  
基金项目: 四川省科技计划项目-重大研发项目 (2020YFS0031); 陇东学院博士基金项目 (XYBYZK2310)  
作者简介: 万美霞 (1986—), 女, 博士, 副教授, 从事中药药效物质基础及其质量评价研究。E-mail: wanmeixia2010@126.com  
网络出版日期: 2025-09-11  
网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/31.1368.R.20250911.1001.002>.

with different commercial specifications.

**KEY WORDS:** *Mori Fructus*; commercial specifications; quality evaluation; HPLC fingerprints; hierarchical cluster analysis; principal component analysis; orthogonal partial least squares discriminant analysis; content determination

桑椹为桑科植物桑 *Morus alba* L. 的干燥果穗，具有滋阴补血、生津润燥功效<sup>[1-3]</sup>，富含多糖、多酚等多种活性成分及营养物质<sup>[4]</sup>，并且其含量受药材成熟度、产地、基原等因素影响。然而，目前关于桑椹的研究大多集中于鲜果，对药材涉及不足。

2020 年版《中国药典》规定，桑椹果实在变红时采收<sup>[2]</sup>，但市售品有成熟、未成熟 2 种类型，按外观可将其划分为 4 种规格，分别为黑选（成熟）、黑统（成熟）、青统（未成熟）、白统（白色品种），其中黑统和黑选主产于四川、安徽、河北等地，白统主产于山东和新疆，青统主产于江苏。《博济方》记载，青统具有止血功效<sup>[5]</sup>；《中草药与民族药药材图谱》指出，桑椹以色暗黄者为佳<sup>[6]</sup>；1986 年版《浙江省中药炮制规范》规定，桑椹在未成熟时采收<sup>[7]</sup>；在维吾尔医学中，白统桑椹用于补血健脑、增强性机能、强肝脾<sup>[8]</sup>。但目前缺乏桑椹商品规格划分的法定标准，尚未涉及各规格之间的成分差异。因此，本实验通过 HPLC

指纹图谱、化学计量学、含量测定来评价不同商品规格桑椹质量，旨在控制该药材质量，并推动其规范化及在药品、食品领域中的合理应用。

1 材料

1.1 试剂与药材 芦丁（批号 100080-201811）、没食子酸（批号 110831-201605）、D-无水葡萄糖（批号 110833-202109）、绿原酸（批号 0753-200111）对照品（中国食品药品检定研究院）；矢车菊素-3-葡萄糖苷对照品（批号 PS011320，成都普思生物科技股份有限公司），纯度均大于 98%。乙腈（色谱纯，WXBD7555V，美国 Sigma 公司）；磷酸（色谱纯，批号 20200908，天津市永大化学试剂有限公司）；苯酚 [批号 20190627，福晨（天津）化学试剂有限公司]；浓硫酸（批号 2021092802）、正丁醇（批号 2021032901）、氯仿（批号 2022011401）、无水碳酸钠（批号 2020083101）（成都市科隆化学品有限公司）；福林酚（批号 N2202060002，南京都莱生物技术有限公司）。桑椹共 121 批，经四川大学王曙教授鉴定为正品，具体见表 1。

表 1 桑椹信息

Tab. 1 Information of *Mori Fructus*

| 编号  | 产地或购买地       | 商品规格 | 采收或购买时间         | 编号  | 产地或购买地     | 商品规格 | 采收或购买时间         |
|-----|--------------|------|-----------------|-----|------------|------|-----------------|
| S1  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 11 日 | S62 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S2  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 11 日 | S63 | 成都荷花池中药材市场 | 黑选   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S3  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 11 日 | S64 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S4  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 11 日 | S65 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S5  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 11 日 | S66 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S6  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 11 日 | S67 | 成都荷花池中药材市场 | 黑选   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S7  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 11 日 | S68 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S8  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 11 日 | S69 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S9  | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 11 日 | S70 | 成都荷花池中药材市场 | 黑选   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S10 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 11 日 | S71 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2022 年 4 月 9 日  |
| S11 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 11 日 | S72 | 成都荷花池中药材市场 | 黑选   | 2021 年 6 月 10 日 |
| S12 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 11 日 | S73 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2021 年 6 月 10 日 |
| S13 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 白统   | 2021 年 5 月 11 日 | S74 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2021 年 6 月 10 日 |
| S14 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 11 日 | S75 | 成都荷花池中药材市场 | 黑统   | 2021 年 6 月 10 日 |
| S15 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 11 日 | S76 | 四川省攀枝花市盐边县 | 黑统   | 2021 年 4 月 23 日 |
| S16 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 11 日 | S77 | 四川省攀枝花市盐边县 | 黑选   | 2021 年 4 月 23 日 |
| S17 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 白统   | 2021 年 5 月 11 日 | S78 | 四川省攀枝花市盐边县 | 黑选   | 2021 年 4 月 23 日 |
| S18 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 白统   | 2021 年 5 月 12 日 | S79 | 四川省攀枝花市盐边县 | 黑选   | 2021 年 4 月 23 日 |
| S19 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 白统   | 2021 年 5 月 12 日 | S80 | 四川省攀枝花市盐边县 | 黑选   | 2021 年 4 月 23 日 |
| S20 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 白统   | 2021 年 5 月 12 日 | S81 | 四川省攀枝花市盐边县 | 黑选   | 2021 年 4 月 23 日 |
| S21 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 12 日 | S82 | 四川省攀枝花市盐边县 | 黑选   | 2021 年 4 月 23 日 |

