

# 高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱 (HPLC-Q-TOF-MS) 确定鲢鱼中的主要含 N 化合物

张友胜, 黄佳思, 刘学铭, 程镜蓉, 陈智毅, 张业辉

(广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610)

**摘要:** 采用高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱(HPLC-Q-TOF-MS)对鲢鱼肉甲醇提取液中的主要含 N 类化合物进行推导和解析。利用正与负离子两种扫描方式, 并依据高分辨质谱提供的准分子离子峰和碎片离子的精确分子质量信息, 确证有关物质及其特征碎片离子的分子组成, 再通过结合 chemspider 数据库, 最终确定鲢鱼肉中的 33 种含 N 类化合物组分, 并对每个组分的主要碎片数据进行推导与解析。结果显示 33 种含 N 类化合物组分中包括 11 种氨基酸 ( $\alpha$ -氨基酸 8 种), 12 种胺类化合物, 8 种酰胺类化合物和 2 种杂环 N 类化合物。因此, 采用 HPLC-Q-TOF-MS 和质谱质解规律, 可推导出鲜活原料中的单体化合物结构, 提高其化学成分的鉴定与分析效率。这也利于鲜活原料保藏过程中活性成分与新化合物的鉴别与演变推导。

**关键词:** 高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱 (HPLC-Q-TOF MS); 鲢鱼; 化学组分; 碎片离子

文章编号: 1673-9078(2016)11-293-302

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.11.044

## Identification of the Main Nitrogen-containing Compounds in *Ctenopharyngodon Idellus* by HPLC-Q-TOF-MS

ZHANG You-sheng, HUANG Jia-si, LIU Xue-ming, CHENG Jing-rong, CHEN Zhi-yi, ZHANG Ye-hui

(Sericultural & Agri-food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)

**Abstract:** The main nitrogenous compounds in methanol extracts of *Ctenopharyngodon idellus* were analyzed and identified using high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (HPLC-Q-TOF-MS). Both positive and negative ionization modes were used to confirm the related chemical compounds and their characteristic fragment ions according to the accurate molecular mass information of the excimer ion peaks and the fragment ions. Using the ChemSpider database, 33 nitrogenous compounds in *Ctenopharyngodon idellus* were ultimately determined, and the data for the main fragments of each component were analyzed. These 33 nitrogenous compounds included 11 amino acids (eight types of  $\alpha$ -amino acids), 12 amines, eight amide compounds, and two heterocyclic nitrogenous compounds. The results showed that the structures of monomer compounds in fresh aquatic products and raw materials could be elucidated directly using the HPLC-Q-TOF-MS technique and fragmentation analysis by mass spectrometry, which can improve the efficiency of analysis and identification of chemical components in fresh raw material. This study shows that these techniques are conducive for the identification and analysis of active components and newly generated compounds during the storage of fresh raw materials.

**Key words:** high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry; *Ctenopharyngodon idellus*; chemical compounds; fragment ions

收稿日期: 2015-12-23

基金项目: 国家“863”子课题项目(2013AA102201-3); 广东省科技项目(2015B020206001); 广州市对外合作项目(201603); 广东省农科院院长基金项目(201415)

作者简介: 张友胜(1965-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 天然产物、农产品和水产品加工与高值利用

通讯作者: 张业辉(1979-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品和肉制品加工与高值利用

鲢鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)属鲤形目鲤科雅罗鱼亚科鲢鱼属。鲢鱼喜欢栖息于平原地区的江河湖泊,为典型的草食性淡水鱼类。因其生长迅速,食性较宽,被誉为中国淡水养殖的四大家鱼之一。鲢鱼的研究多集中在种质资源、生长习性、养殖技术、蛋白质和脂肪等大类组成比例或利用 GC、GC-MS 分析肉中脂肪酸和氨基酸等组分研究方面,而对于单体化合物的研究则未见报道<sup>[1,2]</sup>。随着贮藏保鲜学科的发展,从单体化合物层面研究分析保鲜对象中单体化合物的种类和数量增减,无疑可以从本质上了解保鲜对象的物质变化的基础。鲢鱼作为鲜活类水产原料,极易变质,体内化合物容易发生分解与聚合,应用传统的提取分离纯化方法难以得到纯度较高的单体化合物,这给确定单体化合物的结构带来很大难度。

近年来,将液相色谱的高效分离能力和质谱的高灵敏度相结合,尤其是与高分辨质谱和多级质谱联合使用的技术手段,已广泛应用于动、植物成分分析上,为研究天然产物开辟了全新的途径<sup>[3-8]</sup>。高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(High Performance Liquid Chromatography of Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry, HPLC-Q-TOF-MS)联用技术是一种典型的液相色谱和质谱相结合的有效成分定性定量分析技术,可以在缺少对照品的情况下对粗提物中微量成分进行结构分析,具有高效快速,灵敏度高的优点。本研究利用 HPLC-Q-TOF-MS 联用技术对鲢鱼肉中的主要含 N 化合物进行定性分析,得到精确的相对分子质量和分子碎片信息,根据多种化合物结构数据库推断出鲢鱼肉中的主要含 N 化合物,以期为鲢鱼肉中功能性活性成分的鉴定和保鲜研究提供科学依据,同时对鲜活类原料中化学成分的推导分析和鉴定提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

新鲜鲢鱼(广州花都地区养殖,体重 1200 g±200 g,购买于广州正佳超市),所用试剂均为色谱纯。

### 1.2 主要仪器设备

HPLC-Q-TOF-MS(ekspert™ ultraLC 110-XL 型高效液相色谱仪, AB SCIEX Triple TOF™ 5600 型 Q-TOF 四级杆串联飞行时间质谱仪), Duo Spray™ 离子源,带 AB SCIEX-Analyst® TF 软件, Multi Quant™ Software 定量分析软件。以上均由美国 SCIEX 公司提供。Milli-Q Integml 3 型超纯水机(美国 Millipore 公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品溶液的制备

