

中图分类号: R932; R284.1; R286.0 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2026)11-0037-08  
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2026.11.008



# 超高效液相色谱 - 四极杆 - 静电场轨道阱高分辨质谱法 分析蒙药阿格萨 - 10 水提物成分\*

阿伊萨, 道力格玛, 陈圆圆, 萨础拉<sup>△</sup>

(内蒙古医科大学蒙医药学院, 内蒙古 呼和浩特 010110)

**摘要:**目的 建立分析蒙药阿格萨 - 10 水提物成分的超高效液相色谱 - 四极杆 - 静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC - Q - Exactive - Orbitrap - MS)法。方法 色谱柱为 Waters Acquity UPLC HSS T3 C<sub>18</sub> 柱(100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm), 流动相为乙腈 - 0.1% 甲酸溶液(梯度洗脱), 流速为 0.2 mL/min, 柱温为 35 °C, 进样量为 10 μL; 采用电喷雾电离(ESI)离子源, 以正、负离子模式采集数据, 根据保留时间、精确分子量、二级碎片离子信息及相关文献报道比对鉴定。结果 共鉴定出 64 种化学成分, 其中黄酮类成分 17 种、有机酸类成分 15 种、萜类成分 8 种、三萜类成分 8 种、生物碱类成分 5 种、香豆素类成分 4 种、维生素类成分 2 种、糖类成分 1 种、核苷类成分 1 种、苯酚类成分 1 种、酰胺类成分 1 种、芳香醛类成分 1 种。结论 所建立的方法稳定、可靠, 可用于阿格萨 - 10 水提物化学成分的系統分析, 为其后续药效物质基础研究及质量标准制定提供科学依据。

**关键词:**超高效液相色谱 - 四极杆 - 静电场轨道阱高分辨质谱法; 阿格萨 - 10 水提物; 成分分析

## Component Analysis of Water Extract of Mongolian Medicine Agsa - 10 by UPLC - Q - Exactive - Orbitrap - MS

Ayisa, Daoligema, CHEN Yuanyuan, Sachula<sup>△</sup>

(School of Mongolian Medicine and Pharmacy, Inner Mongolia Medical University, Hohhot, Inner Mongolia 010110, China)

**Abstract: Objective** To establish an ultra - high performance liquid chromatography - quadrupole - electrostatic field orbitrap high - resolution mass spectrometry (UPLC - Q - Exactive Orbitrap - MS) method for component analysis of the water extract of Mongolian medicine Agsa - 10. **Methods** The chromatographic column was Waters Acquire UPLC HSS T3 C<sub>18</sub> column (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm), the mobile phase was acetonitrile - 0.1% formic acid solution (gradient elution), the flow rate was 0.2 mL/min, the column temperature was 35 °C, and the injection volume was 10 μL. The data were collected in positive and negative ion modes by the electric spray ionization (ESI) ion source, and the components were compared and identified according to the retention time, accurate molecular weight, secondary fragment ion information and relevant literature reports. **Results** Sixty - four chemical components were identified, including seventeen flavonoids, fifteen organic acids, eight terpenoids, eight triterpenoids, five alkaloids, four coumarins, two vitamins, one carbohydrate, one nucleoside, one phthalein, one amide, and one aromatic aldehyde. **Conclusion** The established method is stable and reliable, which can be used for systematic analysis of the chemical components of the water extract of Agsa - 10, and can provide a scientific basis for its subsequent pharmacological substance research and quality standard formulation.

**Key words:** UPLC - Q - Exactive Orbitrap - MS; water extract of Agsa - 10; component analysis

蒙药阿格萨 - 10 由白葡萄、沙棘、甘草、红花、北沙参、木香、香附、石榴、肉桂、照山白组方, 用于治疗由巴达干所致胸闷、气喘, 具有祛痰止咳功效。巴达干是蒙医理论中的重要概念, 属五元之土、水, 是机体的构成物质与重要的调控者, 具有重、寒、柔、腻、钝、稳定等特性。巴达干可调节人体体温, 滋润肌肤, 濡养脏腑, 维持人体正常形态和功能, 一旦功能失调, 易导致各种疾病发生。如巴达干偏盛, 可能导致寒性病证, 临床表现为

怕冷、消化不良、身体沉重、关节疼痛等。阿格萨 - 10 方中, 多数药味蒙医临床常用于镇咳、平喘、祛痰、祛肺热<sup>[1]</sup>, 主要活性成分为黄酮类、酚酸类、生物碱类、三萜类、多糖、鞣质及少量挥发油<sup>[2-3]</sup>, 具有镇咳、平喘、祛痰、清热、保肝等药理学作用<sup>[4-6]</sup>。蒙医临床用药的主要形式为复方, 其化学成分复杂, 故开展化学成分研究具有重要意义。目前, 尚无阿格萨 - 10 化学成分相关研究的报道。超高效液相色谱 - 四极杆 - 静电场轨道阱高

\*基金项目: 内蒙古自治区蒙医药协同创新中心科学研究项目[MYYXTYB202103]; 内蒙古自治区教育厅一流学科科研专项项目[YLXKZX - NYD - 001]; 内蒙古自治区教育厅高等学校“青年科技英才计划项目”[NJYT23135]; 内蒙古医科大学蒙药学“一流学科”研究生科研能力提升计划项目[MYX2022 - R18]; 内蒙古医科大学蒙药成分体内分析科技创新团队[YKD2022TD037]。

第一作者: 阿伊萨, 女, 硕士研究生, 研究方向为中蒙药药效物质基础与质量控制, (电子信箱)2278908634@qq.com。

<sup>△</sup>通信作者: 萨础拉, 女, 博士研究生, 教授, 研究方向为中蒙药药效物质基础与质量控制, (电子信箱)sachula1984@163.com。

分辨质谱(UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS)法具有高分辨率、高扫描速率、结构表征精确等优势,可实现多种成分的同时快速鉴定与指认,已被广泛用于中药单体及复方化学成分的快速筛查与定性分析<sup>[7]</sup>。为此,本研究中建立了分析蒙药阿格萨-10水提物成分的UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS法,为其临床合理用药与质量控制提供参考。现报道如下。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

