

# HPLC-DAD-ESI-MS/MS 结合分子网络技术 分析彭祖寿柑果肉的化学成分

于啊香<sup>1</sup>, 马嘉慕<sup>1</sup>, 程杰<sup>2</sup>, 张燕<sup>3</sup>, 董英<sup>1</sup>, 钟祥健<sup>1</sup>, 姚鉴玲<sup>1</sup>, 单东杰<sup>1</sup>, 吕芳<sup>1</sup>, 折改梅<sup>1\*</sup>  
(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100029) (2. 东阿阿胶股份有限公司, 山东聊城 252200)  
(3. 北京四环制药有限公司, 北京 101113)

**摘要:** 以彭祖寿柑 (*Citrus reticulata* Blanco) 果肉为材料, 采用高效液相色谱-二极管阵列检测器-电喷雾电离质谱 (HPLC-DAD-ESI-MS/MS) 结合分子网络技术对果肉成分进行分析。采用 Thermo Hypersil GOLD C<sub>18</sub> 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 以甲醇-0.1% 甲酸水为流动相进行梯度洗脱。在正负离子模式下采集质谱数据, 并上传至全球天然产物社会分子网络 (Global Natural Products Social Molecular Networking, GNPS) 创建彭祖寿柑果肉分子网络。根据文献报道及在线数据库 mzccloud、pubchem, 比对二级质谱碎片信息及紫外吸收特征, 排除分子网络假阳性结果, 在果肉中共注释出 70 个成分, 包括黄酮类 7 个、苯丙素类 25 个、二萜基庚烷类 8 个、有机酸类 11 个、脂肪酸类 5 个、氨基酸类 4 个、萜类 4 个、核苷酸类 2 个、生物碱类 1 个与其他类 3 个, 其中 8 个二萜基庚烷成分和 2 个木脂素成分可能为其潜在的新成分。该研究将液相色谱-质谱联用技术与分子网络技术结合, 能够快速、准确、较全面地注释彭祖寿柑果肉成分, 为彭祖寿柑果肉进一步的开发与利用提供理论参考。

**关键词:** 彭祖寿柑果肉; 高效液相色谱串联质谱; 分子网络

文章编号: 1673-9078(2023)03-272-287

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.3.0517

## Analysis of the Chemical Components in *Citrus reticulata* Blanco Pulp Based on HPLC-DAD-ESI-MS/MS Combined with Molecular Network Technology

YU Axiang<sup>1</sup>, MA Jiamu<sup>1</sup>, CHENG Jie<sup>2</sup>, ZHANG Yan<sup>3</sup>, DONG Ying<sup>1</sup>, ZHONG Xiangjian<sup>1</sup>, YAO Jianling<sup>1</sup>,  
SHAN Dongjie<sup>1</sup>, LYU Fang<sup>1</sup>, SHE Gaimei<sup>1\*</sup>

(1.School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China) (2.Dong-E-E-Jiao Co. Ltd., Liaocheng 252200, China) (3.Beijing Sihuan Pharmaceutical Co. Ltd., Beijing 101113, China)

**Abstract:** The components of *Citrus reticulata* Blanco pulp were analyzed using high-performance liquid chromatography-diode array detector-electrospray ionization mass spectrometry (HPLC-DAD-ESI-MS/MS) combined with molecular network technology. A Thermo Hypersil GOLD C<sub>18</sub> column (250×4.6 mm, 5 μm) was used for gradient elution, with methanol: 0.1% formic acid aqueous solution used as the mobile phase. Mass spectrometry data were collected in positive and negative ion modes and uploaded to the Global Natural Products Social Molecular Networking (GNPS) to create a molecular network of *C. reticulata* pulp. The secondary mass spectrometry fragmentation information and ultraviolet absorption characteristics were compared with those reported in the literature and contained in the online databases

引文格式:

于啊香,马嘉慕,程杰,等. HPLC-DAD-ESI-MS/MS 结合分子网络技术分析彭祖寿柑果肉的化学成分[J].现代食品科技,2023,39(3):272-287.

YU Axiang, MA Jiamu, CHENG Jie, et al. Analysis of the chemical components in *Citrus reticulata* Blanco pulp based on HPLC-DAD-ESI-MS/MS combined with molecular network technology [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(3): 272-287.

收稿日期: 2022-04-26

基金项目: 桂林市技术创新引导计划项目 (2020010902)

作者简介: 于啊香 (1997-), 女, 在读硕士, 研究方向: 中药化学, E-mail: yuaxiang1011@163.com; 共同第一作者: 马嘉慕 (1996-), 女, 在读硕士, 研究方向: 中药化学, E-mail: majiamu96@163.com

通讯作者: 折改梅 (1976-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 中 (民族) 药药效成分和新药创制研究, E-mail: shegaimei@126.com

mzcloud and pubchem. False positive results of the molecular network were excluded, resulting in the annotation of 70 pulp compounds, including 7 flavonoids, 25 phenylpropanoids, 8 diphenylheptane, 11 organic acids, 5 fatty acids, 4 amino acids, 4 terpenoids, 2 nucleotides, and 1 alkaloid. Among these, the 8 diphenylheptane components and 2 lignan components may be newly identified components in the pulp of *C. reticulata*. Our findings thus indicate that a combination of liquid chromatography-mass spectrometry and molecular network technology can be used to rapidly, accurately, and comprehensively annotate components in the pulp of *C. reticulata*, and thereby provide a theoretical reference for further development and utilization of *C. reticulata* pulp.

**Key words:** *Citrus reticulata* Blanco pulp; high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; molecular network

中国作为柑橘的生产大国, 柑橘种类丰富<sup>[1]</sup>, 包括宽皮柑橘、橙类、柚类、柠檬和金柑等。柑橘中富含酚酸、黄酮、香豆素类等生物活性物质<sup>[2]</sup>。研究表明<sup>[3-5]</sup>, 柑橘果肉中的酚酸、黄酮、香豆素等生物活性物质可以减少与活性氧和自由基有关的动脉硬化、炎症、糖尿病、癌症等疾病的发生。彭祖寿柑 (*Citrus reticulata* Blanco) 为四川省彭山县引进的宽皮橘与甜橙的杂交柑橘品种, 具有好栽培、早结、丰产的特点。目前对彭祖寿柑的研究多集中在植物学性状、生物学特性和栽培技术方面, 仅有少量文献对其果皮功能成分进行研究, 未见对其果肉化学成分研究报道, 导致其开发受到一定的限制<sup>[6-8]</sup>。因此, 开展彭祖寿柑果肉化学成分研究, 有利于其进一步开发与应用。

目前, 兼具色谱法高分离和质谱法高灵敏度的液相色谱-质谱联用技术 (LC-MS) 在植物天然化学成分鉴定上应用广泛<sup>[9,10]</sup>, 但其在化合物解析方面仍存在不足, 即需要预先查阅文献建立成分库, 进行人工指认, 过程较为繁琐复杂<sup>[11]</sup>。分子网络 (Molecular Networking, MN) 技术可以系统地比较数千个类似物, 具有快速鉴别化合物、发现新颖化合物和实现质谱的可视化定性分析的作用<sup>[12]</sup>。目前液相色谱-质谱联用技术与分子网络技术结合已逐渐应用于植物天然化学成分的研究, 发现了大量的天然成分, 提高了化合物的发现率<sup>[13]</sup>, 如 Maxime 等<sup>[14]</sup>使用 UPLC-QTOF-MS/MS 技术结合分子网络技术研究 7 种柑橘果皮的多甲氧基黄酮成分, 发现果皮中含有 38 个多甲氧基黄酮类成分, 其中 8 个成分为其共有成分; Lyu 等<sup>[15]</sup>用 LC-MS 技术结合分子网络技术初步鉴定出杨梅提取物中的 18 个黄酮苷类成分和 13 个原花青素类成分, 并发现 6 个新化合物; Lyu 等<sup>[16]</sup>利用 LC-MS 技术结合分子网络技术分析荔枝果肉成分, 共鉴定出 9 个原花青素类成分和 11 个黄酮苷类成分, 其中含有 6 个新化合物。故本研究采用高效液相色谱-二极管阵列检测器-电喷雾电离质谱 (HPLC-DAD-ESI-MS/MS) 技术结合 MN 技术对彭祖寿柑果肉的化学成分进行分析, 为彭祖寿柑果肉的开发与应用提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 药材

彭祖寿柑 (*Citrus reticulata* Blanco) 果肉实验用样本由桂林相凯农业科技有限公司提供。

#### 1.1.2 试剂

甲醇 (质谱级, 纯度 $\geq 99\%$ )、甲酸 (质谱级, 纯度 $\geq 99\%$ ) 均购自赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司; 无水乙醇 (AR) 购自上海麦克林生化科技有限公司; 超纯水购自广州屈臣氏食品饮料有限公司。

#### 1.1.3 仪器设备

华谱 S6000 高效液相色谱仪, 华谱科仪 (北京) 科技有限公司; Agilent1100 高效液相色谱仪-离子阱质谱联用仪, 包括在线脱气机、高压二元梯度泵、恒温自动进样器、柱温箱、二极管阵列检测器、电喷雾 (ESI) 接口、1100 色谱工作站, 安捷伦科技 (中国) 有限公司; Thermo Hypersil GOLD C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm  $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m); 电热恒温水浴锅, 天津市泰斯特仪器有限公司; CP224C 型分析天平 (感量 0.000 1 g), 奥豪斯仪器 (常州) 有限公司; WF-A2000 榨汁机, 浙江永康市天哥电器有限公司; 及实验室常规玻璃仪器。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品制备

随机取出 10 个彭祖寿柑剥去橘皮, 果肉称重, 匀浆, 即得果肉匀浆液, 置冰箱 4  $^{\circ}$ C 冷藏保存, 以作备用。称取果肉匀浆液 40 g, 加 200 mL  $\varphi=70\%$  乙醇, 称重, 80  $^{\circ}$ C 回流提取 1 h, 冷却至室温后, 加  $\varphi=70\%$  乙醇补重, 过滤, 滤液过 0.22  $\mu$ m 滤膜, 即得。

