

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250109007

引用格式: 陈少华, 黄曦, 余开科, 等. 基于超高效液相色谱-串联质谱法的一测多评法同时测定穿心莲中 9 种成分含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(6): 122–131.

CHEN SH, HUANG X, YU KK, *et al.* Simultaneous determination of 9 kinds of components in *Andrographis paniculata* by one-point multi-component method based on ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(6): 122–131. (in Chinese with English abstract).

# 基于超高效液相色谱-串联质谱法的一测多评法 同时测定穿心莲中 9 种成分含量

陈少华<sup>1</sup>, 黄曦<sup>2</sup>, 余开科<sup>2</sup>, 朱飞如<sup>2</sup>, 郑燕<sup>2</sup>, 李峰<sup>2</sup>, 刘莉丽<sup>2</sup>,  
叶有芳<sup>2</sup>, 黄梓霞<sup>2</sup>, 梁国华<sup>2\*</sup>

(1. 北海市食品药品安全认证评审中心, 北海 536000; 2. 北海市公共检验检测中心, 北海 536000)

**摘 要: 目的** 建立一测多评(quantitative analysis of multi-components by single marker, QAMS)法同时测定穿心莲中 9 种成分含量的分析方法。**方法** 采用超高效液相色谱-串联质谱法, 以穿心莲内酯为内参物, 建立该成分与连翘苷、齐墩果酸、咖啡酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、穿心莲新酯、去氧穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯、亚硫酸氢钠穿心莲内酯的相对校正因子, 利用相对校正因子来计算各成分的含量, 同时将 QAMS 法计算结果和外标法实测值进行比较。**结果** 相对校正因子重现性良好, 使用 QAMS 法与外标法所测得的结果无明显的差异。**结论** QAMS 法适用于穿心莲中 9 种成分的同时测定, 以保证质量的可靠性。

**关键词:** 穿心莲; 超高效液相色谱-串联质谱法; 一测多评法

## Simultaneous determination of 9 kinds of components in *Andrographis paniculata* by one-point multi-component method based on ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHEN Shao-Hua<sup>1</sup>, HUANG Xi<sup>2</sup>, YU Kai-Ke<sup>2</sup>, ZHU Fei-Ru<sup>2</sup>, ZHENG Yan<sup>2</sup>, LI Feng<sup>2</sup>,  
LIU Li-Li<sup>2</sup>, YE You-Fang<sup>2</sup>, HUANG Zi-Xia<sup>2</sup>, LIANG Guo-Hua<sup>2\*</sup>

(1. Beihai Food and Drug Safety Certification and Evaluation Center, Beihai 536000, China;  
2. Beihai Public Inspection and Testing Center, Beihai 536000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a quantitative analysis of multi-components by single marker (QAMS) method for the simultaneous determination of 9 kinds of components in *Andrographis paniculata*. **Method** The relative calibration factors of andrographolide with forsythitin, oleanolic acid, caffeic acid, andrographolide, dehydrated andrographolide, andrographolide, deoxyandrographolide, dehydrated andrographolide half succinate and

收稿日期: 2025-01-09

基金项目: 广西壮族自治区市场局自筹课题项目(GSJKJZC2024-9)

第一作者: 陈少华(1977—), 男, 主管药师, 主要研究方向为药物和食品及化妆品分析。E-mail: 1050406324@qq.com

\*通信作者: 梁国华(1972—), 男, 副主任药师, 主要研究方向为药物和食品及化妆品分析。E-mail: 13878955538@139.com

sodium bisulfite were established by ultra performance liquid chromatographolide-tandem mass spectrometry. The relative correction factor was used to calculate the content of each component, and the calculated results of QAMS method were compared with the measured values of external standard method. **Results** The relative correction factors showed good reproducibility, and there was no significant difference between the results obtained by the QAMS method and the external standard method. **Conclusion** The QAMS method is suitable for the simultaneous determination of 9 kinds of components in *Andrographis paniculata*, ensuring the reliability of quality.

**KEY WORDS:** *Andrographis paniculata*; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; one-point multi-component method

## 0 引言

穿心莲为爵床科植物穿心莲[*Andrographis paniculata* (Burm.f.)Nees]的干燥地上部分,具有清热解毒、抗菌消炎、保肝利胆等功效。穿心莲富含多种成分,主要有连翘苷、齐墩果酸、咖啡酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、新穿心莲内酯等9种成分<sup>[1-2]</sup>,对此类成分进行含量测定可较好地控制其质量。

2020 版中华人民共和国药典<sup>[3]</sup>中穿心莲药材标准中鉴别和含量测定项仅有穿心莲药材薄层色谱鉴别和穿心莲内酯高效液相色谱法测定,不能全面地反映穿心莲的内在质量。为提升穿心莲肉的质量控制水平,有研究开发了高效液相色谱-质谱法测定穿心莲的几种成分(穿心莲内酯、穿心莲新酯、脱水穿心莲内酯核苷、去氧穿心莲内酯)含量并建立了指纹图谱,同时指出穿心莲内酯、穿心莲新酯、脱水穿心莲内酯核苷、去氧穿心莲内酯为含量较稳定且较高的成分<sup>[4-6]</sup>。文献报道穿心莲相关检测采用液相色谱法<sup>[7-12]</sup>及液相色谱-质谱法为主<sup>[13-18]</sup>。但上述文献报道定量方法均采用外标法,对照品的种类和数量需求均较大。王智民等<sup>[19]</sup>提出的一测多评法中药质量评价模式,可实现仅用一个对照品,进行多个成分的同步定量检测。它可以在中药对照品紧缺、成本高的条件下实现多指标同步质量控制,降低了检测成本并解决了对照品不足的问题。一测多评法在中药的多成分含量测定中得到了认可和应用<sup>[20-23]</sup>。但目前一测多评法<sup>[24]</sup>用于穿心莲中9种成分含量的测定鲜少有文献报道。

因此,本研究采用基于超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)的一测多评法对穿心莲肉中9种成分(去氧穿心莲内酯、连翘苷、齐墩果酸、咖啡酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、穿心莲新酯和亚硫酸氢钠穿心莲内酯)含量进行测定,建立内参物与其他待测成分间的相对校正因子(relative correction factor, RCF),通过方法学和交叉验证,使其计算值与实测值符合定量方法学的要求,以期穿心莲肉质量评价技术的提升提供参考文献。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与设备

安捷伦 1260 型液相色谱仪(配置 Agilent G6460 三重串联质谱仪,美国安捷伦科技有限公司); LC-40B XR 超高效液相色谱仪(配置 LCMS-8050 三重四极杆质谱联用仪,日本岛津公司); MS3002S 万分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); XA205DU 十万分之一电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司); AS30T 超声波清洗器(上海安莱立思仪器科技有限公司); 3-18K 高速冷冻离心机(德国 SIGMA 科技公司); Aspec gx-274 全自动固相萃取仪(美国吉尔森科技公司)。

### 1.2 试剂与材料

去氧穿心莲内酯(含量 98%; 批号: 2415553)、脱水穿心莲内酯(含量 98%; 批号: 2415546)、穿心莲新酯(含量 98.6%; 批号: 3460010)、连翘苷(供含量测定用; 批号: 110821-202318)、齐墩果酸(供含量测定用; 批号: 110709-202109)、穿心莲内酯(含量 99.6%; 批号: 110797-202010)、亚硫酸氢钠穿心莲内酯(供含量测定用; 批号: 111655-201503)、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯(含量 98%; 批号: PS20260)、甲醇、乙腈(色谱纯)(安普有限公司); 纯净水[哇哈哈(中国)集团股份有限公司]。