Q Exactive Plus 型高分辨液质联用仪, U3000 型超高效液相色谱仪(配有自动进样器),均购自美国 Thermo Fisher 公司; Vortex-2 Genie 型涡旋混合器(美国 Scientific 公司); 5810R 型低温离心机(德国 Eppendorf 公司); KQ5200DA 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司,功率为 200 W,频率为 40 kHz)。

### 1.2 试剂

甲酸(分析纯),甲醇、乙腈(色谱纯),均购自美国 Thermo Fisher 公司;水为纯化水;阿格萨-10水提物粉末(实验室自制),组方药材经内蒙古医科大学蒙医药学院图门巴雅尔教授鉴定为正品。

## 2 方法与结果

### 2.1 试验条件

#### 2.1.1 色谱条件

色谱柱: Waters Acquity UPLC HSS T3 C<sub>18</sub>柱(100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm); 流动相: 乙腈(A) - 0.1% 甲酸溶液(B), 梯度洗脱(0~10 min 时 0A, 10~25 min 时 0A → 30%A, 25~30 min 时 30%A → 40%A, 30~40 min 时 40%A → 50%A, 40~45 min 时 50%A → 70%A, 60~60.5 min 时 70%A → 100%A, 60.5~70 min 时 100%A → 0A); 流速: 0.2 mL/min; 柱温: 35 °C; 进样量: 10 μL。

#### 2.1.2 质谱条件

检测模式: Full MS - ddMS<sup>2</sup>; 采集模式: 正、负离子模式; 扫描范围: 质荷比(*m/z*) 100~1 200; 一级质谱分辨率: 70 000; 二级质谱分辨率: 17 500; 离子源电压: 3.2 kV; 毛细管离子传输管温度: 320 °C; 辅助气加热温度: 350 °C; 鞘气流速: 40 L/min; 辅助气流速: 15 L/min; 自动气体控制: 1 × 10<sup>6</sup>; 前体离子(TopN): 5; 触发二级质谱扫描的碰撞能量采用阶梯式碎裂电压(NCE): 30, 40, 50 V。

### 2.2 溶液制备

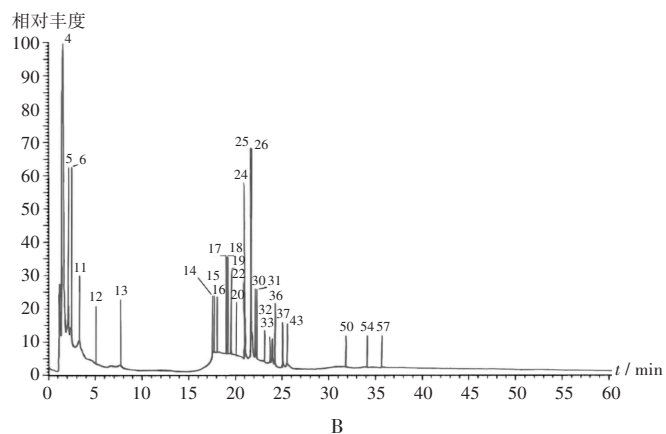
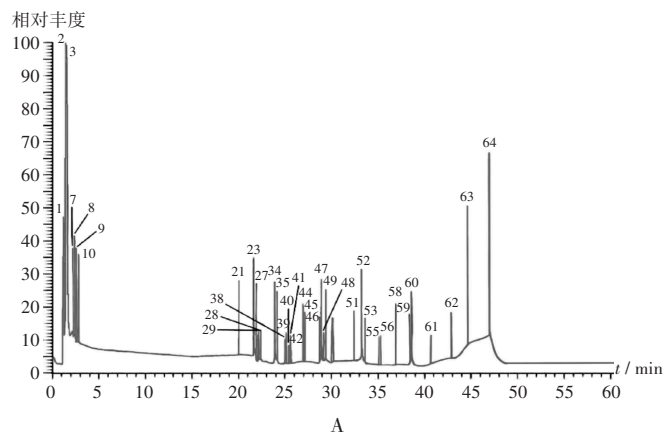
取阿格萨-10水提物粉末(过60目筛)50 mg, 精密称定, 加80% 甲醇 10 mL 溶解, 超声提取 10 min, 离心(转速为 14 000 r/min) 10 min, 取上清液 0.8 mL, 再次离心(转速为 14 000 r/min) 10 min, 取上清液, 即得供试品溶液。

### 2.3 定性分析

取 2.2 项下供试品溶液适量, 按 2.1 项下试验条件

进样测定, 得正、负离子模式的总离子流图(TIC)。详见图 1。采用 Compound discover 3.3 软件进行原始 Raw 质谱数据特征峰提取, 特征峰元素匹配、分子式预测及同位素分布匹配的质量偏差均设置为 < 5 × 10<sup>-6</sup>。通过 mzcloud 在线数据库和本地自建 mzVault 中药天然产物数据库进行特征峰鉴定, 阳性结果筛选标准为质量偏差 < 5 × 10<sup>-6</sup>、符合同位素分布且 mzVault 中药天然产物数据库匹配得分 > 70 分。结果包括化合物中英文名称、分子式、结构式、峰面积。最后通过与数据库中的二级质谱、碎片信息和峰面积及相关文献报道比对鉴定, 共从阿格萨-10水提物中鉴定出 64 种成分, 其中黄酮类成分 17 种、有机酸类成分 15 种、萜类成分 8 种、三萜类成分 8 种、生物碱类成分 5 种、香豆素类成分 4 种、其他类成分 7 种。结果见表 1。

黄酮类成分: 共鉴定出 17 种黄酮类成分。以化合物 37 为例, 在负离子模式下, 保留时间 25.12 min 处测得准分子离子峰质荷比(*m/z*) 255.065 89 [M - H]<sup>-</sup>, 拟合其分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, 准分子离子峰通过碰撞解离丢失 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O 产生 *m/z* 135.008 58 [M - H -



A. 正离子模式 B. 负离子模式

图 1 蒙药阿格萨-10水提物总离子扫描图

A. Positive ion mode B. Negative ion mode

Fig. 1 Scanning images of total ions of the water extract of Mongolian medicine Agsa - 10

