doi：10.12452/j.fxcsxb.26010901

基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的炙甘草及其复方物质基础研究

范 倩[1]，张 真[1]，黄 薇[2]，向 俊[2]，张翠仙[3*]

（1. 湖南中医药大学 湘杏学院，湖南 岳阳 414000；2. 广州中医药大学第二附属医院，广东 广州 510120；3. 广州中医药大学 中药学院，广东 广州 510006）

摘 要：该研究基于超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS/MS)技术，全面分析了炙甘草水煎液的化学成分，并探究其在复方配伍中的成分变化规律。采用UPLC-Q-TOF-MS/MS技术，结合自建化学数据库和Peak View平台，对炙甘草水煎液及相关复方进行检测；根据准分子离子峰的精确质量数和二级碎片信息，结合文献及数据库，在炙甘草水煎液中鉴定出102个成分，涵盖黄酮类52个、三萜及其皂苷类28个、酚类15个、香豆素类6个和其他类化合物1个，其中三萜皂苷类包含4个潜在新化合物。对单味药、四逆汤与破格救心汤成分对比分析发现，复方配伍会显著影响炙甘草成分，如黄酮类、三萜皂苷类与酚类成分在配伍后数量减少；酚类成分受山茱萸和矿物药配伍影响，溶出种类下降。该研究丰富了对炙甘草及其复方化学物质基础的认识，可为后续质量研究奠定基础。

关键词：UPLC-Q-TOF-MS/MS；炙甘草；化学成分分析；三萜皂苷；四逆汤；破格救心汤

中图分类号：O657.7；R284　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1004-4957(2026)09-2007-14

Material Basis of Honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis* and Its Compounds Using UPLC-Q-TOF-MS/MS

FAN Qian[1]，ZHANG Zhen[1]，HUANG Wei[2]，XIANG Jun[2]，ZHANG Cui-xian[3*]

（1. Xiangxing College of Hunan University of TCM，Yueyang 414000，China；2. Second Affiliated Hospital of Guangzhou University of Chinese Medicine，Guangzhou 510120，China；3. School of Pharmaceutical Sciences，Guangzhou University of Chinese Medicine，Guangzhou 510006，China）

Abstract：This study was aimed at comprehensively analyzing the chemical components of the decocted liquid obtained by honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis*. using ultra-performance liquid chromatography-quadrupole/time-of-flight tandem mass spectrometry(UPLC-Q-TOF-MS/MS)，and exploring the changes and rules of its components in compatibility with compound prescriptions(Sini Decoction and Pogejuxin Decoction). Based on the accurate mass，fragment ions，literature and network database，102 components were successfully identified in the decocted liquid of honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis*，including 52 flavonoids，28 triterpenes and their saponins，15 phenols，6 coumarins，and 1 other compound. Among these compounds，triterpene saponins included 4 potentially new compounds. Comparative analysis of the components of single-ingredient herbs，Sini Decoction，and Pogejuxin Decoction revealed that compound formulations significantly reduce the amounts of compounds，such as flavonoids，triterpene saponins，and phenolic compounds obtained by honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis*. The phenolic components are affected by the combination of *Cornus officinalis* and mineral herbs，decreasing the types of dissolved components. This study provides better understanding of the chemical substance basis of roasted licorice and its compounds，thus laying a foundation for subsequent quality research.

Key words：UPLC-Q-TOF-MS/MS；honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis*；chemical component analysis；triterpene saponins；Sini Decoction；Pogejuxin Decoction

收稿日期：2026-01-09；**修回日期：**2026-06-24

基金项目：湖南中医药大学湘杏学院科研基金项目(XXKY202512)；广东省中医药局科研项目(20251169)；广州中医药大学“高水平大学建设”项目(No. 81)；广州中医药大学“薪火计划”重点项目(XCI02701910)

*通讯作者：张翠仙，博士，教授，研究方向：天然药物化学，E-mail：zhangcuixian@gzucm.edu.cn

网络首发日期：2026-07-21

甘草(*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.)为我国常用药食同源中药材，应用历史悠久，可缓解药物毒性与烈性，素有“十方九草”“国老”之称[1]。甘草含有三萜皂苷类、黄酮类等活性成分，具有抗肿瘤、抗炎、抗氧化、减毒等作用[2]。炙甘草是其常用炮制品，经蜜炙后补脾和胃、益气复脉得以强化，临床多用于治疗脾胃虚弱、倦怠乏力、心动悸等证[3]。炙甘草以其丰富的化学成分和显著药理活性，成为四逆汤、破格救心汤和半夏泻心汤等经典名方的重要配伍药味。源自《伤寒论》的四逆汤由附子、干姜、炙甘草组成，主治心肾阳衰寒厥证，方中炙甘草可缓和附子峻烈之性、降低毒性，同时发挥强心与抗心肌缺血功效[4]；由其化裁而来的破格救心汤是现代急救名方，通过重用炙甘草以固护正气、降低大剂量附子毒性，在急危重症救治中效果显著[5]。现阶段，炙甘草与附子、干姜配伍合煎时，其特征成分的溶出与转化规律、药间相互作用及整体物质基础尚未得到系统阐明，严重限制了相关复方质量控制与作用机制的深入研究。

液质联用技术具有高效、快速、灵敏的特点，适用于中药及复方复杂体系分析，已被广泛应用于中药化学成分及体内代谢产物的高通量分析[6]。当前炙甘草相关研究集中在成分含量、药理作用与临床应用方面[7-8]，仍缺乏对其化学成分全面、系统的整体表征，且炙甘草复方成分配伍的相关研究也较为匮乏。本研究借助超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS/MS)，结合自建化学数据库与Peak View平台，系统鉴定炙甘草水煎液的化学成分，同时对比炙甘草单味药与四逆汤、破格救心汤复方的成分差异，探究其化学成分随复方配伍的演变规律，可为炙甘草及其复方的质量控制和药效研究等提供参考。

1 实验部分

1.1 仪 器

Triple-TOFTM 5600$^+$型三重四极杆飞行时间质谱(美国AB SCIEX公司，配备日本岛津LC-30AD超高效液相色谱仪、SIL-30AC自动进样器)；Milli-Q超纯水系统(美国Millipore公司)；DD-5M低速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司)；TGL-40C低速台式大容量离心机(上海安亭科学仪器厂)；煎煮锅(广州文新电器有限公司)；Sartorius十万分之一天平(季尔国际贸易有限公司)。

1.2 试剂与药品

除LC-MS用甲醇和乙腈(均为色谱级，德国默克股份有限公司)、甲酸(质谱级，美国Fluka公司)外，其余试剂均为分析纯(天津市大茂化学试剂厂)。对照品：甘草酸(批号RP190512)、甘草次酸(批号RP180506)、芦丁(批号RP190213)、槲皮素(批号RP190911)、槲皮苷(批号RP190602)、β-谷甾醇(批号RP191105)，各对照品含量均≥98%，购自成都麦德生股份有限公司。炮附片(YPA7H0001)、干姜(180302711)、山茱萸(180200381)、龙骨(180306241)、磁石(171205511)、牡蛎(180403321)、炙甘草饮片(Gly；批号180306631)购自康美药业股份有限公司，经广州中医药大学中药学院黄海波教授鉴定均为真品。按《中国药典》(2025年版)[1]检验合格，样品保存在广州中医药大学中药学院海洋天然物实验室。

1.3 溶液配制

1.3.1 对照品溶液的制备 取甘草酸、甘草次酸、芦丁、槲皮素、槲皮苷和β-谷甾醇对照品适量，加80%甲醇制成各含0.02 mg/mL的混合溶液，作为对照品溶液。

1.3.2 供试品溶液的制备 取炙甘草饮片样品15.0 g，精密称定，加入1 L冷水浸泡30 min，水煮2 h制成水煎液，趁热用四层纱布滤过，药渣同法再煎煮1次，合并2次滤液。上清滤液浓缩至约300 mL后加3倍体积的95%乙醇沉糖，于4 ℃冰箱静置24 h，离心(4 000 r/min，15 min)，取上清液在50 ℃减压浓缩至黏稠状态，用氮气吹干仪吹干部分溶剂，得到稠浸膏。取浸膏适量，用80%甲醇水配制成质量浓度约为50 mg/mL的样品溶液，摇匀，用0.22 μm微孔滤膜滤过，即得炙甘草供试品溶液。分别取炮附片饮片30.0 g(先煎30 min)、山茱萸饮片30.0 g、炙甘草饮片15.0 g、干姜饮片15.0 g、龙骨饮片7.5 g、磁石饮片7.5 g、牡蛎饮片7.5 g，自“加入1 L冷水浸泡30 min”起，同上述操作，即得破格救心汤(PGJXT)供试品溶液。按破格救心汤的组方单味药饮片重量取样，自“加入1 L冷水浸泡30 min”起，同上述操作，分别制备其他炮附片—炙甘草-干姜(SNT)、炮附片-炙甘草-干姜-山茱萸(SNT-