续表 1

| 编号  | 产地或购买地       | 商品规格 | 采收或购买时间         | 编号   | 产地或购买地       | 商品规格 | 采收或购买时间         |
|-----|--------------|------|-----------------|------|--------------|------|-----------------|
| S22 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 12 日 | S83  | 四川省攀枝花市盐边县   | 黑选   | 2021 年 4 月 23 日 |
| S23 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 12 日 | S84  | 安徽省阜阳市大兴县    | 白统   | 2022 年 5 月 17 日 |
| S24 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 12 日 | S85  | 安徽省阜阳市大兴县    | 黑统   | 2022 年 6 月 14 日 |
| S25 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 12 日 | S86  | 安徽省阜阳市大兴县    | 黑统   | 2022 年 6 月 14 日 |
| S26 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 12 日 | S87  | 安徽省阜阳市大兴县    | 黑统   | 2022 年 6 月 14 日 |
| S27 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 12 日 | S88  | 安徽省阜阳市大兴县    | 黑统   | 2022 年 6 月 14 日 |
| S28 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 12 日 | S89  | 安徽亳州中药材市场    | 青统   | 2022 年 6 月 13 日 |
| S29 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 白统   | 2021 年 5 月 12 日 | S90  | 安徽亳州中药材市场    | 黑统   | 2022 年 6 月 13 日 |
| S30 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 12 日 | S91  | 安徽亳州中药材市场    | 黑统   | 2022 年 6 月 13 日 |
| S31 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 白统   | 2021 年 5 月 12 日 | S92  | 安徽亳州中药材市场    | 黑统   | 2022 年 6 月 13 日 |
| S32 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 白统   | 2021 年 5 月 12 日 | S93  | 安徽亳州中药材市场    | 黑统   | 2022 年 6 月 13 日 |
| S33 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 12 日 | S94  | 安徽亳州中药材市场    | 黑统   | 2022 年 6 月 13 日 |
| S34 | 四川省南充市顺义区濞溪镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 12 日 | S95  | 河北省沧州市泊头县    | 黑统   | 2021 年 6 月 14 日 |
| S35 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 17 日 | S96  | 河北省沧州市泊头县    | 青统   | 2021 年 6 月 14 日 |
| S36 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 17 日 | S97  | 河北省沧州市泊头县    | 黑统   | 2021 年 7 月 14 日 |
| S37 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 17 日 | S98  | 河北省沧州市泊头县    | 黑统   | 2021 年 7 月 14 日 |
| S38 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 17 日 | S99  | 河北省沧州市泊头县    | 黑统   | 2021 年 6 月 14 日 |
| S39 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S100 | 河北省沧州市泊头县    | 黑统   | 2021 年 6 月 14 日 |
| S40 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 白统   | 2021 年 5 月 18 日 | S101 | 河北省沧州市泊头县    | 黑统   | 2021 年 6 月 14 日 |
| S41 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S102 | 河北省廊坊市永清县    | 白统   | 2021 年 7 月 24 日 |
| S42 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S103 | 山东省德州市夏津县    | 白统   | 2021 年 5 月 26 日 |
| S43 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S104 | 山东省德州市夏津县    | 白统   | 2021 年 5 月 26 日 |
| S44 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S105 | 山东省德州市夏津县    | 白统   | 2021 年 5 月 26 日 |
| S45 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S106 | 山东省德州市夏津县    | 黑统   | 2021 年 5 月 26 日 |
| S46 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 18 日 | S107 | 山东省烟台市福山区高疃镇 | 黑统   | 2021 年 6 月 10 日 |
| S47 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 白统   | 2021 年 5 月 18 日 | S108 | 山东省烟台市福山区高疃镇 | 黑统   | 2021 年 6 月 10 日 |
| S48 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S109 | 山东省烟台市福山区高疃镇 | 青统   | 2021 年 6 月 10 日 |
| S49 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S110 | 山东省烟台市福山区高疃镇 | 青统   | 2021 年 6 月 10 日 |
| S50 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S111 | 陕西省咸阳市兴平市阜寨镇 | 黑统   | 2021 年 6 月 6 日  |
| S51 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑选   | 2021 年 5 月 18 日 | S112 | 陕西省咸阳市兴平市阜寨镇 | 黑统   | 2021 年 6 月 6 日  |
| S52 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S113 | 浙江省杭州市江干区    | 黑统   | 2021 年 4 月 10 日 |
| S53 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S114 | 浙江省杭州市江干区    | 黑统   | 2021 年 4 月 20 日 |
| S54 | 四川省绵阳市三台县潼川镇 | 黑统   | 2021 年 5 月 18 日 | S115 | 湖北省武汉市洪山区    | 黑统   | 2021 年 4 月 28 日 |
| S55 | 四川省内江市东兴区新店乡 | 青统   | 2021 年 5 月 20 日 | S116 | 北京市大兴区       | 黑统   | 2021 年 6 月 12 日 |
| S56 | 四川省内江市东兴区新店乡 | 黑统   | 2021 年 5 月 20 日 | S117 | 北京市大兴区       | 黑统   | 2021 年 6 月 12 日 |
| S57 | 四川省内江市东兴区新店乡 | 青统   | 2021 年 5 月 20 日 | S118 | 江苏省南通市       | 青统   | 2021 年 6 月 13 日 |
| S58 | 四川省内江市东兴区新店乡 | 白统   | 2021 年 5 月 20 日 | S119 | 江苏省盐城市射阳县    | 青统   | 2022 年 4 月 25 日 |
| S59 | 成都荷花池中药材市场   | 黑选   | 2022 年 4 月 9 日  | S120 | 江苏省盐城市射阳县    | 青统   | 2022 年 4 月 25 日 |
| S60 | 成都荷花池中药材市场   | 黑选   | 2022 年 4 月 9 日  | S121 | 江苏省盐城市射阳县    | 青统   | 2022 年 4 月 25 日 |
| S61 | 成都荷花池中药材市场   | 黑选   | 2022 年 4 月 9 日  |      |              |      |                 |

1.2 仪器 LC-15C 型高效液相色谱仪、AUW220D 型电子天平(十万分之一)(日本岛津公司)；Alpha-1860 型紫外可见分光光度计（上海谱元仪器有限公司）；XXX-215-10 型箱式电阻炉、KXD-K 型温度控制器（成都市宜邦科析仪器有限公司）。

2 方法与结果

2.1 商品规格划分 基于本草考证结合市场调研发现，青统桑椹为未成熟果实且经过炮制，不肉质且质轻，呈淡黄色或暗黄色；白统肉质，呈黄棕色；黑统、黑选桑椹等级划分不规范，目前主要以