表1 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS法分析蒙药阿格萨-10水提取物所含成分的色谱与质谱数据

Tab. 1 Chromatographic and mass spectrometry data of the components in the water extract of Mongolian medicine Agsa-10 analyzed by the UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS method

序号	保留时间 (min)	化合物	分子式	质量偏差 ( $\times 10^{-6}$ )	质荷比 (m/z)	离子模式	MS <sup>2</sup> 碎片离子	分类	文献
1	1.46	胆碱(choline)	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO	-0.70	104.10692	[M+H] <sup>+</sup>	86.09636	生物碱	[8]
2	1.54	葫芦巴碱(trigonelline)	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	-0.06	138.05495	[M+H] <sup>+</sup>	138.05484, 94.06504, 92.04939, 78.03374, 65.03875	生物碱	[9-10]
3	1.56	DL-水苏碱(DL-stachydrine)	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	0.06	144.10191	[M+H] <sup>+</sup>	144.10184, 126.05491, 84.08072, 55.01813	生物碱	[10]
4	1.59	L-(-)苹果酸[L-(-)-malic acid]	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	-2.01	133.01398	[M-H] <sup>-</sup>	134.01759, 115.00342, 71.01367, 71.42316	有机酸	[11]
5	2.31	莽草酸(shikimic acid)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	-2.93	219.05049	[M+FA-H] <sup>-</sup>	137.02420, 93.03433, 83.05012, 73.02935	有机酸	[12]
6	2.39	蔗糖(sucrose)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	-2.44	341.10809	[M-H] <sup>-</sup>	341.10291, 179.05577, 179.88185	其他	[8,11]
7	2.42	哌可酸(pipecolic acid)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	0.26	130.08629	[M+H] <sup>+</sup>	84.08073	有机酸	[13]
8	2.63	烟酸(nicotinic acid)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.20	124.03933	[M+H] <sup>+</sup>	78.03378, 80.04940, 106.02871	其他	[14]
9	2.70	腺嘌呤(adenine)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	-0.14	136.06175	[M+H] <sup>+</sup>	136.06174, 119.03517, 93.06990	其他	[10,15-16]
10	2.97	烟酰胺(nicotinamide)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	-0.49	123.05523	[M+H] <sup>+</sup>	123.05516, 96.04427, 80.04937	其他	[17]
11	3.28	柠檬酸(citric acid)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	-1.72	191.01939	[M-H] <sup>-</sup>	191.05585, 191.01930, 111.00854	有机酸	[11,15]
12	5.12	尿苷(uridine)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-2.07	243.06175	[M-H] <sup>-</sup>	200.05620, 200.07335, 110.02453, 152.01204	有机酸	[18-19]
13	7.63	没食子酸(gallic acid)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	-1.76	169.01393	[M-H] <sup>-</sup>	169.01398, 125.02418	有机酸	[15]
14	17.66	单咖啡酰酒石酸(caftaric acid)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	-1.74	311.04031	[M-H] <sup>-</sup>	311.07861, 149.00882, 125.02454	有机酸	[20]
15	17.88	原儿茶醛(protocatechualdehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	-1.79	137.02417	[M-H] <sup>-</sup>	136.01639, 136.03969, 108.02148	其他	[9,21]
16	18.65	龙胆苦苷(gentiopicrosin)	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	-1.54	355.10291	[M-H] <sup>-</sup>	193.05019	萜类	[21]
17	19.04	D-(-)奎尼酸[D-(-)quinic acid]	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-1.77	191.05577	[M-H] <sup>-</sup>	127.03975, 93.03434, 85.02932, 59.01377	有机酸	[22]
18	19.07	隐绿原酸(cryptochlorogenic acid)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	-1.58	353.08719	[M-H] <sup>-</sup>	353.08716, 179.04518, 191.05585	有机酸	[15]
19	19.19	甘草苷(liquiritin)	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub>	-1.50	417.11832	[M-H] <sup>-</sup>	257.07126	黄酮	[16]
20	19.66	咖啡酸(caffeic acid)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	-1.74	179.03467	[M-H] <sup>-</sup>	135.04495	有机酸	[8,15,23]
21	20.10	木兰花碱[(+)-magnoflorine]	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub>	-0.52	342.16959	[M+H] <sup>+</sup>	297.11191, 282.08841, 265.08560, 237.09065, 222.06749, 219.08037, 191.08527	生物碱	[9,21]
22	21.44	芦丁(rutin)	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	-1.43	609.14502	[M-H] <sup>-</sup>	301.03354, 178.99840, 151.00336	黄酮	[24]
23	21.66	异甘草素(isoliquiritigenin)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	-1.53	257.08044	[M+H] <sup>+</sup>	199.04910	黄酮	[11,25]
24	21.67	异甘草苷(isoliquiritin)	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub>	-2.01	417.11826	[M-H] <sup>-</sup>	242.05000, 257.07251	黄酮	[16]
25	21.74	7-羟基香豆素(7-hydroxycoumarin)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	-1.60	161.02409	[M-H] <sup>-</sup>	161.02419, 133.02931, 105.03456, 117.03445	香豆素	[25]
26	21.80	鞣花酸(ellagic acid)	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	-2.08	300.99835	[M-H] <sup>-</sup>	185.02408, 229.01379, 257.00848, 283.99585	有机酸	[9]
27	21.91	东莨菪素(scopoletin)	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	-0.19	193.0495	[M+H] <sup>+</sup>	178.02602, 150.03107, 137.05969, 133.02838, 122.03626	香豆素	[26]
28	22.16	异嗪皮啉(isofraxidin)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	-0.67	223.05989	[M+H] <sup>+</sup>	207.02882, 208.03644, 190.02600, 162.03107, 134.03616, 105.06976	香豆素	[26]
29	22.18	山柰酚(kaempferol)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	-1.04	287.05472	[M+H] <sup>+</sup>	185.05783, 211.00000	黄酮	[27]
30	22.18	山柰酚-3-O-芸香糖(kaempferol-3-O-rutinoside)	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	-0.68	593.15063	[M-H] <sup>-</sup>	285.03964, 284.03217	黄酮	[27]
31	22.33	鼠李素-3-O-芸香糖(isorhamnetin-3-O-rutinoside)	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	-0.78	623.16101	[M-H] <sup>-</sup>	315.05038, 300.02664, 271.02438, 255.02930, 243.02945	黄酮	[13]
32	23.11	壬二酸(azelaic acid)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	-1.47	187.09731	[M-H] <sup>-</sup>	169.08665, 125.09695	有机酸	[28]
33	23.75	阿魏酸(ferulic acid)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	-1.98	193.05022	[M-H] <sup>-</sup>	193.05022, 178.02684, 134.03725	有机酸	[8,15,29]
34	23.92	芒柄花苷(ononin)	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub>	-0.83	431.13324	[M+H] <sup>+</sup>	269.08057, 254.05663	黄酮	[18]
35	24.24	香豆素(coumarin)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	-0.55	147.04398	[M+H] <sup>+</sup>	103.05418, 147.04401	香豆素	[12,18]
36	24.75	甘草查尔酮b(licochalcone b)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	-1.37	285.07635	[M-H] <sup>-</sup>	270.05292, 177.01904, 150.03195	黄酮	[16,28]
37	25.12	甘草素(liquiritigenin)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	-1.72	255.06589	[M-H] <sup>-</sup>	135.00858, 119.04998, 91.01874	黄酮	[19,30]
38	25.18	槲皮内酯(ligustilide)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0.01	191.10666	[M+H] <sup>+</sup>	173.09608, 145.06476, 145.10117	其他	[8]
39	25.27	4-甲基香豆素(4-methylumbelliferone)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	-0.49	177.05453	[M+H] <sup>+</sup>	107.08540, 107.04911, 91.05413	黄酮	[15]
40	25.45	雷公藤内酯甲(wilforlide A)	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	-0.36	455.35181	[M+H] <sup>+</sup>	453.33536	三萜	[31]
41	25.55	美迪紫檀素(medicarpin)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	-1.20	271.09616	[M+H] <sup>+</sup>	271.09665, 161.05965, 147.04391	黄酮	[10]
42	25.56	毛蕊异黄酮(calycosin)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	-1.44	285.07544	[M+H] <sup>+</sup>	269.04416, 270.05191, 253.04932	黄酮	[10,16]

