

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250310001

引用格式: 邓瑜, 吕俊良. 超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法快速鉴定沃柑果皮的化学成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 162–169.

DENG Y, LV JL. Rapid identification of the chemical components in Wogam peel by ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 162–169. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法 快速鉴定沃柑果皮的化学成分

邓 瑜, 吕俊良*

(百色市食品药品检验所, 百色 533000)

摘 要: 目的 采用超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法 (ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry, UPLC-QE-MS) 结合多种数据解析方式对沃柑果皮化学成分进行快速鉴定。**方法** 样品采用 Thermo Scientific Hypersil GOLD AQ (2.1 mm×100 mm, 1.9 μm) 色谱柱分离, 在流动相 A (0.1%甲酸-乙腈) 和流动相 B (0.1%甲酸-水) 中进行梯度洗脱; 以电喷雾离子源在正负离子模式下, 通过一级全扫描和二级离子扫描的方式采集沃柑果皮各化学成分信号。根据仪器软件 Trace Finder 中的中药成分高分辨质谱数据及 Compound Discoverer 3.2 软件筛查网络数据库与样品的一级离子、主要二级离子等相识度对比, 并结合化合物可能裂解途径及查阅相关文献报道等多种方式对化学成分进行鉴定, 综合分析判断, 确定成分。**结果** 通过查阅文献及高分辨质谱数据与数据库比较, 化合物解析等方式从沃柑果皮中鉴定出 11 类共 52 个化合物, 其中: 醛类 1 个, 有机酸类 5 个, 生物碱类 2 个, 萜类 5 个, 酮类 1 个, 苯丙素类 7 个, 香豆素类 2 个, 核苷类 1 个, 黄酮类 26 个, 蒽醌类 1 个, 木脂素类 1 个。**结论** 应用 UPLC-QE-MS 技术, 结合相关数据库以及文献可实现沃柑果皮化学成分分析, 为沃柑果皮产业化发展提供基础研究。

关键词: 沃柑果皮; 超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法; 化学成分

Rapid identification of the chemical components in Wogam peel by ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry

DENG Yu, LV Jun-Liang*

(Baise Institutes for Food and Drug Control, Baise 533000, China)

ABSTRACT: Objective To rapidly identify the chemical components in the peel of Wogam by ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry (UPLC-QE-MS) in

收稿日期: 2025-03-10

第一作者: 邓瑜(1985—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品检验研究。E-mail: 340423821@qq.com

*通信作者: 吕俊良(1989—), 男, 工程师, 主要研究方向为药品检验研究。E-mail: 272497168@qq.com

combination with various data analysis methods. **Methods** The samples were separated by Thermo Scientific Hypersil GOLD AQ (2.1 mm×100 mm, 1.9 μ m) chromatographic column using solution A (0.1% formic acid-acetonitrile) and solution B (0.1% formic acid-water) as the mobile phase in a gradient elution mode. In the positive and negative ion mode, the electrical spray ion source was used to collect the signals of various chemical components in the peel of Wogam by means of one-step full scanning and two-stage ion scanning. Based on the high-resolution mass spectrometry data of traditional Chinese medicine components in the Trace Finder software and the screening network database of Compound Discoverer 3.2 software, the identification of chemical components were carried out by comparing the recognition of primary ions, major secondary ions, and other factors of the sample, as well as combining the possible cleavage pathways of the compound and consulting relevant literature reports. Through comprehensive analysis and judgment, the components were determined. **Results** Through literature review and comparison with high-resolution mass spectrometry data and databases, as well as compound analysis, a total of 52 compounds belonging to 11 categories were identified from the peel of Wogam, including 1 aldehyde, 5 organic acids, 2 alkaloids, 5 terpenes, 1 ketone, 7 phenylpropanoids, 2 coumarins, 1 nucleoside, 26 flavonoids, 1 anthraquinone, and 1 lignan. **Conclusion** The application of UPLC-QE-MS technology, combined with relevant databases and literature, enables the analysis of the chemical components of the peel of Wogam, providing a basis for the industrial development of Wogam peel.