20 批次来源于不同单位的穿心莲肉样品信息见表 1。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 供试品的制备

精密称取均质试样 0.1 g, 置 50 mL 量瓶中, 加入 80% 甲醇稀释至刻度摇匀, 涡旋混合 5 min, 超声提取 60 min, 5000 r/min 离心 5 min, 取上清液 0.2 mL 置 10 mL 量瓶中, 加入 80% 甲醇稀释至刻度摇匀, 涡旋混合 5 min, 取上清液过 0.22  $\mu$ m 滤膜于进样小瓶中, 上安捷伦超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪检测。

#### 1.3.2 对照品的制备

精密称取对照品连翘苷 0.02625 g、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯 0.03750 g、去氧穿心莲内酯 0.02128 g、齐墩

表 1 不同单位的穿心莲样品信息表  
Table 1 Information table of *Andrographis paniculata* samples from different unit

| 单位           | 批号/采样日期   | 编号  |
|--------------|-----------|-----|
| 广西慧宝源药业有限公司  | 20240713  | T1  |
| 广西北部湾药业有限公司  | 20240715  | T2  |
| 广西金叶药业有限公司   | 20240701  | T3  |
| 广西圣民药业有限公司   | 202408245 | T4  |
| 广西能信中药有限公司   | 20240715  | T5  |
| 广西众泰制药有限公司   | 20240805  | T6  |
| 广西钦州饮片厂      | 20240701  | T7  |
| 广西世彪药业有限公司   | 20240818  | T8  |
| 广西众森药业有限公司   | 231126    | T9  |
| 广东康美药业股份有限公司 | 20240716  | T10 |
| 广西北海市益生堂药店   | 20231025  | T11 |
| 广西北海市永生堂药店   | 20231025  | T12 |
| 广西北海市乐康堂药店   | 20231025  | T13 |
| 广西北海市桂中大药房   | 20231025  | T14 |
| 广西北海市乐满堂药店   | 20231025  | T15 |
| 广西北海市立康大药房   | 20231025  | T16 |
| 广西北海市众生堂大药房  | 20240517  | T17 |
| 广西北海市珠城药店    | 20240517  | T18 |
| 广西北海市康平药店    | 20240517  | T19 |
| 广西北海市民生药店    | 20240517  | T20 |

果酸 0.02375 g、咖啡酸 0.02748 g、穿心莲内酯 0.02751 g、脱水穿心莲内酯 0.01750 g、穿心莲新酯 0.0401 g、亚硫酸氢钠穿心莲内酯 0.03125 g 置 100 mL 量瓶,用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,精密量取 1 mL 置 50 mL 容量瓶中,用 80%甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,即得对照品溶液(连翘苷含量为 5.25 μg/mL、去氧穿心莲内酯含量为 4.17 μg/mL、齐墩果酸含量为 4.75 μg/mL、咖啡酸含量为 5.48 μg/mL、穿心莲内酯含量为 5.48 μg/mL、脱水穿心莲内酯含量为 3.43 μg/mL、穿心莲新酯含量为 7.89 μg/mL、亚硫酸氢钠穿心莲内酯含量为 6.25 μg/mL、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯含量为 7.35 μg/mL)。

1.3.3 仪器条件

(1)色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C18 (50 mm×2.1 mm, 1.8 μm), 柱温为 35 °C, 流动相体系: A: 水溶液, B: 甲醇+乙腈(7:3, V:V); 流速 0.3 mL/min; 梯度洗脱条件为: 0~0.5 min, 45% A; 0.5~1.0 min, 45%~100% A; 1.0~3.0 min, 100% A; 3.0~5.0 min, 45% A, 进样量 5 μL。

(2)质谱条件

超高效液相色谱-三重四极杆-串联质谱法采用电喷雾负电离源模式(electronicsprayion, ESI-), 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式采集。高效液相色谱-串联质谱仪, 雾化气压力: 30 psi; 干燥器温度: 300 °C;

干燥气流动速度: 8 L/min; 毛细管总电压: 4000 V, 碰撞气为高纯氮气, 见表 2。高效液相色谱-串联质谱仪雾化器流量 2 L/min, 加热器流量 10 L/min, 接口温度 250 °C, 脱溶剂气温度 444 °C, DL 温度 200 °C, 加热模块温度 200 °C, 干燥器流量 10 L/min, 碰撞气为高纯氩气。主要用于一测多评耐用性考察。

表 2 9 种成分 MRM 质谱采集参数  
Table 2 Acquisition parameters of 9 kinds of components by MRM mass spectrometry

| 成分名称         | 母离子<br>(m/z) | 子离子<br>(m/z) | 碰撞能量<br>/eV |
|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 连翘苷          | 533.3        | 356.2*/371.2 | 25/15       |
| 脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯 | 531.4        | 431.2*/99.0  | 5/10        |
| 去氧穿心莲内酯      | 333.3        | 285.2*/69.1  | 15/25       |
| 齐墩果酸         | 445.7        | 445.7*       | 0           |
| 咖啡酸          | 179.2        | 135.2*/107.0 | 15/20       |
| 穿心莲内酯        | 349.3        | 287.3*/239.1 | 25/30       |
| 脱水穿心莲内酯      | 331.3        | 301.2*/255.3 | 15/10       |
| 穿心莲新酯        | 479.5        | 317.2*/161.0 | 10/15       |
| 亚硫酸氢钠穿心莲内酯   | 413.3        | 287.3*/80.9  | 25/35       |

注: \*为定量离子。

1.3.4 标准曲线考察

取 1.3.2 项下的各混合对照品溶液各 0.1、0.2、0.4、1.0、2.0、4.0 mL, 分别置于 10 mL 容量瓶, 加入 80%甲醇水稀释到刻度, 摇匀, 分别得到相应对照品待测液。对照品待测液连翘苷含量为 0.0525、0.1050、0.2100、0.5250、1.0500、2.1000 μg/mL, 去氧穿心莲内酯含量为 0.0417、0.0833、0.1666、0.4165、0.8333、1.666 μg/mL, 齐墩果酸含量为 0.0475、0.950、0.1900、0.4750、0.9500、1.9000 μg/mL, 咖啡酸含量为 0.0548、0.1096、0.2739、0.5478、1.0956、2.1912 μg/mL, 穿心莲内酯含量为 0.0548、0.1096、0.2191、0.5478、1.0956、2.1912 μg/mL, 脱水穿心莲内酯含量为 0.0343、0.6860、0.1372、0.3430、1.3720 μg/mL, 穿心莲新酯含量为 0.0789、0.1578、0.3155、0.7888、1.5776、3.1552 μg/mL, 亚硫酸氢钠穿心莲内酯 0.0625、0.1250、0.2500、0.6250、1.2500、2.5000 μg/mL, 脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯含量为 0.0735、0.1470、0.2940、0.7350、1.4700、2.9400 μg/mL 按照 1.3.3 项色谱条件进行进样分析, 绘制各标准品以峰面积(Y)为纵坐标, 质量浓度(X, μg/mL)为横坐标的标准曲线。

1.3.5 方法学考察

(1)仪器精密度考察

取 1.3.2 项下的各混合对照品溶液各 2.0 mL 置于 10 mL 容量瓶, 加入 80%甲醇水稀释到刻度, 摇匀, 分别得到相应对照品待测液。精密吸取对照品待测液各 5 μL, 在相同色谱条件下重复进样 6 次, 计算得去氧穿心莲内酯、连翘苷、齐墩果酸、咖啡酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、穿心莲