Cor）、炮附片-炙甘草-干姜-矿物药（SNT-Kw）3组供试品溶液。

1.4　液质条件

1.4.1　色谱条件　ACE C_{18}色谱柱（150 mm×2.1 mm，3 μm，广州菲罗门科学仪器有限公司），流速0.4 mL/min，二极管阵列检测器全波长扫描，柱温30 ℃，进样量2 μL。以乙腈为流动相A，0.1%甲酸水为流动相B，梯度洗脱：0~5 min，5% A；5~65 min，5%~25% A；65~95 min，25%~65% A；95~100 min，65%~95% A；100~105 min，95% A。

1.4.2　质谱条件　采用电喷雾离子源（ESI），正、负离子扫描模式，以亮氨酸脑啡肽作为校正液，进行实时校正。离子喷雾电压（ISVE）：+5 500/-5 500 V；涡轮喷雾温度（TEM）：550 ℃；气帘气压力（GUR）：0.24 MPa；雾化气（Gas1）：0.38 MPa；辅助气（Gas2）：0.38 MPa；解簇电位（DP）：±100 V；碰撞能量（CE）：±40 eV；碰撞能散布（CES）：15 eV；离子释放延迟（IRD）：67 V；离子释放宽度（IRW）：25 V；IDA设置：对响应值超过100 cps的8个最高峰进行二级质谱扫描，子离子扫描范围*m/z* 100~1 500。

1.5　化学数据库分析

通过检索文献和化学数据库网站（CNKI、Chemspider、Web of Science、PubMeb和SciFinder等），在炙甘草中分离鉴定了209个化合物，建立了炙甘草的化合物数据库，包括名称、分子式等信息；然后，将数据库导入Peak View软件的XIC Manager模块对目标化合物进行峰提取和匹配。提取参数设置如下：提取离子流强度>50 counts，信噪比>10，同位素比率百分比偏差<20，质量偏差<10 ppm。经计算筛选后，软件将各化合物的实测数据与理论数据进行匹配，将匹配度大于75%且质谱碎片裂解过程合理的结果，列为最终鉴定的炙甘草化合物。

2　结果与讨论

2.1　炙甘草水提液全成分分析

按“1.4”检测条件进样，获得UPLC-Q-TOF-MS/MS正、负离子模式下单味药炙甘草的总离子流图（TIC，图1）。通过与对照品比对、数据库匹配分析并结合文献报道的相关二级数据，对炙甘草主要成分进行快速表征，共鉴定或推断102个成分（表1）：包括52个黄酮类（Fls）、28个三萜及其皂苷类（Trs）、15个酚类（Phs）、6个香豆素类（Cos）和1个其他类化合物（Ots）。28个三萜及其皂苷类中包含4个新的三萜皂苷类化合物，其结构见图2。

2.1.1　黄酮类成分的鉴别　黄酮类成分广泛存在于炙甘草中，具有抗抑郁、改善免疫功能、调节心律失常等药理活性[9]。本实验通过化合物数据库分析结合Peak View筛选，并结合文献对比，从炙甘草中识别出52个黄酮类化合物。其中黄酮及黄酮醇类14个、异黄酮类13个、黄酮苷类10个、异黄烷类6个、查耳酮类4个、二氢黄酮类3个、紫檀烷及紫檀烯烷类2个。**G9**和**G16**通过标准品分别鉴别为芦丁和槲皮素。峰**G33**（t_R=71.19 min）在正离子模式可观察到*m/z* 269.081 1[M+H]$^+$的准分子离子峰，经软件计算后确定其分子式为$C_{16}H_{12}O_4$，主要碎片离子有*m/z* 254.057 9[M+H-CH_3]$^+$、226.062 7[M+H-CHO-CH_3OH]$^+$、213.091 3[M+H-C_2O_2]$^+$、197.060 0[M+H-C_2O_2-CH_3]$^+$和118.041 8($^{1,3}C^+$-CH_3)等，其中*m/z* 118.041 8($^{1,3}C^+$-CH_3)为C环发生RDA裂解产生的特征碎片峰。通过对比文献数据[10-11]，推测峰**G33**为刺芒柄花素。通过对比文献数据[12]，推测峰**G48**为刺甘草异黄酮烯。类似地，通过分析芦丁和槲皮素的质谱裂解规律并对比文献数据[10,13-14]，其他黄酮类成分均被逐一鉴定。

2.1.2　三萜类成分的鉴别　三萜类成分是炙甘草中含量较高的成分类群，也是炙甘草中的主要活性成分。其结构类型涉及五环三萜和三萜内酯两大类，大部分与糖相连形成三萜皂苷。通过数据库结合文献对比分析，在甘草单味药中共鉴别了28个三萜类化合物，其中三萜皂苷类15个（包括4个新的三萜皂苷类成分）、五环三萜类6个和三萜内酯类7个。对于三萜皂苷的鉴定，在正离子模式检测下，峰**G50**、峰**G99**的保留时间和裂解方式均分别与甘草酸、甘草次酸对照品一致，且质谱裂解方式与文献报道一致[14]，推测峰**G50**为甘草酸，峰**G99**为甘草次酸。峰**G36**在正离子模式下的保留时间为71.79 min，准分子离子为*m/z* 881.416 5 [M+H]$^+$，主要二级碎片有*m/z* 705.384 1 [M+H-Glc A]$^+$、529.352 6 [M+H-2Glc A]$^+$、451.321 4 [M+H-2Glc A-AcOH-H_2O]$^+$和405.315 7 [M+H-2Glc A-AcOH-H_2O-

HCOOH]$^+$等，推测结构中C_3位连接2个葡萄糖醛酸，且C_{22}位含有乙酰基，通过文献比较[15]，推测峰G35为乌拉尔甘草皂苷M。类似地，通过分析甘草酸、甘草次酸和乌拉尔甘草皂苷M的质谱裂解规律和文献对比[14-18]，其他一系列峰被鉴定。

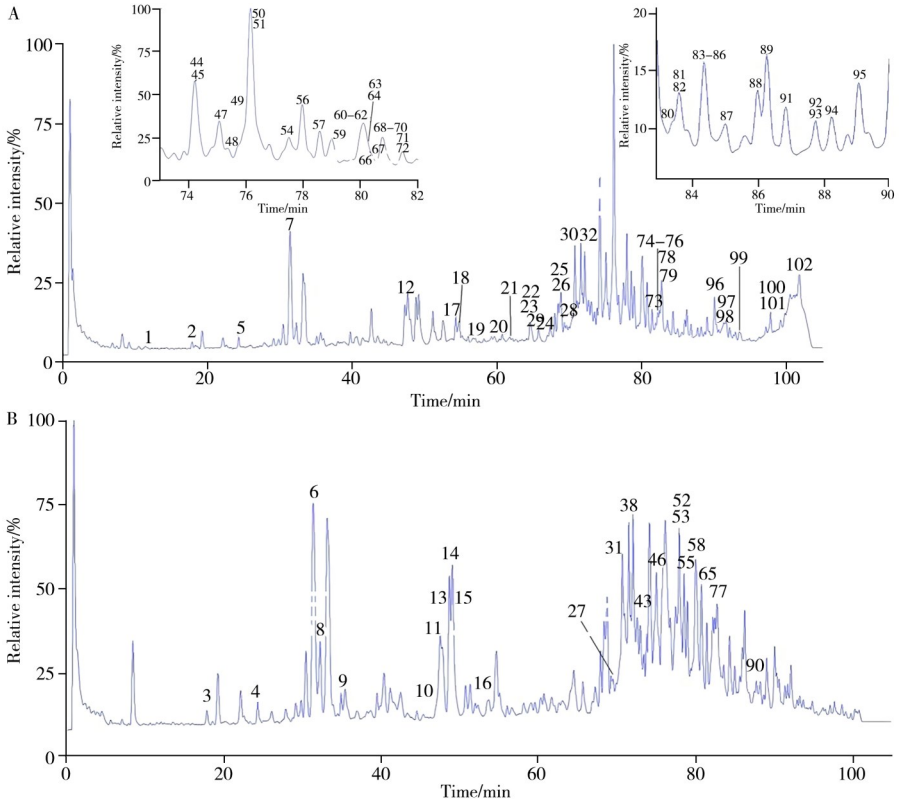
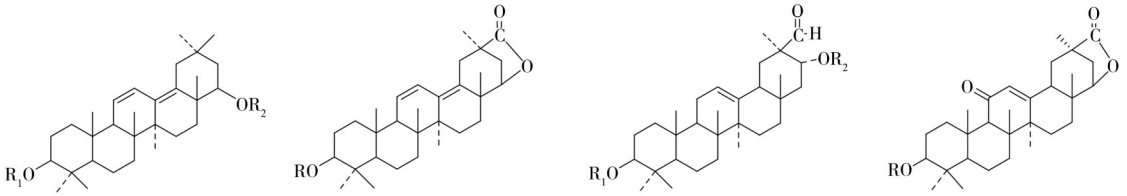