KEY WORDS: Wogam peel; ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry; chemical component

0 引 言

沃柑是以色列研发的‘坦普尔’橘橙与‘丹西’红橘杂交的晚熟柑桔品种^[1], 中国农业科学院柑桔研究所于 2004 年从韩国济州试验场引进^[2], 并于 2012 年引进广西^[3], 进而成为我国最大的沃柑产区^[4], 种植面积与产量均列全国第一^[5-6]。这得益于众多专家、学者、技术开发人员与推广者种植者的共同努力, 使得沃柑在嫁接^[7]、增产^[8]、品质提升^[9-12]、防病害^[13-15]、保鲜^[16-19]等方面得到全面提升, 目前“武鸣沃柑”已通过国家标准审核^[20], 并列“2024 中国品牌价值评价”区域品牌百强榜的第 17 位^[21]。为了确保产品质量安全, 何京明等^[22], 陈丽香等^[23], 朱玉连等^[24]以各种检测方法检测不同的农药残留。为了使产品多样化, 目前已开发的制品有罐头、果汁、蜜饯、果酒等^[25]。而制品在加工过程中会产生大量的果皮, 可占到果实质量的 25%~40%^[26], 绝大多数被直接丢弃或填埋, 给生态环境造成极大压力^[27]。

目前, 对沃柑皮高值化利用的研究仅限于从中提取香精油或果胶^[28], 由于精油中含有有利于畜禽养殖的活性化合物^[29]而应用于畜禽饲料生产^[30], 果胶常被应用于食品、医药、日化及纺织等领域^[31-34]。虽然也有专家学者对沃柑果皮中挥发性成分进行研究^[9,30,35], 但由于地理位置、环境条件、生产方式不同, 不同产地沃柑的特有生物活性成分具有差异, 果肉与果皮之间的生物活性成分也有差异^[36], 即使同一颗果树, 不同时期采摘的沃柑, 其成分也发生变化^[37]。所以, 为了及时对沃柑果皮进行分析, 参考相关研究者^[38-39]的思路, 本研究拟运用超高效液相色谱-串联

四极杆静电场轨道阱质谱法 (ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry, UPLC-QE-MS) 技术, 对沃柑果皮中主要的化学成分进行快速分析, 为其产品开发提供基础研究。

1 材料与方法

1.1 仪器、材料与试剂

U3000-Q-Exactive 超高压液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱仪、Thermo Scientific Hypersil GOLD AQ 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.9 μ m) (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); LS320M 电子分析天平 (感量 0.001 g, 上海天美天平仪器有限公司); KQ-800DB 型超声波清洗器 (江苏昆山市超声仪器有限公司); IQ 7000 超纯水仪 (默克密理博公司); DFT-100A 高速手提式粉碎机 (温岭市林大机械有限公司)。

样品为南宁、桂林、柳州不同产地采集的沃柑果皮。

甲醇、乙腈、甲酸 (色谱级, 德国默克公司); 水为 IQ 7000 超纯水仪制备的水, 符合 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定的一级水。

1.2 方 法

1.2.1 沃柑果皮供试品的制备

取沃柑果皮适量, 以粉碎机粉碎。取样品 5.0 g, 精密称定, 置三角锥形瓶中, 精密加入 25 mL 甲醇, 称定重量, 超声提取 (500 W, 30 kHz) 30 min; 放冷至室温, 补足重量, 移取提取液至 50 mL 离心管中, 4000 r/min 离心 3 min, 取上清液, 过 0.22 μ m 微孔滤膜, 待测。

1.2.2 色谱条件

以 Thermo Scientific Hypersil GOLD AQ (2.1 mm×100 mm, 1.9 μm)为色谱柱; 柱温: 40 °C; 流动相 A: 0.1%甲酸-乙腈; 流动相 B: 0.1%甲酸-水。梯度条件见表 1。

表 1 梯度条件
Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0.0	0.4	5	95
2.0	0.4	5	95
42.0	0.4	95	5
46.9	0.4	95	5
47.0	0.4	5	95
50.0	0.4	5	95

1.2.3 质谱条件

采集模式: 正负离子同时扫描; 采集方式: Full MS + ddms 2 (Top 3); 毛细管电压: 3.5 kV (+)/3.2 kV (-); 辅助气: 15 arb; 鞘气: 45 arb; 离子传输管温度: 320 °C; 辅助加热器温度: 350 °C; 分辨率: MS1_70000 FWHM, MS2_17500 FWHM; 扫描范围: 100~1500 Da; 归一化碰撞能量设置: Stepped NCE 20%、40%、60%; 隔离窗口: 1.2 Da; 循环次数: 3。

1.3 数据处理

根据仪器软件 Trace Finder 中的中药成分高分辨质谱数据(Thermo Scientific OTCLML)及 Compound Discoverer 3.2 软件筛查网络数据库(Thermo Scientific mzCloud)与样品的一级离子、主要二级离子等相识度对比、并结合化合物可能裂解途径及查阅相关文献报道等多种方式对化学成分进行鉴定, 综合分析判断, 确定成分。