#### 1.2.2 色谱条件

采用 Thermo Hypersil GOLD C<sub>18</sub> 色谱柱 (250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m), 流速 0.7 mL/min, 柱温 25  $^{\circ}$ C, 进样量 10  $\mu$ L, 检测波长为 240 nm、283 nm、330 nm。流动相 A: 0.1% 甲酸水, 流动相 B: 甲醇。采用梯度洗脱: 0~10 min, 78% A; 10~25 min, 78%~60% A; 25

~40 min, 60% A; 40~45 min, 60%~30% A; 45~90 min, 30% A。

### 1.2.3 质谱条件

离子源为电喷雾离子源; 质量扫描范围为  $m/z$  50~1 000; 碰撞能量为 10 eV; 正离子与负离子模式分别扫描, 进行质谱分析。

### 1.2.4 分子网络的创建及可视化

将彭祖寿柑果肉液质文件通过 Proteowizard 转化成 mzXML 文件, 并将转化后的文件通过 Winscp 上传到 GNPS 网站, 使用 GNPS 网站 (<http://gnps.ucsd.edu>) 上的在线工作流程 (<https://ccms-ucsd.github.io/GNPS Documentation/>) 创建彭祖寿柑果肉分子网络。以高于 0.7 的余弦分数和超过 6 个匹配的峰值过滤网络边缘。此外, 当且仅当每个节点都出现在彼此各自的前 10 个最相似节点中时, 两个节点之间的边才会保留在网络中。运用 Cytoscape 3.9.1 软件使彭祖寿柑果肉分子网络可视化。

### 1.2.5 数据分析

通过 CNKI、Web of Science 等数据库对彭祖寿柑果肉的化合物进行检索, 建立包括中英文名称、分子式、精确相对分子质量的彭祖寿柑果肉潜在化学成分数据库, 结合在线数据库 mzcloud (<https://www.mzcloud.org/>) 与 pubchem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) 确定化学成分数据库中化合物的裂解碎片。采用 MassHunter B.07.00 软件对彭祖寿柑果肉的质谱数据进行处理, 依据实测相对分子质量与理论精确相对分子质量的偏差小于  $10 \times 10^{-6}$  及含有二级质谱裂解碎片的原则, 确定各色谱峰对应化合物的分子式, 在已建立的彭祖寿柑果肉化学成分数据库中检索确证匹配的化合物, 并参考文献分析化合物的紫外吸收特征。利用 Cytoscape 3.9.1 软件将彭祖寿柑果肉分子网络结果进行可视化, 分析彭祖寿柑果肉分子网络, 以匹配得到的化合物为中心, 借助能够呈现结构相似度的余弦值与节点间的质荷比差值, 对分子笼中的其他未知化合物进行推测。每个节点可产生数个结构相似的化合物, 利用 Chemdraw 14.0.0.117 软件画出化合物结构, 导入 Scifinder 验证化合物结构是否成立, 并用 MassHunter B.07.00 软件及 Mzcloud、Pubchem 数据库确定可能化合物的保留时间及碎片离子, 排除分子网络假阳性结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 彭祖寿柑果肉化学成分分析

采用 HPLC-MS/MS 技术与分子网络技术结合, 在上述“1.2.2”项色谱条件和“1.2.3”项质谱条件采集彭祖寿柑果肉质谱数据, 并在“1.2.4”项创建彭祖寿柑果肉分子网络, 彭祖寿柑果肉正负离子模式下的总离子流图如图 1 所示, 成分注释结果如表 1 所示, 彭祖寿柑果肉分子网络结果中包含 3 484 个前体离子, 其中节点  $\geq 2$  的团簇 25 个, 单节点 3 356 个, 其缩略图如图 2 所示。在正负离子模式下, 从彭祖寿柑果肉中注释了 70 个化合物 (正谱 47 个, 负谱 32 个, 正负谱同时含有 9 个), 包含 10 个潜在的新化合物, 具体包括黄酮类 7 个、苯丙素类 25 个、二苯基庚烷类 8 个、有机酸类 11 个、脂肪酸类 5 个、氨基酸类 4 个、萜类 4 个、核苷酸类 2 个、生物碱类 1 个与其他类 3 个, 成分类型主要为芳香族类化合物, 其中以苯丙素类为主。经 CNKI、Web of Science 等数据库检索发现, 8 个二苯基庚烷类和 2 个木脂素类成分可能为彭祖寿柑果肉潜在的新成分。

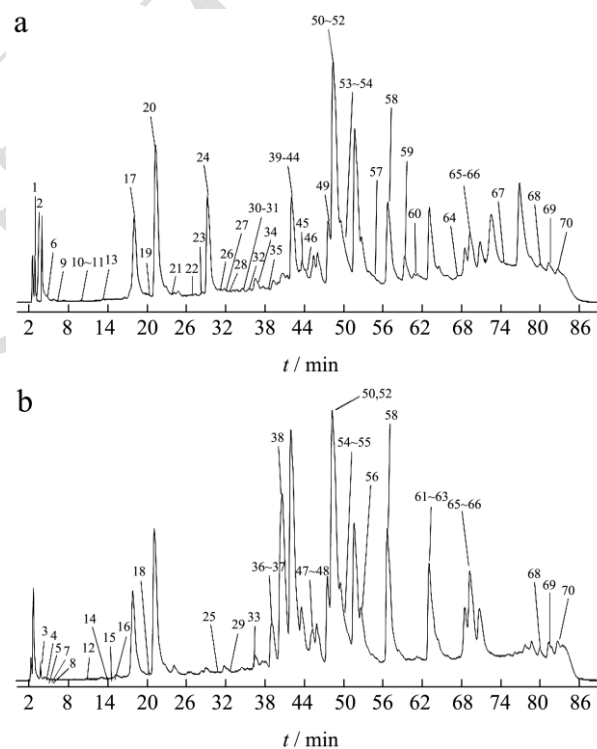


图 1 彭祖寿柑果肉总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of *Citrus reticulata* Blanco pulp

注: a 为正离子模式, b 为负离子模式。

查阅国内外文献分析彭祖寿柑果肉中的黄酮类、苯丙素类、二苯基庚烷类、有机酸类、脂肪酸类、氨基酸类、萜类、核苷酸类、生物碱类等化合物的裂解规律及紫外吸收特征, 并研究彭祖寿柑果肉分子网络分子笼中相似化合物的二级碎片离子相似性。

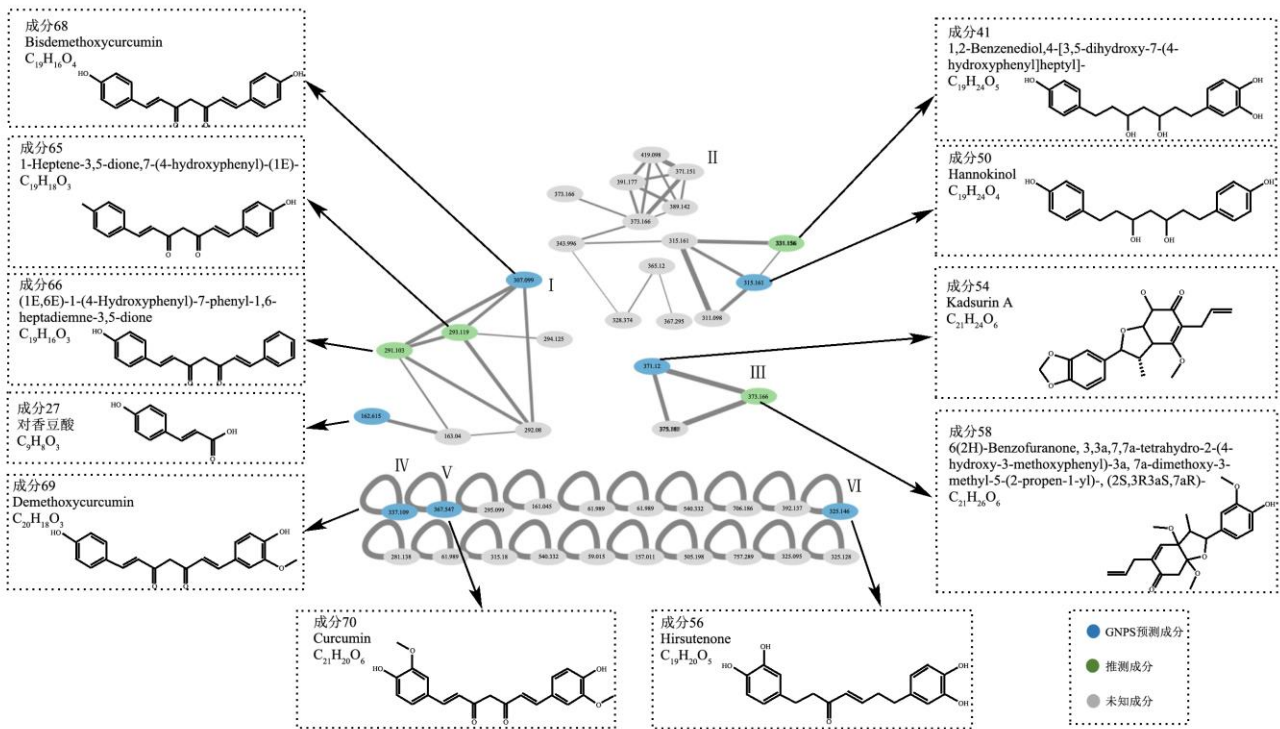


图2 彭祖寿柑果肉分子网络缩略图

Fig.2 Molecular network thumbnail of *Citrus reticulata* Blanco pulp

注: I是分子笼1, II为分子笼2, III为分子笼3, IV是单笼4, V是单笼5, VI是单笼6。

## 2.2 彭祖寿柑果肉各类化学成分注释及裂解规律

### 2.2.1 黄酮类化合物的注释

从彭祖寿柑果肉中注释出7个黄酮类化合物,包括芹菜素、金圣草酚-6,8-二-C-葡萄糖苷、川陈皮素、柚皮苷 4'-葡萄糖苷、Melitidin、3',4',5',5,6,7-Hexamethoxyflavone 与柚皮素。具有酚羟基基团的黄酮类成分可与自由基结合形成更加稳定的酚类自由基,继而打断链式反应,产生抗氧化作用<sup>[36]</sup>,说明彭祖寿柑果肉具有潜在的抗氧化活性。黄酮类化合物常具有2个较为明显的紫外吸收带,带I是由B环的桂皮酰基系统电子跃迁产生,主要分布在300~400 nm,带II是A环的苯甲酰基系统电子跃迁产生,主要分布在240~280 nm,不同类型的黄酮类化合物带I与带II的峰位和吸收强度有所不同<sup>[37]</sup>。黄酮类化合物的裂解方式主要有CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等中性小分子的丢失以及RDA裂解<sup>[38]</sup>。以柚皮素为例,其最大吸收波长为243、282 nm,进一步分析质谱信息,在正离子模式下准分子离子峰  $m/z$  273.0764[M+H]<sup>+</sup>,失去一分子的CO得