图1 炙甘草的UPLC-Q-TOF-MS/MS总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of UPLC-Q-TOF-MS/MS for honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis*

A：ESI$^+$，B：ESI$^-$；the serial number of the "Gly" peak of honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis* is prefixed with "G"



G27 R_1=Glc A(1→2)Glc A-,R_2=Glc **G28** R_1=Glc (1→2)-Glc A(1→2)Glc A- **G39** R_1=Glc A(1→2)Glc A-, R_2=Glc **G42** R=Rha(1→2)-Glc(1→2)Glc A-

图2 炙甘草中鉴定的4个新三萜皂苷结构

Fig. 2 Four new triterpene saponin structures identified in honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis*

表1 炙甘草及其复方配伍样品中UPLC-Q-TOF-MS/MS鉴定化学成分的离子信息

Table 1 Ion information of chemical components identified by UPLC-Q-TOF-MS/MS in samples of honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis* and its compound formulations

Peak ID	t_R/min	Formula	Measured (*m/z*)	Calculated (*m/z*)	Error/ppm	Compound	Fragment ion(*m/z*)	Structure type	SNT	SNT-Cor	SNT-Kw	PGJXT
G1	14.00	$C_{17}H_{16}O_4$	307.092 8	307.094 1	-4.29	Homopterocarpin	289.078 4, 261.087 9, 225.063 7, 175.084 9, 158.058 3	Fls	/	/	/	/
G2	15.38	$C_9H_6O_3$	163.038 8	163.039 0	-0.95	Umbelliferone	145.029 9, 121.028 7, 111.043 4, 107.048 9	Cos	/	/	/	/
G3	17.77	$C_{28}H_{32}O_{16}$	623.163 0	623.161 8	2.04	Isorhamnetin	623.166 4, 577.163 1, 512.784 1, 415.105 3, 295.063 1, 253.050 9	Fls	√	√	√	√

（续表1）

Peak ID	t_R/min	Formula	Measured (m/z)	Calculated (m/z)	Error/ppm	Compound	Fragment ion(m/z)	Structure type	SNT	SNT-Cor	SNT-Kw	PGJXT
G4	24. 30	$C_{27}H_{30}O_{15}$	593. 152 6	593. 151 2	2. 31	Kaempferin or its isomer	575. 143 2，557. 130 7，515. 121 8，503. 120 7，485. 110 5，473. 109 4，455. 100 0，413. 088 7，383. 077 5	Fls	√	√	√	√
G5	25. 33	$C_{10}H_{10}O_4$	195. 065 0	195. 065 2	−0. 93	Ferulic acid	177. 053 5，165. 069 6，149. 058 4，134. 035 4，117. 033 0	Cos	/	/	/	/
G6	31. 38	$C_{21}H_{22}O_9$	417. 119 5	417. 119 1	0. 84	Liquiritin	297. 076 4，255. 065 7，213. 055 1，161. 023 9，148. 016 6	Fls	√	√	/	/
G7	31. 43	$C_{15}H_{12}O_4$	257. 080 2	257. 080 8	−0. 23	2，3-Dihydroisoliquiritigenin	239. 070 7，211. 075 9，197. 059 5，183. 080 5，165. 070 3，147. 044 4，137. 023 9，119. 049 9	Fls	√	/	√	/
G8	32. 92	$C_{27}H_{32}O_{14}$	579. 173 0	579. 171 9	1. 81	Iquiritigenin-7，4′-diglucoside	417. 121 1，399. 108 0，323. 097 3，297. 077 3，255. 066 0，161. 045 7，135. 003 4，119. 049 6	Fls	√	√	√	√
G9	34. 23	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609. 147 4	609. 146 1	2. 04	Rutin*	591. 134 8，483. 111 5，463. 089 8，301. 035 8，271. 024 3，255. 029 7，178. 998 0，151. 002 3	Fls	√	√	√	√
G10	42. 55	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449. 108 2	253. 050 6	−1. 00	Quercitrin*	317. 026 6，287. 053 9，259. 041 1，231. 119 8，165. 110 5，147. 089 5	Fls	/	√	√	√
G11	47. 67	$C_{22}H_{22}O_9$	475. 125 1	475. 123 5	3. 30	Ononim	267. 065 9，252. 042 1，223. 039 6，208. 052 3，195. 044 5	Fls	√	√	√	√
G12	48. 04	$C_{15}H_{12}O_4$	257. 081 0	257. 080 8	0. 73	Isoliquiritigenin	239. 069 4，211. 075 9，183. 080 5，165. 070 3，147. 044 4，137. 023 9，119. 049 9	Fls	√	√	/	√
G13	48. 76	$C_{23}H_{24}O_{10}$	459. 129 7	459. 129 7	0. 12	6′-Acetyl-liquiritinn	417. 121 7，399. 110 0，255. 066 3，135. 009 2，119. 050 4	Fls	/	√	√	√
G14	48. 82	$C_{26}H_{30}O_{13}$	549. 162 3	549. 161 4	1. 73	Licuraside or Neolicuroside	429. 120 0，417. 120 8，399. 109 2，357. 098 8，327. 086 1，297. 077 0，255. 066 2，135. 008 5，119. 050 2	Fls	√	√	√	√
G15	49. 19	$C_{21}H_{22}O_9$	417. 119 5	417. 121 0	−4. 92	Neoisoliquiritin	297. 077 1，269. 082 0，255. 065 8，225. 054 6，213. 055 0，148. 015 7，135. 008 3，119. 049 9	Fls	√	√	√	√
G16	53. 56	$C_{15}H_{10}O_7$	303. 050 2	303. 049 9	0. 56	Quercetin*	285. 038 4，274. 047 2，257. 043 8，247. 058 8，229. 048 8，201. 054 3，187. 038 0，153. 017 6，137. 023 1	Fls	/	√	/	√
G17	53. 91	$C_{16}H_{12}O_5$	285. 075 9	285. 075 8	0. 54	Calycosin	270. 052 1，253. 041 8，242. 055 8，225. 054 5，213. 054 4，197. 059 5，137. 023 2	Fls	√	√	√	√
G18	54. 83	$C_{10}H_8O_3$	177. 054 5	177. 054 6	−0. 43	Herniarin	117. 034 3，106. 041 8	Cos	/	/	/	/
G19	57. 06	$C_{27}H_{32}O_{13}$	582. 217 9	582. 218 1	−0. 59	Liquiritoside	454. 319 5，433. 151 0，367. 107 5，283. 096 1，271. 096 3	Fls	√		√	

(续表1)