各取新鲜鲢鱼肉 10 g,分别加 100 mL 超纯水和 100 mL 色谱纯甲醇,回流提取(超纯水回流提取温度 95 ℃,色谱纯甲醇回流提取温度 70 ℃) 2 h,静置于 0 ℃ 冰箱 24 h,离心(12000/r min, 5 min),得分析样品溶液,0.35 μm 膜过滤后,上机测试。

#### 1.3.2 分析测试条件

HPLC 色谱条件: ZORBA×RPHD Eclipse plus 色谱柱(C18, 2.1 mm×100 mm, 1.8 μm),流动相甲醇(A)-0.1 甲酸水溶液(B)梯度洗脱(0~5 min, 10%A; 5~10 min, 20%A; 10~15min, 20%A; 15~20 min, 30%A),流速 0.5 mL/min,柱温 30 ℃;进样体积为: 10 μL。

质谱条件: ESI 源,采用 ESI 正负两种模式分别采集,气帘气(CUR)为 30 psi,雾化气(GS1)为 50 psi,脱溶剂气(GS2)为 50 psi,脱溶剂气温度为 500 ℃; ESI 正模式下,雾化电压(ISVF)为 4500 V,去簇电压为 100 V; ESI 负离子模式下,雾化电压(ISVF)为-4500 V,去簇电压为-100 V。

仪器方法采用一个 TOF MS (250 ms) 触发 4 个 TOF MS/MS (100 ms) 模式(IDA)进行采集; TOF MS 扫描范围 100~1000 m/z; TOF MS/MS 扫描范围 50~1 000 m/z,采用动态背景扣除模式(DBS)进行扫描。

数据质量采用 CDS 系统(automated calibrant delivery system, SCIEX, Concord, Canada)通过 Duo Spray™ 离子源进行校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 鲢鱼肉中 HPLC-Q-TOF-MS 概述

鲢鱼属于鲜活类水产原料,体内含 N 化合物容易发生分解变性,防止成分在提取与测试过程中的降解与聚集是鉴定成分的基础。以超纯水和甲醇作为提取溶剂,在相对较低温度(超纯水回流提取温度为 95 ℃,色谱纯甲醇回流提取温度 70 ℃)下进行提取,对提取液分别使用正离子模式和负离子模式进行扫描测试。测试结果表明甲醇提取溶液在正离子模式下得到的总离子流特征信息较强、灵敏度较高;另外,甲醇提取条件下给出的化合物信息远远超过水溶液提取条件下给出的化合物信息量。因此,实验最终选择正离子模式扫描下的甲醇提取溶液得到的信息(图 1)进行比对、分析和鉴定。

### 2.2 鲢鱼肉中主要含 N 化合物的确定

在实验过程中,结合 ESI 正离子模式下检测所得的精确分子质量,应用 peakview 2.0 工作站给出的高

分辨数据, 计算获得可能的元素组成(误差小于  $\pm 5 \times 10^{-6}$ ), 确定可能的分子式。各成分经二级质谱分析, 得到了特征碎片离子及准确的化学元素组成。结合 chemspider 数据库和质谱碎片裂解规律, 共确定了 33 个含 N 化合物, 其中氨基酸 11 种 ( $\alpha$ -氨基酸 8 种),

胺类化合物 12 种, 酰胺类化合物 8 种, 杂环类化合物 2 种, 同时对每 1 种确定的化合物的 TOF-MS/MS 碎片离子的裂解途径进行了推导, 详情见表 1 和表 2。

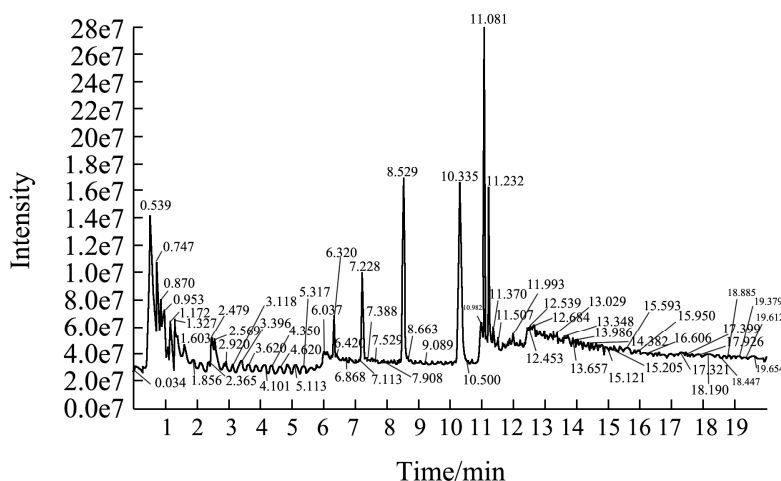


图 1 正离子模式扫描甲醇提取液的总离子流图

Fig.1 TIC of methanol extract from *Ctenopharyngodon idellus* meat under the positive ionization mode

表 1 HPLC-Q-TOF-MS 数据及主要碎片离子

Table 1 HPLC-Q-TOF-MS data and the main fragment ions

序号	化合物名称	保留时间/min	分子量	分子式
1	3-amino-2,2-dimethyl-1-propanol	0.67	103.1628	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO
2	Creatinine	0.55	113.1179	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O
3	Indoline	0.87	119.1638	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N
4	Picolinamide	0.83	122.1246	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O
5	(2R)-2-Piperidinecarboxylic acid	0.44	129.157	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
6	3H-[1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridin-3-ol	1.07	136.1115	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O
7	2-amino-1-thien-2-ylethanol	1.76	143.2068	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NOS
8	3-Amino-5-methylhexanoic acid	1.29	145.1995	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
9	DL-Lysine	0.43	146.1876	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
10	DL-Histidine	0.94	155.1546	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
11	2-Amino-4(1H)-quinazolinone	2.1	161.1607	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O
12	3Amino-phenylpropionic acid	0.87	165.1891	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
13	D-(-)-Arginine	0.48	174.201	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
14	3-Amino-3-p-tolyl-propionic acid	1.3	179.2157	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
15	4-Methoxy-N-methyl-2-nitroaniline	8.23	182.1766	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16	2-Methylquinoline-6-carboxylic acid	1.18	187.1947	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
17	Propamocarb	0.46	188.2673	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
18	N-(2-Phenylethyl)acetamide	1.29	163.2163	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO
19	L-Tryptophan	1.18	204.2252	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
20	tert-Butyl-2,7-diazaspiro[3.5]nonan-2-carboxylat	1.38	226.3153	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
21	N-Boc-DL-2-piperidinecarboxamide	0.73	228.2881	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22	N-(tert-Butoxycarbonyl)-3-methyl-D-valine	0.88	231.28874	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>