到碎片离子峰  $m/z$  245.5084[M+H-CO]<sup>+</sup>, RDA裂解得到碎片离子峰  $m/z$  147.1171[M+H-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>,失去C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>分子得到碎片离子峰  $m/z$  119.0448[M+H-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,其碎片离子峰还有  $m/z$  179.9895[M+H-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>及  $m/z$  91.0540[M+H-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>。根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[30]</sup>及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库,最终确定该成分为柚皮素,其二级质谱及质谱裂解规律见图3。

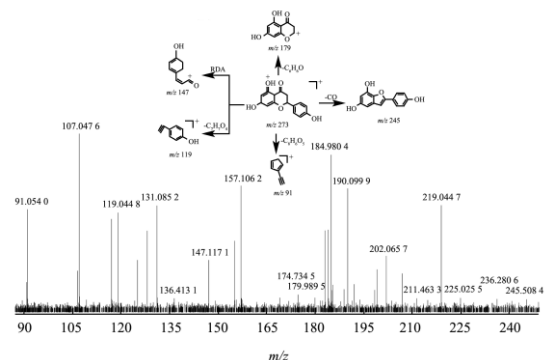


图3 柚皮素二级质谱及裂解规律

Fig.3 Secondary mass spectra of naringenin and fragmentation

表 1 彭祖寿柑果肉成分分析

Table 1 Composition analysis of *Citrus reticulata* Blanco pulp

峰号	化合物	分子式	$t_R$ /min	$UV\lambda_{max}/nm$	准分子离子峰( $m/z$ )	实测值( $m/z$ )	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	主要碎片离子( $m/z$ )	参考文献	化合物 类型
1	甜菜碱	$C_5H_{11}NO_2$	3.32	-	118.0863[M+H] <sup>+</sup>	118.0676	0.64	59.0710[M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> HO] <sup>+</sup>	[17]	生物碱类
2	脯氨酸	$C_5H_9NO_2$	3.36	205	116.0703[M+H] <sup>+</sup>	116.0521	0.71	70.0632[M+H-COOH] <sup>+</sup>	[18]	氨基酸类
3	乳酸	$C_3H_6O_3$	3.89	-	89.0244[M-H] <sup>-</sup>	89.0241	-1.03	59.4299[M-H-CH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	数据库	有机酸类
4	苹果酸	$C_4H_6O_5$	4.62	-	133.0134[M-H] <sup>-</sup>	133.0138	-7.53	73.0760[M-H-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , 71.0109[M-H-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , 115.5709[M-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	[19]	有机酸类
5	柠檬酸	$C_6H_8O_7$	5.39	208	191.0218[M-H] <sup>-</sup>	191.9446	5.91	110.1809, 111.5622	[20]	有机酸类
6	蛋氨酸	$C_5H_{11}NO_2S$	5.45	247	150.0596[M+H] <sup>+</sup>	151.0157	7.02	104.3137	数据库	氨基酸类
7	香草酸	$C_8H_8O_4$	5.64	225, 278	227.0565[M-CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	227.0567	0.35	108.0162[M-H-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[21] 数据库	有机酸类
8	丁香酸	$C_9H_{10}O_5$	5.86	255	197.0454[M-H] <sup>-</sup>	197.0436	-1.04	153.1478, 182.1025	数据库	有机酸类
9	腺苷	$C_{10}H_{13}N_5O_4$	6.31	260	268.1065[M+H] <sup>+</sup>	268.0837	2.14	136.0635[M+H-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	[22]	核苷酸类
10	腺嘌呤	$C_5H_5N_5$	9.85	200, 282	136.0541[M+H] <sup>+</sup>	136.0541	-2.21	94.0425, 119.0527[M+H-NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[23]	核苷酸类
11	落叶松酸	$C_6H_6O_3$	9.90	202, 285	127.0392[M+H] <sup>+</sup>	127.0290	0.76	53.0404, 68.1051	[20]	其他类
12	琥珀酸	$C_4H_6O_4$	10.89	210, 281 (sh)	117.0188[M-H] <sup>-</sup>	117.0189	4.59	73.7970	[18]	有机酸类
13	金合欢基丙酮	$C_{18}H_{30}O$	13.44	228	267.2079[M+Na-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	267.1866	-1.81	68.3945	[20]	萜类
14	原儿茶酸	$C_7H_6O_4$	14.48	267	153.0193[M-H] <sup>-</sup>	153.0189	-0.81	109.3663[M-H-COO] <sup>-</sup> , 110.3025[M-COO] <sup>-</sup>	数据库	有机酸类
15	没食子酸	$C_7H_6O_5$	15.20	260	169.0139[M-H] <sup>-</sup>	169.0135	-1.62	79.1496, 125.9909	[24]	有机酸类
16	滨蒿内酯	$C_{11}H_{10}O_4$	15.28	256	189.0555[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	189.0488	5.98	151.3828, 192.3323	数据库	香豆素类
17	蛇床子素	$C_{15}H_{16}O_3$	18.01	275	245.1174[M+H] <sup>+</sup>	245.0978	1.13	65.0414, 77.0384, 91.0544, 103.0547, 131.0833, 159.0805, 161.0585, 189.0910, 202.0964	[20]	香豆素类
18	水杨酸	$C_7H_6O_3$	20.16	258	137.0239[M-H] <sup>-</sup>	137.0243	-3.21	65.0422, 93.0331, 94.0355	数据库	有机酸类
19	对羟基苯甲酸	$C_7H_6O_3$	20.74	233, 276	139.0391[M+H] <sup>+</sup>	139.0196	1.25	95.0521[M+H-COO] <sup>+</sup> , 111.0618[M+H-CO] <sup>+</sup> , 121.0258[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	数据库	有机酸类
20	安诺利德 A	$C_{15}H_{18}O_3$	21.30	228	247.1328[M+H] <sup>+</sup>	247.1347	1.26	173.1318, 187.0756	[20]	萜类
21	7-甲氧基-4-甲基香豆素	$C_{11}H_{10}O_3$	23.95	285, 225 (sh)	173.0611[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	173.0580	7.87	115.0470, 117.6985, 135.8424	数据库	香豆素类

续表 1

峰号	化合物	分子式	$t_R$ /min	UV $\lambda_{max}$ /nm	准分子离子峰( $m/z$ )	实测值( $m/z$ )	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	主要碎片离子( $m/z$ )	参考文献	化合物类型
22	芹菜素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	26.77	245, 278	270.0761[M+NH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	270.0327	1.99	131.0970	数据库	黄酮类
23	苏氨酸	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	28.26	230, 198	137.0923[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	137.0734	5.53	56.0468, 74.4786	数据库	氨基酸类
24	葛缕醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	29.16	193	175.1091[M+Na] <sup>+</sup>	175.1280	-2.42	91.0514[M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> , 135.0424[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	[25]	萜类
25	2-甲基-5-羧甲基-7-羟基色原酮	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	30.96	255	233.0462[M-H] <sup>-</sup>	233.0827	2.34	149.2527[M-H-C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	数据库	香豆素类
26	赖氨酸	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.46	230, 195 (sh)	147.1128[M+H] <sup>+</sup>	147.0615	0.27	74.0139, 84.5161	[26]	氨基酸类
27	对香豆酸	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	32.01	318	165.0552[M+H] <sup>+</sup>	165.0548	4.02	101.1083 [M+H+HCOOH-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 119.0496 [M+H-HCOOH] <sup>+</sup>	[20]*	苯丙酸类
28	丁香酚	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	32.49	244	165.0914[M+H] <sup>+</sup>	165.0648	1.27	105.0640, 133.0263	数据库	简单苯丙素类
29	东莨菪内酯	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	32.86	278	191.0348[M-H] <sup>-</sup>	191.0709	-1.15	120.0215, 148.2228	数据库	香豆素类
30	金圣草酚-6,8-二-C-葡萄糖苷	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	34.21	240, 292, 328	625.1773[M+H] <sup>+</sup>	625.1642	3.31	607.2359	[27]	黄酮类
31	阿魏酸	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	34.76	244, 285, 328	195.0663[M+H] <sup>+</sup>	195.0464	6.43	89.3900[M+H-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 117.0334[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 134.0369[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 145.0248[M+H-CH <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 149.0619[M+H-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[28]	苯丙酸类
32	香草醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	35.39	240, 319	193.0507[M+CH <sub>3</sub> COO-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	193.0775	0.64	107.0500, 108.0489	数据库	其他类
33	橙皮内酯水合物	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	36.09	245, 264, 295	277.1087[M-H] <sup>-</sup>	277.1096	3.10	233.1175[M-H-COO] <sup>-</sup>	[25]	香豆素类
34	香豆素	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	36.63	244, 263, 298	146.0596[M+NH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	146.0926	-2.14	91.0549, 103.0563, 119.0675	数据库	香豆素类
35	川陈皮素	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	38.64	275, 228	403.1397[M+H] <sup>+</sup>	403.1210	3.94	358.1205[M+H-3CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[27]	黄酮类
36	棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	39.12	228	315.2535[M+CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	255.1239	-2.33	253.7007[M-3H] <sup>-</sup>	数据库	脂肪酸类
37	十七烷酸	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	39.63	238	315.2539[M+HCOO] <sup>-</sup>	309.1495	-0.89	251.1296, 271.0995	数据库	脂肪酸类
38	柚皮苷 4'-葡萄糖苷	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> O <sub>19</sub>	41.17	227, 278	732.2183[M-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	723.2052	4.64	433.3064	[27]	黄酮类
39	补骨脂素	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	41.92	221, 282	187.0386[M+H] <sup>+</sup>	187.0560	-3.95	115.0531, 131.0441, 159.0731	数据库	香豆素类
40	苯甲酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	41.96	221, 280	123.0446[M+H] <sup>+</sup>	123.0618	4.91	77.0390, 105.8950	数据库	有机酸类
41	1,2-Benzenediol,4-[3,5-dihydroxy-7-(4-hydroxyphenyl)heptyl]-	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	42.27	221, 280 (sh)	315.1605[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 331.1555[M-H] <sup>-</sup>	315.1600(+) 331.1555(-)	4.19	51.0235[M+H-C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , 77.0386[M+H-C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , 91.0553[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , 107.0494[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 133.0656, 123.0442, 149.0611, 160.0850	数据库 <sup>#</sup>	二苯基庚烷类