新酯、亚硫酸氢钠穿心莲内酯对照品峰面积的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

### (2)重复性考察

取同一批次穿心莲肉样品(编号: T1, 去氧穿心莲内酯 6.2497 mg/g、连翘苷 0 mg/g、齐墩果酸 0 mg/g、咖啡酸 0.7125 mg/g、穿心莲内酯 19.3512 mg/g、脱水穿心莲内酯 13.1725 mg/g、穿心莲新酯 9.7925 mg/g、亚硫酸氢钠穿心莲内酯 0  $\mu\text{g/mL}$ )平行制备 6 份供试品,按照 1.3.3 项下方法进行处理与测定,计算供试品中测得去氧穿心莲内酯、连翘苷、齐墩果酸、咖啡酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、穿心莲新酯、亚硫酸氢钠穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯含量 RSD 值。

### (3)回收率考察

精密称取已知含量的样品 9 份,每份约 0.05 g,分别精密加入对照品工作溶液(连翘苷含量为 262.5  $\mu\text{g/mL}$ 、去氧穿心莲内酯含量为 208.5  $\mu\text{g/mL}$ 、齐墩果酸含量为 237.5  $\mu\text{g/mL}$ 、咖啡酸含量为 274  $\mu\text{g/mL}$ 、穿心莲内酯含量为 274  $\mu\text{g/mL}$ 、脱水穿心莲内酯含量为 171.5  $\mu\text{g/mL}$ 、穿心莲新酯含量为 394.5  $\mu\text{g/mL}$ 、亚硫酸氢钠穿心莲内酯含量为 312.5  $\mu\text{g/mL}$ 、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯含量为 367.5  $\mu\text{g/mL}$ ) 0.2 mL 3 份、0.4 mL 3 份、1.0 mL 3 份,按照按 1.3.1 项下方法前处理,按 1.3.3 项下方法进行检测,计算后得到平均回收率及 RSD。

### 1.3.6 相对校正因子的建立

#### (1)相对校正因子的计算

以穿心莲内酯为内参物,相对校正因子计算见公式(1)<sup>[29]</sup>。

$$F_{s/i} = f_s / f_i = (W_i \times A_s) / (W_s \times A_i) \quad (1)$$

式中:  $f_{s/i}$  为内参物与其他组分之间的相对校正因子;  $A_s$  为内参物的峰面积;  $W_s$  为穿心莲内酯内参物的浓度;  $A_i$  为其他组分的峰面积;  $W_i$  为其他组分的浓度。

供试品中各组分含量计算见公式(2)。

$$W_i = f_{s/i} \times W_s \times A_i / A_s \quad (2)$$

式中:  $A_i$  为待测成分的峰面积;  $W_i$  为待测成分的浓度;  $A_s$  为内参物的峰面积;  $W_s$  为内参物的浓度;  $f_{s/i}$  为内参物对待测成分的相对校正因子。

#### (2)相对校正因子的耐用性考察以及色谱峰的定位

为了考察相对校正因子对于不同厂家仪器以及色谱柱的耐用性,实验选择 3 种不同厂家色谱柱和 2 种不同型号仪器进行校正因子的耐用性考察。精密吸取混合对照品溶液 5  $\mu\text{L}$  进行测定,分别考察 3 种色谱柱[美国沃特世 Waters AT3 色谱柱(50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ )、中国安普 CNW-Eclipse-plus-C<sub>18</sub> 色谱柱(50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ )、美国安捷伦 ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ )], 2 种液相色谱质谱仪 Agilent 1260 型液相色谱仪,配置 Agilent G6460 三重串联质谱仪和 LC-40B XR 超高效液相

谱仪,配置 LCMS-8050 三重四极杆质谱联用仪的耐用性。

#### (3)相对保留时间的测定

相对保留值法计算见公式(3)。

$$R_{i/s} = t_{R(i)} / t_{R(s)} \quad (3)$$

式中:  $t_{R(i)}$  为待测组分保留时间;  $t_{R(s)}$  为参照物的保留时间。

本研究考察了不同厂家仪器及色谱柱条件下各成分与穿心莲内酯的相对保留时间。

#### (4)样品的含量测定

精密称取购买自不同单位的穿心莲样品(总共 20 批次,批号以及购买地信息详见表 1)各 0.1 g,按照前述 1.3.1 项下所示方法制备不同产地穿心莲供试品,各平行 3 份,按照 1.3.3 项色谱分析方法进行进样分析,采用质谱软件外标法及 1.3.6 项下一测多评法分别计算含量。

## 1.4 数据处理

安捷伦质谱数据、方法学考察数据处理采用 Mass Hunter 工作站。岛津质谱数据方法学考察数据处理采用 LabSolution 工作站 RSD、样品的含量采用 Excel 2021 软件计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 前处理条件的优化

本研究考察过不同方法提纯 9 种成分,如用甲醇回流、超声处理及中性氧化铝固相萃取柱等,提取溶剂选择纯水、甲醇、10%甲醇-水、25%甲醇-水、35%甲醇-水、50%甲醇-水、80%甲醇-水等<sup>[20]</sup>,结果以甲醇提取 9 种成分的溶出率最高,但杂质成分多,质谱测定基质干扰大,而加入 80%甲醇稀释至刻度摇匀,涡旋混合 5 min,超声提取 60 min,5000 r/min 离心 5 min,取上清液 0.2 mL 置 10 mL 量瓶中,加入 80%甲醇稀释至刻度摇匀,涡旋混合 5 min,取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜于进样小瓶中,用 UPLC-MS/MS 检测,溶液颜色澄清,9 种成分的分度度良好,故本研究采用 80%甲醇提取样品后通过稀释降低基质干扰的方法用于检测。

### 2.2 色谱条件的优化

本研究比较水、0.1%甲酸水、5 mmol 乙酸铵水溶液、10 mmol 乙酸铵水溶液分别与甲醇、乙腈组成的流动相体系,综合考虑和兼顾 9 种成分经 SB-C<sub>18</sub> 分离的保留时间、分离度、峰形和响应,结果用水-甲醇+乙腈(70:30, V:V, 下同)的梯度方法,9 种成分在低浓度加标试样中都有较合适的出峰时间、较好的峰形和较高的响应,如图 1 所示。故选择水-甲醇+乙腈(70+30)的梯度体系作为流动相。优化 9 种成分离子各参数,最后确认实验中的参数如下:干燥气温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ ;碎裂电压为 105 V,碰撞能量为 15 V,雾化气压力为 30 psi;干燥气体流速为 8 L/min。