Peak ID	t_R/min	Formula	Measured (m/z)	Calculated (m/z)	Error/ppm	Compound	Fragment ion(m/z)	Structure type	SNT	SNT−Cor	SNT−Kw	PGJXT
G20	61.82	$C_{16}H_{14}O_5$	287.091 5	287.091 4	0.38	Licochalcone B	269.049 8, 254.026 4, 226.031 1, 213.028 9, 197.059 3	Fls	√	√	√	√
G21	62.08	$C_{20}H_{18}O_7$	371.112 3	371.112 5	−0.56	Neouralenol	353.100 9, 311.050 6, 299.053 8, 255.060 4, 217.065 3	Fls	/	/	/	/
G22	63.12	$C_{15}H_8O_5$	269.044 3	269.044 5	−0.44	Coumestrol	241.051 9, 225.057 6, 213.053 1, 197.061 4, 169.063 6	Cos	/	/	/	/
G23	63.36	$C_{16}H_{14}O_4$	271.096 7	271.096 5	0.96	Medicarpin	253.085 8, 239.070 8, 229.085 6, 177.054 1, 162.031 3	Fls	√	/	√	/
G24	65.60	$C_{21}H_{20}O_7$	385.128 2	385.128 2	0.09	Uralene or its isomer	367.116 4, 329.138 0, 313.070 6, 285.075 9, 243.063 8, 215.071 5, 189.090 0	Fls	√	/	/	/
G25	68.86	$C_{30}H_{44}O_5$	485.325 7	485.326 2	−0.94	24-Hydroxyiso-glebrolide	467.315 0, 449.303 8, 421.309 4, 345.260 0, 291.209 9, 261.148 2, 243.138 3, 233.153 8, 215.142 4, 187.148 4	Trs	√	√	√	√
G26	68.93	$C_{17}H_{14}O_7$	331.081 4	331.081 2	0.55	Quercetin-3, 3′-dimethyle-ther	316.061 4, 301.034 8, 273.039 2, 182.992 4, 154.996 3, 119.052 8	Fls	/	/	/	/
G27	69.27	$C_{48}H_{74}O_{19}$	955.487 9	955.485 2	4.16	**Gly−1**[#]	779.455 4, 603.423 9, 585.413 0, 441.035 6, 403.335 2	Trs	√	√	√	√
G28	70.22	$C_{48}H_{70}O_{20}$	967.453 5	967.453 3	0.20	**Gly−2**[#]	791.419 0, 773.392 8, 615.387 4, 597.397 8, 579.366 5, 527.298 7, 453.338 3, 407.331 4, 389.320 4	Trs	√	√	/	√
G29	70.63	$C_{50}H_{74}O_{22}$	1 027.474 2	1 027.474 5	−0.27	Uralsaponins Y	881.416 9, 851.442 9, 705.384 5, 657.399 3, 529.352 1, 511.341 8, 451.321 0, 405.316 2	Trs	√	√	√	/
G30	70.64	$C_{32}H_{46}O_5$	511.341 7	511.341 8	−0.22	3β-Acetyoxy-glabrolide or Glycyrrolide I	493.330 5, 451.320 0, 433.309 7, 405.314 7, 387.304 3, 355.226 1, 261.148 4, 233.153 3	Trs	√	/	/	/
G31	70.73	$C_{48}H_{72}O_{21}$	983.453 9	983.449 3	4.60	Licoricesaponi A_3	923.434 4, 863.413 3, 821.400 3, 803.391 5, 645.367 6, 627.355 1, 351.055 2	Trs	√	√	√	√
G32	70.94	$C_{20}H_{18}O_7$	371.112 4	371.112 5	−0.26	Uralenol or its isomer	353.100 9, 355.091 0, 325.110 1, 311.050 6, 299.053 8, 283.059 5, 271.060 4, 243.064 8, 153.018 3	Fls	/	/	/	/
G33	71.19	$C_{16}H_{12}O_4$	269.081 1	269.080 8	0.83	Formononetin	254.057 9, 237.055 3, 226.062 7, 213.091 3, 197.060 0, 181.064 6, 118.041 8	Fls	√	√	√	√
G34	71.58	$C_{32}H_{46}O_5$	511.341 9	511.341 8	0.23	3β-Acetyoxy-glabrolide or Glycyrrolide I	493.330 5, 451.320 0, 441.783 9, 433.309 7, 405.314 7, 387.304 3, 355.226 1, 261.148 4, 233.153 3, 217.158 1	Trs	/	√	√	√

（续表1）

Peak ID	t_R/min	Formula	Measured (*m/z*)	Calculated (*m/z*)	Error/ppm	Compound	Fragment ion(*m/z*)	Structure type	SNT	SNT-Cor	SNT-Kw	PGJXT
G35	71.59	$C_{32}H_{48}O_6$	529.352 3	529.352 4	−0.09	22β-Acethyl-glabric acid	511.321 9，469.331 4，451.321 3，405.315 7，375.217 8，315.196 0	Trs	√	√	√	√
G36	71.79	$C_{44}H_{64}O_{18}$	881.416 5	881.416 5	−0.05	Uralsaponins M	705.384 1，529.352 6，511.341 5，451.321 4，405.315 7，387.305 3	Trs	√	√	√	√
G37	72.12	$C_{30}H_{44}O_4$	469.331 4	469.331 2	0.29	Glabrolide	451.321 4，433.310 9，405.316 0，387.305 3，333.205 6，267.210 5，233.153 7，217.158 6，187.148 1	Trs	√	√	√	/
G38	72.31	$C_{16}H_{16}O_4$	271.097 8	271.097 6	0.91	Vestitol	256.076 5，241.050 4，229.087 8，214.063 9，197.062 0	Fls	√	/	√	/
G39	72.32	$C_{48}H_{74}O_{20}$	971.483 7	971.484 6	−0.97	**Gly-3**$^{\#}$	809.431 3，795.452 2，633.399 8，601.409 8，457.367 6，439.357 3，421.346 8，343.264 1，285.222 0，217.159 1	Trs	√	√	√	√
G40	73.08	$C_{32}H_{48}O_4$	497.362 7	497.362 5	0.33	3β-Acetyoxy-11-deoxoglabrolide	437.338 8，419.329 5，389.317 6，363.118 1，335.275 4，285.219 4，247.167 3，217.158 2，189.163 8	Trs	√	√	√	√
G41	73.18	$C_{47}H_{72}O_{19}$	941.473 6	941.474 1	−0.54	Uralsaponins R	809.431 5，647.378 8，615.388 8，471.346 8，453.335 9，435.325 4，407.330 4，357.243 5，285.220 8	Trs	√	√	√	√
G42	73.37	$C_{48}H_{72}O_{19}$	953.473 6	953.474 1	−0.48	**Gly-4**$^{\#}$	885.368 9，807.414 4，645.366 6，485.149 2，469.331 3，451.320 7，309.117 9	Trs	√	√	√	√
G43	74.10	$C_{42}H_{60}O_{16}$	819.384 6	819.380 9	4.51	Licoricesaponi E_2	801.377 2，757.386 8，643.354 0，351.055 7，289.056 2	Trs	/	√	√	√
G44	74.21	$C_{30}H_{44}O_4$	469.331 5	469.331 2	0.59	3-Oxo-glycyrrhrtic acid	451.321 4，433.310 9，405.316 0，367.305 3，315.205 6，287.210 5，261.148 8，233.153 7，217.158 6，189.148 1	Trs	√	/	/	√
G45	74.23	$C_{30}H_{46}O_5$	487.342 0	487.341 8	0.42	18α-Hydroxyglycyrrhetic acid	469.331 3，451.321 6，441.337 7，423.326 7，405.316 5，387.305 9，317.212 5，299.201 3，271.206 3，235.169 8	Trs	√	√	√	√
G46	74.81	$C_{50}H_{76}O_{21}$	1 011.485 6	1 011.480 6	4.89	Licoriccsaponi D_3	993.477 5，949.490 7，877.459 7，689.396 0，497.115 5，435.115 2，339.093 6，321.082 5	Trs	√	√	/	/
G47	75.00	$C_{32}H_{48}O_5$	513.357 2	513.357 5	−0.51	3-Actylglycyrrhetinic acid	495.345 7，477.334 4，453.336 4，435.325 6，417.315 0，359.222 4，299.201 2，217.158 3	Trs	√	√	√	√
G48	75.44	$C_{16}H_{14}O_4$	271.096 7	271.096 5	0.81	Pallidiflorene	243.085 8，211.085 6，177.054 1，147.031 3，137.060 4，123.043 8，109.028 7	Fls	√	√	/	√

(续表1)