续表1 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS法分析蒙药阿格萨-10水提物所含成分的色谱与质谱数据  
Continued Tab.1 Chromatographic and mass spectrometry data of the components in the water extract of Mongolian medicine Agsa-10 analyzed by the UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS method

序号	保留时间 (min)	化合物	分子式	质量偏差 ( $\times 10^{-4}$ )	质荷比 ( $m/z$ )	离子模式	MS <sup>2</sup> 碎片离子	分类	文献
43	25.68	槲皮素(queretin)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	-1.87	303.048 438	[M-H] <sup>-</sup>	301.035 00, 178.998 837, 151.003 42	黄酮	[24]
44	27.41	光甘草内酯(glabrolide)	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	-0.58	469.330 96	[M+H] <sup>+</sup>	469.330 84, 470.333 98	三萜	[32]
45	27.59	异土木香内酯(isoalantolactone)	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	-0.77	233.153 43	[M+H] <sup>+</sup>	159.116 74, 145.101 18, 131.085 53, 119.085 43, 105.069 84	萜类	[12]
46	28.94	皂皮酸(quillaic acid)	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>	-1.08	487.341 28	[M+H] <sup>+</sup>	175.148 28, 119.085 53	三萜	[33]
47	29.05	$\alpha$ -香附酮( $\alpha$ -cyperone)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	-0.68	219.174 19	[M+H] <sup>+</sup>	201.163 76, 163.111 68, 145.101 23	萜类	[34]
48	29.10	姜黄素(curcuminol)	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	-0.71	237.184 74	[M+H] <sup>+</sup>	219.174 19, 201.163 73, 159.116 74	萜类	[35]
49	29.55	芒柄花黄素(formononetin)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	-1.03	269.080 69	[M+H] <sup>+</sup>	213.090 76	黄酮	[36]
50	31.88	甘草酸(glycyrrhizic acid)	C <sub>42</sub> H <sub>60</sub> O <sub>16</sub>	-1.27	821.395 14	[M-H] <sup>-</sup>	351.056 34, 821.395 45, 469.332 46	三萜	[16,37]
51	32.54	(-)-石竹烯氧化物((-)-caryophyllene oxide)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	-0.30	221.189 93	[M+H] <sup>+</sup>	135.116 71, 81.069 82	萜类	[26]
52	33.36	菝葜二酮(curdione)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	-0.71	237.184 88	[M+H] <sup>+</sup>	219.174 24, 201.163 79, 159.116 79	萜类	[38]
53	33.87	胡椒碱(piperine)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	-0.54	286.143 62	[M+H] <sup>+</sup>	201.054 38, 171.038 40, 143.049 04, 135.043 93, 115.054 09	生物碱	[39]
54	34.04	积雪草酸(asiatic acid)	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>	-1.94	487.341 95	[M-H] <sup>-</sup>	487.341 20, 488.345 25	三萜	[32]
55	35.27	甘草查尔酮a(licochalcone a)	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	-0.35	339.158 97	[M+H] <sup>+</sup>	121.028 37, 121.037 89	黄酮	[16,36]
56	35.36	$\alpha$ -亚麻酸( $\alpha$ -linolenic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	-0.93	279.231 6	[M+H] <sup>+</sup>	149.023 25, 121.100 89, 93.069 98	有机酸	[18]
57	35.79	(+/-)-9,10-dihydroxy-12Z-octadecenoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	-1.84	313.237 85	[M-H] <sup>-</sup>	201.112 88, 171.102 48	有机酸	[13]
58	37.65	白木内酯II(atractylenolide II)	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	-0.77	233.153 43	[M+H] <sup>+</sup>	159.116 76, 133.101 10, 105.069 83	萜类	[37]
59	37.85	去氢木香内酯(dehydrocostus lactone)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	-0.47	231.137 85	[M+H] <sup>+</sup>	213.127 40, 185.132 40, 131.085 48, 129.069 84, 105.069 85	萜类	[40-41]
60	38.58	光甘草酮(glabrone)	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	-1.21	337.106 69	[M+H] <sup>+</sup>	337.106 81, 295.060 27, 283.060 49	黄酮	[10]
61	40.76	路路通酸(liquidambaric acid)	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub>	0.04	455.351 99	[M+H] <sup>+</sup>	455.353 03, 201.163 57, 119.085 46, 93.069 79	三萜	[10]
62	42.90	甘草次酸(18 $\beta$ -glycyrrhetic acid)	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	-0.50	471.346 83	[M+H] <sup>+</sup>	425.339 69	三萜	[28]
63	44.48	齐墩果酸(oleanolic acid)	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	-0.55	457.367 37	[M+H] <sup>+</sup>	121.101 21, 93.069 90	三萜	[42]
64	47.02	油酰胺(oleamide)	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	-1.01	282.278 86	[M+H] <sup>+</sup>	282.278 78	其他	[43]