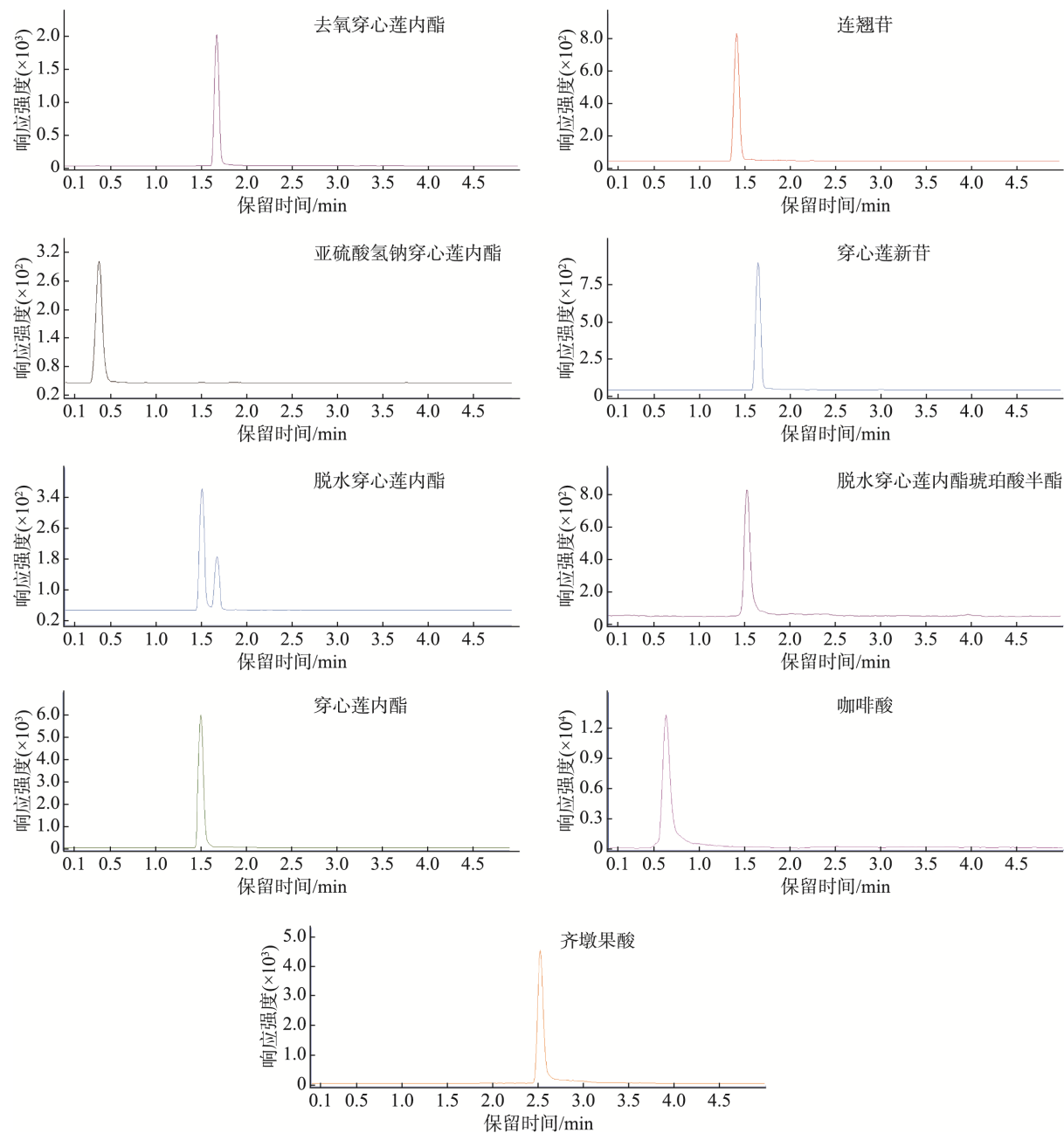


图 1 9 种成分的 MRM 色谱图  
Fig.1 MRM chromatograms of 9 kinds of composition

2.3 线性关系

各标准品外标法的线性回归方程、相关系数以及对照品的线性范围如表 3 所示。从表 3 中数据可知，去氧穿心莲内酯、连翘苷、齐墩果酸、咖啡酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、穿心莲新酯、亚硫酸氢钠穿心莲内酯 9 种成分进样量与峰面积之间具有良好的线性关系，其相关系数  $r$  均大于 0.995。

2.4 方法学考察

2.4.1 精密度

按照 1.3.5(1)方法进行分析，计算得脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯、去氧穿心莲内酯、连翘苷、齐墩果酸、咖啡

酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、穿心莲新酯、亚硫酸氢钠穿心莲内酯对照品峰面积的 RSDs 分别为 1.75%、1.27%、1.32%、1.33%、1.92%、1.87%、1.99%、1.96%，表明仪器具有良好的精密度。

2.4.2 重复性

按照 1.3.5(3)方法进行分析，结果供试品中测得去氧穿心莲内酯、连翘苷、齐墩果酸、咖啡酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、穿心莲新酯、亚硫酸氢钠穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯含量 RSDs 值分别为 2.87%、0%、0%、2.71%、2.53%、1.95%、1.76%、0%、2.57%，表明该方法的重复性较好。

表 3 穿心莲肉 9 种成分的线性关系和范围  
Table 3 Linear relationship and range of 9 kinds of composition in *Andrographis paniculata*

| 成分           | 标准曲线回归方程                     | 相关系数(r) | 线性范围/(μg/mL)  |
|--------------|------------------------------|---------|---------------|
| 脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯 | Y=41546.8358X-406.306999     | 0.999   | 0.0735~2.5000 |
| 齐墩果酸         | Y=11381.887569X+1729.284471  | 0.999   | 0.0475~1.9000 |
| 咖啡酸          | Y=125651.825963X-2398.330527 | 0.999   | 0.0548~2.1912 |
| 穿心莲内酯        | Y=973.190212X+149.825094     | 0.998   | 0.0548~2.1912 |
| 脱水穿心莲内酯      | Y=4423.131410X+184.121408    | 0.998   | 0.0343~1.3720 |
| 穿心莲新酯        | Y=2417.751242X+80.684019     | 0.999   | 0.0789~3.1552 |
| 亚硫酸氢钠穿心莲内酯   | Y=33148.086171X+111.732904   | 0.998   | 0.0625~2.5000 |
| 连翘苷          | Y=843.147777X+75.974529      | 0.996   | 0.0525~2.1000 |
| 去氧穿心莲内酯      | Y=6876.385636X+508.249098    | 0.998   | 0.0417~1.6660 |

2.4.3 回收率

按照 1.3.5(4)方法进行分析, 按照按 1.3.1 项下方法前处理, 按 1.3.3 项下方法进行检测, 结果见表 4。经计算后得到平均回收率为 99.2%, RSD 为 4.51%。结果表明该方法可靠, 具有较好的准确性。

2.5 相对校正因子的建立

2.5.1 相对校正因子计算

以穿心莲内酯(1.0956 μg/mL)为内参物, 分别计算穿心莲内酯对齐墩果酸(0.9500 μg/mL)、咖啡酸(1.0956 μg/mL)、去氧穿心莲内酯(0.8333 μg/mL)、脱水穿心莲内酯(0.6860 μg/mL)、穿心莲新酯(1.5776 μg/mL)、亚硫酸氢钠穿心莲内酯(1.2500 μg/mL)、连翘苷(2.175 μg/mL)、亚硫酸氢钠穿心莲内酯(1.2500 μg/mL)、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯(1.4700 μg/mL) 8 个成分的相对校正因子, 结果表明该校正因子满足检测要求, RSD 值均小于 5%(见表 5)。

2.5.2 相对校正因子的耐用性考察以及色谱峰的定位

相对校正因子耐用性指在含量测定条件有小的变动时所能承受程度。为使所建立的各待测成分相对校正因子能用于常规检验, 应对待测成分 RCF 耐用性进行全面的考察。为了考察 RCF 对于不同产家仪器以及色谱柱的耐用性, 实验选择 3 种不同色谱柱和 2 种不同型号仪器进行校正因子的耐

用性考察。精密吸取混合对照品溶液 5 μL 进行测定, 分别考察 3 种色谱柱[美国沃特世 Waters AT3 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.8 μm)、中国安普 CNW-Eclipse-plus-C<sub>18</sub> 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.8 μm)、美国安捷伦 ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.8 μm)], Agilent 1260 型液相色谱仪, 配置 Agilent G6460 三重串联质谱仪和 LC-40B XR 超高效液相色谱仪, 配置 LCMS-8050 三重四极杆质谱联用仪的耐用性, 结果表明在不同色谱柱及仪器条件下, 相对校正因子(*f*)均比较稳定, RSD 值均小于 5%(见表 6), 具有良好的适应性。