Peak ID	t_R/min	Formula	Measured (m/z)	Calculated (m/z)	Error/ppm	Compound	Fragment ion(m/z)	Structure type	SNT	SNT-Cor	SNT-Kw	PGJXT
G49	76.02	$C_{21}H_{22}O_6$	371.149 0	371.148 9	0.16	Glycyuradin G	353.138 0, 315.086 6, 297.075 8, 269.081 1, 237.053 8, 227.069 6, 209.058 7, 193.048 9, 175.038 2, 147.043 9	Phs	√	/	√	/
G50	76.14	$C_{42}H_{62}O_{16}$	823.410 4	823.411 1	−0.85	Glycyrrhizic acid*	647.378 2, 471.347 4, 453.336 4, 435.326 4, 389.320 6, 357.242 5, 303.195 8, 285.221 3, 217.158 7	Trs	/	/	/	/
G51	76.15	$C_{30}H_{46}O_4$	471.347 0	471.346 9	0.25	Liquiritic acid	453.326 6, 435.332 0, 425.332 0, 407.332 0, 389.321 1, 317.212 1, 263.164 9, 235.169 9, 217.159 4, 189.164 7	Trs	√	√	√	√
G52	76.55	$C_{21}H_{22}O_7$	369.134 8	369.134 4	1.15	Gancaonin P or its isomer	297.041 3, 229.087 4, 207.102 8, 174.032 9, 139.040 6, 124.017 4	Fls	/	/	/	/
G53	76.91	$C_{20}H_{22}O_5$	341.139 6	341.139 4	0.55	Glycybridin B	323.129 2, 295.135 4, 239.103 9, 167.035 1, 149.024 3, 137.024 8, 123.046 3, 109.029 8	Phs	√	√	/	/
G54	77.49	$C_{30}H_{48}O_3$	457.367 5	457.367 6	−0.25	Glycyrrhetol	439.357 0, 421.346 0, 357.279 9, 303.232 8, 285.220 5, 249.185 8, 191.179 0	Trs	√	/	√	√
G55	77.51	$C_{42}H_{64}O_{15}$	807.421 3	807.417 9	4.83	Licoricesaponi B_2	789.414 2, 763.430 8, 745.421 9, 631.388 2, 351.056 5, 333.047 2, 289.056 5, 193.034 9	Trs	√	√	√	√
G56	77.65	$C_{20}H_{18}O_4$	323.128 1	323.127 8	0.86	Licoflavone	307.097 9, 279.065 7, 267.065 5, 239.070 5, 211.075 5	Fls	√	/	√	/
G57	78.58	$C_{42}H_{62}O_{16}$	823.410 3	823.411 1	−0.89	Licorice-saponi K_2	647.378 2, 611.378 2, 565.347 4, 471.336 4, 453.336 4, 435.326 4, 407.319 9, 353.242 5, 317.221 3, 287.169 8	Trs	√	/	/	/
G58	78.93	$C_{41}H_{62}O_{14}$	777.410 3	777.406 7	4.59	Apioglycyrrhizin	733.425 8, 715.413 0, 627.358 3, 583.368 5, 469.334 4	Trs	√	√	√	√
G59	79.70	$C_{20}H_{20}O_7$	373.128 4	373.128 2	0.52	Glycyuralin F	358.103 0, 343.080 7, 328.058 2, 300.062 1, 282.053 3, 241.044 2, 211.022 3, 193.014 8	Phs	/	/	/	√
G60	79.94	$C_{17}H_{14}O_6$	315.086 5	315.086 3	0.69	Kumatakenin A	300.063 8, 272.060 3, 257.045 0, 243.065 4, 229.049 2, 201.053 6	Fls	√	√	√	√
G61	79.97	$C_{20}H_{20}O_6$	357.133 8	357.133 3	1.46	Uralenin	339.122 8, 301.070 8, 283.060 4, 265.050 1, 255.065 2, 213.054 7, 175.039 2, 147.044 5	Fls	/	√	√	√
G62	79.98	$C_{20}H_{16}O_6$	353.102 1	353.102 0	0.48	Glycyuradin I	335.092 5, 311.056 4, 292.061 4, 279.102 2, 255.066 0, 227.050 1, 199.075 6, 153.018 8	Phs	√	√	/	/
G63	80.11	$C_{21}H_{20}O_6$	369.133 6	369.133 3	0.96	Gancaonin N	341.139 8, 327.124 4, 313.071 8, 285.076 3, 243.066 0	Fls	√	√	√	√

（续表1）

Peak ID	t_R/min	Formula	Measured (m/z)	Calculated (m/z)	Error/ppm	Compound	Fragment ion(m/z)	Structure type	SNT	SNT-Cor	SNT-Kw	PGJXT
G64	80. 12	$C_{26}H_{34}O_6$	443. 243 0	443. 242 8	0. 33	Glycyuralin A	425. 228 3，369. 167 8，313. 107 3，281. 093 4，253. 084 4，221. 118 7，191. 106 5，179. 069 8，135. 043 7	Phs	√	/	/	√
G65	80. 26	$C_{42}H_{62}O_{15}$	805. 405 6	805. 401 6	4. 98	Uralsaponins W	787. 398 0，743. 407 5，629. 372 8，351. 056 0，333. 046 5，289. 056 3，193. 034 5，175. 023 6，113. 024 4	Trs	√	√	√	√
G66	80. 33	$C_{17}H_{14}O_5$	299. 091 4	299. 091 4	−0. 03	Afromosin	284. 068 2，256. 073 5，227. 070 3，215. 071 6，178. 063 4	Fls	√	√	√	√
G67	80. 35	$C_{21}H_{22}O_5$	355. 154 3	355. 154 0	0. 89	3′-Methyoxy-glabridin	313. 141 9，299. 091 7，271. 096 5，239. 070 6，215. 070 2，191. 105 7，159. 044 0，135. 044 4	Fls	√	/	√	/
G68	80. 69	$C_{20}H_{18}O_4$	323. 127 7	323. 127 8	−0. 32	Glabrene	295. 081 3，263. 069 6，253. 087 0，223. 074 7，189. 092 0，173. 059 8，147. 044 6	Fls	√	/	/	√
G69	80. 75	$C_{21}H_{24}O_5$	357. 169 8	357. 169 7	0. 53	Glycyuradin H	301. 108 0，289. 108 8，247. 133 2，221. 117 8，179. 070 7，165. 055 3，123. 045 1	Phs	√	√	√	√
G70	80. 89	$C_{20}H_{18}O_7$	371. 112 8	371. 112 5	0. 77	Gancaonin P or its isomer	315. 049 8，303. 050 6，287. 053 8，259. 060 4，231. 065 3，213. 054 3，165. 018 3，137. 023 5	Fls	/	/	/	/
G71	81. 44	$C_{20}H_{18}O_6$	355. 117 9	355. 117 6	0. 79	Licoisoflavanonc	299. 055 6，287. 055 8，271. 060 7，243. 065 0，231. 065 2	Fls	√	√	√	√
G72	81. 69	$C_{21}H_{22}O_4$	339. 159 2	339. 159 1	0. 23	4′-O-Methyl-glabridin	307. 132 5，297. 148 5，271. 096 7，245. 117 0，229. 085 7，215. 069 9，177. 054 2，121. 028 2	Fls	/	/	/	/
G73	81. 95	$C_{21}H_{22}O_5$	355. 153 9	355. 154 0	−0. 23	Glycyuralin B	299. 091 7，284. 067 9，267. 096 5，239. 070 2，229. 070 2	Phs	/	√	/	√
G74	82. 30	$C_{20}H_{20}O_5$	341. 138 6	341. 138 4	0. 61	Licoflavanone	313. 144 2，285. 074 7，270. 052 1，242. 057 4，229. 085 7，197. 059 4，186. 067 5	Fls	√	/	√	/
G75	82. 48	$C_{16}H_{12}O_3$	253. 085 8	253. 085 9	−0. 63	7-Hydroxy-2-methylisoflavone	235. 094 3，225. 089 7	Fls	/	/	/	/
G76	82. 48	$C_{16}H_{10}O_6$	299. 055 2	299. 055 0	0. 73	Glyzaglabrin	271. 059 6，243. 064 2，217. 048 5，169. 064 8，189. 054 6	Fls	√	/	√	/
G77	82. 60	$C_{19}H_{16}O_4$	307. 097 7	307. 097 6	0. 42	GlycybridinF	291. 067 4，289. 087 9，277. 052 1，263. 105 6，261. 091 6，247. 076 5，221. 099 0，193. 103 4，107. 051 7	Phs	/	/	√	/
G78	82. 72	$C_{22}H_{22}O_6$	383. 149 2	383. 148 9	0. 86	Licoricone	327. 087 0，299. 092 1，283. 060 6，269. 044 9，239. 070 7，224. 047 2，191. 070 7，178. 063 1	Fls	√	√	√	√

(续表1)