续表 1

峰号	化合物	分子式	$t_R/\text{min}$	$\text{UV}\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	准分子离子峰( $m/z$ )	实测值( $m/z$ )	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	主要碎片离子( $m/z$ )	参考文献	化合物 类型
42	咖啡酸	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	42.44	318	$163.0385[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	163.0487	-2.24	145.0665	[29]	苯丙酸类
43	异米拉素	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5$	42.82	225, 279	$355.1368[\text{M}+\text{H}]^+$	355.1368	2.36	189.0901, 201.7776	数据库	香豆素类
44	对羟基苯甲醛	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	42.99	278	$123.0446[\text{M}+\text{H}]^+$	123.0373	4.89	$77.0407[\text{M}-\text{COOH}]^+$ , $95.0501[\text{M}-\text{CO}]^+$	数据库	其他类
45	马尔敏	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5$	43.97	240, 292, 328	$355.1523[\text{M}+\text{Na}]^+$	355.1251	2.27	$185.0832[\text{M}+\text{Na}-\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2]^+$	[30]	木脂素类
46	二氢香豆素	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	44.49	233, 277, 328	$149.0403[\text{M}+\text{H}]^+$	149.0258	4.20	51.0199, 77.0384, 91.0506, 107.7151	数据库	香豆素类
47	佛手柑内酯	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$	45.52	240, 319	$261.0406[\text{M}+\text{HCOO}]^-$	261.1137	-4.67	174.1091, 202.0967	[31] 数据库	香豆素类
48	佛手酚	$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4$	45.56	228, 278	$261.0406[\text{M}+\text{CH}_3\text{COO}]^-$	261.0815	1.82	117.1353 $[\text{M}-\text{H}-3\text{CO}]^-$	[25]	香豆素类
49	橙皮油内酯	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$	47.19	226, 277	$299.1657[\text{M}+\text{H}]^+$	299.1456	5.46	$107.0486[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}-2\text{CO}]^+$	[32]	香豆素类
50	Hannokinol	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$	47.82	224, 278 (sh)	$299.1657[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ $315.1604[\text{M}-\text{H}]^-$	299.1546(+) 315.1609(-)	5.37	$51.0245[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4]^+$ , $77.0371[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4]^+$ , $91.0539[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4]^+$ , $107.0486[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3]^+$ , $120.0885[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3]^+$	数据库 <sup>#</sup>	二苯基庚烷类
51	伞形花内酯	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$	49.53	225, 278	$163.0400[\text{M}+\text{H}]^+$	163.0392	4.58	$91.0598[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{O}_3]^+$	数据库	香豆素类
52	油酸	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	49.58	225	$372.2543[\text{M}+\text{HCOO}]^-$	327.1605	-3.04	$115.0753[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{23}]^-$ , $143.1080[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}]^-$	数据库	脂肪酸类
53	佛手柑素	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4$	51.53	205, 278	$339.1595[\text{M}+\text{H}]^+$	339.1413	0.99	147.0816, 159.0789, 203.1082	[32] 数据库	香豆素类
54	Kadsurin A	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$	51.58	203, 277 (sh)	$355.1522[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ $371.1508[\text{M}-\text{H}]^-$	355.1368(+) 371.1583(-)	2.80	$77.0392[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6]^+$ , $91.0541[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6]^+$ , $107.0494[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5]^+$ , $121.0659[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4]^+$ , $135.0745[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4]^+$ , $149.0606[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5]^+$ , $150.0631[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6]^+$ , $161.0598[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4]^+$ , $165.0573, 178.0623[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3]^+$	数据库 <sup>#</sup>	木脂素类
55	Melitidin	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{18}$	51.88	241, 283	$723.2183[\text{M}-\text{H}]^-$	723.2175	4.67	$579.7695[\text{M}-\text{H}-\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}-\text{CH}_2\text{CO}]^-$ , $621.2758[\text{M}-\text{H}-\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}]^-$	[33]	黄酮类
56	Hirsutenone	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$	53.38	230, 280 (sh)	$327.1249[\text{M}-\text{H}]^-$	327.1252	3.73	83.7698	数据库 <sup>#</sup>	二苯基庚烷类

续表 1

峰号	化合物	分子式	$t_R$ /min	UV $\lambda_{max}$ /nm	准分子离子峰( $m/z$ )	实测值( $m/z$ )	误差( $\times 10^{-6}$ )	主要碎片离子( $m/z$ )	参考文献	化合物类型
57	3',4',5',5,6,7-Hexamethoxyflavone	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	54.69	229, 278	403.1397[M+H] <sup>+</sup>	403.1578	3.94	85.0610[M+H-C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 147.0794[M+H-C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 273.0939[M+H-C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	数据库	黄酮类
58	6(2H)-Benzofuranone, 3,3a,7,7a-tetrahydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)- 3a,7a-dimethoxy-3-methyl-5-(2-propen-1-yl)-, (2S,3R,3aS,7aR)-	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	56.70	224, 281	357.1717[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 373.1661[M-H] <sup>-</sup>	357.1717(+) 373.1661(-)	4.98	51.0227[M+H-C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 77.0396[M+H-C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 91.0543[M+H-C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 107.0501[M+H-C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 121.0659[M+H-C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 135.0814[M+H-C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 149.0600[M+H-C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 150.0643[M+H-C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 161.0619[M+H-C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	数据库**	木脂素类
59	柚皮素	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	59.94	243, 282	273.0764[M+H] <sup>+</sup>	273.1063	1.93	91.0540[M+H-C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 119.0448[M+H-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 147.1171[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 179.9895[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 245.5084[M+H-CO] <sup>+</sup>	[32]	黄酮类
60	橙皮内酯	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	61.65	241, 285, 330	243.1016[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	244.1140	6.98	131.0948, 159.0743	[34]	香豆素类
61	植醇	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	62.95	-	295.1461[M-H] <sup>-</sup>	295.1461	5.59	57.0328	[32] 数据库	萜类
62	2'-(E)-O-feruloylgalactaric acid	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub>	63.07	227, 280	445.0981[M+CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	445.0985	-0.25	191.0323	数据库	苯丙酸类
63	花生四烯酸	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	64.65	238	303.2329[M-H] <sup>-</sup>	304.9155	0.11	259.0692[M-H-COO] <sup>-</sup>	[35]	脂肪酸类
64	泼朗弗林	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	67.71	242, 280	319.1562[M+H] <sup>+</sup>	319.1367	6.20	134.0623[M-C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> -CO] <sup>+</sup> , 162.3013[M-C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[32]	香豆素类
65	1-Heptene-3,5-dione, 7-(4-hydroxyphenyl)-,(1E)-	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	69.09	250	295.133[M+H] <sup>+</sup> 293.1188[M-H] <sup>-</sup>	295.1350(+) 293.1187(-)	3.21	274.9798[M-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 187.0766[M-H-C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O] <sup>-</sup> , 159.0340[M-H-C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>-</sup> , 147.0779[M+H-C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O] <sup>+</sup> , 51.0241[M+H-C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 77.0381[M+H-C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 91.0543[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 107.0488[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	数据库**	二苯基庚烷类



续表 1

峰号	化合物	分子式	$t_R$ /min	UV $\lambda_{max}$ /nm	准分子离子峰( $m/z$ )	实测值( $m/z$ )	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	主要碎片离子( $m/z$ )	参考文献	化合物 类型
66	(1E,6E)-1-(4-Hydroxyphenyl)-7-phenyl-1,6-heptadiene-3,5-dione	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	69.38	252	293.1186[M+H] <sup>+</sup> 291.1039[M-H] <sup>-</sup>	293.1186(+) 291.1028(-)	5.49	51.0244[M+H-C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 65.0384[M+H-C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 77.0391[M+H-C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 91.0542[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 107.0483[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 120.0533[M+H-C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 147.0441[M+H-C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup>	数据库**	二苯基庚烷类
67	亚油酸	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	74.59	240	281.2285[M+H] <sup>+</sup>	281.2285	-0.14	179.7551	数据库	脂肪酸类
68	Bisdemethoxycurcumin	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	80.10	248, 280 (sh)	309.1147[M+H] <sup>+</sup> 307.0984[M-H] <sup>-</sup>	309.1147(+) 307.0984(-)	8.67	191.0554[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 107.0487[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 120.0534[M+H-C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 91.0554[M+H-C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , 147.0444[M+H-C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	数据库**	二苯基庚烷类
69	Demethoxycurcumin	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	81.25	250	339.1246[M+H] <sup>+</sup> 337.1087[M-H] <sup>-</sup>	339.1246(+) 337.1087(-)	6.41	65.0392[M+H-C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> ], 91.0552[M+H-C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ], 107.0497 [M+H-C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , 138.0587[M+H-C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 147.0448, 177.0558, 255.1058	数据库**	二苯基庚烷类
70	Curcumin	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	82.79	251	369.1361[M+H] <sup>+</sup> 367.12[M-H] <sup>-</sup>	369.1361(+) 367.1200(-)	8.1	285.1088, 175.0768, 77.0377[M+H-C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 107.0343[M+H-C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , 133.0667, 138.0660[M+H-C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	数据库**	二苯基庚烷类