2 结果与分析

2.1 UPLC-QE-MS 鉴定结果

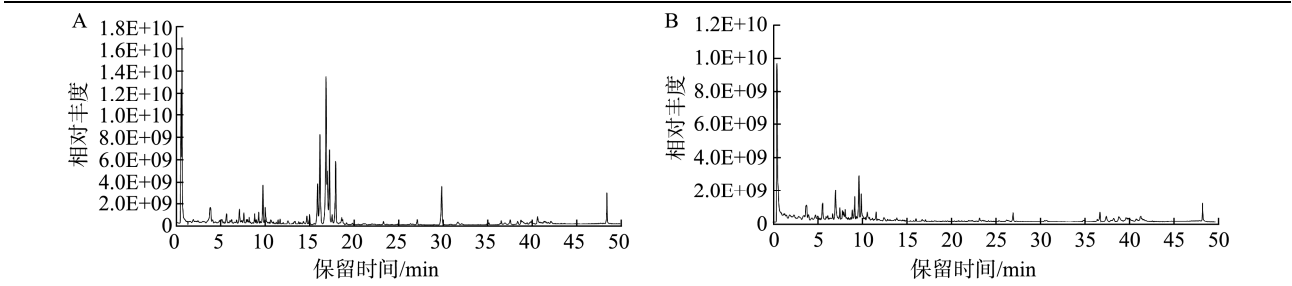
通过 UPLC-QE-MS 结合多种数据解析方式对沃柑果皮化学成分进行快速鉴定, 共鉴定出沃柑果皮中的 11 类共 52 个化合物, 其中包括醛类 1 个, 有机酸类 4 个, 生物碱类 2 个, 萜类 5 个, 酮类 1 个, 苯丙素类 7 个, 香豆素类 2 个, 核苷类 1 个, 黄酮类 26 个, 蒽醌类 1 个, 木脂素类 1 个。沃柑果皮基于 UPLC-QE-MS 技术分析的鉴定结果见表 2, 沃柑果皮的总离子流图见图 1。

表 2 基于 UPLC-QE-MS 技术分析的沃柑果皮鉴定结果
Table 2 Identification results of Wogam peel based on UPLC-QE-MS technique

序号	保留时间 /min	分子式	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	质荷比偏差 /ppm	二级离子		模式	化合物名称	化合物类型
1	0.75	C ₆ H ₆ O ₃	127.03897	127.03893	-0.3	81.03387	109.02849	M+H	5-羟甲基糠醛	醛类
2	0.81	C ₆ H ₁₃ NO ₂	132.10191	132.10178	-1.0	69.07038	86.09673	M+H	L-亮氨酸	有机酸类
3	0.75	C ₇ H ₁₃ NO ₂	144.10191	144.10188	-0.2	102.05511	84.08109	M+H	水苏碱	生物碱类
4	10.13	C ₁₀ H ₁₄ O	151.11174	151.11154	-1.3	105.06999	133.10106	M+H	紫苏烯	萜类
5	7.40	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	163.07536	163.07527	-0.6	107.04945	135.08008	M+H	5-羟基-1-四氢萘酮	酮类
6	3.60	C ₉ H ₈ O ₃	165.05462	165.05461	-0.1	91.05455	119.04921	M+H	对香豆酸	苯丙素类
7	1.08	C ₉ H ₁₁ NO ₂	166.08626	166.08618	-0.5	120.08076	149.05962	M+H	L-苯丙氨酸	有机酸类
8	0.75	C ₉ H ₁₃ NO ₂	168.10191	168.10176	-0.9	150.09113	91.05445	M+H	辛弗林	生物碱类
9	8.00	C ₁₀ H ₈ O ₃	177.05462	177.05447	-0.8	121.06467	149.05957	M+H	7-甲氧基香豆素	香豆素类
10	17.43	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	179.07027	179.07011	-0.9	161.05962	147.04393	M+H	阿魏醛	苯丙素类
11	4.96	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	195.06519	195.06503	-0.8	145.02831	117.03355	M+H	阿魏酸	苯丙素类
12	4.96	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	195.06519	195.06503	-0.8	117.03355	163.03879	M+H	异阿魏酸	苯丙素类
13	2.02	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	205.09715	205.09708	-0.3	118.06517	146.05986	M+H	L-色氨酸	有机酸类
14	8.93	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	207.10157	207.10123	-1.6	161.05962	133.06473	M+H	对甲氧基肉桂酸乙酯	苯丙素类
15	19.94	C ₁₅ H ₂₂ O	219.17434	219.17407	-1.2	163.11147	81.07026	M+H	诺卡酮	萜类
16	10.83	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	223.09649	223.09621	-1.3	145.02855	177.05434	M+H	阿魏酸乙酯	苯丙素类
17	5.77	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	225.07575	225.07486	-4.0	175.03869	119.04912	M+H	芥子酸	有机酸类
18	9.31	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	235.16926	235.16875	-2.2	189.16348	199.14760	M+H	莰烯醇	萜类
19	7.46	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	247.13287	247.13243	-1.8	187.11136	131.08539	M+H	阿格拉宾	萜类
20	0.83	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₄	268.10403	268.10342	-2.3	136.06155	85.02856	M+H	腺苷	核苷类
21	22.00	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	279.23186	279.23117	-2.5	95.08569	67.05477	M+H	α-亚麻酸	有机酸类
22	11.78	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	287.09140	287.09079	-2.1	161.05946	153.01801	M+H	异樱花素	黄酮类
23	8.00	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	303.04993	303.04922	-2.3	153.01797	165.01825	M+H	槲皮素	黄酮类
24	9.85	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	303.08631	303.08545	-2.8	219.06479	177.05440	M+H	橙皮素	黄酮类
25	2.55	C ₁₅ H ₁₆ O ₈	325.09179	325.09128	-1.6	163.03883	107.04933	M+H	茵芋苷	香豆素类
26	14.40	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	329.06668	329.06482	-5.7	271.02319	199.03812	M-H	棕矢车菊素	黄酮类
	14.38	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	331.08123	331.08038	-2.6	288.06146	168.00499	M+H		
27	16.64	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	343.08233	343.08118	-3.4	313.03436	298.01077	M-H	异泽兰黄素	黄酮类
	16.63	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	345.09688	345.09637	-1.5	330.07245	169.01282	M+H		
28	17.35	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	343.11761	343.11697	-1.9	313.06964	285.07489	M+H	6-去甲氧基桔皮素	黄酮类