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>-</sup>,或准分子离子峰先脱去C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>产生  $m/z$  119.049 98[M-H-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,进一步裂解失去C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>产生  $m/z$  91.018 74[M-H-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,结合裂解规律及文献[19,30],确认化合物37为甘草素,其可能的裂解途径与二级质谱图见图2。

有机酸类成分:共鉴定出15种有机酸类成分。以化合物20为例,在负离子模式下,保留时间19.66 min处测得准分子离子峰  $m/z$  179.034 67[M-H]<sup>-</sup>,推测其分子式为C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>,其二级碎片离子有  $m/z$  135.044 95[M-H-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>,结合质谱裂解规律与文献[8,15,23],确认化合物20为咖啡酸,其可能的裂解途径与二级质谱图见图3。以化合物33为例,在负离子模式下,保留时间23.75 min处测得准分子离子峰  $m/z$  193.050 22[M-H]<sup>-</sup>,推测其分子式为C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>,脱去1分子甲基形成  $m/z$  178.026 84[M-H-CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,再脱去1分子二氧化碳形成  $m/z$  134.037 25[M-H-CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>。结合文献[8,15,29],确认化合物33为阿魏酸,其可能的裂解途径与二级质谱图见图4。

萜类成分:共鉴定出8种萜类成分。以化合物52为例,在正离子模式下,保留时间33.36 min处测得准分子

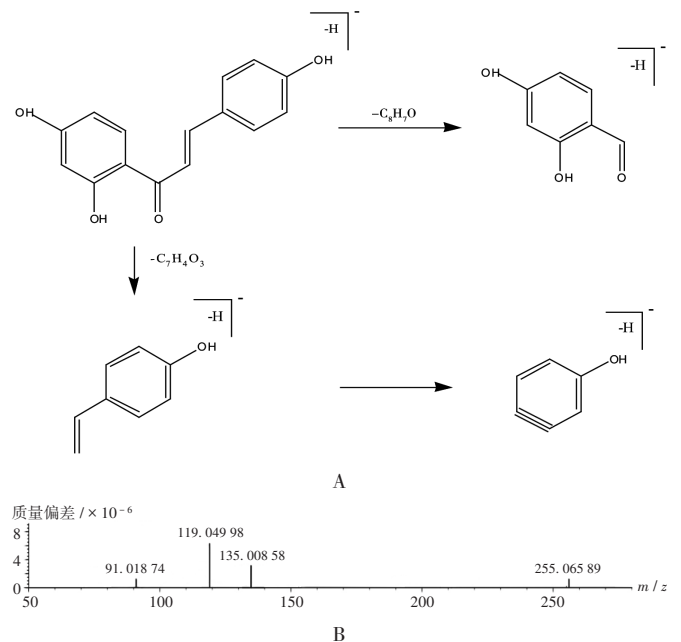
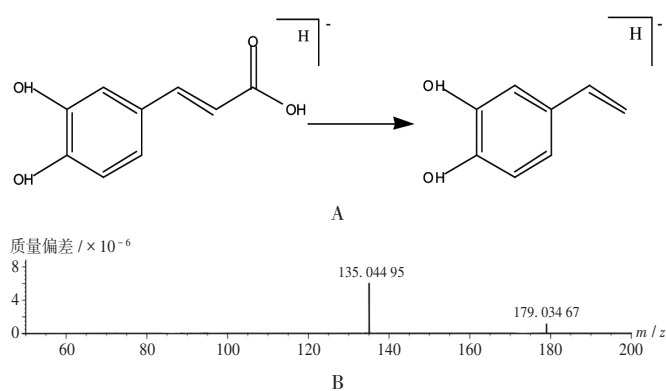


图2 负离子模式下甘草素可能的裂解途径与二级质谱图  
A. Possible fragmentation pathway B. Secondary mass spectra  
Fig.2 Possible fragmentation pathways and secondary mass spectra of liquiritigenin in the negative ion mode

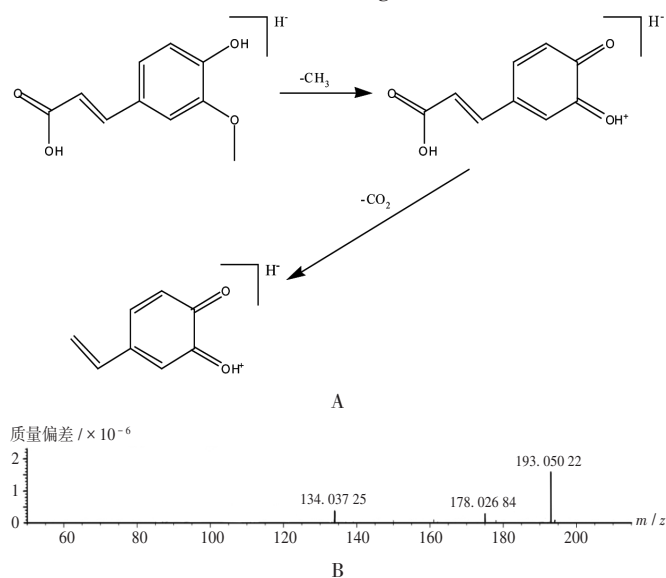


A. 可能的裂解途径 B. 二级质谱图

图3 负离子模式下咖啡酸可能的裂解途径与二级质谱图

A. Possible fragmentation pathway B. Secondary mass spectra

Fig. 3 Possible fragmentation pathways and secondary mass spectra of caffeic acid in the negative ion mode