Peak ID	t_R/min	Formula	Measured (m/z)	Calculated (m/z)	Error/ppm	Compound	Fragment ion(m/z)	Structure type	SNT	SNT-Cor	SNT-Kw	PGJXT
G79	82.85	$C_{21}H_{22}O_4$	339.159 1	339.159 1	0.18	4′-O-Methyl-glabridin	307.132 5, 297.148 5, 271.096 7, 245.117 0, 229.085 7, 215.069 9, 177.054 2, 121.028 2	Fls	√	√	√	√
G80	83.16	$C_{26}H_{32}O_6$	441.226 8	441.227 2	−0.78	Glycyuralin C	423.184 4, 385.164 6, 369.169 3, 327.122 4, 311.055 7, 253.084 6, 237.128, 191.106 5, 167.070 7	Phs	√	/	√	/
G81	83.36	$C_{20}H_{18}O_5$	339.123 0	339.122 7	0.82	Glepidotin A	283.060 3, 271.095 7, 255.064 4, 241.049 2, 227.070 7, 213.054 4, 185.059 1, 157.064 6	Fls	/	√	√	√
G82	83.59	$C_{21}H_{18}O_6$	367.117 8	367.117 6	0.63	Glycyrol	339.123 4, 311.055 5, 297.031 9, 281.044 8, 253.050 0	Cos	√	√	√	√
G83	84.31	$C_{21}H_{20}O_5$	353.138 5	353.138 4	0.50	Gancaonin M	323.075 7, 297.076 8, 283.076 7, 267.065 1, 254.081 4, 227.086 5, 199.079 8, 175.018 4	Fls	√	√	√	√
G84	84.32	$C_{21}H_{20}O_7$	385.128 4	385.128 2	0.61	Uralenol-3-methylether	352.130 8, 329.066 4, 297.075 1, 281.044 8, 269.081 6, 253.049 6, 197.057 6	Fls	/	/	/	/
G85	84.33	$C_{20}H_{16}O_5$	337.107 4	337.107 1	1.06	Glycyuradin K	319.096 8, 295.061 1, 283.060 8, 267.065 5, 239.070 5, 201.054 9	Phs	√	/	√	/
G86	84.41	$C_{16}H_{10}O_5$	283.060 1	283.060 1	0.11	4′-O-Methyl-coumestrol	268.040 0, 255.067 4, 240.040 9, 212.049 3, 198.040 2, 165.019 4, 137.024 1	Cos	√	√	√	/
G87	84.81	$C_{22}H_{24}O_6$	385.164 7	385.164 6	0.32	Glycyuralin D	367.151 2, 329.102 3, 311.091 9, 296.068 1, 268.072 9, 253.049 1, 219.065 1, 193.049 5, 147.044 3	Phs	/	/	/	/
G88	85.01	$C_{20}H_{20}O_4$	325.143 7	325.143 4	0.97	Phaseolliniso-flavan C	215.106 5, 203.106 3, 189.091 6, 171.081 2, 149.060 3	Fls	√	√	√	√
G89	86.25	$C_{20}H_{16}O_6$	353.102 3	353.102 0	1.00	Licoisoflavone B	335.092 5, 311.056 4, 299.056 0, 283.061 4, 271.060 7, 255.066 0, 217.050 1, 153.018 8	Fls	√	/	√	/
G90	87.55	$C_{25}H_{30}O_5$	409.202 4	409.202 0	0.89	Glycybridin C	391.192 3, 365.211 9, 235.097 6, 217.087 0, 205.086 3	Phs	√	/	/	/
G91	87.72	$C_{25}H_{26}O_4$	391.190 3	391.190 4	−0.15	Glycybridin D	335.128 5, 279.065 7, 251.070 5, 223.076 3, 167.083 8	Phs	√	/	/	/
G92	87.76	$C_{20}H_{16}O_5$	337.107 3	337.107 1	0.60	Glycyuradin G	319.096 8, 295.061 1, 283.060 8, 267.065 5, 239.070 5, 211.054 9, 165.069 9, 153.023 2	Phs	√	/	/	√
G93	87.79	$C_{22}H_{24}O_6$	385.164 4	385.164 6	−0.32	Licobenzofuran	337.151 2, 329.102 3, 181.065 1, 151.049 5, 135.044 3	Fls	/	/	/	/
G94	88.23	$C_{25}H_{28}O_4$	393.206 4	393.206 0	0.91	Hispaglabridin A	337.144 0, 319.134 2, 281.081 1, 213.091 2, 195.080 2, 177.055 0, 149.023 5, 131.012 4	Fls	√	/	√	/

（续表1）

Peak ID	t_R/min	Formula	Measured (*m/z*)	Calculated (*m/z*)	Error/ppm	Compound	Fragment ion(*m/z*)	Structure type	SNT	SNT-Cor	SNT-Kw	PGJXT
G95	89.26	$C_{25}H_{28}O_5$	409.200 9	409.201 0	−0.18	3-Hydroxyglabrol	353.138 9，335.204 8，297.137 2，279.070 1，205.049 7，189.089 5，175.038 4，149.022 6，133.028 2	Fls	√	/	√	/
G96	90.07	$C_{26}H_{32}O_5$	425.231 0	425.232 3	−2.87	Licorisoflavan B	369.170 0，351.123 7，313.074 4，253.086 7，221.117 9，191.107 1，179.070 1，165.054 8，135.044 3	Fls	√	/	/	/
G97	91.60	$C_{25}H_{24}O_4$	389.174 9	389.174 7	0.50	Glycybridin E	374.150 9，357.147 9，333.112 3，319.097 4，289.084 8，261.091 0，235.080 8	Phs	√	/	/	/
G98	91.69	$C_{30}H_{48}O_5$	489.358 9	489.357 5	3.03	Liquiridiolic acid	472.334 6，360.210 4，316.184 2，278.220 7，234.193 6	Trs	√	√	/	√
G99	92.97	$C_{30}H_{46}O_4$	471.347 0	471.346 9	0.17	Uralenic acid*	453.326 6，425.332 0，407.321 1，389.318 4，317.212 1，291.164 9，263.159 4，235.169 5，217.164 7，189.147 9	Trs	√	√	√	√
G100	97.16	$C_{25}H_{28}O_4$	393.205 9	393.206 0	−0.36	Glabrol	337.144 0，319.134 2，281.081 1，213.091 2，195.080 2，177.055 0，149.023 5，131.012 4	Fls	/	/	/	/
G101	97.19	$C_{27}H_{34}O_5$	439.247 8	439.247 9	−0.27	Licorisoflavan A	383.185 5，371.185 6，327.122 8，315.122 5，295.096 7，235.132 7，191.106 1，161.069 9，135.044 0	Fls	√	√	√	√
G102	101.75	$C_{29}H_{50}O$	415.392 3	415.393 4	−2.63	*β*-Sitoterol*	321.100 8，281.080 1，207.087 5	Ots	/	/	/	/

"*" indicates compounds that have been calibrated against reference standards，and "#" indicates potential new compounds identified by UPLC-Q-TOF-MS/MS；"√" indicates that the compound can be identified in the compound prescription，and "/" indicates that the compound cannot be identified in the compound prescription（“*”表示经过对照品校对的化合物，“#”表示通过UPLC-Q-TOF-MS/MS鉴定的潜在的新化合物；“√”表示该化合物在复方中能鉴定到，“/”表示该化合物在复方中未鉴定到）

峰**G28**在正离子模式下的保留时间为70.22 min，准分子离子为*m/z* 967.453 5[M+H]$^+$，经软件计算分子式为$C_{48}H_{70}O_{20}$，二级碎片有*m/z* 791.419 0[M+H−Glc A]$^+$、773.392 8[M+H−Glc A−H_2O]$^+$、615.387 4[M+H−2Glc A]$^+$、597.397 8[M+H−2Glc A−H_2O]$^+$、579.366 5[M+H−2Glc A−2H_2O]$^+$和453.338 3[M+H−2Glc A−Glc]$^+$等（图3），推测结构中含2个葡萄糖醛酸和1个葡萄糖，参考文献报道[16]，根据*m/z* 791.419 0和773.392 8的碎片离子推测C_{22}位含有1个葡萄糖，而根据*m/z* 597.397 8和457.367 6的碎片离子推测其C_3位可能含有1个葡萄糖醛酸和1个葡萄糖，推测峰**G28**为乌拉尔甘草皂苷Z的同分异构体（**Gly-2**#）。类似地，峰**G27**、**G39**和**G42**分别被鉴定为乌拉尔甘草皂苷U的同分异构体（**Gly-1**#）、乌拉尔甘草皂苷T的同分异构体（**Gly-3**#）和甘草皂苷F_3的同分异构体（**Gly-4**#）。经SciFinder查找验证，上述4个化合物均为甘草中首次鉴定，推测其为潜在的新化合物，但仅为质谱推测，未经分离纯化和核磁共振验证其结构。

2.1.3　酚类成分的鉴别　炙甘草中的酚类成分一般含有酚羟基、甲氧基和异戊二烯基等取代基，二级质谱碎片中容易丢失H_2O、CO、CO_2、CH_3和C_4H_8等分子。峰**G49**在正离子模式下观察到*m/z* 371.149 0[M+H]$^+$的准分子离子，二级碎片主要有*m/z* 353.138 0[M+H−H_2O]$^+$、297.075 8[M+H−C_4H_8−H_2O]$^+$和237.053 8[M+H−C_4H_8−2H_2O−CH_3OH]$^+$等，通过文献比较[19]，推测峰**G49**为乌拉尔甘草酚G。类似地，通过分析乌拉尔甘草酚G的质谱裂解规律和文献对比[19-20]，其他一系列峰均被鉴定。

2.1.4　香豆素类成分的鉴别　香豆素类成分一般具有较强的分子离子峰，常出现失去一系列CO的碎片离子。峰**G22**在正离子模式下的准分子离子为269.044 3[M+H]$^+$，其二级碎片主要有*m/z* 241.051 9[M+H−CO]$^+$、225.057 6[M+H−CO_2]$^+$和169.063 6[M+H−CO_2−CO−H_2O]$^+$等，通过文献比较[11]，推测峰**G22**为香豆雌酚。参考文献报道[16]，推测峰**G82**为甘草酚。类似地，通过分析香豆雌酚和甘草酚的质谱裂解规律和文献对比[11]，峰**G2**、**G5**、**G18**和**G86**分别被鉴定为伞形花内酯、阿魏酸、脱肠草素和4′-O-甲基香豆雌酚。