表 2(续)

序号	保留时间 /min	分子式	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	质荷比偏差 /ppm	二级离子		模式	化合物名称	化合物类型
29	3.29	C ₁₆ H ₂₂ O ₈	360.16529	360.16483	-1.3	163.07523	131.04915	M+NH ₄ ⁺	松柏苷	黄酮类
30	16.26	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	373.12818	373.12741	-2.1	343.08017	315.08530	M+H ⁺	异橙黄酮	黄酮类
31	16.26	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	373.12818	373.12741	-2.1	343.08017	151.03885	M+H ⁺	甜橙黄酮	黄酮类
32	18.52	C ₁₉ H ₁₈ O ₈	375.10744	375.10651	-2.5	271.05865	317.06415	M+H ⁺	金腰乙素	黄酮类
33	18.81	C ₂₀ H ₂₀ O ₈	389.12309	389.12238	-1.8	285.07431	359.07483	M+H ⁺	去甲基川陈皮素	黄酮类
34	5.04	C ₁₇ H ₂₄ O ₉	390.17586	390.17514	-1.8	193.08565	161.05950	M+NH ₄ ⁺	刺五加苷 B	苯丙素类
35	16.95	C ₂₁ H ₂₂ O ₈	403.13874	403.13806	-1.7	373.09061	357.05878	M+H ⁺	川陈皮素	黄酮类
36	9.18	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	433.11292	433.11206	-2.0	313.06970	283.05942	M+H ⁺	异牡荆素	黄酮类
37	9.18	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	433.11292	433.11206	-2.0	165.01750	313.06970	M+H ⁺	牡荆素	黄酮类
38	8.29	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.09328	447.09219	-2.4	357.06076	327.05008	M-H ⁻	异荭草素	黄酮类
	8.31	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	449.10784	449.1069	-2.1	329.06442	299.05396	M+H ⁺		
39	8.29	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.09328	447.09219	-2.4	213.05403	327.05008	M-H ⁻	荭草苷	黄酮类
	8.31	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	449.10784	449.10690	-2.1	329.06442	353.06439	M+H ⁺		
40	9.44	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	461.10893	461.10770	-2.7	283.02417	341.06494	M-H ⁻	高车前苷	黄酮类
41	7.21	C ₂₆ H ₃₀ O ₈	471.20134	471.20035	-2.1	161.05946	279.13715	M+H ⁺	柠檬苦素	萜类
42	9.78	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₂	491.11950	491.11847	-2.1	476.09537	313.03452	M-H ⁻	橙黄决明素-6-O-葡萄糖苷	蒽醌类
	9.79	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₂	493.13405	493.13281	-2.5	331.08096	298.04678	M+H ⁺		
43	8.39	C ₂₆ H ₃₂ O ₁₁	538.22829	538.22754	-1.4	175.07515	137.05956	M+NH ₄ ⁺	松脂醇-4-O-葡萄糖苷	木脂素类
44	9.10	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	579.17193	579.17035	-2.7	459.11398	271.06036	M-H ⁻	柚皮苷	黄酮类
	9.09	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	581.18648	581.18597	-0.9	273.07486	195.02840	M+H ⁺		
45	8.08	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	581.15010	581.14929	-1.4	287.05307	329.06467	M+H ⁺	堪非醇-3-O-桑布双糖苷	黄酮类
46	11.79	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄	593.18758	593.18555	-3.4	327.08627	285.07547	M-H ⁻	香蜂草苷	黄酮类
	11.78	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄	595.20213	595.20166	-0.8	287.09052	153.01801	M+H ⁺		
47	7.19	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	593.15119	593.15009	-1.9	383.07617	473.10675	M-H ⁻	维采宁 II	黄酮类
	7.21	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	595.16575	595.16479	-1.6	379.08060	457.11130	M+H ⁺		
48	6.69	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	609.14611	609.14514	-1.6	327.04941	429.08069	M-H ⁻	荭草素-2''-O-β-L-半乳糖苷	黄酮类
	6.70	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	611.16066	611.16010	-0.9	329.06503	413.08401	M+H ⁺		
49	9.86	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	609.18249	609.18182	-1.1	301.07047	257.08099	M-H ⁻	橙皮苷	黄酮类
	9.85	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	611.19705	611.19647	-0.9	303.08536	245.04379	M+H ⁺		
50	9.06	C ₂₉ H ₃₄ O ₁₅	623.19705	623.19580	-2.0	315.08533	300.06198	M+H ⁺	大蓟苷	黄酮类
51	10.94	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	625.21270	625.21216	-0.9	245.04378	317.10098	M+H ⁺	甲基橙皮苷	黄酮类
52	8.08	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₉	741.22366	741.22278	-1.2	271.05933	313.06967	M+H ⁺	芹菜素-7-O-(2G-鼠李糖)龙胆糖苷	黄酮类