果实大小和感官甜度为依据，虽然与传统中药材品质评价吻合，但存在主观差异性。本实验按照 2020 年版《中国药典》规定<sup>[2]</sup>，选择横径、纵径、果重作为分级变量，对黑色桑椹进行 K-均值聚类分析，发现 95 批药材聚为 2 类，横径、纵径、果重均有显著差异（*P*<0.05），据此将其划分为黑选[横径（1.06±0.18）cm，纵径（1.85±0.61）cm，果重（24.42±5.73）g/30 个]、黑统[横径（0.64±0.15）cm，纵径（1.37±0.13）cm，果重（10.72±3.59）g/30 个]，具体见表 2。

表 2 4 种商品规格桑椹性状特征

Tab. 2 Characteristic traits of four commercial specifications of *Mori Fructus*

| 规格 | 色度和质地          | 气味       | 横径/cm   | 纵径/cm   | 短果序梗   | 果重/[g·(30 个) <sup>-1</sup> ] | 性状                  |
|----|----------------|----------|---------|---------|--------|------------------------------|---------------------|
| 黑统 | 暗紫色或棕红色,肉质或不肉质 | 气微,味微酸而甜 | 0.5~0.8 | 1.0~1.5 | 有,有的脱落 | 6.0~15.0                     | 卵圆形,长约 2 mm,宽约 1 mm |
| 黑选 | 紫黑色,肉质         | 气微,味甜而微酸 | 0.8~1.2 | 1.2~2.5 | 有,多数脱落 | 15.0~33.0                    | 卵圆形,长约 2 mm,宽约 1 mm |
| 白统 | 黄棕色,气微,肉质      | 味甜而微酸    | 0.5~1.0 | 1.0~1.8 | 有,有的脱落 | 9.0~23.0                     | 卵圆形,长约 2 mm,宽约 1 mm |
| 青统 | 淡黄色或暗黄色,不肉质    | 气微,无酸甜   | 0.2~0.5 | 1.0~1.8 | 有,少数脱落 | 3.0~9.0                      | 卵圆形,长约 2 mm,宽约 1 mm |

2.2 物质检查 精密称取药材粉末适量,按照 2020 年版《中国药典》规定分别测定其水分、总灰分及醇溶性浸出物<sup>[2]</sup>。结果,121 批药材中含水量范围为 7.35%~18.75%,有 1 批不符合规定(不得超过 18.0%),为 S72(18.75%);总灰分范围为 2.57%~9.07%,均符合规定(不得超过 12.0%);醇浸出物含量范围为 7.03%~31.09%,有 6 批不符合规定(不得少于 15.0%),分别为 S55(13.56%)、S118(9.73%)、S119(8.11%)、S120(7.03%)、S121(10.26%)。

2.3 多糖含量测定 精密称取本品(S64)粉末 2 g,按料液比 1:10 加入纯化水,超声(40 kHz)处理 30 min,90 ℃水浴回流提取 2 h,在 60 ℃下减压浓缩,缓慢加入 50 mL 95%乙醇,静置过夜,3 000 r/min 离心 15 min,醇沉 2 次,少量纯化水复溶,采用 Servage 法洗脱蛋白后适当稀释,即得供试品溶液。采用苯酚-硫酸法,多糖含量以葡萄糖当量表示<sup>[9]</sup>,精密称取 *D*-无水葡萄糖对照品适量,超纯水溶解并定容,制成质量浓度为 102.3 μg/mL 的对照品溶液,分别精密量取 0.5、1、2.5、5、7.5、10、12.5、15 mL,置于 25 mL 量瓶中,超纯水定容,分别量取 1.0 mL,置于试管中,加入 0.5 mL 6% 苯酚溶液、2.5 mL 浓硫酸,避光放置 30 min,在 490 nm 波长处测定吸光度。以对照品质量浓度为横坐标(*X*),吸光度为纵坐标(*A*)进行回归,得方程为  $A = 66.981X - 2.629$  ( $r = 0.999\ 1$ ),在 10.24~61.42 μg/mL 范围内线性关系良好。

2.4 多酚含量测定 精密称取本品 5 g,按料液比 1:10 加入 85%乙醇,超声(40 kHz)处理 30 min,室温避光放置 24 h,50 ℃减压浓缩至 10 mL,适当稀释,即得供试品溶液。采用福林酚法,多酚含量以没食子酸当量表示<sup>[10]</sup>,精密称取没食子酸对照品适量,超纯水溶解定容,制成质量浓度为 49.8 μg/mL 的对照品溶液,分别精密量取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mL,置于 10 mL 量瓶中,加入适量超纯水,摇匀后加入 0.5 mL 福林酚试剂 B,静置 6 min,再加入 1.5 mL 20%碳酸钠

溶液,超纯水定容,75 ℃水浴加热 15 min,避光放冷 1 h,在 760 nm 波长处测定吸光度。以对照品质量浓度为横坐标(*X*),吸光度为纵坐标(*A*)进行回归,得方程为  $A = 0.089\ 2X + 0.014\ 8$  ( $r = 0.999\ 2$ ),在 0.996~6.972 μg/mL 范围内线性关系良好。

2.5 HPLC 指纹图谱建立与含量测定

2.5.1 色谱条件 Sepax MAH 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相乙腈(A)-0.5%磷酸(B),梯度洗脱(0~10 min, 10%~12% A; 10~30 min, 12%~15% A; 30~40 min, 15%~30% A; 40~50 min, 30%~40% A; 50~60 min, 40%~10% A; 60~65 min, 10% A);体积流量 1.0 mL/min;柱温 30 ℃;检测波长 306 nm(0~16 min)、520 nm(16~23 min)、372 nm(23~65 min);进样量 10 μL。

2.5.2 对照品溶液制备 精密称取各对照品适量,甲醇制成每 1 mL 分别含绿原酸 106.0 μg、矢车菊素-3-葡萄糖苷 13.7 μg、芦丁 86.9 μg 的溶液,即得。

2.5.3 专属性试验 取对照品、供试品溶液及阴性样品(75%乙醇)适量,在“2.5.1”项色谱条件下进样测定,结果见图 1。由此可知,各成分色谱峰分离度理想,阴性无干扰,表明该方法专属性良好。