2.5.3 相对保留时间的测定

相对保留值法计算见公式(4):

$$R_{(i/s)}=t_{R(i)}/t_{R(s)} \tag{4}$$

式中: *t<sub>R(i)</sub>* 为待测组分保留时间; *t<sub>R(s)</sub>* 为参照物的保留时间。

本研究考察了不同产家仪器及色谱柱条件下各成分与去氧穿心莲内酯的相对保留时间, 结果表明相对保留值可用于定位目标色谱峰, RSD 值均小于 5%(见表 7)。

2.6 样品的含量测定

外标法采用 2.3 所示线性回归方程计算含量, 一测多评相对校正因子采用表 5 的平均值计算含量。结果如表 8 所示, 采用一测多评法与外标法分别检测 20 批次穿心莲肉中 9 种成分的含量计算结果之间并无明显差异(RSD 值

表 4 回收率结果(n=9)  
Table 4 Results of recoveries (n=9)

| 成分      | 连翘苷   | 去氧穿心莲内酯 | 齐墩果酸  | 咖啡酸   | 穿心莲内酯  | 脱水穿心莲内酯 | 穿心莲新酯  | 亚硫酸氢钠穿心莲内酯 | 脱水穿心莲琥珀酸半酯 |
|---------|-------|---------|-------|-------|--------|---------|--------|------------|------------|
| 平均回收率/% | 93.53 | 100.41  | 96.14 | 96.59 | 101.64 | 101.58  | 108.93 | 98.43      | 96.62      |
| RSDs/%  | 2.89  | 1.21    | 1.53  | 1.45  | 1.03   | 1.12    | 2.44   | 2.29       | 1.02       |

表 5 以穿心莲内酯为内参物的相对校正因子  
Table 5 Relative correction factor with andrographolide as internal reference

| 相对校正因子 | $f_{\text{咖啡酸/穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{穿心莲新酯/穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{穿心莲内酯/穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{脱水穿心莲内酯/穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{齐墩果酸/穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{亚硫酸氢钠穿心莲内酯/穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{连翘苷/穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{脱水穿心莲琥珀酸半酯/穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{去氧穿心莲内酯/穿心莲内酯}}$ |
|--------|------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 平均值    | 0.0067                 | 0.3374                   | 1.0000                   | 0.2604                     | 0.0858                  | 0.0245                        | 2.1422                 | 0.0217                        | 0.1123                     |
| RSDs/% | 1.00                   | 4.80                     | 0.00                     | 4.91                       | 4.74                    | 3.74                          | 2.74                   | 4.54                          | 4.59                       |

表 6 不同色谱柱和不同仪器条件下 9 种指标成分对穿心莲内酯的相对校正因子比较

Table 6 Comparison of relative correction factors of 9 index components to andrographolide under different chromatographic columns and different instrument conditions

| 仪器  | 色谱柱                              | 相对校正因子                |                         |                         |                           |                        |                         |                       |                              |                         |
|-----|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------|
|     |                                  | $f_{\text{咖啡酸穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{穿心莲新酯穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{穿心莲内酯穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{脱水穿心莲内酯穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{齐墩果酸穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{亚硫酸氢钠穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{连翘苷穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{脱水穿心莲琥珀酸半酯穿心莲内酯}}$ | $f_{\text{去氧穿心莲穿心莲内酯}}$ |
| 岛津  | CNW-Eclipse-plus-C <sub>18</sub> | 0.0074                | 0.4759                  | 1.0000                  | 0.2042                    | 0.0738                 | 0.0830                  | 1.2216                | 0.0334                       | 1.1578                  |
|     | Waters AT3                       | 0.0074                | 0.4754                  | 1.0000                  | 0.2043                    | 0.0738                 | 0.0829                  | 1.2213                | 0.0334                       | 1.1561                  |
|     | ZORBAX SB-C <sub>18</sub>        | 0.0074                | 0.4763                  | 1.0000                  | 0.2045                    | 0.0740                 | 0.0831                  | 1.2219                | 0.0334                       | 1.1612                  |
| 安捷伦 | CNW-Eclipse-plus-C <sub>18</sub> | 0.0078                | 0.5187                  | 1.0000                  | 0.2228                    | 0.0797                 | 0.0787                  | 1.1395                | 0.0312                       | 1.1683                  |
|     | Waters AT3                       | 0.0082                | 0.4904                  | 1.0000                  | 0.2245                    | 0.0782                 | 0.0766                  | 1.1215                | 0.0305                       | 1.1587                  |
|     | ZORBAX SB-C <sub>18</sub>        | 0.0081                | 0.5146                  | 1.0000                  | 0.2202                    | 0.0731                 | 0.0793                  | 1.2280                | 0.0309                       | 1.1665                  |
|     | 平均值                              | 0.0077                | 0.4919                  | 1.0000                  | 0.2134                    | 0.0754                 | 0.0817                  | 1.1923                | 0.0321                       | 1.1614                  |
|     | RSDs/%                           | 4.81                  | 4.08                    | 0.00                    | 4.71                      | 3.69                   | 4.93                    | 4.05                  | 4.37                         | 0.31                    |

表 7 不同仪器和不同色谱柱条件下目标成分的相对保留时间值

Table 7 Relative retention time of target components under different instruments and different chromatographic columns

| 仪器  | 色谱柱                              | 相对保留时间值 |       |       |         |        |            |       |            |         |
|-----|----------------------------------|---------|-------|-------|---------|--------|------------|-------|------------|---------|
|     |                                  | 咖啡酸     | 穿心莲新酯 | 穿心莲内酯 | 脱水穿心莲内酯 | 齐墩果酸   | 亚硫酸氢钠穿心莲内酯 | 连翘苷   | 脱水穿心莲琥珀酸半酯 | 去氧穿心莲内酯 |
| 岛津  | CNW-Eclipse-plus-C <sub>18</sub> | 0.247   | 1.155 | 1.000 | 1.001   | 1.617  | 0.198      | 0.849 | 1.127      | 1.166   |
|     | Waters AT3                       | 0.246   | 1.154 | 1.000 | 1.000   | 1.608  | 0.198      | 0.849 | 1.127      | 1.165   |
|     | ZORBAX SB-C <sub>18</sub>        | 0.246   | 1.156 | 1.000 | 1.000   | 1.609  | 0.198      | 0.843 | 1.128      | 1.167   |
| 安捷伦 | CNW-Eclipse-plus-C <sub>18</sub> | 0.238   | 1.080 | 1.000 | 0.995   | 1.544  | 0.185      | 0.928 | 1.035      | 1.095   |
|     | Waters AT3                       | 0.238   | 1.080 | 1.000 | 0.995   | 1.544  | 0.185      | 0.928 | 1.035      | 1.095   |
|     | ZORBAX SB-C <sub>18</sub>        | 0.238   | 1.080 | 1.000 | 0.995   | 1.538  | 0.185      | 0.928 | 1.035      | 1.088   |
|     | 平均值                              | 0.242   | 1.117 | 1.000 | 1.001   | 1.5767 | 0.1915     | 0.887 | 1.081      | 1.130   |
|     | RSDs/%                           | 2.03    | 3.71  | 0.00  | 0.06    | 2.42   | 3.72       | 4.96  | 4.67       | 3.46    |

表 8 一测多评法和外标法检测 9 种指标成分含量的结果比较(n=3)