A. 可能的裂解途径 B. 二级质谱图

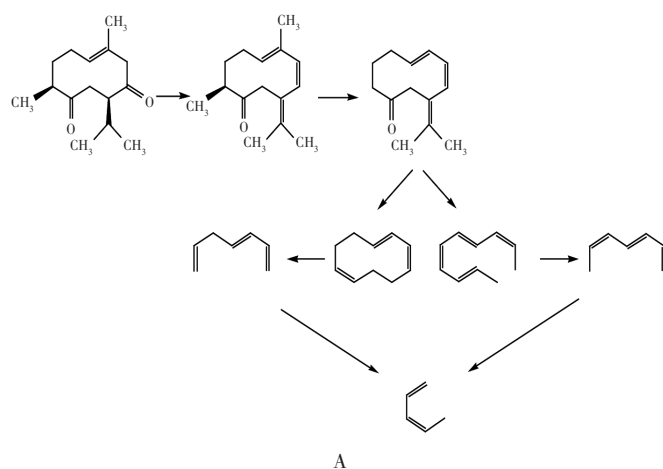
图4 负离子模式下阿魏酸可能的裂解途径与二级质谱图

A. Possible fragmentation pathway B. Secondary mass spectra

Fig. 4 Possible fragmentation pathways and secondary mass spectra of ferulic acid in the negative ion mode

离子峰  $m/z$  237.18488  $[M + H]^+$ , 推测其分子式为  $C_{15}H_{24}O_2$ , 脱去1分子  $H_2O$  产生  $m/z$  219.17424  $[M + H]^+$ , 失去2分子  $-CH_2$  产生  $m/z$  201.16379  $[M + H]^+$  碎片离子, 再脱去1分子  $-OH$ 、1分子  $-CH_2C \equiv CH$  产生  $m/z$  159.11679  $[M + H]^+$  碎片离子, 结合文献[38], 确认化合物52为莪术二酮, 其可能的裂解途径与二级质谱图见图5。

三萜类成分: 共鉴定出8种三萜类成分。以化合物54为例, 在负离子模式下, 保留时间34.04 min处测得准分子离子峰  $m/z$  487.34195  $[M - H]^-$ , 推测其分子式为  $C_{30}H_{48}O_5$ , 二级质谱中出现明显的碎片离子峰  $m/z$  487.34210, 结合质谱数据、保留时间、文献[32], 确认

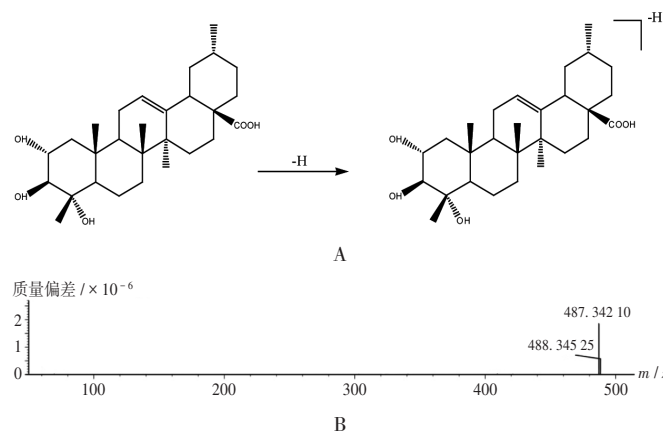


A. 可能的裂解途径 B. 二级质谱图

图5 正离子模式下莪术二酮可能的裂解途径与二级质谱图

A. Possible fragmentation pathway B. Secondary mass spectra

Fig. 5 Possible fragmentation pathways and secondary mass spectra of curdione in the positive ion mode



A. 可能的裂解途径 B. 二级质谱图

图6 负离子模式下积雪草酸可能的裂解途径与二级质谱图

A. Possible fragmentation pathway B. Secondary mass spectra

Fig. 6 Possible fragmentation pathways and secondary mass spectra of asiatic acid in the negative ion mode

化合物54为积雪草酸, 其可能的裂解途径与二级质谱图见图6。

生物碱类成分: 共鉴定出5种生物碱类成分。以化合物21为例, 在正离子模式下, 保留时间20.10 min处测得准分子离子峰  $m/z$  342.16959  $[M + H]^+$ , 推测其分子式为  $C_{20}H_{24}NO_4$ , 二级质谱显示其失去季铵基, 产生碎片离子  $m/z$  297.11191  $[M - C_2H_7N]^+$ , 再脱去中性碎片, 依次产生碎片离子  $m/z$  282.08841  $[M - C_2H_7N - CH_3]^+$ 、 $m/z$  265.08560  $[M - C_2H_7N - CH_3 - OH]^+$ 、

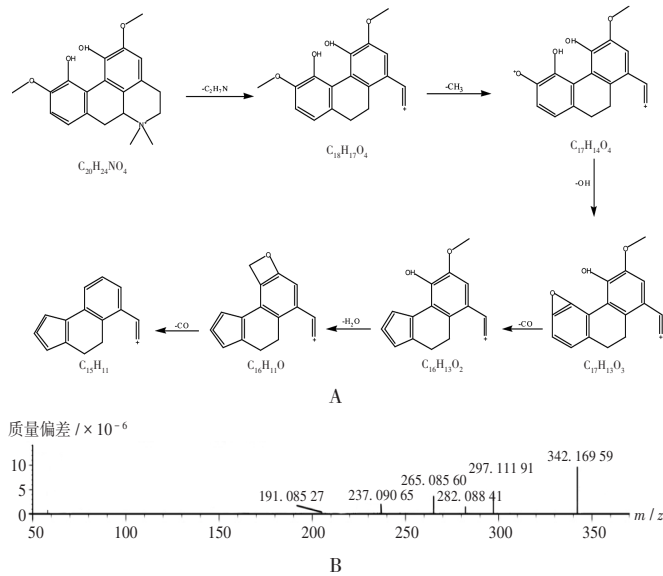


图7 正离子模式下木兰花碱可能的裂解途径与二级质谱图  
A. Possible fragmentation pathway B. Secondary mass spectra  
Fig. 7 Possible fragmentation pathways and secondary mass spectra of magnoflorine in the positive ion mode