注: 参考中“数据库”是指参照 Mzcloud 和 Pubchem 数据库; 带“\*”为分子网络推测得到的化合物, 带“#”号为可能潜在的新化合物; 正负离子模式下均具有的化合物在实测值后以“(+)、(-)”标注; UV  $\lambda_{max}$  标注“-”为未观测到, 标注“(sh)”为肩峰。

### 2.2.2 苯丙素类化合物的注释

在彭祖寿柑果肉中注释出大量的苯丙素类化合物, 包括滨蒿内酯、蛇床子素、7-甲氧基-4-甲基香豆素、2-甲基-5-羧甲基-7-羟基色原酮、东莨菪内酯、橙皮内酯水合物、香豆素、补骨脂素、异米拉素、二氢香豆素、佛手柑内酯、佛手酚、橙皮油内酯、伞形花内酯、佛手柑素、橙皮内酯、泼朗弗林、对香豆酸、阿魏酸、咖啡酸、2'-(E)-O-feruloylgalactaric acid、丁香酚、马尔敏、6(2H)-Benzofuranone、3,3a,7,7a-tetrahydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3a,7a-dimethoxy-3-methyl-5-(2-propen-1-yl)-(2S,3R,3aS,7aR)-与 Kadsurin A 共 25 个苯丙素类化合物, 其类型包括简单苯丙素类、苯丙酸类、香豆素类及木脂素类等<sup>[38]</sup>。具有肉桂酰基结构的苯丙酸类化合物的常具有 325~371 nm 与 260~298 nm 紫外吸收波段<sup>[39]</sup>。以阿魏酸为例, 其最大吸收波长为 244、285、328 nm, 进一步分析质谱信息, 在正离子模式下, 准分子离子峰为  $m/z$  195.0663[M+H]<sup>+</sup>, 失去一分子 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 得到碎片离

子峰  $m/z$  149.0619[M+H-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 其碎片离子峰还有  $m/z$  145.0248[M+H-CH<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、 $m/z$  134.0369[M+H-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、 $m/z$  117.0334[M+H-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>及  $m/z$  89.3900[M+H-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>。根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[28]</sup>及 mzcloud 和 pubchem 数据库, 最终确定该成分为阿魏酸, 其二级质谱及可能的裂解规律见图 4。

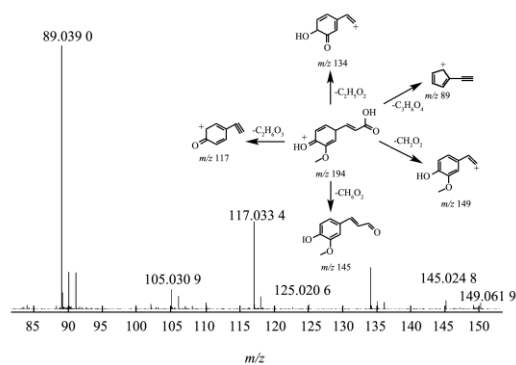


图 4 阿魏酸二级质谱及裂解规律

Fig.4 Secondary mass spectra of ferulic acid and fragmentation

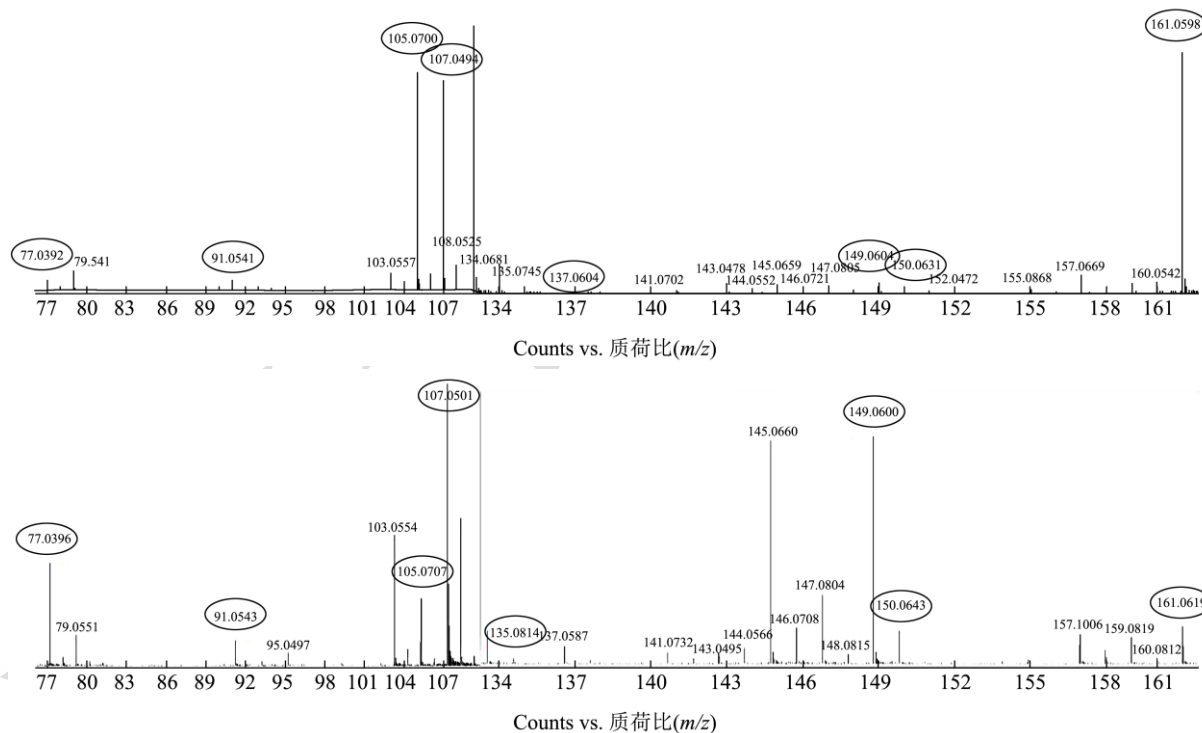


图 5 成分 54 及其可能衍生物的二级质谱图

Fig.5 MS<sup>2</sup> spectra of compound 54 and its possible derivatives

化合物 54 与 58 分布在彭祖寿柑果肉分子网络分子笼 3 中, 以“柑橘/彭祖寿柑(果肉)+成分名称”或“Citrus/Citrus reticulata Blanco(pulp)+Component name”为相关检索词在 CNKI、Web of Science 等数据库进行检索, 检索结果均为无, 即 2 个木脂素类成分在彭祖寿柑果肉中尚未被研究, 可能为彭祖寿柑果肉潜在的新成分<sup>[40,41]</sup>。多数木脂素类成分在 200~240 nm

和 280~290 nm 的紫外波段出现特征吸收峰<sup>[42]</sup>。双并苯基呋喃木脂素主要的碎片离子是以苯环为核心重排得到, 根据苯环上的取代基的不同产生不同质荷比<sup>[43]</sup>。以 Kadsurin A 为例, 其紫外吸收波长为 203、277 nm (sh), 进一步分析质谱信息, 在正负离子模式下, 准分子离子峰分别为  $m/z$  355.1522[M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>、 $m/z$  371.1508[M-H]<sup>-</sup>, 在正离子模式下产生  $m/z$

77.0392[M+H-C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 91.0541[M+H-C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>及 *m/z* 107.0494[M+H-C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>等与苯环的相关碎片离子,其碎片离子还有 *m/z* 121.0659[M+H-C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 135.0745[M+H-C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 149.0606[M+H-C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 150.0631[M+H-C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 161.0598[M+H-C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 178.0623

[M+H-C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>等。根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[43]</sup>及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库,最终确定成分分别为 Kadsurin A、Kadsurin A 及其衍生物二级质谱图相似度如图 5 所示。