Table 8 Comparison of the results of one-test multi-evaluation method and external standard method for detecting the content of 9 kinds of index components (n=3)

| 编号 | 测定方法  | 含量/(mg/g) |     |      |        |         |         |         |            |            |
|----|-------|-----------|-----|------|--------|---------|---------|---------|------------|------------|
|    |       | 穿心莲内酯     | 连翘苷 | 齐墩果酸 | 咖啡酸    | 去氧穿心莲内酯 | 脱水穿心莲内酯 | 穿心莲新酯   | 亚硫酸氢钠穿心莲内酯 | 脱水穿心莲琥珀酸半酯 |
| T1 | 外标法   |           | -   | -    | 0.7125 | 6.2497  | 13.1725 | 9.7925  | -          | 0.4727     |
|    | 一测多评法 | 19.3512   | -   | -    | 0.6875 | 6.0208  | 13.9633 | 9.2075  | -          | 0.4525     |
|    | RSD/% |           | -   | -    | 2.53   | 2.64    | 4.12    | 4.35    | -          | 3.09       |
| T2 | 外标法   |           | -   | -    | 1.1875 | 7.3002  | 19.6593 | 10.3455 | -          | 1.0925     |
|    | 一测多评法 | 24.4451   | -   | -    | 1.2125 | 7.0515  | 19.1875 | 10.8125 | -          | 1.0253     |
|    | RSD/% |           | -   | -    | 1.47   | 2.45    | 1.72    | 3.12    | -          | 4.49       |
| T3 | 外标法   |           | -   | -    | 1.0400 | 6.3228  | 17.5970 | 9.0247  | -          | 0.4693     |
|    | 一测多评法 | 26.2625   | -   | -    | 1.0625 | 6.1872  | 17.6475 | 8.7725  | -          | 0.4453     |
|    | RSD/% |           | -   | -    | 1.51   | 1.53    | 0.20    | 2.00    | -          | 3.71       |
| T4 | 外标法   |           | -   | -    | 1.2925 | 6.1440  | 16.1575 | 9.2478  | -          | 0.2953     |
|    | 一测多评法 | 19.1325   | -   | -    | 1.2905 | 5.9225  | 17.0952 | 8.7708  | -          | 0.3120     |
|    | RSD/% |           | -   | -    | 0.11   | 2.59    | 3.99    | 3.74    | -          | 3.89       |
| T5 | 外标法   |           | -   | -    | 0.8850 | 3.75594 | 6.3278  | 5.02514 | -          | 0.8541     |
|    | 一测多评法 | 14.7352   | -   | -    | 0.9125 | 3.7825  | 6.7725  | 4.6975  | -          | 0.8156     |
|    | RSD/% |           | -   | -    | 2.16   | 3.71    | 4.80    | 4.77    | -          | 3.261      |

表 8(续)

| 编号  | 测定方法   | 含量/(mg/g) |     |          |        |             |             |           |                |                |
|-----|--------|-----------|-----|----------|--------|-------------|-------------|-----------|----------------|----------------|
|     |        | 穿心莲<br>内酯 | 连翘苷 | 齐墩<br>果酸 | 咖啡酸    | 去氧穿心莲<br>内酯 | 脱水穿心莲<br>内酯 | 穿心莲<br>新酯 | 亚硫酸氢钠<br>穿心莲内酯 | 脱水穿心莲<br>琥珀酸半酯 |
| T6  | 外标法    |           | -   | -        | 1.0475 | 4.3832      | 7.2547      | 6.1357    | -              | 0.3162         |
|     | 一测多评法  | 14.6153   | -   | -        | 1.0700 | 4.5727      | 7.4275      | 5.7675    | -              | 0.3021         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.50   | 2.99        | 1.66        | 4.37      | -              | 3.23           |
| T7  | 外标法    |           | -   | -        | 0.9375 | 12.6757     | 28.9592     | 26.3541   | -              | 0.2198         |
|     | 一测多评法  | 34.9954   | -   | -        | 0.9650 | 11.8175     | 28.5475     | 25.2654   | -              | 0.2184         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 2.04   | 4.965       | 1.01        | 2.98      | -              | 0.45           |
| T8  | 外标法    |           | -   | -        | 1.0725 | 12.0531     | 28.7845     | 20.8795   | -              | 0.8725         |
|     | 一测多评法  | 32.3053   | -   | -        | 1.1450 | 11.6375     | 27.9355     | 19.8725   | -              | 0.8175         |
|     | RSDs/% |           | -   | -        | 4.62   | 2.48        | 2.12        | 3.49      | -              | 4.60           |
| T9  | 外标法    |           | -   | -        | 1.2925 | 5.4675      | 11.0677     | 6.3088    | -              | 0.2290         |
|     | 一测多评法  | 15.2431   | -   | -        | 1.3200 | 5.5629      | 10.3545     | 5.9775    | -              | 0.2425         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.49   | 1.22        | 4.71        | 3.81      | -              | 4.05           |
| T10 | 外标法    |           | -   | -        | 1.2975 | 6.0697      | 10.3839     | 6.1357    | -              | 0.201 0        |
|     | 一测多评法  | 16.6435   | -   | -        | 1.2950 | 6.0747      | 10.9436     | 5.7475    | -              | 0.1978         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 0.14   | 0.06        | 3.71        | 3.74      | -              | 1.13           |
| T11 | 外标法    |           | -   | -        | 1.0625 | 11.1279     | 27.9369     | 14.7853   | -              | 0.8490         |
|     | 一测多评法  | 30.775    | -   | -        | 1.0350 | 11.1343     | 27.5453     | 15.495    | -              | 0.8075         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.85   | 0.04        | 1.00        | 3.31      | -              | 3.54           |
| T12 | 外标法    |           | -   | -        | 1.2925 | 1.5750      | 8.3272      | 5.0125    | -              | 0.2127         |
|     | 一测多评法  | 8.4659    | -   | -        | 1.3200 | 1.6425      | 8.0312      | 4.7758    | -              | 0.2082         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.49   | 2.97        | 2.56        | 3.42      | -              | 1.51           |
| T13 | 外标法    |           | -   | -        | 1.0350 | 1.7512      | 5.1888      | 3.8644    | -              | 0.1594         |
|     | 一测多评法  | 10.1025   | -   | -        | 1.0625 | 1.6875      | 5.285       | 3.6125    | -              | 0.1625         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.85   | 2.62        | 1.30        | 4.76      | -              | 1.36           |
| T14 | 外标法    |           | -   | -        | 1.2950 | 1.6616      | 6.8500      | 5.7575    | -              | 0.8012         |
|     | 一测多评法  | 13.7125   | -   | -        | 1.2925 | 1.5673      | 7.2884      | 5.4328    | -              | 0.7512         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 0.14   | 4.13        | 4.39        | 4.10      | -              | 4.55           |
| T15 | 外标法    |           | -   | -        | 1.2675 | 2.1691      | 8.0850      | 5.9787    | -              | 0.2225         |
|     | 一测多评法  | 11.1458   | -   | -        | 1.2950 | 2.0687      | 8.6025      | 6.0812    | -              | 0.2288         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.52   | 3.35        | 4.39        | 1.20      | -              | 1.97           |
| T16 | 外标法    |           | -   | -        | 1.5475 | 12.5313     | 26.9363     | 15.7287   | -              | 0.1674         |
|     | 一测多评法  | 35.3325   | -   | -        | 1.5200 | 12.2223     | 26.7945     | 15.0475   | -              | 0.1575         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.23   | 1.77        | 4.39        | 3.13      | -              | 4.31           |
| T17 | 外标法    |           | -   | -        | 1.0400 | 0.1035      | 16.5540     | 6.2974    | -              | 0.2629         |
|     | 一测多评法  | 23.0516   | -   | -        | 1.0125 | 0.1103      | 16.1768     | 6.2075    | -              | 0.2512         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.89   | 4.50        | 1.63        | 1.02      | -              | 3.22           |
| T1  | 外标法    |           | -   | -        | 0.0517 | 1.5625      | 6.2240      | 6.3453    | -              | 0.2451         |
|     | 一测多评法  | 10.3575   | -   | -        | 0.0526 | 1.5528      | 6.1354      | 6.04537   | -              | 0.2301         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.22   | 0.44        | 1.01        | 3.42      | -              | 4.46           |
| T19 | 外标法    |           | -   | -        | 1.5450 | 1.7920      | 11.4033     | 9.5094    | -              | 0.1403         |
|     | 一测多评法  | 12.0125   | -   | -        | 1.5175 | 1.7189      | 11.8272     | 9.0025    | -              | 0.1325         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 1.27   | 2.83        | 2.58        | 3.87      | -              | 4.04           |
| T20 | 外标法    |           | -   | -        | 0.9375 | 1.6623      | 5.1936      | 7.4056    | -              | 0.6468         |
|     | 一测多评法  | 10.3915   | -   | -        | 1.0050 | 1.7589      | 5.4375      | 7.0125    | -              | 0.6275         |
|     | RSD/%  |           | -   | -        | 4.91   | 3.99        | 3.24        | 3.86      | -              | 2.14           |