2.5.4 线性关系考察 精密量取对照品溶液适量,85%乙醇稀释成系列质量浓度,在“2.5.1”项色谱条件下进样测定。以对照品质量浓度为横坐标(*X*),峰面积为纵坐标(*Y*)进行回归,结果见表 3,可知各成分在各自范围内线性关系良好。

表 3 各成分线性关系

Tab. 3 Linear relationships of various constituents

| 成分          | 回归方程                      | <i>R</i> <sup>2</sup> | 线性范围/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 绿原酸         | $Y = 29\ 835X - 195\ 581$ | 0.999 9               | 28.875~924.0                    |
| 矢车菊素-3-葡萄糖苷 | $Y = 79\ 460X + 309\ 631$ | 0.999 1               | 52.6~526.0                      |
| 芦丁          | $Y = 5\ 897.9X + 88\ 050$ | 0.999 2               | 12.73~254.74                    |

2.5.5 精密度试验 精密量取对照品溶液适量,在“2.5.1”项色谱条件下进样测定 6 次,测得绿

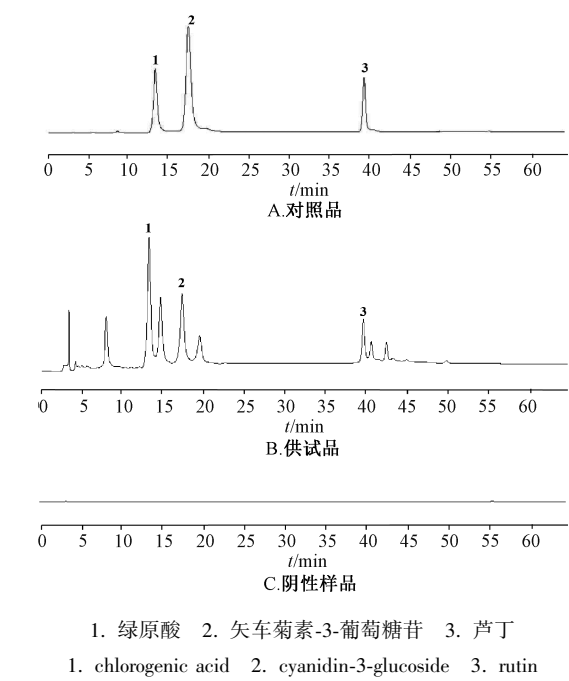


图 1 各成分 HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of various constituents

原酸、矢车菊素-3-葡萄糖苷、芦丁峰面积 RSD 分别为 0.51%、0.35%、0.07%，表明仪器精密度良好。

2.5.6 重复性试验 取本品（S64）粉末适量，按“2.4”项下方法平行制备 6 份供试品溶液，在“2.5.1”项色谱条件下进样测定，测得绿原酸、矢车菊素-3-葡萄糖苷、芦丁峰面积 RSD 分别为 1.90%、0.52%、1.69%，表明该方法重复性良好。

2.5.7 稳定性试验 取“2.5.6”项下供试品溶液适量，于 0、2、4、8、12、24 h 在“2.5.1”项色谱条件下进样测定，测得绿原酸、矢车菊素-3-葡萄糖苷、芦丁峰面积 RSD 分别为 1.59%、1.72%、1.79%，表明溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.5.8 加样回收率试验 精密称取各成分含量已知的本品（S64）粉末 5 g，加入一定量对照品溶液，按“2.4”项下方法平行制备 6 份供试品溶液，在“2.5.1”项色谱条件下进样测定，计算回收率。结果，绿原酸、矢车菊素-3-葡萄糖苷、芦丁平均加样回收率分别为 95.98%、101.40%、97.54%，RSD 分别为 0.70%、1.10%、0.42%。

2.5.9 样品含量测定 取 121 批药材，按“2.4”项下方法制备供试品溶液，在“2.5.1”项色谱条件下进样测定，计算含量，结果见表 4。

2.5.10 图谱生成 取 121 批药材，按“2.4”项下方法制备供试品溶液，在“2.5.1”项色谱条件下进样测定，将原始数据导入“中药色谱指纹图

表 4 各成分含量测定结果 (mg/g)

Tab. 4 Results for determination content of various constituents (mg/g)

| 成分          | 黑统<br>(n=67) | 黑选<br>(n=28) | 白统<br>(n=16) | 青统<br>(n=10) |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 多酚          | 12.36        | 13.32        | 4.90         | 2.16         |
| 多糖          | 58.13        | 68.33        | 64.17        | 22.58        |
| 绿原酸         | 0.52         | 1.07         | 0.20         | 0.85         |
| 矢车菊素-3-葡萄糖苷 | 0.36         | 0.60         | —            | —            |
| 芦丁          | 1.71         | 2.20         | 0.25         | 1.09         |

谱相似度评价系统”（2012 版），选择 S12 作为对照，结果见图 2，发现有 9 个共有峰，并指出绿原酸、矢车菊素-3-葡萄糖苷、芦丁。另外，各批药材相似度在 0.559~0.995 之间，表明其不同商品规格所含成分的含量存在差异。

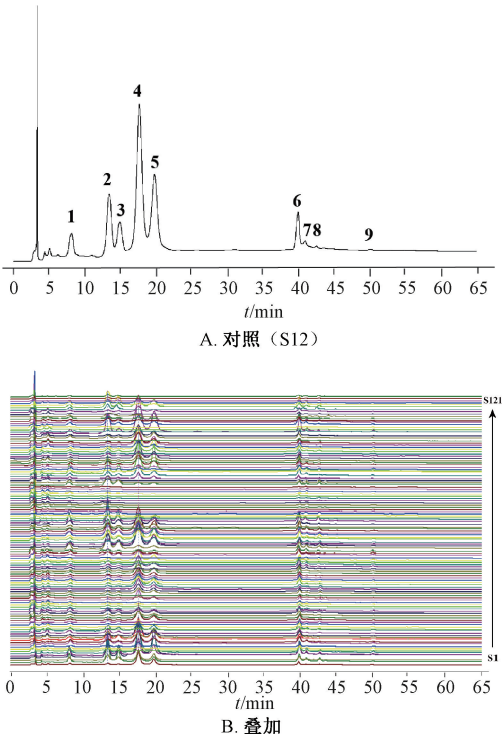


图 2 121 批桑椹 HPLC 指纹图谱

Fig. 2 HPLC fingerprints for 121 batches of Mori Fructus

2.6 化学计量学 虽然白统、青统药材中矢车菊素-3-葡萄糖苷和峰 5 丢失，但两者是区别黑统、黑选的特征峰，故仍纳入研究。另外，由于峰 3、7~9 峰面积较小，含量测定时误差大，故选择共有峰面积占总峰面积 80% 的峰 1、2、4~6 进行考察。