$m/z$  237.09065  $[M - C_2H_7N - CH_3 - OH - CO]^+$ 、 $m/z$  222.06749  $[M - C_2H_7N - CH_3 - OH - CO - H_2O]^+$ 、 $m/z$  191.08527  $[M - C_2H_7N - CH_3 - OH - CO - H_2O - CO]^+$ ，结合文献[9,21]，确认化合物21为木兰花碱，其可能的裂解途径与二级质谱图见图7。

香豆素类成分：共鉴定出4种香豆素类成分。以化合物28为例，在正离子模式下，保留时间22.16 min处测得准分子离子峰  $m/z$  223.05989  $[M + H]^+$ ，推测其分子式为  $C_{11}H_{10}O_5$ ，二级质谱中出现明显的碎片离子峰  $m/z$  208.03644  $[C_{10}H_8O_5]^+$ 、 $m/z$  190.02600  $[C_{10}H_6O_4]^+$ 、 $m/z$  162.03107  $[C_9H_6O_3]^+$ 、 $m/z$  134.03616  $[C_8H_6O_2]^+$ 、 $m/z$  105.06976  $[C_7H_6O]^+$ 。结合文献[26]，确认化合物28为异嗪皮啶，其可能的裂解途径与二级质谱图见图8。

其他类成分：鉴定出2种维生素类成分<sup>[14,17]</sup>、1种糖类成分<sup>[8,11]</sup>、1种核苷类成分<sup>[10,15-16]</sup>、1种苯酚类成分<sup>[8]</sup>、1种酰胺类成分<sup>[43]</sup>、1种芳香醛类成分<sup>[9,21]</sup>。上述成分的质谱数据均同文献一致。

### 3 讨论

本研究中采用UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS法，结合正、负离子模式互补采集数据，对蒙药阿格萨-10水提物的化学成分进行系统分析。预试验中考察了不同流动相(甲醇-水、乙腈-水)对色谱分离效果的影响，结果乙腈-水体系下各色谱峰分离效果、峰形均更佳，故初步选择流动相为乙腈-水体系，并在其中加入少量甲酸以增强质谱响应强度。进一步以甘草素、咖啡

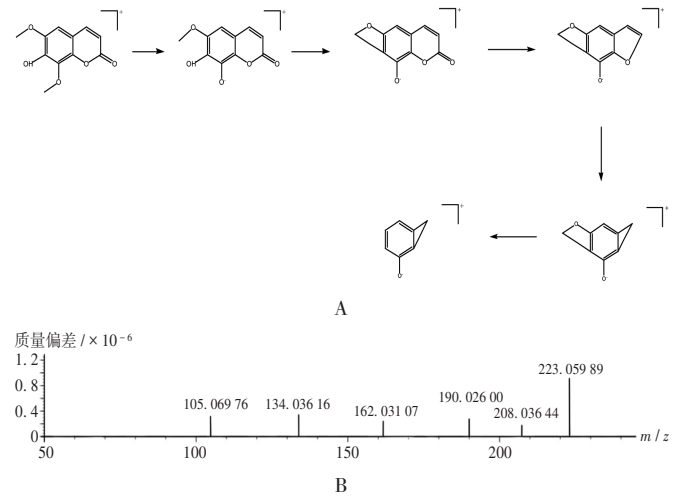


图8 正离子模式下异嗪皮啶可能的裂解途径与二级质谱图  
A. Possible fragmentation pathway B. Secondary mass spectra  
Fig. 8 Possible fragmentation pathways and secondary mass spectra of isofraxidin in the positive ion mode

酸、阿魏酸、去氢木香内酯、积雪草酸、木兰花碱、异嗪皮啶为对照品，优化阶梯式碰撞能，获得各类成分的最佳碎片离子信息，并据此总结质谱裂解规律。同时，结合保留时间、精确分子量、二级质谱碎片及相关文献，从蒙药阿格萨-10水提物中鉴定出64种成分，其中黄酮类成分17种、有机酸类成分15种、萜类成分8种、三萜类成分8种、生物碱类成分5种、香豆素类成分4种、维生素类成分2种、糖类成分1种、核苷类成分1种、苯酚类成分1种、酰胺类成分1种、芳香醛类成分1种。从离子化模式来看，生物碱类成分、萜类成分、三萜类成分和香豆素类成分在正离子模式下的响应均较好，而有机酸类成分和黄酮类成分在负离子模式下的响应均较好，提示该复方中多类化学成分共存的复杂特征。本研究中建立的方法稳定、可靠，可用于阿格萨-10水提物化学成分的系统分析，为其后续药效物质基础研究及质量标准制定提供科学依据。

### 参考文献

- [1] 罗布桑. 蒙药学[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 2006: 90-319.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 29-103.
- [3] 南京中医药大学. 中药大辞典(第二版)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 291-341.
- [4] YANG YF, YANG LY, HAN YD, et al. Protective effects of hepatocyte-specific glycyrrhetic derivatives against carbon tetrachloride-induced liver damage in mice [J]. Bioorg Chem, 2017, 72: 42-50.
- [5] NOSE M, ITO M, KAMIMURA K, et al. A comparison of the antihepatotoxic activity between glycyrrhizin and glycyrrheticin