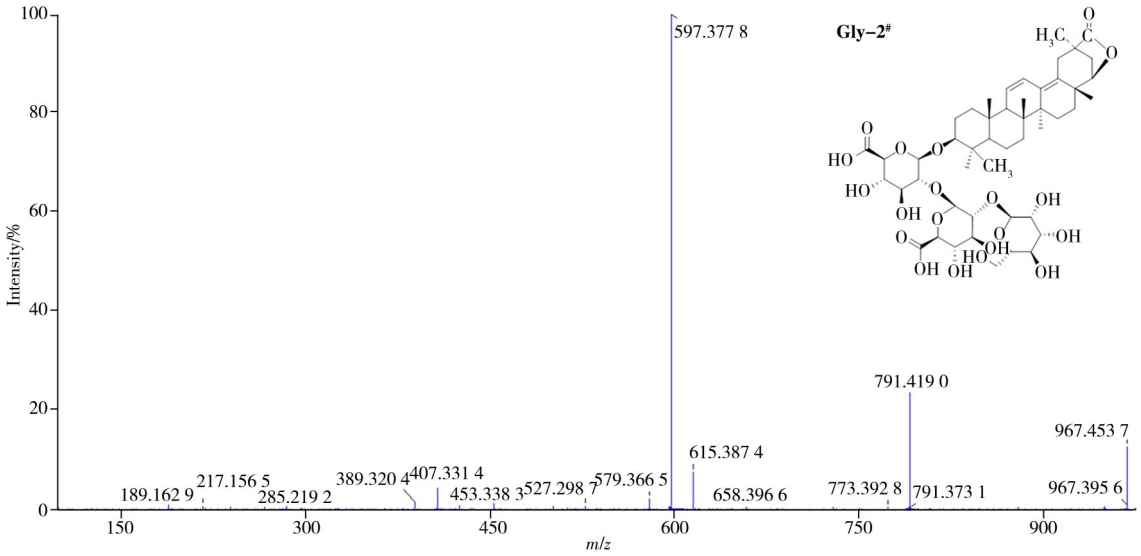


图3　炙甘草中峰**G28**的二级质谱图

Fig. 3　Secondary mass spectrum of peak **G28** in honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis*

2.1.5　其他类成分的鉴别　峰**G102**(t_R=101.75 min)在正离子模式下的准分子离子为415.392 3[M+H]$^+$，其二级碎片主要有*m/z* 321.100 8、281.080 1和207.087 5等，通过对比标准品的质谱数据、保留时间及文献[21]，推测峰**G102**为*β*-谷甾醇。

2.2　单味药、四逆汤与破格救心汤成分对比分析及配伍规律研究

按“1.4”检测条件，对SNT、SNT−Cor、SNT−Kw和PGJXT进样分析，通过与对照品比对、数据库匹配分析，以及课题组前期报道的单味药炮附子[22−23]、山茱萸[24]、破格救心汤的化学成分[25]进行对比，对样品中炙甘草主要相关成分进行快速表征。在SNT、SNT−Cor、SNT−Kw和PGJXT中分别鉴定73个、56个、62个和55个成分(见表1)。将炙甘草中鉴定的化学成分分为五类(黄酮类、三萜类、酚类、香豆素类和其他类)，这些化学成分在药对、各拆方组和全方中的分布情况如图4所示。

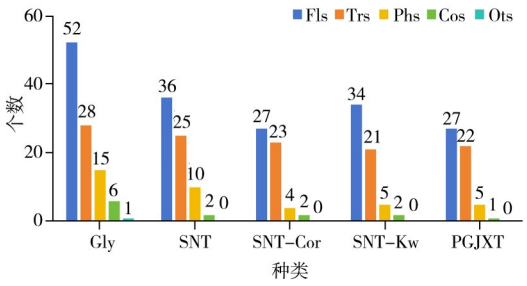


图4　炙甘草及其复方配伍中炙甘草相关成分情况

Fig. 4　Related components obtained by honey-processing of *Glycyrrhiza uralensis* and its compound formulations

2.2.1　黄酮类成分对比分析及配伍规律研究　黄酮类化合物是甘草的核心活性成分，如甘草苷、甘草查尔酮和光甘草等[26]。正如《本草正》所载：“甘草，味至甘，得中和之性，有调补之功，故毒药得之能解其毒”[2]，凸显了中药复方配伍联用的独特优势。四逆汤为张仲景名方，由附子、干姜、甘草配伍组成，具回阳救逆之效，是历代医家治疗阳虚危证的代表方。通过“单味药—拆方—全方”对比分析可知(表1)，甘草单味药水煎液含52个黄酮类成分，与附子、干姜配伍后降至36个；其中SNT−Kw组含34个黄酮成分，而SNT−Cor与PGJXT全方成分数量进一步降至27个。各组复方中均未检出新乌拉尔醇(峰**G21**)、乌拉尔醇(峰**G32**)和3-甲醚乌拉尔醇(峰**G84**)等多酚羟基类的黄酮成分，推测是炙甘草酸性黄酮成分与附子乌头类生物碱发生酸碱结合并沉积，显著抑制黄酮成分溶出[27]。组方对比结果显示，配伍山茱萸的SNT−Cor、PGJXT组，可促进黄酮类与二萜生物碱类成分的结合，相较于配伍

龙骨、磁石、牡蛎矿物药的组方，其二氢异黄酮(峰**G74**)、4′-亚甲二氧基异黄酮(峰**G76**)和甘草异黄酮 B(峰**G89**)等黄酮类成分溶出量显著降低，归因于山茱萸的鞣质类和有机酸类等酸性成分促进黄酮与生物碱的结合，加剧了成分溶出抑制效应[28]。而SNT配伍矿物药的组方，同样存在黄酮溶出降低现象，矿物药中Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}等金属离子可与黄酮形成聚沉物；同时Fe^{3+}可催化酚类成分的氧化，造成药效成分降解[29]。

2.2.2　三萜皂苷类成分对比分析及配伍规律研究　三萜皂苷类是甘草的主要活性成分，本研究在Gly、SNT、SNT-Cor、SNT-Kw和PGJXT各组样品分别鉴定了28、25、23、21、22个三萜皂苷类化合物。基于“单味药—拆方—全方”对比分析(表1)可知，甘草与矿物药配伍后，三萜皂苷类成分数量显著减少，甘草酸等三萜皂苷含有羟基、羧基等极性基团，可与矿物药金属离子络合沉淀；以碳酸钙为主的龙骨与甘草共煎时，钙离子可结合皂苷，降低成分溶出率与生物利用度[30]。此外，碱性矿物药可改变煎煮液pH值，破坏皂苷稳定性，促进其水解、异构化，进一步造成有效成分流失[31]，可与乌头类生物碱的羟基结合，降低游离乌头碱和三萜皂苷浓度，生成低毒或无毒的葡萄糖醛酸络合物，从而减轻附子的心脏和神经毒性。

2.2.3　酚类成分对比分析及配伍规律研究　“单味药—拆方—全方”对比分析(表1)结果表明，SNT-Cor组中酚类成分最少，山茱萸的配伍对甘草成分的溶出影响最大，推测是由于山茱萸所含的有机酸可降低药液pH值，降低甘草酚类成分溶解度并促使其析出沉淀，同时可通过弱键作用与酚类结合形成复合物，影响成分的体内吸收与代谢。此外，山茱萸鞣质可借助氢键与疏水作用，与甘草酚类生成大分子复合物，引发沉淀并降低生物利用度[32]。SNT-Kw和PGJXT组酚类成分相对较少，主要是由于甘草酚羟基可与矿物药中Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}等离子形成难溶性金属络合物，降低双方溶出度。

2.2.4　香豆素类成分对比分析及配伍规律研究　通过“单味药—拆方—全方”对比分析(表1)可知，甘草中香豆素类成分受配伍影响较大，由于山茱萸含可水解鞣质，其多酚羟基与香豆素的内酯环或酚羟基形成氢键结合物，生成不溶性沉淀。同时，苯甲酰乌头原碱等乌头碱水解产物可与香豆素形成分子加合物，进一步降低游离香豆素浓度[28]。

3　结　论

本文采用UPLC-Q-TOF-MS/MS技术系统分析了炙甘草水煎液的化学成分，共鉴定出102个化合物，涵盖52个黄酮类、28个三萜及皂苷类、15个酚类、6个香豆素类及1个其他类成分。其中三萜及皂苷类含4个潜在新结构化合物，其母核与已知三萜皂苷结构相近，主要差异体现为C3、C22位侧链糖基类型不同。通过对比分析炙甘草在四逆汤、破格救心汤等复方中的成分变化及配伍规律，完善了炙甘草化学成分的质谱数据，拓宽了对炙甘草及其复方化学物质基础的认知，可为相关复方药效物质探究、药理机制阐释及质量控制体系建立提供数据支撑。但本研究仍存在一定局限，未开展相关成分的定量分析，且4个潜在新化合物的结构尚未完全确证，后续将借助液质联用技术开展含量测定，并结合分离纯化与结构解析实验完成新成分验证。

参考文献：

[1] State Pharmacopoeia Committee. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China*. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press(国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 北京：中国医药科技出版社), **2025**.