接上页				
23	(3S)-5-Methyl-3-({[(2-methyl-2-propanyl)oxy]carbonyl}amino)hexanoic acid	1.62	245.3153	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>
24	(isopropylimino) dipropanoate/Diethyl 3,3'-(isopropylimino)dipropanoate	4.1	259.3419	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>
25	(4-Methylsulfanyl-benzyl)-[2-(1-methyl-1H-tetrazol-5-ylsulfanyl)-ethyl]-amine	1.4	295.4269	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S <sub>2</sub>
26	5-Methylthioadenosine	2.51	297.3335	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
27	D-γ-Glutamyl-L-cysteinylglycine	1.59	307.3235	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S
28	2-(4-Hydroxy-1-piperidiny)-N-{{[1-(4-morpholinyl)cyclohexyl]methyl}acetamide	3.41	339.4729	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
29	2-Methyl-2-propanyl-2-{{[cyclopropyl(L-valyl)amino]methyl}-1-pyrrolidinecarboxylate	8.53	339.4729	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
30	L-Leucyl-L-lysyl-L-proline	0.47	356.46038	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
31	2-{{[(2-Methyl-2-propanyl)carbamoyl]amino}-2-oxoethyl}4-(4-methyl-1-piperidiny)-3-nitrobenzoate	6.82	420.4595	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
32	N,N'-Bis[[(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)methyl]-2-butenediamide	6.32	452.6306	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
33	3-Cyclohexyl-N-(ethoxycarbonyl)-L-alanyl-N-[(4S,5E,7R)-7-carbamoyl-9-methyl-5-decen-4-yl]-L-lysynamide	7.23	565.7882	C <sub>30</sub> H <sub>55</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>

序号	化合物名称	【M+H】(m/z)		TOF-MS/MS 碎片离子
		实测值/u	理论值/u	
1	3-amino-2,2-dimethyl-1-propanol	104.10741	104.10744	104.1077, 59.0751
2	Creatinine	114.06668	114.06657	86.0729
3	Indoline	120.08083	120.08066	120.0815, 103.0552, 93.0716, 91.0555, 77.0406, 65.0410
4	Picolinamide	123.05555	123.05548	[123.0560, 106.0296, 96.0458, 78.0357
5	(2R)-2-Piperidinecarboxylic acid	130.08649	130.8648	130.0860, 84.0818, 56.0520
6	3H-[1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridin-3-ol	137.04583	137.04541	137.0460, 119.0354, 110.0353, 94.0407
7	2-amino-1-thien-2-ylethanol	144.04805	144.04796	144.1481, 126.0377, 113.03, 85.0122
8	3-Amino-5-methylhexanoic acid	146.11776	146.11772	146.1175, 118.0656, 85.9409, 72.9385, 57.9372
9	DL-Lysine	147.11295	147.11284	130.0868, 84.0820, 67.0566,
10	DL-Histidine	056.0768	156.07665	156.0576, 110.0723, 93.0462, 81.0468
11	2-Amino-4(1H)-quinazolinone	162.06607	162.06602	162.0671, 144.0569, 93.0458,
12	3Amino-phenylpropionic acid	166.08616	166.08607	120.0813, 103.0551, 77.0405
13	D-(-)-Arginine	175.11907	175.11898	175.1192, 158.0928, 130.0974, 70.0671
14	3-Amino-3-p-tolyl-propionic acid	180.10207	180.1018	180.0101, 121.0646, 103.0551
15	4-Methoxy-N-methyl-2-nitroaniline	183.07777	183.07773	127.0160, 97.9695

转下页

接上页				
16	2-Methylquinoline-6-carboxylic acid	188.0707	188.07078	188.0712, 170.0601, 142.0657
17	Propamocarb	189.1599	189.15988	189.1599, 144.1384, 130.0867
18	N-(2-Phenylethyl)acetamide	196.09692	196.09662	179.0701, 136.0758, 121.0293, 107.0497
19	L-Tryptophan	205.09709	205.09712	188.0714, 170.0606, 159.0925, 144.0814, 130.0656
20	tert-Butyl-2,7-diazaspiro[3.5]nonan-2-carboxylat	227.17541	227.17518	227.1761, 209.1656
21	N-Boc-DL-2-piperidinecarboxamide	229.15465	229.154	229.7556, 114.0553, 96.0823
22	N-(tert-Butoxycarbonyl)-3-methyl-D-valine	232.15447	232.15433	232.1547, 73.0812, 85.0296
23	(3S)-5-Methyl-3-([(2-methyl-2-propanyl)oxy]carbonyl)amino)hexanoic acid	246.16999	246.16982	246.1697, 187.0983, 144.1022
24	(isopropylimino) dipropanoate/Diethyl 3,3'-(isopropylimino)dipropanoate	260.18582	260.18575	260.1858, 201.1123, 85.0293
25	(4-Methylsulfanyl-benzyl)-[2-(1-methyl-1H-tetrazol-5-ylsulfanyl)-ethyl]-amine	296.09929	296.09878	296.0987, 136.0622, 119.0360
26	5-Methylthioadenosine	298.09723	298.09718	136.0623, 119.0362 291.0651, 245.059, 233.0589,
27	D-γ-Glutamyl-L-cysteinylglycine	308.09176	308.0914	215.0493, 187.0530, 179.0490, 162.0221, 144.0110, 130.0495, 116.0164
28	2-(4-Hydroxy-1-piperidinyl)-N-[[1-(4-morpholinyl)cyclohexyl]methyl]acetamide	340.26005	340.25984	322.2494, 227.1754, 209.1648
29	2-Methyl-2-propanyl-2-[[cyclopropyl(L-valyl)amino]methyl]-1-pyrrolidinecarboxylate	340.26003	340.25998	340.2598, 322.2496, 209.1649
30	L-Leucyl-L-lysyl-L-proline	357.25038	357.25038	357.0121, 298.1776, 242.1508, 229.1556
31	2-[[[(2-Methyl-2-propanyl)carbamoyl]amino]-2-oxoethyl]-4-(4-methyl-1-piperidinyl)-3-nitrobenzoate	421.2086	421.20838	421.2086, 322.1617
32	N,N'-Bis[(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)methyl]-2-butenediamide	453.34408	453.34399	453.1121, 435.3333, 340.2604, 322.2495, 226.1917, 209.1650
33	3-Cyclohexyl-N-(ethoxycarbonyl)-L-alanyl-N-[(4S,5E,7R)-7-carbamoyl-9-methyl-5-decen-4-yl]-L-lysine	566.4289	566.42867	566.0121, 453.3455, +435.3348, 340.2613, 322.2505