### 2.2.3 二苯基庚烷类化合物的注释

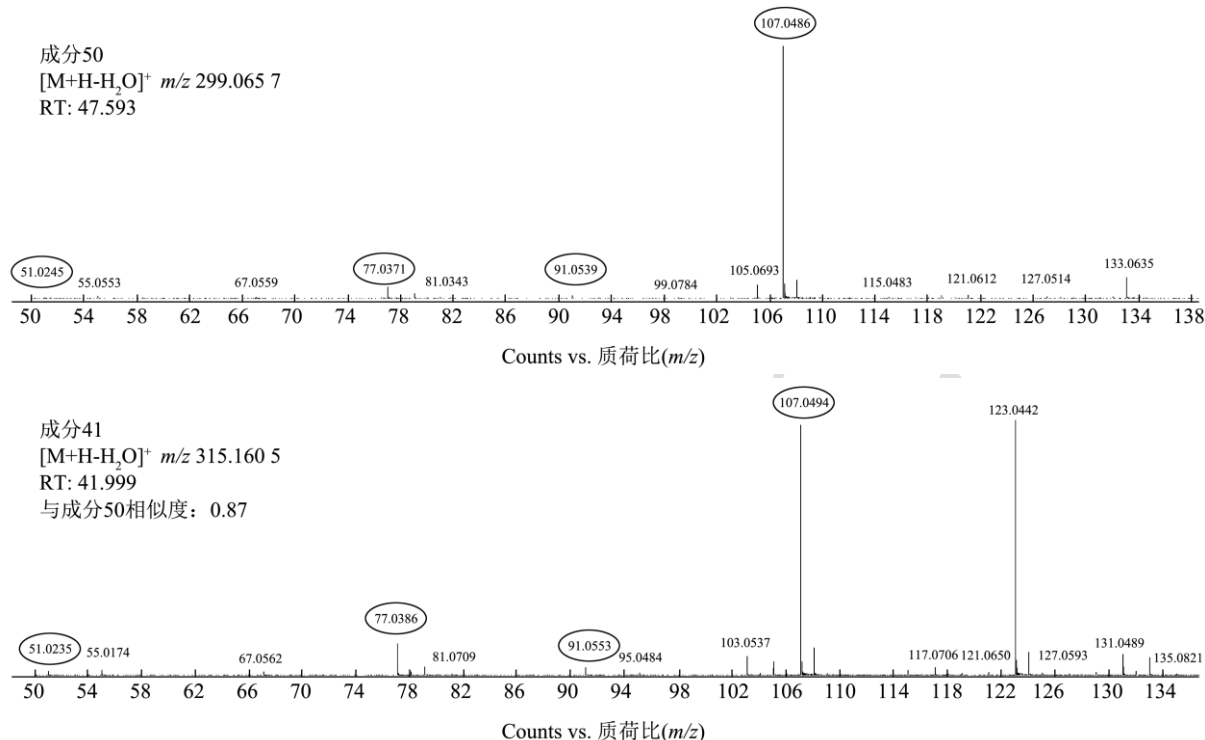


图 6 成分 50 及其可能衍生物的二级质谱图

Fig.6 MS<sup>2</sup>spectra of compound 50 and its possible derivatives

根据彭祖寿柑果肉分子网络推测得到 Bisdemethoxycurcumin、(1E, 6E)-1-(4-Hydroxyphenyl)-7-phenyl-1, 6-heptadiene-3, 5-dione、1-Heptene-3, 5-dione, 7-(4-hydroxyphenyl)-, (1E)-、Curcumin、Hirsutanone、Hannokinol、Demethoxycurcumin 与 1, 2-Benzenediol, 4-[3, 5-dihydroxy-7-(4-hydroxyphenyl)heptyl]-共 8 个二苯基庚烷类成分,分别分布在分子笼 1、2 与单笼 4、5、6 中。以上 8 个二芳基庚烷类成分以“柑橘/彭祖寿柑(果肉)+成分名称”或“Citrus/Citrus reticulata Blanco(pulp)+Component name”为相关检索词在 CNKI、Web of Science 等数据库进行检索,检索结果均为无,即分子网络注释出的 8 个二苯基庚烷类成分在彭祖寿柑或其果肉中尚未被研究,可能为彭祖寿柑果肉潜在的新成分<sup>[40,41]</sup>。二苯基庚烷类化合物在 210~230 nm 有 E 带强吸收峰,在 250~280 nm 附近有 B 带弱吸收峰<sup>[44]</sup>,该类化合物主要产生苯基裂解碎片离子,同时庚烷链中每个键都能裂解,裂解难易程度取决于链中取代基<sup>[43]</sup>。以 Hannokinol 为例,其最大吸收波长为 224、278 nm (sh),在正负离子模式下,准

分子离子峰分别为 *m/z* 299.1657[M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>、*m/z* 315.1604[M-H]<sup>-</sup>,在正离子模式下,产生 *m/z* 107.0486[M+H-C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 91.0539[M+H-C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 77.0371[M+H-C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 51.0245[M+H-C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>等苯基碎片离子。根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[43]</sup>及 mzcloud 和 pubchem 数据库,最终确定成分为 Hannokinol, Hannokinol 及其衍生物二级质谱图相似度如图 6 所示。以 Bisdemethoxycurcumin 为例,其紫外吸收波长为 248、280 nm (sh),进一步分析质谱信息,在正负离子模式下,准分子离子峰分别为 *m/z* 309.1147[M+H]<sup>+</sup>、*m/z* 307.0984[M-H]<sup>-</sup>,在正离子模式下,产生 *m/z* 107.0487[M+H-C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>等苯基碎片离子,其碎片离子还有 *m/z* 191.0554[M+H-C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 120.0534[M+H-C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、*m/z* 147.0444[M+H-C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>等。根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[43]</sup>及 mzcloud 和 pubchem 数据库,最终确定

成分为 Bisdemethoxycurcumin, Bisdemethoxycurcumin 及其衍生物二级质谱图相似度如图 7 所示。

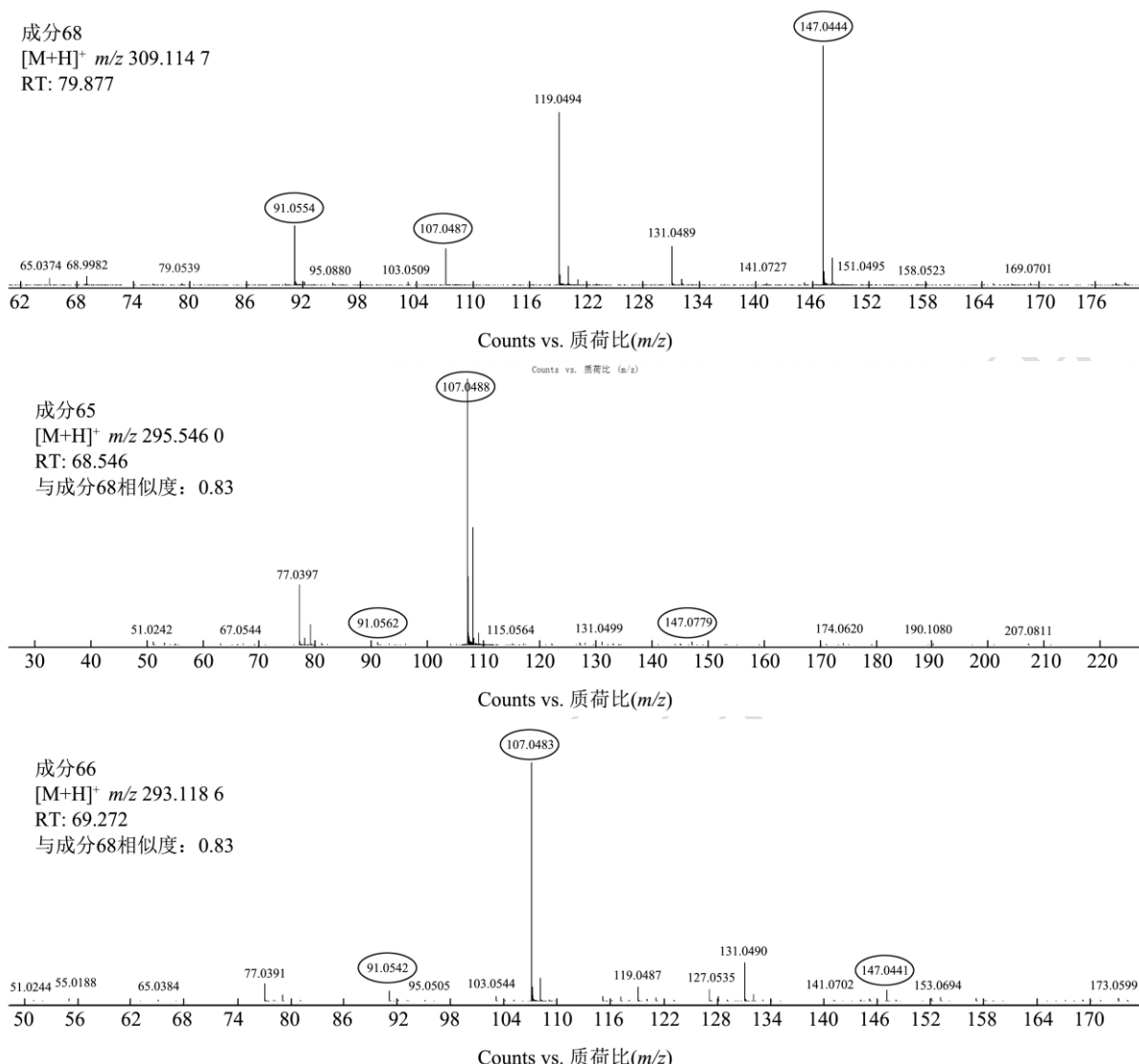


图 7 成分 68 及其可能衍生物的二级质谱图

Fig.7 MS<sup>2</sup> spectra of compound 68 and its possible derivatives

### 2.2.4 有机酸类化合物的注释

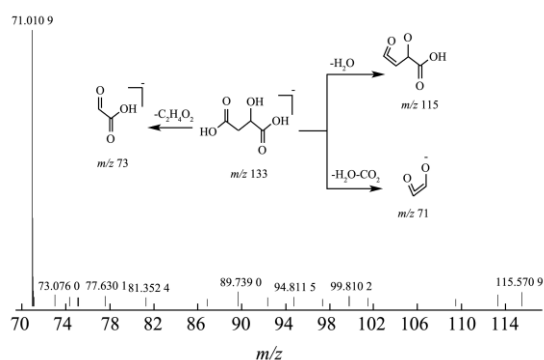


图 8 苹果酸二级质谱及裂解规律

Fig.8 Secondary mass spectra of malic acid and fragmentation

有机酸类化合物在质谱裂解中易丢失 CO、H<sub>2</sub>O 等中性小分子片段<sup>[38]</sup>。大多数有机酸类成分在 210 nm 左右具有较强的紫外吸收，具有苯甲酰结构或苯结构

的有机酸成分还具有 1 个或者 2 个紫外吸收带，I 波段约为 325~371 nm，II 波段约为 260~298 nm<sup>[39,45]</sup>。彭祖寿柑果肉有机酸类化合物包括乳酸、苹果酸、柠檬酸、香草酸、丁香酸、琥珀酸、原儿茶酸、没食子酸、水杨酸、对羟基苯甲酸与苯甲酸共 11 个。以苹果酸为例，其紫外吸收较弱，可能是由于具有未成对电子的羟基与溶剂形成氢键产生 n→π\* 对称性禁止跃迁<sup>[46]</sup>，导致未检测到紫外吸收，对该化合物质谱信息进行分析，在负离子模式下，准分子离子峰为 m/z 133.0134[M-H]，失去一分子 H<sub>2</sub>O 得到碎片离子峰 m/z 115.5709 [M-H-H<sub>2</sub>O]，再失去一分子 CO<sub>2</sub> 得到碎片离子 m/z 71.0109[M-H-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>]，其碎片离子还有 m/z 73.0760[M-H-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]。根据化合物的准分子离子峰与碎片离子精确相对分子质量信息并参考相关文献<sup>[19]</sup>及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库，最终确定成分为苹果