注: -表示未检测出。



均小于 5%), 并且 2 种检测方法的检测灵敏度均一致, 均未在 20 批次穿心莲肉中检测出齐墩果酸和脱水穿心莲内酯, 显示采用外标法以及本研究所建立的一测多评法检测结果无明显差异, 经过分析表明本研究建立的 RCF 可用于穿心莲中 9 种成分含量的同时测定。与已有文献报道相比<sup>[16,18]</sup>, 本研究所建立的一测多评方法在后续检测中仅需一个对照品, 而外标法则需要准备 9 个成分的对照品, 相较于后者一方面减少样品制备, 大大提高了检测效率; 同时因所需的标准品数量和试剂消耗较少, 有效降低检测成本。

### 3 结 论

本研究曾考察过不同方法提纯 9 种成分<sup>[25-30]</sup>, 如用甲醇回流、中性氧化铝固相萃取柱等, 提取溶剂选择纯水、25%甲醇-水、50%甲醇-水、80%甲醇-水等, 结果以甲醇提取 9 种成分的溶出率最高<sup>[23]</sup>, 但质谱测定基质干扰大, 杂质成分较多。而本研究发现采用 80%甲醇超声 30 min 提取后, 以水-甲醇+乙腈的梯度体系作为流动相检测结果分离度良好, 基线稳定。本研究以穿心莲内酯为参照物, 通过穿心莲内酯与其他 8 种成分间的相对校正因子, 计算 20 批穿心莲肉样品中 9 中成分, 并与外标法检测结果进行分析, RSD 值均小于 5%, 显示采用外标法以及本研究所建立的一测多评法计算结果无明显不同, 且检测方法更便捷。

本研究成功建立起基于 UPLC-MS/MS 的一测多评法同时测定穿心莲中去氧穿心莲内酯、连翘苷、齐墩果酸、咖啡酸、穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯、穿心莲新酯、亚硫酸氢钠穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯 9 种成分含量的检测方法, 该检测方法快速、简便, 既实现了穿心莲肉多指标成分控制的目的, 又可减少对对照品的使用, 节省成本, 提高检测效率, 为中药制剂综合质量控制的发展提供了新思路 and 方向。

### 参考文献

- [1] 周芳, 孙铭阳, 梅瑜, 等. 药用植物穿心莲研究进展[J]. 广东农业科学, 2021, 48(1): 9-16.
- [2] ZHOU F, SUN MY, MEI Y, *et al.* Research progress on medicinal plant *Andrographis paniculata* [J]. Guangdong Agricultural Science, 2021, 48(1): 9-16
- [2] 王雨霞, 邹秀惠, 李春雨, 等. 穿心莲种质产量性状与药用成分分析[J]. 中山大学学报(自然科学版)(中英文), 2023, 62(3): 100-108.
- [2] WANG YX, ZOU XZH, LI CY, *et al.* Analysis of yield traits and medicinal components of *Andrographis paniculata* Germplasm [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2023, 62(3): 100-108.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 9(四部)[M]. 北京: 中国医药出版社, 2020.
- [3] State Pharmacopoeia Committee. People's Republic of China Pharmacopoeia (IV) [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Publishing House, 2020.
- [4] 刘飞飞, 范春林, 黄晓君, 等. 穿心莲干浸膏 HPLC 特征指纹图谱研究[J]. 中草药, 2015, 38(7): 1505-1507.
- [4] LIU FF, FAN CL, HUANG XJ, *et al.* HPLC characteristic fingerprint of *Andrographis paniculata* dry extract [J]. Chinese Herbal Medicine, 2015, 38 (7): 1505-1507.
- [5] 黄伟忠, 毛鑫, 黄俊忠, 等. 复方穿心莲片 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国药品标准, 2021, 22(5): 424-429.
- [5] HUANG WZ, MAO X, HUANG JZ, *et al.* Study on HPLC fingerprint of compound Chuanxinlian tablets [J]. Chinese Pharmaceutical Standard, 2021, 22(5): 424-429.
- [6] 王震. 不同生长期穿心莲药材 HPLC 指纹图谱及化学模式识别[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(3): 410-420.
- [6] WANG Z. HPLC fingerprint and chemical pattern recognition of *Andrographis paniculata* in different growth periods [J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(3): 410-420.
- [7] 姜煜倩, 姚丹, 王宏军, 等. HPLC 同步检测四味穿心莲散中绿原酸和芦丁的含量[J]. 中国饲料, 2021, 15: 78-80.
- [7] JIANG XQ, YAO D, WANG HJ, *et al.* Simultaneous determination of chlorogenic acid and rutin in Siwei Chuanxinlian powder by HPLC [J]. China Feed, 2021, 15: 78-80.
- [8] 杨献玲, 赵凯鑫, 翟宏宇, 等. 双波长 HPLC 法测定康乐鼻炎片中穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯的含量[J]. 中国药品标准, 2022, 23(1): 51-54.
- [8] YANG XL, ZHAO KX, ZHAI HY, *et al.* Dual wavelength HPLC determination of andrographolide and dehydroandrographolide in Kangbiyan tablets [J]. Chinese Pharmaceutical Standard, 2022, 23(1): 51-54.
- [9] 段营辉, 陈惠玲, 李诚铭, 等. HPLC-DAD 同时测定清感穿心莲片中 3 种成分的含量[J]. 中国现代应用药学, 2019, 36(9): 1081-1084.
- [9] DUAN YH, CHEN HL, LI CM, *et al.* Simultaneous determination of three components in Qinggan Chuanxinlian tablets by HPLC-DAD [J]. Chinese Modern Applied Pharmacy, 2019, 36(9): 1081-1084.
- [10] 唐德智, 严秀荣. HPLC 法测定清热暗疮丸中绿原酸、栀子苷、穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯含量[J]. 中药新药与临床药理, 2017, 28(2): 223-227.
- [10] TANG DZ, YAN XR. Determination of chlorogenic acid, geniposide, andrographolide and dehydrated andrographolide in Qingre acne pills by HPLC [J]. New drugs and Clinical Pharmacology of Traditional Chinese Medicine, 2017, 28(2): 223-227.
- [11] 石慧慧, 刘建晖, 熊玥, 等. HPLC 双波长法测定四味穿心莲散中穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯的含量[J]. 中国兽药杂志, 2024, 58(4): 43-49.
- [11] SHI HH, LIU JH, XIONG Y, *et al.* Determination of andrographolide and dehydroandrographolide in Siwei Chuanxinlian powder by HPLC dual wavelength method [J]. Chinese Journal of Veterinary Medicine, 2024, 58(4): 43-49.
- [12] 谢更奇. HPLC 法同时测定复方氨酚穿心莲片中穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯的含量[J]. 海峡药学, 2021, 33(2): 88-89.
- [12] XIE GQ. Simultaneous determination of andrographolide and dehydroandrographolide in compound paracetamol *Andrographis paniculata* tablets by HPLC [J]. Straits Pharmacy, 2021, 33(2): 88-89.
- [13] 靳怡然, 孙颖光, 王昕, 等. HPLC-MS 法同时测定消炎利胆片中 6 种化学成分含量研究[J]. 北京中医药大学学报, 2013, 2: 124-128.
- [13] JIN YR, SUN YG, WANG X, *et al.* Simultaneous determination of six