表2 含N化合物主要碎片离子碎裂推导及化合物分类

Table 2 Analysis of the main fragment ions of the N-containing compounds and their classification

序号	化合物名称	碎片离子碎裂推导	分类
1	3-amino-2,2-dimethyl-1-propanol	[M+H] <sup>+</sup> 104.1077, [M+H-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 59.0751	胺
2	Creatinine	[M+H-CO] <sup>+</sup> 86.0729	杂环
3	Indoline	[M+H] <sup>+</sup> 120.0815, [M+H] <sup>+</sup> 103.0552, [M+H-HCN] <sup>+</sup> 93.0716, [M+H-CH <sub>2</sub> N] <sup>+</sup> 91.0555, [M+H-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N] <sup>+</sup> 77.0406, [M-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CHCH] <sup>+</sup> 65.0410	杂环
4	Picolinamide	[M+H] <sup>+</sup> 123.0560, [M+H-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 106.0296, [M+H-CHCH] <sup>+</sup> 96.0458, [M+H-NH <sub>3</sub> -CO] <sup>+</sup> 78.0357	胺

转下页

接上页			
5	(2R)-2-Piperidinecarboxylicacid	[M+H] <sup>+</sup> 130.0860, [M+H-HCOOH] <sup>+</sup> 84.0818, [M+H-HCOOH-NHCH] <sup>+</sup> 56.0520	氨基酸
6	3H-[1,2,3]Triazolo[4, 5-b]pyridin-3-ol	[M+H] <sup>+</sup> 137.0460, [M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 119.0354, [M+-CHNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 110.0353, [M+H-HN <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 94.0407	杂环
7	2-amino-1-thien-2-ylethanol	[M+H] <sup>+</sup> 144.1481, [M+-H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 126.0377, [M+H-CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 113.03, [M+H-NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO] <sup>+</sup> 85.0122	胺
8	3-Amino-5-methylhexanoicacid	[M+H] <sup>+</sup> 146.1175, [M+H-CO] <sup>+</sup> 118.0656, [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 85.9409, [M+H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 72.9385, [M+H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -HCOOH] <sup>+</sup> 57.9372	胺
9	DL-Lysine	[M+H-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 130.0868, [M+H-NH <sub>3</sub> -HCOOH] <sup>+</sup> 84.0820, [M+H-2NH <sub>3</sub> -HCOOH] <sup>+</sup> 67.0566,	氨基酸
10	DL-Histidine	[M+H] <sup>+</sup> 156.0576, [M+H-HCOOH] <sup>+</sup> 110.0723, [M+H-HCOOH-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 93.0462, [M+H-HCOOH-CHNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 81.0468	氨基酸
11	2-Amino-4(1H)-quinazolinone	[M+H] <sup>+</sup> 162.0671, [M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 144.0569, [M+H-NH <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 93.0458,	胺
12	3Amino-phenylpropionicacid	[M+H-HCOOH] <sup>+</sup> 120.0813, [M+H-HCOOH-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 103.0551, [M+H-HCOOH-CH <sub>2</sub> -CHNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 77.0405	胺
13	D(-)-Arginine	[M+H] <sup>+</sup> 175.1192, [M+H-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 158.0928, [M-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 130.0974, [M+H-NH <sub>3</sub> -HCOOH-CNHNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 70.0671	氨基酸
14	3-Amino-3-p-tolyl-propionicacid	[M+H] <sup>+</sup> 180.0101, [M+H-CH <sub>2</sub> COOH] <sup>+</sup> 121.0646, [M+H-HCOOH-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 103.0551	氨基酸
15	4-Methoxy-N-methyl-2-nitroaniline	[M+H-NHCH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 127.0160, [M+H-NHCH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -CHOH] <sup>+</sup> 97.9695	胺
16	2-Methylquinoline-6-carboxylicacid	[M+H] <sup>+</sup> 188.0712, [M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 170.0601, [M+H-HCOOH] <sup>+</sup> 142.0657	氨基酸
17	Propamocarb	[M+H] <sup>+</sup> 189.1599, [M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NH] <sup>+</sup> 144.1384, [M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NH-CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 130.0867	酰胺
18	N-(2-Phenylethyl)acetamide	[M+H] <sup>+</sup> 179.0701, [M+H-CH <sub>3</sub> CO] <sup>+</sup> 136.0758, [M+H-CH <sub>3</sub> CO-NH] <sup>+</sup> 121.0293, [M+H-CH <sub>3</sub> CO-NH-CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 107.0497	酰胺
19	L-Tryptophan	[M+H-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 188.0714, [M+H-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 170.0606, [M+H-HCOOH] <sup>+</sup> 159.0925, [M+H-HCOOHCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 144.0814, [M+H-CHNH <sub>2</sub> HCOOH] <sup>+</sup> 130.0656	氨基酸
20	tert-Butyl-2, 7-diazaspiro[3.5]nonan-2-carboxylat	[M+H] <sup>+</sup> 227.1761, [M-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 209.1656	杂环
21	N-Boc-DL-2-piperidinecarboxamide	[M+H] <sup>+</sup> 229.7556, [M+H-CONH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COH] <sup>+</sup> 114.0553, [M+H-CONH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COH-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 96.0823	胺
22	N-(tert-Butoxycarbonyl)-3-methyl-D -valine	[M+H] <sup>+</sup> 232.1547, [M-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> 173.0812, [M-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -NHCHCOOH-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 85.0296	氨基酸
23	(3S)-5-Methyl-3-((2-methyl-2-prop anyl)oxy)carbonyl)amino)hexanoica cid	[M+H] <sup>+</sup> 246.1697, [M+H-COOHCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 187.0983, [M+H-COOHCH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> 144.1022	酰胺
24	(isopropylimino) dipropanoate/Diethyl3, 3'-(isopropylimino)dipropanoate	[M+H] <sup>+</sup> 260.1858, [M-2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> 201.1123, [M-C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 85.0293	胺
25	(4-Methylsulfanyl-benzyl)-[2-(1-met hyl-1H-tetrazol-5-ylsulfanyl)-ethyl]-a mine	[M+H] <sup>+</sup> 296.0987, [M+H-CH <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> S] <sup>+</sup> 136.0622, [M+H-CH <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> S-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 119.0360	胺
26	5-Methylthioadenosine	[M+H-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>5</sub> -CO] <sup>+</sup> 136.0623, [M+H-CH <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> S-OH] <sup>+</sup> 119.0362	胺 转下页