酸, 其二级质谱及可能的裂解规律见图 8。

### 2.2.5 脂肪酸类化合物的注释

在彭祖寿柑果肉中注释出脂肪酸类化合物包括棕榈酸、十七烷酸、油酸、花生四烯酸与亚油酸共 5 个。非共轭不饱和脂肪酸多在波长 230~240 nm 范围内具有紫外吸收<sup>[47]</sup>, 此类化合物在质谱裂解上主要表现为丢失 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等中性小分子。以花生四烯酸为例, 其最大吸收波长为 238 nm, 进一步分析质谱信息, 在负离子模式下生成准分子离子峰  $m/z$  303.2329[M-H]<sup>-</sup>, 失去一分子 CO<sub>2</sub>, 生成  $m/z$  259.0692[M-H-COO]<sup>-</sup> 碎片离子, 根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[35]</sup>及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库, 最终确定成分为花生四烯酸, 其二级质谱及可能的裂解规律见图 9。

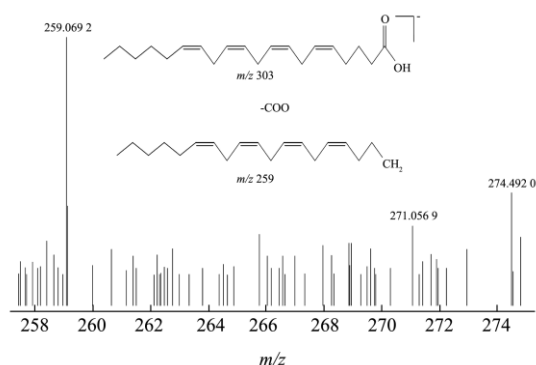


图 9 花生四烯酸二级质谱及裂解规律

Fig.9 Secondary mass spectra of arachidonic acid and fragmentation

### 2.2.6 氨基酸类化合物的注释

在彭祖寿柑果肉中共注释出 4 个氨基酸类化合物, 包括脯氨酸、蛋氨酸、苏氨酸与赖氨酸。大多数氨基酸类化合物在紫外区 200~220 nm 产生吸收峰, 芳香族氨基酸及含硫的氨基酸在 230~310 nm 产生紫外吸收<sup>[48]</sup>。氨基酸类化合物裂解的第一步大多数是失去 COOH, 也常见脱去 NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 等中性分子<sup>[49]</sup>。以脯氨酸为例, 其最大吸收波长为 205 nm, 进一步分析质谱信息, 在正离子模式下, 该化合物生成准分子离子峰  $m/z$  116.0703[M+H]<sup>+</sup>, 失去一分子 COOH, 生成  $m/z$  70.0632[M+H-COOH]<sup>+</sup> 特征碎片离子, 根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[18]</sup>及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库, 最终确定成分为脯氨酸, 其二级质谱及可能的裂解规律见图 10。

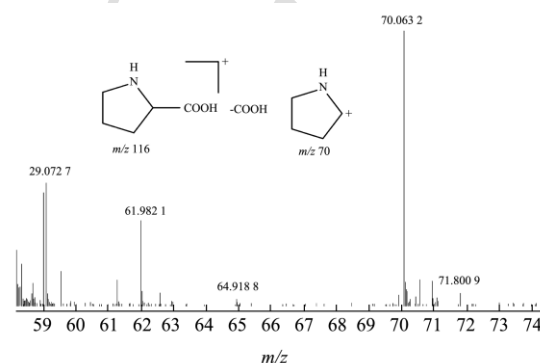


图 10 脯氨酸二级质谱及裂解规律

Fig.10 Secondary mass spectra of proline and fragmentation

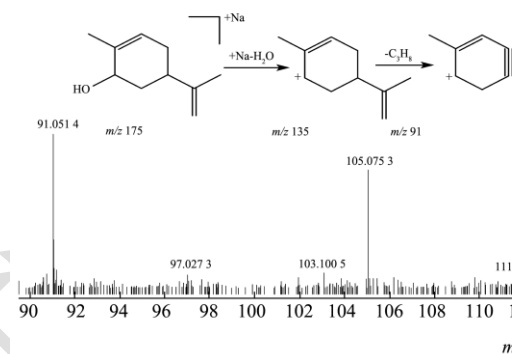


图 11 葛缕醇二级质谱及裂解规律

Fig.11 Secondary mass spectra of carveol and fragmentation

### 2.2.7 萜类化合物的注释

结合化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考文献及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库, 在彭祖寿柑果肉注释出金合欢基丙酮、安诺利德 A、葛缕醇与植醇共 4 个萜类化合物, 其中植醇为二萜类, 金合欢基丙酮、安诺利德 A 为倍半萜类, 葛缕醇为单萜类。萜类化合物结构复杂, 具有  $\alpha$ 、 $\beta$  不饱和羰基结构的萜类化合物在 210~300 nm

处有强吸收, 但仅具有孤立双键的萜类主要产生末端吸收<sup>[42]</sup>。萜类化合物产生的分子离子峰较多, 常见的如[M-H]<sup>-</sup>, [M+H]<sup>+</sup>、[M+HCOO]<sup>-</sup>、[M+Na]<sup>+</sup>等, 易丢失 H<sub>2</sub>O 及 CH<sub>2</sub>O 分子。以葛缕醇为例, 其在紫外光谱中产生 193 nm 末端吸收, 进一步分析质谱信息, 在正离子模式下, 产生准分子离子峰  $m/z$  175.1091[M+Na]<sup>+</sup>,  $m/z$  135.0424 碎片离子为[M+H]<sup>+</sup>脱去一分子 H<sub>2</sub>O 形成的, 继而失去一分子 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 生成  $m/z$

91.0514[M+H-H<sub>2</sub>O-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[25]</sup>及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库, 最终确定成分为葛缕醇, 其二级质谱及可能的裂解规律见图 11。

## 2.2.8 核苷类化合物的注释

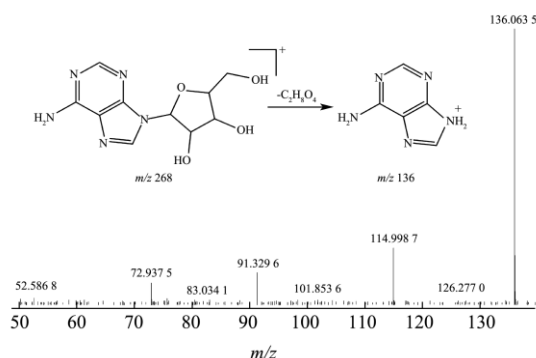


图 12 腺苷二级质谱及裂解规律

### Fig.12 Secondary mass spectra of adenosine and fragmentation

核苷类化合物是植物生命活动中不可缺少的化合物<sup>[22]</sup>, 在彭祖寿柑果肉中共注释出腺苷及其苷元腺嘌呤 2 种。以腺苷为例, 其最大吸收波长为 260 nm, 符合文献中腺苷的紫外吸收特征<sup>[50]</sup>, 进一步分析质谱信息, 在正离子模式下, 生成准分子离子峰  $m/z$  268.1065[M+H]<sup>+</sup>, N-糖苷键裂解, 丢失中性分子核糖 ( $m/z$  132), 生成  $m/z$  136.0635[M+H-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>的碱基离子, 为鉴别腺苷的特征离子, 根据化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献<sup>[22]</sup>及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库, 最终确定成分为腺苷, 其二级质谱及可能的裂解规律见图 12。

## 2.2.9 生物碱类化合物的注释

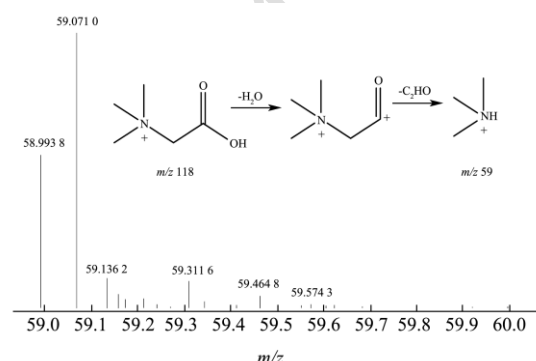


图 13 甜菜碱二级质谱及裂解规律

### Fig.13 Secondary mass spectra of betaine and fragmentation

在彭祖寿柑果肉中注释出 1 个生物碱化合物甜菜碱。由于具有季铵基和羧酸基的偶极离子的特殊结构, 甜菜碱的紫外发色团较弱<sup>[51]</sup>, 导致未检测到紫外吸收, 对该化合物质谱信息进行分析, 在正离子模式下,

生成准分子离子峰  $m/z$  118.0676[M+H]<sup>+</sup>, 丢失一分子 H<sub>2</sub>O 与一分子 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 后, 生成碎片离子  $m/z$  59.0710[M+H-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 根据化合物的准分子离子峰与碎片离子精确相对分子质量信息并参考相关文献<sup>[17]</sup>及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库, 最终确定成分为甜菜碱, 其二级质谱及可能的裂解规律见图 13。

## 2.2.10 其他类化合物的注释

结合化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库, 本研究在彭祖寿柑果肉还注释出落叶松酸、香草醛与对羟基苯甲醛共 3 个其他类化合物。

## 3 结论

本研究采用液相色谱-质谱联用技术结合分子网络技术分析彭祖寿柑果肉中的化学成分, 结合化合物的准分子离子峰、碎片离子精确相对分子质量信息、紫外吸收特征并参考相关文献及 Mzcloud 和 Pubchem 数据库, 共注释出彭祖寿柑果肉中黄酮类、苯丙素类、二苯基庚烷类、有机酸类、脂肪酸类、氨基酸类、萜类、核苷酸类、生物碱类与其他类共 70 个成分, 并总结了彭祖寿柑果肉各类化合物的裂解规律及紫外吸收特征。化合物 41、50、56、65、66、68、69 和 70 共 8 个二芳基庚烷类成分与化合物 54 和 58 共 2 个木脂素类成分以“柑橘/彭祖寿柑(果肉)+成分名称”或“Citrus/Citrus reticulata Blanco (pulp) + Component name”为相关检索词在 CNKI、Web of Science 等数据库进行检索, 结果均为无, 即上述 10 个成分在彭祖寿柑果肉中尚未被研究, 推测可能为彭祖寿柑果肉中潜在的新成分。液质联用技术结合分子网络技术能够快速、准确、全面地注释了彭祖寿柑果肉成分, 发现其潜在新成分, 为彭祖寿柑果肉进一步开发与应用提供理论参考。

## 参考文献

- [1] CHEN Yuan, PAN Heli, HAO Shuxia, et al. Evaluation of phenolic composition and antioxidant properties of different varieties of Chinese citrus [J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130413.
- [2] Ladberg Rikard, Naidoo Nasheen, Van Dam RobM. Diet and endothelial function: from individual components to dietary patterns [J]. Current Opinion in Lipidology, 2012, 23(2): 147-155.
- [3] ZUO Zhuo, WAN Pengxi, HU Yan, et al. Antioxidant activity of citrus fruits [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 885-896.