2.6.1 层次聚类分析 (HCA) 将多酚、多糖含量及共有峰峰面积导入 SIMCA 14.1 软件进行分

析,结果见图3。由此可知,当平方欧氏距离为40时,121批药材聚为2类,白统(BT)、青统(QT)为Ⅰ类,黑统(HT)、黑选(HX)为Ⅱ类;平方欧式距离为15时聚为3类,白统为Ⅰ类,青统为Ⅱ类,黑统、黑选为Ⅲ类,表明不同商品规格药材存在一定差异,但黑统、黑选相似度较高。

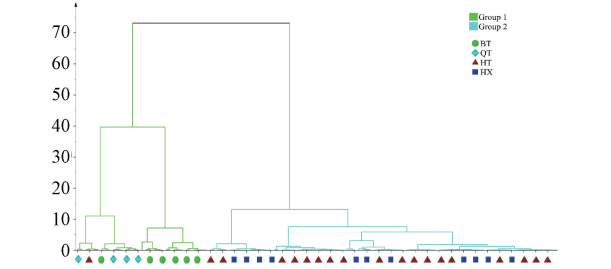


图3 121批桑椹 HCA 图

Fig. 3 HCA plot for 121 batches of *Mori Fructus*

2.6.2 主成分分析(PCA) 在HCA基础上,以特征值>1为标准提取出3个主成分,特征值及方差贡献率见表5,因子载荷矩阵表见表6,可知峰1、绿原酸、矢车菊素-3-葡萄糖苷、峰5、芦丁对主成分1的贡献较高,多酚对主成分3的贡献较高。得分图见图4,可知黑统、黑选药材相似度较高,与白统、青统药材有一定区分度。

表5 主成分特征值及方差贡献率

| Tab. 5 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                                                                          | 3.428 | 50.9    | 50.9      |
| 2                                                                          | 1.199 | 19.3    | 60.2      |
| 3                                                                          | 1.015 | 14.5    | 84.7      |

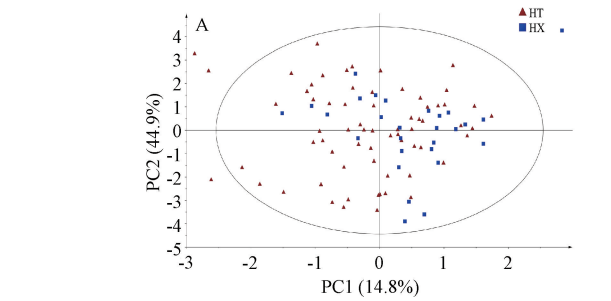


图4 121批桑椹 PCA 得分图

Fig. 4 PCA score plot for 121 batches of *Mori Fructus*

2.6.3 正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA) 黑统、黑选药材分布重叠,区分度差,见图5A,并且 $R^2X$ 为0.596, $R^2Y$ 为0.091 9, $Q^2$ 为0.070 2,即后两者均小于0.5,表明模型解释、预测能力较低。再进行200次置换检验,见图5B,发现左侧 $R^2Y$ 、 $Q^2$ 部分分布点大于右侧的,表明模型过度拟合,提示黑统、黑选药材所含成分无明显差异。



图5 黑统、黑选桑椹 OPLS-DA 图

Fig. 5 OPLS-DA plots for *Mori Fructus* with Heitong and Heixuan

表6 主成分因子载荷矩阵

| Tab. 6 Factor loading matrices for principal components |       |        |        |
|---------------------------------------------------------|-------|--------|--------|
| 指标                                                      | 主成分1  | 主成分2   | 主成分3   |
| 峰1                                                      | 0.801 | -0.434 | -0.093 |
| 绿原酸                                                     | 0.816 | -0.359 | -0.091 |
| 矢车菊素-3-葡萄糖苷                                             | 0.812 | 0.423  | -0.064 |
| 峰5                                                      | 0.864 | 0.363  | 0.047  |
| 芦丁                                                      | 0.816 | -0.198 | 0.092  |
| 多酚                                                      | 0.056 | -0.151 | 0.981  |
| 多糖                                                      | 0.215 | 0.714  | 0.145  |

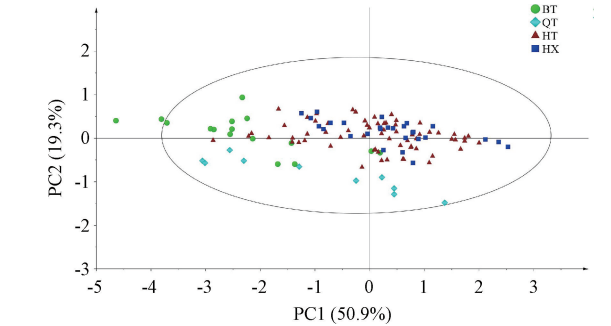


图4 121批桑椹 PCA 得分图

Fig. 4 PCA score plot for 121 batches of *Mori Fructus*

2.6.3 正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA) 黑统、黑选药材分布重叠,区分度差,见图5A,并且 $R^2X$ 为0.596, $R^2Y$ 为0.091 9, $Q^2$ 为0.070 2,即后两者均小于0.5,表明模型解释、预测能力较低。再进行200次置换检验,见图5B,发现左侧 $R^2Y$ 、 $Q^2$ 部分分布点大于右侧的,表明模型过度拟合,提示黑统、黑选药材所含成分无明显差异。