注: A. 正离子; B. 负离子。

图1 沃柑果皮的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of Wogam peel

2.2 各类别成分的鉴定

2.2.1 黄酮类成分的鉴定

本研究从沃柑果皮中筛选鉴定了 26 个黄酮类化合物,以化合物橙皮素为例进行定性分析。 $t_R=9.85$, 实测值 $[M+H]^+ m/z$ 303.08545, 拟合分子式 C₁₆H₁₄O₆, 理论值 m/z 303.08631, 质荷比偏差-2.8 ppm。橙皮素的二级质谱图(见图 2)中 m/z 285.07495 为母离子脱去一个-H₂O 之后产生的碎片, m/z 177.05440 为母离子脱去一个-C₆H₆O₃

之后产生的碎片, m/z 153.01807 为母离子脱去一个-C₉H₁₀O₂之后产生的碎片, m/z 123.04451 为母离子脱去一个-C₉H₈O₄之后产生的碎片;结合橙皮素的裂解途径(见图 3),再查阅相关文献和报道;以及 Trace Finder 软件中的中药成分高分辨质谱数据库(Thermo Scientific OTCML)和 Compound Discoverer 3.2 软件筛查网络数据库(Thermo Scientificmz Cloud)检索比对相似度,可推断该化合物为橙皮素。