- [4] Singh Balwinder, Singh Jatinderpal, Kaur Amritpal, et al. Phenolic composition, antioxidant potential and health benefits of citrus peel [J]. *Food Research International*, 2020, 132: 109114.
- [5] WANG Fu, CHEN Lin, CHEN Hongping, et al. Analysis of flavonoid metabolites in Citrus peels (*Citrus reticulata* "Dahongpao") using UPLC-ESI-MS/MS [J]. *Molecules*, 2019, 24(15): 2680.
- [6] 谢建军. 彭祖寿柑生长结果特性简介[J]. *中国南方果树*, 2003, 32(1): 20.
- [7] 王菁, 蒲彪, 伍红梅. 柑橘果皮中主要功能性成分含量测定[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(3): 367-369.
- [8] 王庆忠. 绿色木霉发酵制取柑桔皮膳食纤维及其理化特性研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2004.
- [9] Giuseppe Gattuso, Davide Barreca, Claudia Gargiulli, et al. Flavonoid composition of citrus juices [J]. *Molecules*, 2007, 12(8): 1641-1673.
- [10] CHEN Yuan, HONG Yanyun, YANG Daofu, et al. Simultaneous determination of phenolic metabolites in Chinese citrus and grape cultivars [J]. *Peer J*, 2020, 8: e9083.
- [11] 黄飞飞, 王荣, 陈玥, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS/MS 的分子网络技术快速分析夏天无生物碱[J]. *质谱学报*, 2021, 42(3): 228-240.
- [12] Olivon Florent, Grelier Gwendal, Roussi Fanny, et al. MZmine 2 data-preprocessing to enhance molecular networking reliability [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(15): 7836-7840.
- [13] XU Shanshan, WANG Jingjing, WEI Yuming, et al. Metabolomics based on UHPLC-Orbitrap-MS and global natural product social molecular networking reveals effects of time scale and environment of storage on the metabolites and taste quality of raw Pu-erh tea [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(43): 12084-12093.
- [14] Brits Maxime, Naessens Tania, Theunis Mart, et al. Identification and quantification of polymethoxylated flavonoids in different citrus species using UPLC-QTOF-MS/MS and HPLC-DAD [J]. *Planta Medica*, 2021, 87(12-13): 1080-1088.
- [15] LYU Qiang, WEN Xin, LIU Yilong, et al. Comprehensive profiling of phenolic compounds in white and red Chinese bayberries (*Morella rubra* Sieb. et Zucc) and their developmental variations using tandem mass spectral molecular networking [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(2): 741-749.
- [16] LYU Qiang, KUO Tinghao, SUN Chongde, et al. Comprehensive structural characterization of phenolics in litchi pulp using tandem mass spectral molecular networking [J]. *Food Chemistry*, 2019, 282: 9-17.
- [17] 王艺, 冯丽萍, 黄李璐, 等. UPLC-Q-Orbitrap HRMS 技术快速鉴定木芙蓉花化学成分[J]. *天然产物研究与开发*, 2021, 33(12): 2042-2052.
- [18] 李蓉蓉. 基于液质联用技术的恒山黄芪中特征成分研究[D]. 太原: 山西大学, 2021.
- [19] 乔晓莉, 吴士杰, 祁向争, 等. 山楂中化学成分的 UPLC/ESI-TOF/MS 分析[J]. *现代药物与临床*, 2014, 29(2): 120-124.
- [20] 侯金雪. 基于色谱质谱联用技术对不同生长时期赣南脐橙成分研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- [21] 朱小芳. 藏药宽筋藤化学成分分离及活性成分含量测定的研究[D]. 南昌: 江西中医药大学, 2019.
- [22] 叶馨源, 吴建明, 杨杰, 等. 白背三七化学成分及代表性成分质谱裂解特征的研究进展[J]. *中草药*, 2021, 52(21): 6687-6700.
- [23] 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.
- [24] 牛研, 王书芳. LC-Q-TOF-MS 和 LC-IT-MS<sup>n</sup> 分析当归芍药散中化学成分[J]. *中草药*, 2014, 45(8): 1056-1062.
- [25] 郑玉莹, 庞文静, 白杨, 等. 基于 UPLC-Triple TOF-MS/MS 技术的枳实传统饮片及破壁饮片化学成分系统分析[J]. *中南药学*, 2018, 16(4): 443-450.
- [26] 杨福燕, 许如玲, 钮炜, 等. 经典名方一贯煎标准煎液 UPLC-Q-TOF-MS 化学成分分析[J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(8): 2134-2147.
- [27] 杨莹. 五种中国特有柑橘果实生物活性物质鉴定及抗氧化活性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
- [28] 孙国东, 霍金海, 程团, 等. 基于 UPLC-Q-TOF/MS 技术的胡桃楸叶化学成分分析[J]. *中药材*, 2017, 40(5): 1123-1129.
- [29] 廖曼. 基于 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的金莲花药效物质基础分析及蛇床子素的体内代谢研究[D]. 石家庄: 河北医科大学, 2018.
- [30] 祝婧, 袁恩, 牟俊雍, 等. 基于 UPLC-Q/TOF-MS 分析江西特色炮制工艺对枳壳化学成分的影响[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2020, 26(16): 142-153.
- [31] 魏宁, 原梅, 阳海鹰, 等. 快速溶剂萃取-液质联用法同时测定 6 种白芷呋喃香豆素[J]. *药物分析杂志*, 2015, 35(8): 1385-1392.
- [32] 马新玲, 宋志前, 王淳, 等. 枳术丸与枳术颗粒多成分对比分析研究[J]. *中草药*, 2018, 49(10): 2394-2400.
- [33] 彭维, 吴万征, 邹威, 等. 原创中药红珠胶囊基于 RRLC-ESI-MS/MS 技术的化学成分分析[J]. *中山大学学报(自然科学*

- 版),2014,53(4):119-122.
- [34] 刘群娣,谢春燕,闫李丽,等.化橘红化学成分的HPLC-DAD-MS/MS 分析[J].世界科学技术(中医药现代化),2011,13(5):864-867.
- [35] 肖治均,杨欣欣,梅矩铭,等.瓜拉那叶中化学成分的定性分析及咖啡因的含量测定[J].药物评价研究,2022,45(1):60-70.
- [36] 朱泰霖,王慧心,陈杰标,等.不同品种柑橘果实的类黄酮分离纯化及其抗氧化活性研究[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2021,47(6):704-718.
- [37] 熊鑫姿,赵振,成婧,等.基于 UPLC-Orbitrap-HRMS 技术的苎麻籽乙醇提取物中主要化学成分分析与鉴定[J].现代食品科技,2022,38(2):245-255.
- [38] 王小萍,徐冠玲,闫昕,等.“菘术-三棱”药对及其单味药水煎液的酚类和有机酸类化学成分分析[J].中国实验方剂学杂志,2020,26(23):171-179.
- [39] Ammar Sonda, Contreras Maria del Mar, Belguith-Hadrich Olfa, et al. New insights into the qualitative phenolic profile of *Ficus carica* L. fruits and leaves from Tunisia using ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-time-of-flight mass spectrometry and their antioxidant activity [J]. RSC Advances, 2015, 5(26): 20035-20050.
- [40] MA Qing, WEI Rongrui, YANG Ming, et al. Isolation and characterization of neolignan derivatives with hepatoprotective and neuroprotective activities from the fruits of *Citrus medica* L. var. *Sarcodactylis* Swingle [J]. Bioorganic Chemistry, 2021, 107: 104622.
- [41] WANG Cheng, CHAO Incheng, QIN You, et al. Comparison for quantification of eight components in *Alpinia officinarum* Hance by using high-performance liquid chromatography coupled with diode array detector and charged aerosol detector with individual and substitute reference compound [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2022, 210: 114545.
- [42] 石任兵,邱峰.中药化学[M].2 版.北京:人民卫生出版社,2016.
- [43] 丛浦珠,李筍玉.天然有机化合物质谱图集[M].1 版.北京:化学工业出版社,2011.
- [44] 叶琼仙,谭雄,朱龙平,等.高良姜中二苯基庚烷类化合物的高速逆流色谱分离制备[J].色谱,2012,30(3):327-331.
- [45] 陈山乔,陈惠云,孙志栋,等.水果中有机酸及小分子糖类成分液相色谱测定研究进展[J].现代食品科技,2018,34(9):298-309.
- [46] 张军,姚虹.库尔勒香梨果实发育过程中有机酸代谢规律研究[J].中州大学学报,2021,38(2):107-111.
- [47] 王冬梅,郭书贤,刘凤霞,等.共轭双键对脂肪酸紫外吸收的影响[J].安徽农业科学,2007,20:5999-6000,6002.
- [48] 董欣,王丽燕.氨基酸紫外光谱的再测定[J].德州学院学报,2015,31(2):44-46.
- [49] 张聪聪,王长虹,李兴佳,等.基于UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 分析桃仁化学成分及快速测定苦杏仁苷和野黑樱苷的含量[J].中国医院药学杂志,2022,42(4):347-355.
- [50] 刘珊珊,刘晓谦,田双双,等.不同产地泽泻药材中核苷类成分定性定量分析[J].中国中药杂志,2020,45(7):1558-1565.
- [51] LIU Wenjing, XIA Mengqin, LI Yang, et al. Development and optimization of a method for determining betaine and trigonelline in the fruits of *Lycium* species by using solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography-diode array detector [J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(11): 2073-2078.