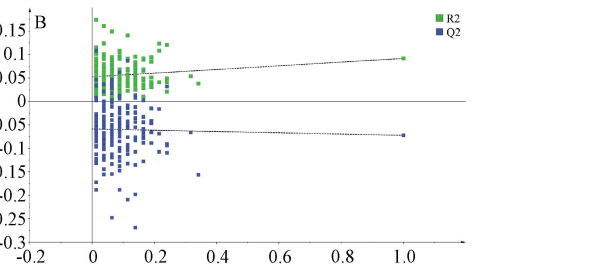


图5 黑统、黑选桑椹 OPLS-DA 图

Fig. 5 OPLS-DA plots for *Mori Fructus* with Heitong and Heixuan

黑统、白统药材聚为2类,见图6A,并且 $R^2X$ 为0.855, $R^2Y$ 为0.755, $Q^2$ 为0.721,即三者均大于0.5,可用于判别分类。再进行200次置换检验,见图6B,发现模型未过度拟合。另外,两者差异成分为芦丁、多酚、绿原酸,见图6C。

黑统、青统药材聚为2类,见图7A,并且 $R^2X$ 为0.983, $R^2Y$ 为0.610, $Q^2$ 为0.548,即 $Q^2$ 小于0.5,可用于判别分类。再进行200次置换检验,见图7B,发现模型未过度拟合。另外,两者差异成分为多酚、多糖、峰5,见图7C。

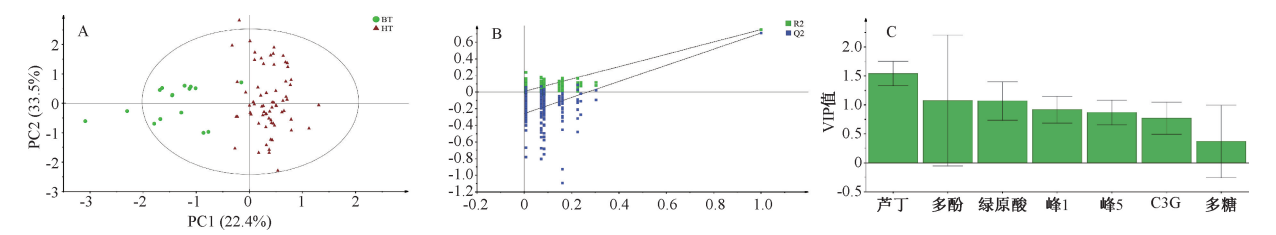


图 6 黑统、白统桑椹 OPLS-DA 图

Fig. 6 OPLS-DA plots for *Mori Fructus* with Heitong and Baitong

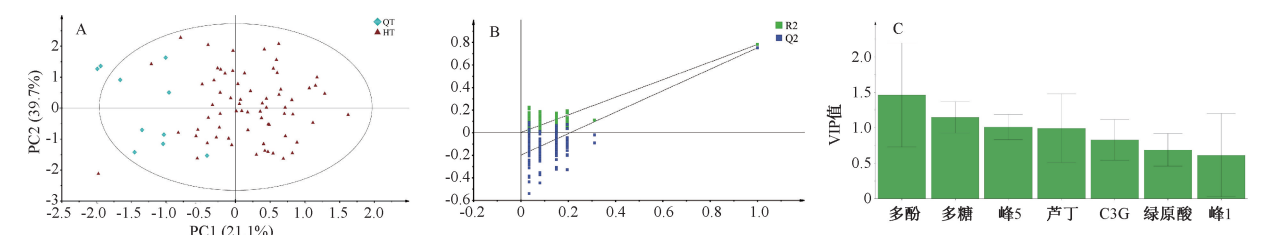


图 7 黑统、青统桑椹 OPLS-DA 图

Fig. 7 OPLS-DA plots for *Mori Fructus* with Heitong and Qingtong

黑选、白统药材聚为 2 类，见图 8A，并且  $R^2X$  为 0.910， $R^2Y$  为 0.818， $Q^2$  为 0.752，即三者均大于 0.5，可用于判别分类。再进行 200 次置换检验，见图 8B，发现模型未过度拟合。另外，两者差异成分为芦丁、多酚、绿原酸，见图 8C。

黑选、青统药材聚为 2 类，见图 9A，并且  $R^2X$  为 0.851， $R^2Y$  为 0.909， $Q^2$  为 0.872，即三者均大于 0.5，可用于判别分类。再进行 200 次置换检验，见图 9B，发现该模型未过度拟合。另外，两者差异成分为多酚、芦丁、多糖，见图 9C。

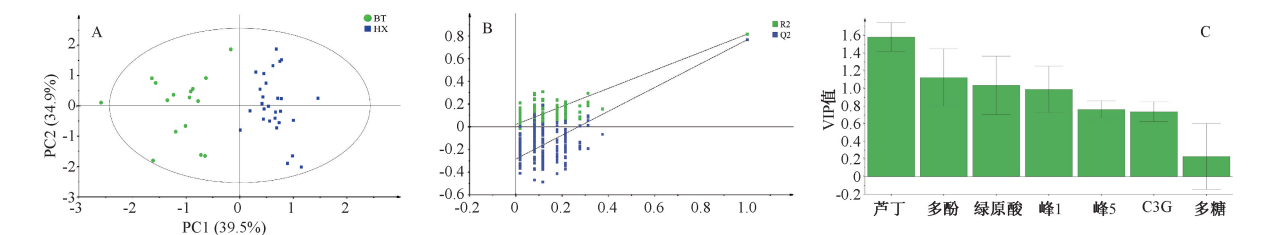


图 8 黑选、白统桑椹 OPLS-DA 图

Fig. 8 OPLS-DA plots for *Mori Fructus* with Heixuan and Baitong

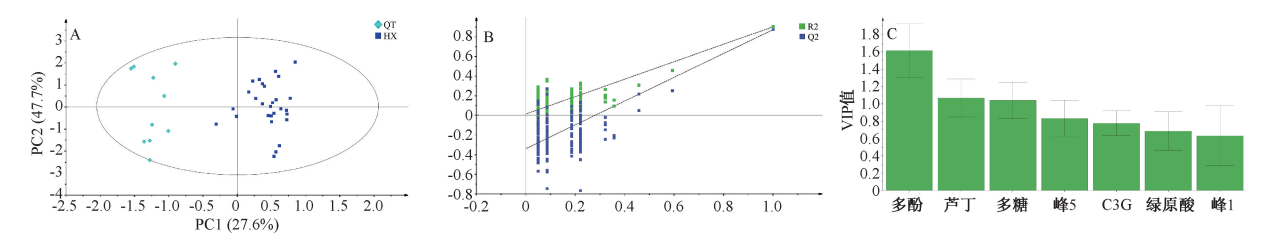


图 9 黑选、青统桑椹 OPLS-DA 图

Fig. 9 OPLS-DA plots for *Mori Fructus* with Heitong and Qingtong

白统、青统药材聚为 2 类，见图 10A，并且  $R^2X$  为 0.842， $R^2Y$  为 0.643， $Q^2$  为 0.419，即前两者均大于 0.5，可用于判别分类。再进行 200 次置换检验，见图 10B，发现模型未过度拟合。另外，两者差异成分为多酚、多糖、绿原酸和芦丁，见