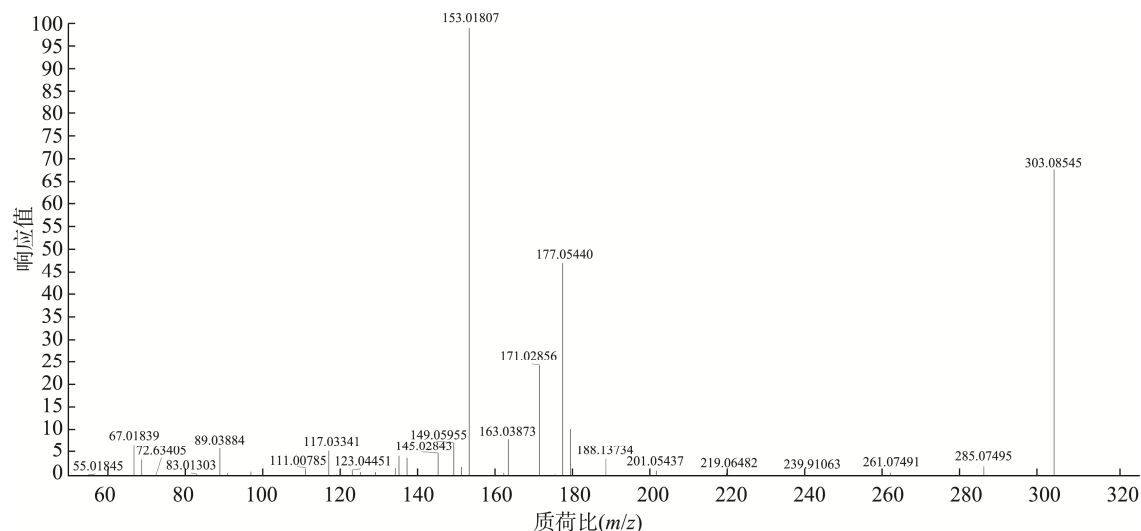


图2 橙皮素的二级质谱图

Fig.2 Secondary mass spectrum of hesperetin

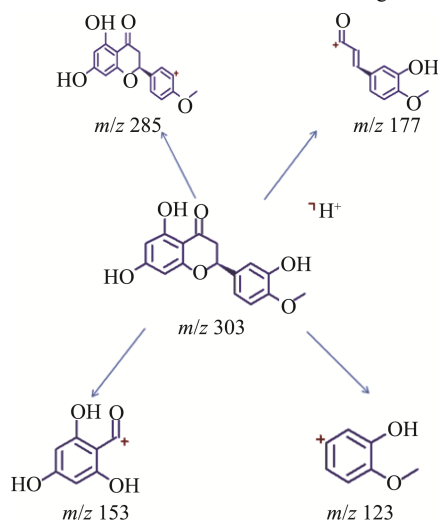


图3 橙皮素的裂解途径

Fig.3 Cleavage pathway of hesperetin

2.2.2 苯丙素类成分的鉴定

本研究从沃柑果皮中筛选鉴定了 7 个苯丙素类化合物, 以化合物刺五加苷 B 为例进行定性分析。 $t_R=5.04$, 实测值 $[M+NH_4]^+$ m/z 390.17514, 拟合分子式 $C_{17}H_{24}O_9$, 理论值 m/z 390.17586, 质荷比偏差-1.8 ppm。刺五加苷 B 的二级质谱图(见图 4)中 m/z 211.09610 为母离子脱去一个 $-C_6H_{10}O_5$ 之后产生的碎片, m/z 193.08565 为母离子脱去一个 $-C_6H_{12}O_6$ 之后产生的碎片, m/z 161.05950 为母离子脱去一个 $-C_7H_{16}O_7$ 之后产生的碎片, m/z 133.06467 为母离子脱去一个 $-C_8H_{16}O_8$ 之后产生的碎片; 并结合刺五加苷 B 的裂解途径(见图 5), 再查阅相关文献和报道, 以及 Trace Finder 软件中的中药成分高分辨质谱数据库(Thermo Scientific OTCML)和 Compound Discoverer 3.2 软件筛查网络数据库(Thermo Scientific cmz Cloud)检索比对相似度, 可推断该化合物为刺五加苷 B。