[2] Shao C X, Lin H H, Peng T, Yao J. *China J. Tradit. Chin. Med. Pharm.*(邵长鑫，林欢欢，彭婷，姚娟. 中华中医药杂志), **2025**, 40(4): 1856-1860.

[3] Pan Y X, Zhang H X, Yan J Z, Zhang H. *J. Instrum. Anal.*(潘忆瑕，张弘旭，颜继忠，张慧. 分析测试学报), **2024**, 43(11): 1745-1753.

[4] Xie R Q, Wang C F. *Info. Tradit. Chin. Med.*(谢瑞强，王长福. 中医药信息), **2023**, 40(4): 84-89.

[5] Cao R C, Fang X Y, Shao J Y, Xiao Q S, Su Y, Yuan K. *Chin. J. Exp. Tradit. Med. Form.*(曹日昌，方欣悦，邵洁莹，肖秋生，苏懿，袁康. 中国实验方剂学杂志), **2026**. DOI: 10.13422/j.cnki.syfjx.20260898.

[6] Wang Y M, Fan Q, Xiang J, Huang H B, Chen S, Liu B R, Wu A Z, Zhang C X, Rong L. *Rapid Commun. Mass Sp.*, **2020**, 34(11): e8760.

[7] Song X, Liu S J, Fan J, Shen Y, He L W, Meng X C. *Chin. Med. Pharm.*(宋雪，刘思佳，樊建，沈莹，何录文，孟祥才. 中国医药科学), **2022**, 12(19): 114-117.

[8] Cao L J, Li T, Ning W, He T, Yang W. *J. Guangzhou Univ. Tradit. Chin. Med.*(曹丽娟, 李滕, 宁微, 何涛, 杨威. 广州中医药大学学报), **2025**, 42(1): 57-63.

[9] Duan L, Han L N, Liu B B, Leostrin A, Harris A, Wang L, Arslan E, Ertuğrul K, Knyazev M, Hantemirova E, Wen J, Chen H F. *J. Syst. Evol.*, **2023**, 61: 22-41.

[10] Meng Y, Zheng Y, Bao Y R, Wang S, Li T J, Meng X S. *J. Instrum. Anal.*(孟营, 郑莹, 包永睿, 王帅, 李天娇, 孟宪生. 分析测试学报), **2024**, 43(9): 1376-1388.

[11] Zhao Y M, Liu S X, Zhang C X, Liu D L, Zhang T J. *Chin. Tradit. Herb. Drugs*(赵艳敏, 刘素香, 张晨曦, 刘岱琳, 张铁军. 中草药), **2016**, 47(12): 2061-2068.

[12] Zhang Q Y, Dong W M, Wang X H, An R, You L S, Liang K. *Chin. Tradit. Patent Med.*(张倩芸, 董文敏, 王新宏, 安叡, 尤丽莎, 梁琨. 中成药). **2023**, 45(1): 311-316.

[13] Shakeri A, Masullo M, D'Urso G, Iranshahi M, Montoro P, Pizza C, Piacente S. *Food Chem.*, **2018**, 248: 128-136.

[14] Lin J L, Zhou X, Zhao X, Ti H H. *J. Instrum. Anal.*(林结玲, 周熙, 赵昕, 谥慧慧. 分析测试学报), **2024**, 43(4): 541-554.

[15] Zheng Y F, Qi L W, Zhou J L, Li P. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2010**, 24(22): 3261-3270.

[16] Song W, Si L, Ji S, Wang H, Fang X M, Yu L Y, Li R Y, Liang L N, Zhou D, Ye M. *J. Nat. Prod.*, **2014**, 77(7): 1632-1643.

[17] Ota M, Xu F, Li Y L, Shang M Y, Makino T, Cai S Q. *J. Nat. Med.*, **2018**, 72(1): 80-95.

[18] Zheng Z G, Xu Y H, Liu F, Zhao T T, Wang R X, Huang P Y, Wang R S, Yang A P, Zhu Q. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2019**, 169: 127-132.

[19] Wang Q, Miao W J, Xiang C, Guo D A, Ye M. *Chin. Tradit. Herb. Drugs*(王青, 苗文娟, 向诚, 果德安, 叶敏. 中草药), **2012**, 43(10): 1886-1890.

[20] Li K, Ji S, Song W, Kuang Y, Lin Y, Tang S, Cui Z, Qiao X, Yu S, Ye M. *J. Nat. Prod.*, **2017**, 80(2): 334-346.

[21] Sun J W, Li G T, Chen B, Zhang R, Lü Q, Wan J, Sun Y D, Cao Y M, Hu L H, Wang X Z, Gao H Q. *Chin. Tradit. Herb. Drugs*(孙嘉文, 李广涛, 陈斌, 张睿, 吕祁, 万静, 孙永娣, 曹义苗, 胡立宏, 王吓长, 高宏旗. 中草药), **2025**, 56(12): 4187-4205.

[22] Xiang J, Zhang Q, Fan Q, Zhang Z, Huang H, Wu A, Rong L, Wang Y, Zhang C. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2024**, 38(18): e9857.

[23] Fan Q, Chen X B, Wang Y M, Rong L, Zhang C X. *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni*: *Nat. Sci.*(范倩, 陈雪冰, 汪玉梅, 荣莉, 张翠仙. 中山大学学报: 自然科学版), **2021**, 60(3): 30-44.

[24] Xiang J, Fan Q, Chen X B, Xu T, Wang Y M, Wang Q, Zhang C X. *Chin. Tradit. Herb. Drugs*(向俊, 范倩, 陈雪冰, 徐婷, 汪玉梅, 王倩, 张翠仙. 中草药), **2023**, 54(24): 7989-8006.

[25] Zhang Q, Xiang J, Fan Q, Wu P, Wang Q, Xiao X, Wu A, Rong L, Wang Y, Zhang C. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2024**, 38(9): e9727.

[26] Yang Y Y, Li S N, Xu L, Xing Y P, Zhao R, Bao G H, Zhang T T, Zhang D C, Song Y Y, Ao W L, Kang T G. *Mitochondrial DNA B Resour.*, **2021**, 6(2): 475-477.

[27] Chen Z Y. *Study on the Mechanism of Reducing Toxicity and Enhancing Efficiency of Fuzi Licorice Combination Decoction Based on Real Time Direct Mass Spectrometry*. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University(陈泽炎. 基于实时直接质谱的附子-甘草配伍煎煮减毒增效机理研究. 广州: 广东药科大学), **2022**.

[28] He Y F. *Study on Mechanism of Detoxification and Synergistic Effect of Aconite-Liquorice Compatibility*. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University(赫宇菲. 乌头-甘草配伍药对的解毒增效机制研究. 沈阳: 沈阳药科大学), **2019**.

[29] Liu K J. *Characteristic Study on Catalytic Oxidation of Cresol Compounds by Cobalt Copper Ions under Alkaline Conditions*. Hangzhou: Zhejiang University(刘科晶. 钴铜离子在碱性条件下催化氧化甲酚类化合物的特征性研究. 杭州: 浙江大学), **2017**.

[30] Liu W L, Meng F Y, Zhao C, Jiang P. *Food Beverage Ind.*(刘文丽, 孟飞扬, 赵成, 蒋平. 中国食品工业), **2025**, 24: 147-150.

[31] Peng W, Liu D M, Fu S, Wang X, Wu M Q, He P L, Tu H, Fu C M. *Chin. J. Exp. Tradit. Med. Form.*(彭伟, 刘冬梅, 傅舒, 王萧, 吴明权, 何丕龙, 涂禾, 傅超美. 中国实验方剂学杂志), **2023**, 29(18): 126-136.

[32] Liu J N, Li Y B, Wang Y L, Wang Y M, Xu Y Y, Liu C X. J. *Chin. Tradit. Herb. Drugs*(刘佳宁, 李遇伯, 王玉丽, 王玉明, 许妍妍, 刘昌孝. 中草药), **2023**, 54(2): 375-385.

(责任编辑: 丁 岩)