接上页		
		[M+H-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 291.0651, [M+H-HCOOH-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 245.059, [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> N] <sup>+</sup> 233.0589, [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> N-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 215.0493, [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> N-H <sub>2</sub> O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 187.0530, [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> N-2H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 179.0490, 氨基酸 [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> N-2H <sub>2</sub> O-OH] <sup>+</sup> 162.0221, [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> N-3H <sub>2</sub> O-OH] <sup>+</sup> 144.0110, [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> N-3H <sub>2</sub> O-OH-CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 130.0495, [M+H-HCOOH-CH <sub>3</sub> N-3H <sub>2</sub> O-OH-2CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 116.0164
27	D-γ-Glutamyl-L-cysteinylglycine	
28	2-(4-Hydroxy-1-piperidinyl)-N-{{[1-(4-morpholinyl)cyclohexyl]methyl}acetamide	[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 322.2494, [M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N] <sup>+</sup> 227.1754, [M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 209.1648 酰胺
29	2-Methyl-2-propanyl-2-{{[cyclopropyl(L-valyl)amino]methyl}-1-pyrrolidinecarboxylate	[M+H] <sup>+</sup> 340.2598, [M-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 322.2496, [M-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> 209.1649 酰胺
30	L-Leucyl-L-lysyl-L-proline	[M+H] <sup>+</sup> 357.0121, [M+H-C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N] <sup>+</sup> 298.1776, 氨基酸 [M+H-C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> 242.1508, [M+H-C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> 229.1556
31	2-{{[(2-Methyl-2-propanyl)carbamoylamino]-2-oxoethyl-(4-methyl-1-piperidinyl)-3-nitrobenzoate	[M+H] <sup>+</sup> 421.2086, [M+H-C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NCO] <sup>+</sup> 322.1617 酰胺
32	N,N'-Bis[(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)methyl]-2-butenamide	[M+H] <sup>+</sup> 453.1121, [M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 435.3333, [M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO] <sup>+</sup> 340.2604, [M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 322.2495, [M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NO] <sup>+</sup> 226.1917, 酰胺 [M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NO-OH] <sup>+</sup> 209.1650
33	3-Cyclohexyl-N-(ethoxycarbonyl)-L-alanyl-N-[(4S,5E,7R)-7-carbamoyl-9-methyl-5-decen-4-yl]-L-lysineamide	[M+H] <sup>+</sup> 566.0121, [M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO] <sup>+</sup> 453.3455, 酰胺 [M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 435.3348, [M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO-H <sub>2</sub> O-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> 340.2613, [M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO-H <sub>2</sub> O-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 322.2505

## 2.3 碎片离子碎裂途径推导与分析

### 2.3.1 氨基酸类

氨基酸是鲑鱼肉中的重要组成成分,与鱼肉鲜味质量特征密切相关。氨基酸类成分极性较强,在色谱柱上保留时间较短,出峰比较靠前。在鱼肉甲醇提取液中共鉴定了11种氨基酸成分,其中8个为 $\alpha$ -氨基酸。氨基酸属于两性化合物,离子化效率较低。各种氨基酸在正离子模式下的分子离子峰强度比负离子模式下高一个数量级,正离子模式的灵敏度更高,更适于氨基酸的碎裂研究。在正离子模式下, $\alpha$ -氨基酸 $\alpha$ -C上的羧基和氨基容易丢失,裂解途径主要包括脱羧基、脱羟基或脱氨基两种裂解方式,即[M+H-HCOOH]<sup>+</sup>、[M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>或[M+H-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>,氨基酸失去NH<sub>3</sub>(17u)形成[R-CHCOOH]<sup>+</sup>或失去HCOOH(46u)重排生成[R-CHNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[9-10]。以精氨酸/Arginine和组氨酸/Histidine为例,它经过电喷雾电离产生质子化分子离

子峰[Arg+H]<sup>+</sup>( $m/z$  175.1192)和[His+H]<sup>+</sup>( $m/z$  156.0776),其二级质谱图示于图2和图3。

[Arg+H]<sup>+</sup>经碰撞诱导解离,首先丢失NH<sub>3</sub>(17u),产生碎片离子 $m/z$  158.0928,碎片离子继续碎裂,失去HCOOH(46u)和CNH<sub>2</sub>形成碎片离子 $m/z$  70.0671,另外,分子离子也可直接丢失CO<sub>2</sub>(44u)形成碎片离子 $m/z$  130.0974。[His+H]<sup>+</sup>经碰撞诱导解离,首先丢失HCOOH(46u),产生碎片离子 $m/z$  110.3,离子继续碎裂,失去NH<sub>3</sub>(17u)形成碎片离子 $m/z$  93.2。其可能的碎裂途径示于图4和图5。