- acid[J]. *Planta Med*, 1994, 60(2): 136 - 139.
- [6] 刘育辰, 王文全, 郭洪祝. 甘草中三萜类化合物的生物转化研究进展[J]. *中药材*, 2010, 33(3): 477 - 482.
- [7] 曾彬, 刘红梅, 刘晓梅, 等. UPLC - Q - Exactive Orbitrap MS 技术在中药分析中的应用[J]. *中药材*, 2020, 43(9): 2312 - 2318.
- [8] 郑鹏, 黄敏, 张金莲, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 技术的江西特产中药茶芎化学成分研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2024, 36(1): 52 - 62.
- [9] 张建伟, 刘伟, 沈沁, 等. 基于 UPLC - Q - Orbitrap - MS 的鹿角方化学成分及组织分布分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2024, 30(8): 148 - 156.
- [10] 吴红燕. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 及网络药理学研究桔梗汤治疗急性肺损伤的作用机制[D]. 合肥: 安徽中医药大学, 2023.
- [11] 杨璐萌, 杨凌鉴, 贾璞, 等. 基于 HPLC - Q - TOF - MS / MS 的广枣果肉化学成分分析[J]. *第二军医大学学报*, 2016, 37(2): 159 - 166.
- [12] 赵鹿. 蒙药扎冲十三味丸的质量标志物研究[D]. 天津: 天津中医药大学, 2021.
- [13] 胡静. 基于 UPLC - Q - TOF - MS 结合诊断离子与分子网络策略解析当归补血汤的化学成分[D]. 太原: 山西大学, 2021.
- [14] 邱佳佳, 刘军民, 詹若挺, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS 和 UPLC - DAD 的不同品种溪黄草主要化学成分分析[J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(13): 3539 - 3547.
- [15] 贾鹏晖, 王瑞. 基于 UPLC - QE - Orbitrap - MS 技术的复方四物汤化学成分表征与鉴定[J]. *现代中药研究与实践*, 2024, 38(1): 43 - 48.
- [16] 翟兴英, 张凌, 李冰涛, 等. 采用 UPLC - Q - TOF - MS / MS 分析半夏药材中的化学成分[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2019, 25(7): 173 - 183.
- [17] 陈美庆, 朱卫丰, 管咏梅, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 技术分析葛根配方颗粒的化学成分[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2023, 29(19): 176 - 186.
- [18] 姜奇瑶, 刘臣臣, 陈惠玲, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 和 UPLC 的六君子汤化学成分定性与定量分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2024, 30(6): 169 - 178.
- [19] 刘福宇, 唐寅博, 单凯欣, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS 和网络药理学探讨冬凌草复方增强免疫功能作用及机制[J]. *中国医院药学杂志*, 2024, 44(1): 47 - 58.
- [20] 武俊颖, 张武岗, 郎一帆, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 的芒果核化学成分分析[J]. *天然产物研究与开发*, 2023, 35(6): 949 - 965.
- [21] 王康, 刘培, 王思凡, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS、网络药理学和“双外标”一测多评法的复方车前片质量评价研究[J]. *中国中药杂志*, 2023, 48(17): 4675 - 4685.
- [22] 孙家豪, 夏天卫, 朱家庆, 等. 基于 HPLC - Q - TOF - MS / MS 和网络药理学探讨温肾宣痹汤治疗膝骨关节炎的作用机制[J]. *中医药导报*, 2024, 30(1): 117 - 124.
- [23] 张松保, 孔令婕, 谷巍, 等. 基于 HPLC - Q - TOF - MS / MS 技术的蒲公英化学成分分析及其抗癌机制的网络药理学研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2022, 34(2): 305 - 314.
- [24] 伍明江, 吴晓磊, 张德芹, 等. UPLC - Q - TOF / MS 鉴定芦丁在大鼠体内的代谢产物[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2017, 23(17): 91 - 97.
- [25] 徐东川, 隋在云, 杨青, 等. 泻白散化学成分的高效液相色谱 - 四级杆飞行时间串联质谱法分析[J]. *中华中医药学刊*, 2022, 40(9): 251 - 287.
- [26] 吉春亮, 苏艳, 张金戈, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 技术分析前胡化学物质组及体内成分[J]. *南京中医药大学学报*, 2022, 38(12): 1143 - 1155.
- [27] 任书锐. 基于 HPLC - Q - TOF - MS 技术研究黄花菜中的化学成分[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2022.
- [28] 史敏, 任炳楠, 吴茵. UPLC - Q - TOF - MS / MS 法分析养心定悸胶囊的化学成分[J]. *中药材*, 2022, 45(4): 870 - 876.
- [29] 曲中原, 王洪漩, 周游, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 和网络药理学方法探讨短梗五加改善失眠的潜在药效成分及作用机制[J]. *中国医院药学杂志*, 2022, 42(24): 2629 - 2637.
- [30] 常冠华, 薄颖异, 崔洁, 等. 基于 UPLC - Q - Exactive Orbitrap - MS 分析甘草地上部分主要化学成分[J]. *中国中药杂志*, 2021, 46(6): 1449 - 1459.
- [31] 王晓丽, 彭梅梅, 陈琪, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 技术的经典名方黄连汤化学成分鉴定及网络药理学研究[J]. *中国中药杂志*, 2023, 48(5): 1249 - 1263.
- [32] 李佳美, 徐伟, 张雪, 等. 基于 HPLC - MS / MS 对枇杷叶水提组分分析及萜类物质的结构鉴定[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(1): 295 - 303.
- [33] 杨宗统, 徐东川, 刘瑾, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS / MS 技术的甘草大鼠体内入血成分分析[J]. *中国医院药学杂志*, 2022, 42(18): 1897 - 1903.
- [34] 刘梦诗, 杨得坡, 杨婉玲, 等. 基于 UHPLC - Q - Exactive Orbitrap - MS 技术分析四花青皮的成分[J]. *中国医院药学杂志*, 2021, 41(23): 2395 - 2400.
- [35] 张荣霜, 游飘雪, 朱美玲, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS 和 UPLC 技术的不同规格沉香化学成分分析[J]. *药学研究*, 2023, 42(9): 673 - 684.
- [36] 张文, 朱仁愿, 李洁, 等. UPLC - MS / MS 法同时测定药用及观赏芍药中 15 个成分[J]. *药物分析杂志*, 2022, 42(3): 484 - 493.
- [37] 蔡可珍, 郑琴, 朱徐东, 等. 基于 UPLC - Q - TOF - MS 结合网络药理学与实验验证探讨四君子汤治疗阿尔茨海默病的作用机制[J]. *中国中药杂志*, 2023, 48(6): 1620 - 1631.
- [38] 李华露, 贾昌平, 闵春艳, 等. 基于 UPLC - Q - TOF / MS 的不同基原郁金中化学成分分析[J]. *中药材*, 2022, 45(11): 2648 - 2655.