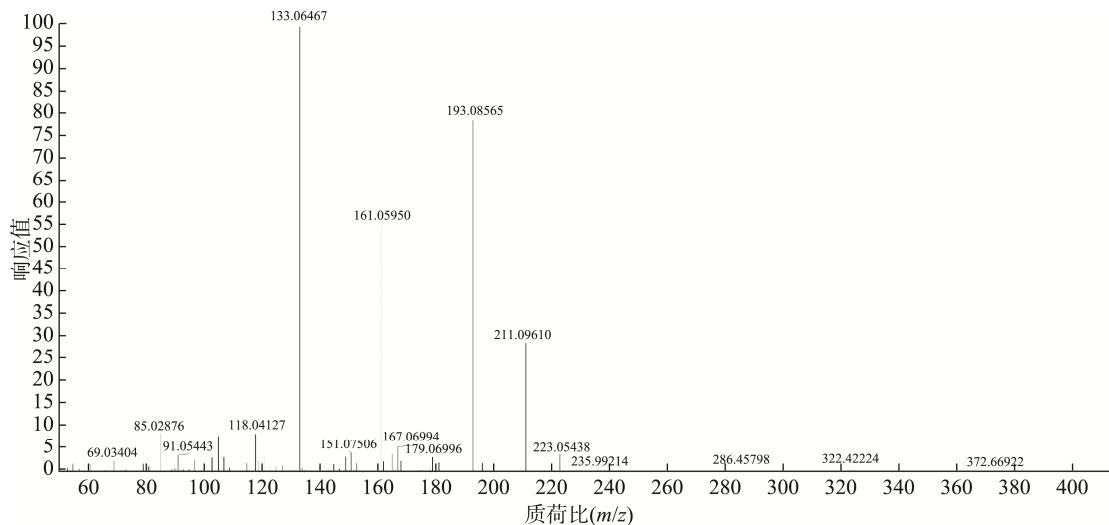


图4 刺五加苷B的二级质谱图

Fig.4 Secondary mass spectrum of eleutheroside B

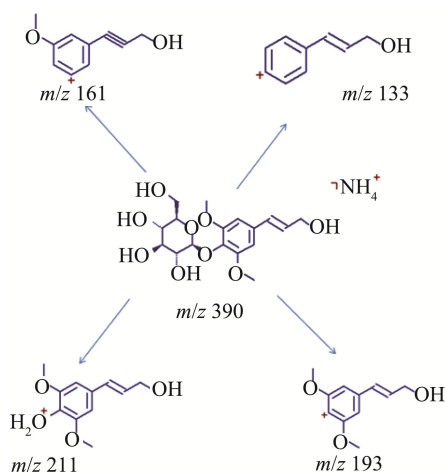


图5 刺五加苷B的裂解途径

Fig.5 Cleavage pathway of eleutheroside B

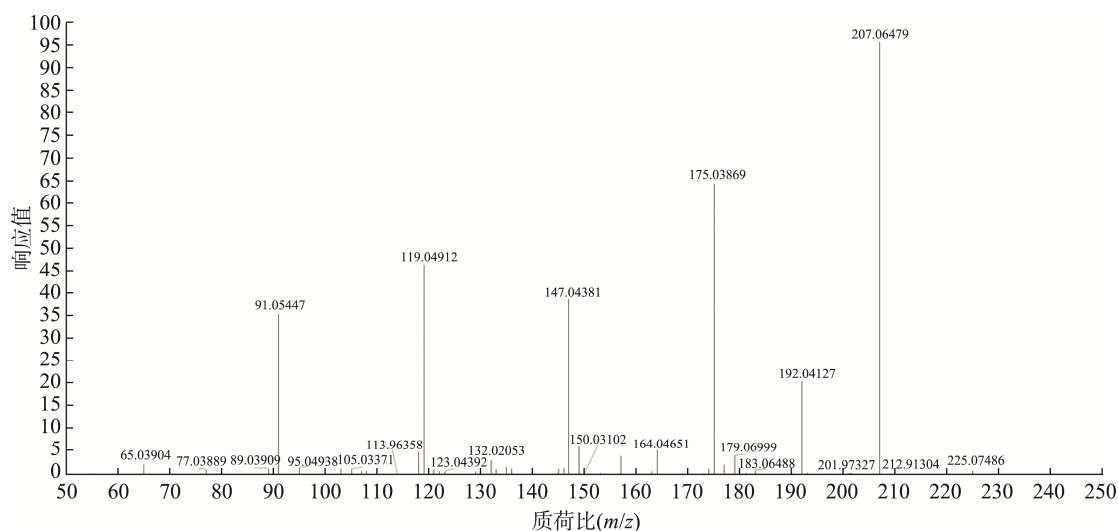


图6 芥子酸的二级质谱图

Fig.6 Secondary mass spectrum of sinapic acid

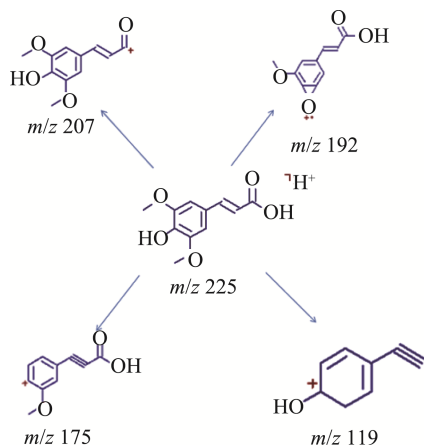


图7 芥子酸的裂解途径

Fig.7 Cleavage pathway of sinapic acid

2.2.3 有机酸类成分的鉴定

本研究从沃柑果皮中筛选鉴定了 5 个有机酸类化合物, 以化合物芥子酸为例进行定性分析。 $t_R=5.77$, 实测值 $[M+H]^+$ m/z 225.07486, 拟合分子式 $C_{11}H_{12}O_5$, 理论值 m/z 225.07575, 质荷比偏差-4.0 ppm。芥子酸的二级质谱图(见图 6) m/z 207.06479 为母离子脱去一个 $-H_2O$ 之后产生的碎片, m/z 192.04127 为母离子脱去一个 $-H_2O$ 和 $-CH_3$ 之后产生的碎片, m/z 175.03869 为母离子脱去一个 $-H_2O$ 和 $-CH_4O$ 之后产生的碎片, m/z 147.04381 为母离子脱去一个 $-C_2H_6O_3$ 之后产生的碎片, m/z 119.04912 为母离子脱去一个 $-C_3H_6O_4$ 之后产生的碎片; 并结合芥子酸的裂解途径(见图 7), 再查阅相关文献以及在 Trace Finder 软件中的中药成分高分辨质谱数据库(Thermo Scientific OTCML)和 Compound Discoverer 3.2 软件筛查网络数据库(Thermo Scientificmz Cloud)检索进行相似度比对, 可推断该化合物为芥子酸。