在正离子模式下, $\beta$ -氨基酸的裂解途径与 $\alpha$ -氨基酸有所不同,裂解途径主要包括脱羧基或者含羧基的长碳链、或者直接脱羧基两种裂解方式,即[M+H-HCOOH]<sup>+</sup>、[M+H-CH<sub>3</sub>COOH]<sup>+</sup>或[M+H-CO]<sup>+</sup>。以3-氨基-5-甲基己酸/3-Amino-5-methylhexanoic acid为例,它经过电喷雾电离产生质子化分子离子峰[3-Amino-5-methylhexanoic acid +H]<sup>+</sup>( $m/z$  146.11776),

其二级质谱图示于图6。

[3-Amino-5-methylhexanoic acid+H]<sup>+</sup>经碰撞诱导解离, 首先丢失 CO(28u)产生碎片离子 *m/z* 118.06 或者直接丢失 CH<sub>3</sub>COOH(60 u), 产生丰度较高的碎片离子 *m/z* 86.1, 碎片离子继续碎裂, 失去 CH<sub>2</sub>或者 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(14 u 或者 29 u)形成碎片离子 *m/z* 72.9 或者碎片离子 *m/z* 57.9。其可能的碎裂途径示于图7。

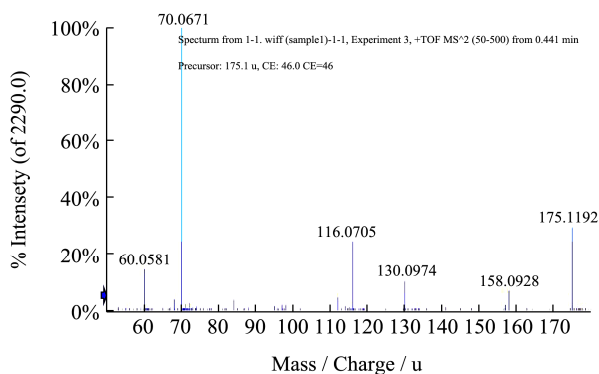


图2 正离子模式下精氨酸的二级质谱图

Fig.2 MS2 spectrum of arginine under positive ion mode

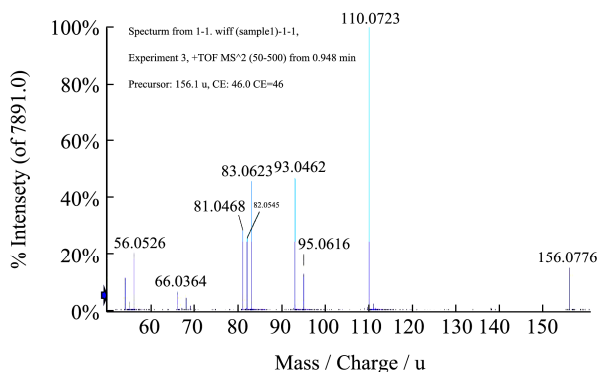


图3 正离子模式下组氨酸的二级质谱图

Fig.3 MS2 spectrum of histidine under positive ion mode

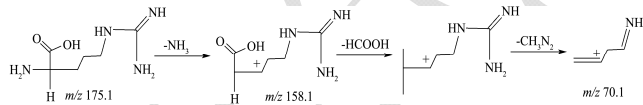


图4 正离子模式下精氨酸的碎裂途径

Fig.4 Fragmentation pathways of arginine under positive ion mode

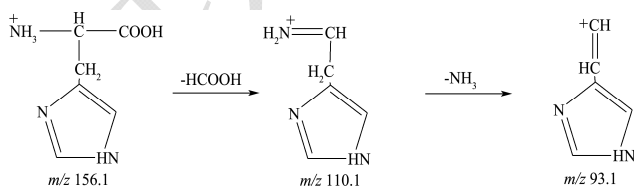


图5 正离子模式下组氨酸的碎裂途径

Fig.5 Fragmentation pathways of histidine under positive ion mode

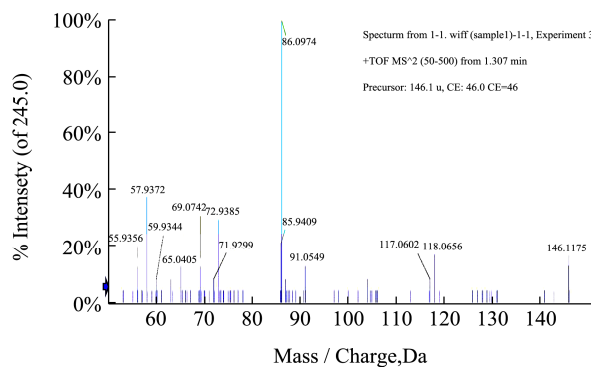


图6 正离子模式下3-氨基-5-甲基己酸的二级质谱图

Fig.6 MS2 spectrum of 3-amino-5-methylhexanoic acid under positive ion mode

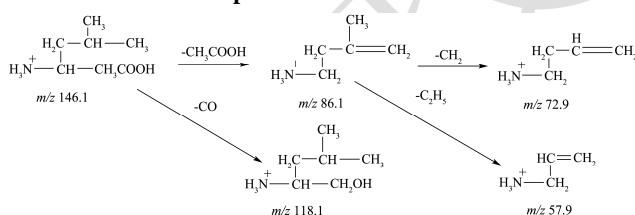


图7 正离子模式下3-氨基-5-甲基己酸的碎裂途径

Fig.7 Fragmentation pathways of 3-amino-5-methylhexanoic acid under positive ion mode