图 10C。

3 讨论

2020 年版《中国药典》对桑椹质量控制仍局限于性状鉴别和浸出物测定，缺乏指标成分<sup>[2]</sup>。鉴于中药成分的复杂性<sup>[11]</sup>，本实验采用 HPLC 指

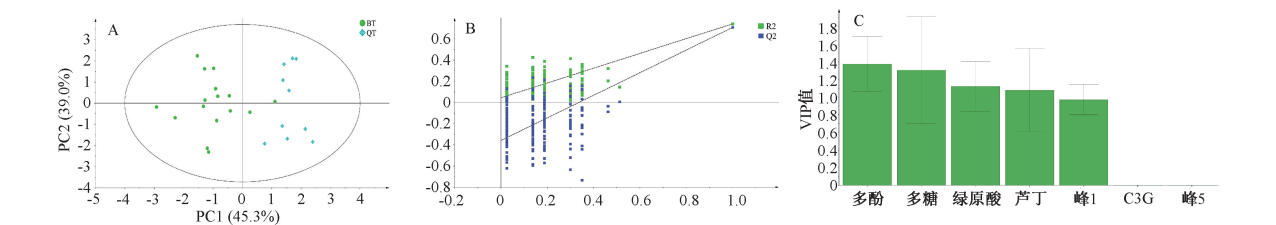


图 10 白统、青统桑椹 OPLS-DA 图

Fig. 10 OPLS-DA plots for *Mori Fructus* with Baitong and Qingtong

纹图谱<sup>[12-13]</sup>、化学计量学<sup>[14-15]</sup>结合含量测定，从而构建不同商品规格桑椹的质量评价体系<sup>[4]</sup>。

本实验收集 67 批黑统、28 批黑选桑椹，覆盖四川、安徽、山东等省份，但产地差异可能掩盖规格特征<sup>[16]</sup>。前期报道，桑椹采收成熟度标准存在明显差异，包括“未成熟”<sup>[7]</sup>、“变红时”<sup>[2]</sup>、“近成熟”<sup>[17-19]</sup>、“八成熟”<sup>[20]</sup>和“成熟”<sup>[21-22]</sup>，并且关于青统药材所含成分的研究较少。另有研究表明，桑椹鲜果成熟度与其所含绿原酸的含量呈负相关<sup>[23-24]</sup>；青统桑椹中绿原酸含量与黑选药材相比无显著差异，可能与前者处理工艺（蒸汽或沸水）有关；白统桑椹中多糖含量较高，但绿原酸、芦丁含量最低，与文献<sup>[25]</sup>报道一致；其桑椹多糖含量较高，可能与之传统的补血健脑功效相关，而多酚含量较低，导致其抗氧化作用较弱<sup>[26]</sup>。另外，白统桑椹鲜果的果实硕大，果肉细腻，浓甜如蜜，为其药食两用开发提供了依据。

4 结论

本研究所建立的 HPLC 指纹图谱、含量测定方法具有操作简便、重复性好的特点，结果准确可靠，结合化学计量学可筛选不同商品规格桑椹的差异成分。同时，黑统、黑选桑椹中各成分含量较高，建议个头小、甜度低的前者作为药用，而个头大、甜度高的后者优先用于食品领域；青统、白统药材虽然市场价格较高，但部分活性成分含量较低，需警惕其商品规格与质量倒挂的现象。

参考文献：

[ 1 ] Mela D J, Alsema M, Hiemstra H, *et al.* Effect of low-dose mulberry fruit extract on postprandial glucose and insulin responses; a randomized pilot trial in individuals with type 2 diabetes[J]. *Nutrients*, 2024, 16(14): 2177.

[ 2 ] 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, 2020: 313.

[ 3 ] 华 佗. 华佗神方[M]. 孙思邈, 編集. 杨金生, 赵美丽, 段志贤, 点校. 北京: 中医古籍出版社, 2002: 136.

[ 4 ] Sung T S, Ryoo S B, Lee C H, *et al.* Prokinetic activity of mulberry fruit, *Morus alba* L[J]. *Nutrients*, 2023, 15(8): 1889.

[ 5 ] 王 袞. 博济方[M]. 王振国, 宋咏梅, 点校. 上海: 上海科学技术出版社, 2003: 191.

[ 6 ] 黄璐琦. 中草药与民族药药材图谱[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2005: 199.

[ 7 ] 浙江省卫生厅. 浙江省中药炮制规范[S]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1986: 278.

[ 8 ] 新疆维吾尔自治区药品监督管理局. 新疆维吾尔自治区中药维吾尔药饮片炮制规范[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2021: 45.

[ 9 ] 董 强, 白 静, 岳 攀, 等. 桑椹多糖的提取工艺优化及含量研究[J]. *成都中医药大学学报*, 2021, 44(3): 64-67.

[10] 马飞跃, 耿 炬, 乔 健, 等. 不同品种桑葚叶总酚含量及其抗氧化活性比较[J]. *热带作物学报*, 2021, 42(3): 888-896.

[11] 薛倩倩, 甘佳攀, 陆绍铭, 等. 基于中药配方颗粒标准参考物的丹参配方颗粒质量控制与评价[J]. *中草药*, 2024, 55(16): 5459-5469.