- chemical components in Xiaoyan Lidan tablets by HPLC-MS [J]. Journal of Beijing University of Traditional Chinese Medicine, 2013, 2: 124–128.
- [14] 袁建华. 穿心莲片中的穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯检测方法研究[J]. 江西化工, 2022, 3: 18–21.
- YUAN JH. Research on the detection method of andrographolide and dehydroandrographolide in *Andrographis paniculata* tablets [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2022, 3: 18–21.
- [15] 杨蕾, 孔遥, 袁军, 等. HPLC-ESI/TOF-MS 法分析穿琥宁注射液中的降解产物[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(3): 454–457.
- YANG L, KONG Y, YUAN J, *et al.* Analysis of degradation products in Chuanhuning injection by HPLC-ESI/TOF-MS [J]. Journal of Drug Analysis, 2013, 33(3): 454–457, 485.
- [16] 张志华, 何周康, 周彦彬, 等. 人血浆中穿心莲内酯的 HPLC-MS 测定及生物等效性研究[J]. 儿科药理学杂志, 2009, 3: 41–44.
- ZHANG ZH, HE ZK, ZHOU YB, *et al.* Determination of andrographolide in human plasma by HPLC-MS and its bioequivalence [J]. Journal of Pediatric Pharmacy, 2009, 3: 41–44.
- [17] 许静, 彭红, 熊贤招. LC-MS 分析穿心莲内酯的降解产物[J]. 江西中医药大学学报, 202, 33(5): 83–87.
- XU J, PENG H, XIONG XZ. LC-MS analysis of degradation products of andrographolide [J]. Journal of Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, 2021, 33(5): 83–87.
- [18] 牛丹, 李娜, 杨莹莹. 高效液相色谱法测定连翘叶茶中连翘苷的不确定度评定[J]. 山西科技, 2019, 34(4): 33–35.
- NIU D, LI N, YANG YY. Evaluation of uncertainty in the determination of phillyrin in forsythia leaf tea by high performance liquid chromatography [J]. Shanxi Science and Technology, 2019, 34(4): 33–35.
- [19] 王智民, 钱忠直, 张启伟, 等. 一测多评法建立的技术指南[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(6): 657–658.
- WANG ZM, QIAN ZZ, ZHANG QW, *et al.* Technical guidelines for establishing the quantitative analysis of multi-components by single marker (QAMS) method [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2011, 36(6): 657–658, 76–79.
- [20] 麻景梅, 王迎春, 李琛, 等. 不同干燥条件连翘叶茶有效成分含量比较[J]. 中国中医药信息杂志, 2017, 24(8): 76–79.
- MA JM, WANG YC, LI C, *et al.* Comparison of the contents of effective components in forsythia leaf tea under different drying conditions [J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine Information, 2017, 24: 76–79.
- [21] 方宝霞, 李湘, 滚代芬, 等. 一测多评法应用于化学药及中药的化学药成分质量控制研究进展[J]. 药物评价研究, 2023, 46(6): 1382–1388.
- FANG BX, LI X, GUN DF, *et al.* Research progress on the application of one-test-multi-evaluation method to the quality control of chemical components of chemical drugs and traditional Chinese medicine [J]. Drug Evaluation Study, 2023, 546(6): 1382–1388.
- [22] 梁国娥, 袁铭铭, 熊晓丽, 等. 一测多评法同时测定大青叶中个黄酮类成分[J]. 药物分析杂志, 2023, 43(4): 582–588.
- LIANG GP, YUAN MM, XIONG XL, *et al.* Simultaneous determination of flavonoids in Folium Isatidis by one test and multiple evaluation method [J]. Journal of Drug Analysis, 2023, 43(4): 582–588.
- [23] 杨洋, 黄良永, 朱美玲, 等. 一测多评法在中国药典 2015 年版中的应用[J]. 中南药学, 2017, 15(12): 1738–1741.
- YANG Y, HUANG LY, ZHU ML, *et al.* Application of the quantitative analysis of multi-components by single marker (QAMS) method in the 2015 edition of Chinese pharmacopoeia [J]. Central South Pharm, 2017, 15(12): 1738–1741.
- [24] 曾铮, 梁国华, 黄松清, 等. 基于超高效液相色谱-串联质谱法的一测多评法同时测定龙眼肉中 8 种核苷类成分含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(13): 10–18.
- ZENG Z, LIANG GH, HUANG SQ, *et al.* Simultaneous determination of eight nucleoside components in longan pulp based on the one-needle multi-component method of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(13): 10–18.
- [25] 郭佳佳, 曹智威, 杜鸿章, 等. 穿心莲有效成分的提取工艺[J]. 研究生物化工, 2020, 6(6): 6–8, 14.
- GUO JJ, CAO ZW, DU HZ, *et al.* Esearch on the extraction process of active components from *Andrographis paniculata* [J]. Biochemical Engineering, 2020, 6(6): 6–8, 14.
- [26] 张慧琳, 徐小飞, 黄勇, 等. UPLC 特征图谱及指标成分定量测定法评价穿心莲提取物质量[J]. 中药材, 2014, 37(6): 1055–1058.
- ZHANG HY, XU XF, HUANG Y, *et al.* Evaluation of *Andrographis paniculata* extract quality by UPLC fingerprinting and quantitative determination of index components [J]. Chinese Medicinal Materials, 2014, 37(6): 1055–1058.
- [27] 唐克军. 穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯的高效分离提取新工艺[J]. 企业科技与发展, 2020(4): 33–34.
- TANG KJ. Efficient separation and extraction process of paeoniflorin and dehydrated paeoniflorin [J]. Enterprise Technology and Development, 2020(4): 33–34.
- [28] 马超, 杨静. 穿心莲有效成分的提取与分离研究[J]. 生物化工, 2020, 6(2): 49–51, 59.
- MA C, YANG J. Research on the extraction and separation of effective components from *Andrographis paniculata* [J]. Biochemical Engineering, 2020, 6(2): 49–51, 59.
- [29] 刘波. 穿心莲药材中穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯的提取优选[J]. 四川中医, 2020, 38(1): 70–72.
- LIU B. Optimization of extraction of internal lipids and dehydrated internal lipids from *Andrographis paniculata* medicinal materials [J]. Sichuan Traditional Chinese Medicine, 2020, 38(1): 70–72.
- [30] 周汝顺, 江燕, 陈启友, 等. 穿心莲超声提取工艺研究[J]. 中国兽药杂志, 2019, 53(8): 66–70.
- ZHOU RS, JIANG Y, CHEN QY, *et al.* Research on ultrasonic extraction process of *Andrographis paniculata* [J]. Chinese Journal of Veterinary Medicine, 2019, 53(8): 66–70.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)