### 2.3.2 胺类化合物

胺类化合物系氨分子中的氢原子被烃基取代后的衍生物。胺类化合物的分子离子是由失去 N 原子上的电子而形成, 最主要的分裂方式为 β-分裂, α 位取代的取代基如果超过一个, 则优先丢失较大的 R 基团。脂肪胺容易失去 R, 环状胺容易失去 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>(28u), 芳香胺容易失去 HCN(27u)<sup>[11]</sup>。本实验鉴定的胺类化合物有 12 种。以 3-氨基-2, 2-二甲基-1-丙醇/3-amino-2, 2-dimethyl-1-propanol 为例, 它经过电喷雾电离产生质子化分子离子峰 [3-amino-2, 2-dimethyl-1-propanol +H]<sup>+</sup>(*m/z* 104.1077), 其二级质谱图示于图 8。

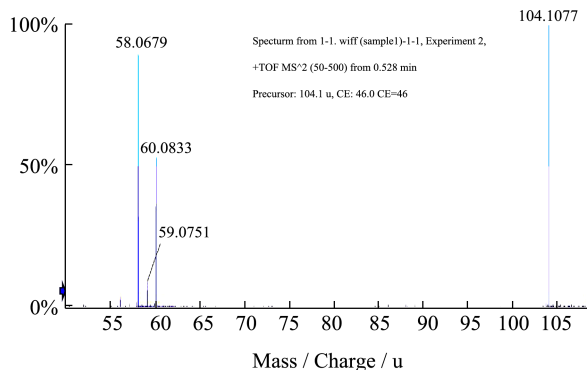


图8 正离子模式下3-氨基-2, 2-二甲基-1-丙醇的二级质谱图

Fig.8 MS2 spectrum of 3-amino-2,2-dimethyl-1-propanol under positive ion mode



[3-amino-2, 2-dimethyl-1-propanol+H]<sup>+</sup>经碰撞诱导解离, 首先丢失 CH<sub>3</sub>(15u)产生不稳定的碎片离子, 碎片离子继续碎裂, 失去 CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(30u)形成稳定且丰度很高的碎片离子 *m/z* 58.1。其可能的碎裂途径示于图 9。

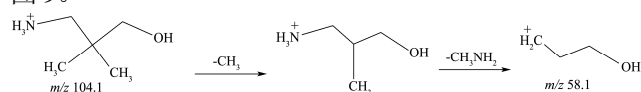


图 9 正离子模式下 3-氨基-2, 2-二甲基-1-丙醇的碎裂途径

Fig.9 Fragmentation pathways of

3-amino-2,2-dimethyl-1-propanol under positive ion mode

2.3.3 酰胺类化合物

酰胺是胺类化合物中的一个特殊形式, 氮原子上至少有一个氢被酰基取代。酰胺也可以看作羧酸分子中的羟基被氨基或胺苯基取代后生成的化合物。本实验鉴定的酰胺类化合物有 8 种。其裂解方式与相应的羧酸类似, 最重要的分裂方式为 McLafferty 重排<sup>[12]</sup>。以 Propamocarb 为例, 它经过电喷雾电离产生质子化分子离子峰[Propamocarb+H]<sup>+</sup>(*m/z* 189.1599), 其二级质谱图示于图 10。

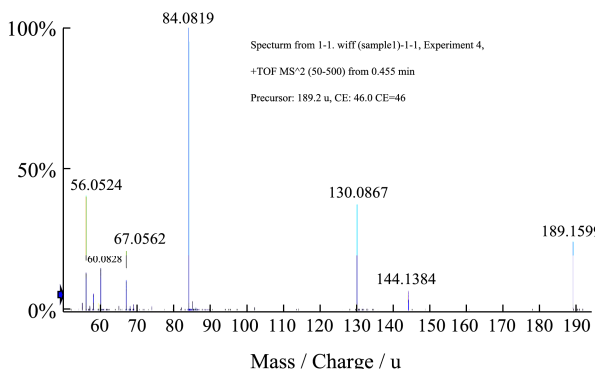


图 10 正离子模式下 Propamocarb 的二级质谱图

Fig.10 MS2 spectrum of propamocarb under positive ion mode

[Propamocarb+H]<sup>+</sup>经碰撞诱导解离, 首先丢失 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>NH(45u), 产生碎片离子 *m/z* 144.1384, 碎片离子继续碎裂, 失去 CH<sub>2</sub>(14u)形成碎片离子 *m/z* 130.0867 或者失去 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (60u) 形成碎片离子 *m/z* 84.0819。其可能的碎裂途径示于图 11。

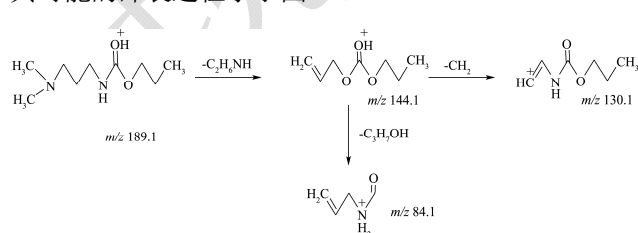


图 11 正离子模式下 Propamocarb 的碎裂途径

Fig.11 Fragmentation pathways of propamocarb under positive ion mode

2.3.4 其它含 N 类化合物

其它含 N 类化合物主要为杂环 N 类化合物, 本实验鉴定有 2 种。杂环 N 类化合物的裂解方式比较复杂, 但总的原则是在二级质谱中, [M+H]<sup>+</sup>被打碎成不同的子离子, 一般丢失 H<sub>2</sub>O, 2H<sub>2</sub>O, 3H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, 2CH<sub>3</sub>OH, 3CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O, 2CH<sub>2</sub>O, 3CH<sub>2</sub>O, CO, 2CO, CHNH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>, NO 和 NH<sub>3</sub> 等中性分子<sup>[13]</sup>。具体裂解详情见表 2 中的 TOF-MS/MS 碎片离子碎裂推导。