[12] 李 敏, 乔 旭, 魏建和, 等. 基于 UPLC 多指标测定和指纹图谱对不同来源茵陈药材质量评价[J]. *中草药*, 2025, 56(1): 282-292.

[13] 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.

[14] Ma Z C, Liu M Q, Liu G Q, *et al.* A comprehensive quality evaluation of *Cimicifugae Rhizoma* using UPLC-Q-Orbitrap-MS/MS coupled with multivariate chemometric methods[J]. *J AOAC Int*, 2023, 106(5): 1313-1322.

[15] 孙崇鲁, 方 琳, 孙平飞, 等. 基于指纹图谱结合化学模式识别法评价不同产地乌药的质量[J]. *中国药学杂志*, 2025, 60(9): 956-965.

[16] 蔡 毅, 孙振华, 马雯芳, 等. 不同产地桑椹 HPLC 指纹图谱结合化学模式识别研究[J]. *中药材*, 2019, 42(7): 1597-1600.

[17] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (维吾尔药卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 320.

[18] 顾 健. 中国藏药[M]. 北京: 民族出版社, 2016: 229.

[19] 西藏自治区革命委员会卫生局. 西藏常用中草药[M]. 拉萨:

西藏人民出版社，1971：259.

[20] 《山东中草药手册》编写小组. 山东中草药手册[M]. 济南：山东人民出版社，1970：381.

[21] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草（蒙药卷）[M]. 上海：上海科学技术出版社，2004：337.

[22] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编彩色图谱[M]. 北京：人民卫生出版社，1996：159.

[23] 韦丽文. 不同成熟度桑椹多酚绿原酸含量测定及抗氧化活性研究[J]. 中国现代中药，2019，21(7)：946-950.

[24] 马雯芳，孙莉莉，吴剑丽，等. 基于 UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 技术不同成熟度桑椹品质分析[J]. 中华中医药学刊，2025，43(12)：200-205.

[25] 宋志姣，樊金欣，李德焕，等. 不同果桑品种加工品质评价[J]. 食品与发酵工业，2020，46(15)：134-139.

[26] 杜晓童. 桑椹抗炎活性物质分析及其作用机制研究[D]. 湛江：广东海洋大学，2020.

## UPLC-MS/MS 法同时测定金灯山根汤中 17 种成分的含量

张慧珊<sup>1</sup>， 王小格<sup>1</sup>， 蔡舒文<sup>2</sup>， 李佳宣<sup>1</sup>， 石 荣<sup>1\*</sup>， 顾纪锋<sup>2,3\*</sup>  
(1. 上海中医药大学，上海 201203；2. 复旦大学附属眼耳鼻喉科医院，上海 200031；3. 上海市罕见病基因编辑与细胞治疗重点实验室，上海 200031)

**摘要：****目的** 建立 UPLC-MS/MS 法同时测定金灯山根汤中苦参碱、新绿原酸、氧化苦参碱、绿原酸、芒果苷、甘草苷、木犀草苷、鸢尾苷、野鸢尾苷、异甘草苷、牛蒡苷、鸢尾黄素、野鸢尾黄素、酸浆苦味素 L、甘草酸、牛蒡苷元、次野鸢尾黄素的含量。**方法** 分析采用 Waters ACQUITY UPLC C<sub>18</sub> 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)；流动相 0.1% 甲酸 (含 5 mmol/L 乙酸铵) -乙腈，梯度洗脱；体积流量 0.3 mL/min；柱温 40 ℃；电喷雾离子源；正负离子扫描；多反应监测模式。**结果** 17 种成分在各自范围内线性关系良好 ( $r \geq 0.993$  1)，平均加样回收率 94.95% ~ 107.59%，RSD 0.94% ~ 5.05%。**结论** 该方法准确可靠，可用于金灯山根汤的质量控制。  
**关键词：**金灯山根汤；化学成分；含量测定；UPLC-MS/MS  
**中图分类号：**R927.2                      **文献标志码：**A                      **文章编号：**1001-1528(2026)09-2868-06  
**doi:**10.3969/j.issn.1001-1528.2026.09.003

## Simultaneous content determination of seventeen constituents in Jindeng Shangen Decoction by UPLC-MS/MS

ZHANG Hui-shan<sup>1</sup>， WANG Xiao-ge<sup>1</sup>， CAI Shu-wen<sup>2</sup>， LI Jia-xuan<sup>1</sup>， SHI Rong<sup>1\*</sup>， GU Ji-feng<sup>2,3\*</sup>  
(1. Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China; 2. Eye & ENT Hospital of Fudan University, Shanghai 200031, China; 3. Shanghai Key Laboratory of Gene Editing and Cell Therapy for Rare Diseases, Shanghai 200031, China)

**ABSTRACT: AIM** To establish a UPLC-MS/MS method for the simultaneous content determination of matrine, neochlorogenic acid, oxymatrine, chlorogenic acid, mangiferin, liquiritin, luteoloside, tectoridin, iridin, isoliquiritin, arctiin, tectorigenin, irigenin, physalin L, glycyrrhizic acid, arctigenin and irisflorentin in Jindeng Shangen Decoction. **METHODS** The analysis was performed on a 40 ℃ thermostatic Waters ACQUITY UPLC C<sub>18</sub> column (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), with the mobile phase comprising of 0.1% formic acid (containing 5 mmol/L ammonium acetate) -acetonitrile in a gradient elution manner, and electron spray ionization source was adopted in positive and negative ion scanning with multiple reaction monitoring mode. **RESULTS** Seventeen

收稿日期：2026-05-07  
**基金项目：**国家自然科学基金项目（82274060）；中国药学会医院药学专委会医院药学“优秀人才项目”（CPA-Z05-ZC-2025-003）；上海高校产教研协同育人团队——经典启源·临床赋能产教研协同团队项目(2026)  
**作者简介：**张慧珊（1999—），女，硕士，从事中药药效物质研究  
\* **通信作者：**石 荣（1979—），女，博士，教授，从事中药药效物质及其作用机制研究。E-mail: rongshi56@126.com  
顾纪锋（1981—），男，博士，副主任药师，从事中药药效物质及其作用机制研究。E-mail: jifeng.gu@fdeent.org