3 结论

3.1 利用 HPLC-Q-TOF-MS 对鲢鱼肉中主要含 N 化合物进行了研究, 通过高分辨质谱中精确分子质量信息归属出元素组成以及裂解的碎片数据, 结合相关文献和化学成分数据库共推导解析出 33 种组分并对每个组分的主要碎片数据的碎裂途径进行了合理解释。33 种组分全部为含 N 化合物, 其中氨基酸 11 种 (α-氨基酸 8 种), 胺类化合物 12 种, 酰胺类化合物 8 种, 杂环 N 类化合物 2 种, 这与鱼肉的主要组成为蛋白质是相符的。

3.2 HPLC-Q-TOF-MS 具有特征离子提取功能, 与其它分离方法相比, 对待测物色谱分离的要求相对较低, 无需对样品进行过度纯化、衍生化或固相萃取等复杂的前处理, 简化了研究步骤, 提高了分析研究效率。尤其对鲢鱼等鲜活类原料而言, 由于应用传统的提取分离纯化方法难以得到纯度较高的单体化合物且有可能在取分离纯化过程中化合物容易发生分解与聚合, 应用 HPLC-Q-TOF-MS 研究单体化合物更有重要意义。

3.3 HPLC-Q-TOF-MS 可提供子离子的元素组成等结构信息, 提高了结构解析的准确性及分析效率, 这为动植物成分组成快速鉴定和研究提供了理论依据。但多级质谱技术依然存在一定的局限性, 如对取代基取代不同位点的同分异构体的确认和裂解碎片的合理解释等相关文献和规律总结较少, 需要通过总结不同类型化合物的质谱碎裂模式与规律, 为类似物质的结构解析提供参考。

致谢:

感谢广东药学院 2012 级黄浩深同学在在 TOF-MS 测定中的帮助。

参考文献

[1] 朱志伟,李汴生,阮征,等.脆肉鲢鱼肉与普通鲢鱼鱼肉理化特性比较研究[J].现代食品科技,2007,24(2):109-112  
ZHU Zhi-wei, LI Bian-sheng, RUAN Zheng, et al. Diferences in the physicochemical characteristics between the muscles of *Ctenopharyngodon idellus* C. et V and

- Ctenopharyngodon idellus* [J]. Modern Food Science and Technology, 2007, 24(2): 109-112
- [2] 杨小霞,张明辉,谢俊刚. 鲢鱼脂肪酸的组成及其含量的GC-MS分析[J].广州化工,2012,40(11):135-137  
YANG Xiao-xia, ZHANG Ming-hui, XIE Jun-gang. Composing of fatty acid of *Ctenopharyngodon idellus* by GC-MS [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(11): 135-137
- [3] 张小平,蒋可志,吕惠卿,等.HPLC-Q-TOF MS 鉴定条叶榕根茎乙酸乙酯提取物中的主要化学成分[J].质谱学报,2015, 36(4):310-320  
ZHANG Xiao-ping, JIANG Ke-zhi, LV Hui-qing, et al. Identification and characterization of major chemical compounds in the ethyl acetate extract from *Ficus pandurata* hance aerial roots by HPLC-Q-TOF MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36(4): 310-320
- [4] Vallverdu-queral T A, de alvarenga J F, estruch R, et al. Bioactive compounds present in the mediterranean Sofrito [J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3365-3372
- [5] Feng F, Zou L, Li X, et al. An effective integrated method for comprehensive identification of eighty-five compounds in Zhi-Zi-Da-Huang decoction by HPL-DAD-ESI-MS (TOF) and HPIC-DAD-ESI-MS/MS (QqQ) without the help of reference standards [J]. Analytical Methods, 2014, 6(12): 4312-4327
- [6] 叶晓珂,秦沛,李伟,等.液相色谱-串联质谱分离鉴定树莓叶中黄酮类化合物[J].质谱学报,2011,32(5):271-277  
YE Xiao-ke, QIN Pei, LI Wei, et al. Separation and identification of flavonoids of leaves of *Rubus idaeus* by highperformance liquid chromatography electrospray ionization multi-stage tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(5): 271-277
- [7] YAN yan, CHAI Cheng-zhi, WANG Da-wei, et al. HPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS analysis and HPLC quantitation of chemical constituents in traditional Chinese medicinal formula Ge-Gen Decoction [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2013, 80: 192
- [8] DONG Juan, ZHU yan, GAO Xiu-mei, et al. Qualitative and quantitative analysis of the major constituents in Chinese medicinal preparation Dan-Lou tablet by ultra high performance liquid chromatography/diode-array detector/quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2013, 80: 50
- [9] 贺德春,赵波,唐才明,等.液相色谱-串联质谱法快速测定水及鱼肉中的苯胺[J].色谱,2014,32(9):926-929  
HE De-chun, ZHAO Bo, TANG Cai-ming, et al. Determination of aniline in water and fish by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(9): 926-929
- [10] 黄翼飞,胡静.液相色谱-电喷雾离子阱串联质谱同时分析烟草中的20种游离氨基酸[J].色谱,2010,28(6):615-622  
HUANG Yi-fei, HU Jing. Simultaneous analysis of twenty free amino acids in tobacco using liquid chromatography-electrospray ionization/iontrap tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(6): 615-622
- [11] 渠琛玲,张寒琦,张华蓉,等.电喷雾质谱法研究氨基酸的质谱碎裂及其与人参皂苷 Rb3 的相互作用[J].高等学校化学学报,2008,28(9):1721-1726  
QU Chen-ling, ZHANG Han-qi, ZHANG Hua-rong, et al. Studies on fragmentation pathways of amino acids and their interactions with ginsenoside Rb3 by electrospray ionization mass spectrometry [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 28(9): 1721-1726
- [12] 王勇,李水明,何曼文.串联飞行时间质谱中亚胺离子的断裂特征及其在肽段鉴定中的作用[J].分析化学,2014,42(7): 1010-1016  
WANG Yong, LI Shui-ming, HE Man-wen. Fragmentation characteristics and utility of immonium ions for peptide identification by MALDI TOF/TOF spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(7): 1010-1016
- [13] SUN Yong, LI Hong-yan, HU Jiang-ning, et al. Qualitative and quantitative analysis of phenolics in tetraastigma hemsleyanum and their antioxidant and antiproliferative activities [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(44): 10507