2.2.4 萜类成分的鉴定

本研究从沃柑果皮中筛选鉴定了 5 个萜类化合物, 以化合物紫苏烯为例进行定性分析。 $t_R=10.13$, 实测值 $[M+H]^+$ m/z 151.11154, 拟合分子式 $C_{10}H_{14}O$, 理论值 m/z 151.11174, 质荷比偏差-1.3 ppm。紫苏烯的二级质谱图(见图 8)中 m/z 133.10106 为母离子脱去一个 $-H_2O$ 之后产生的碎片, m/z 123.11675 为母离子脱去一个 $-CO$ 之后产生的碎片, m/z 109.06485 为母离子脱去一个 $-C_2H_2O$ 之后产生的碎片, m/z 69.07042 为母离子脱去 $-C_3H_6O$ 之后产生的碎片; 并结合紫苏烯的裂解途径(图 9), 再查阅相关文献和报道, 以及 Trace Finder 软件中的中药成分高分辨质谱数据库(Thermo Scientific OTCML)和 Compound Discoverer 3.2 软件筛查网络数据库(Thermo Scientificmz Cloud)检索进行相似度比对, 可推断该化合物为紫苏烯。

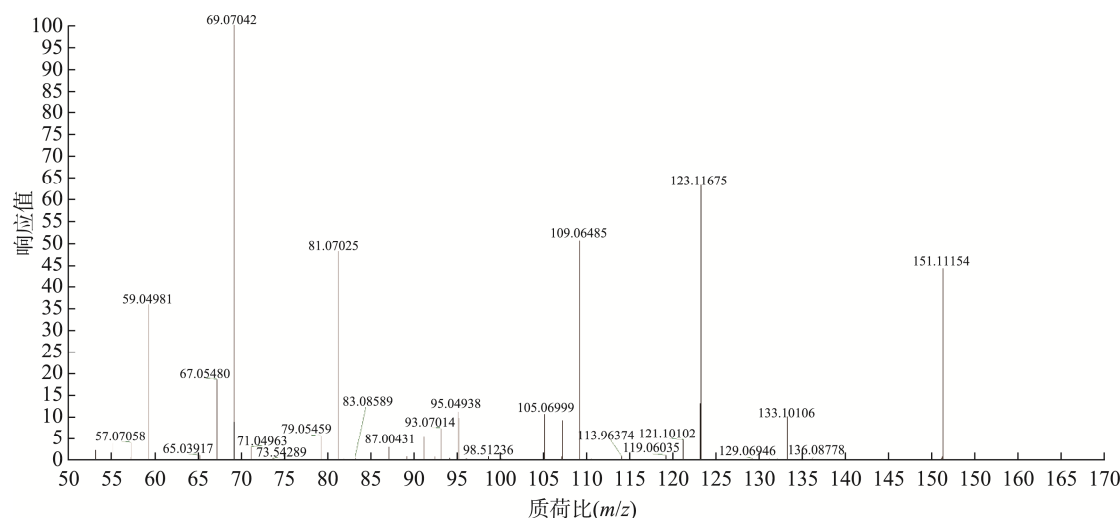


图8 紫苏烯的二级质谱图

Fig 8 Secondary mass spectrum of perillene

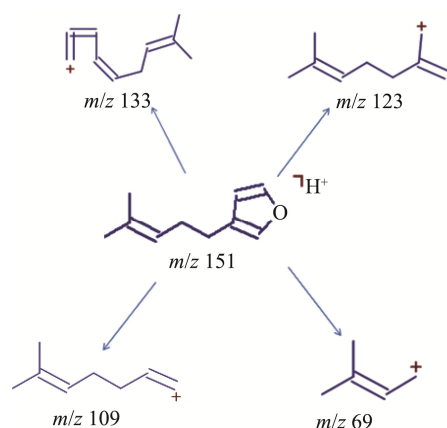


图9 紫苏烯的裂解途径

Fig.9 Cleavage pathway of perillene

3 结论

本研究通过 UPLC-QE-MS 结合多种数据解析方式对沃柑果皮化学成分进行快速鉴定,共鉴定出沃柑果皮中的11类共52个化合物,可为沃柑果皮的研究开发提供参考。

在化学成分鉴定上,该方法过程简单、快速,可同时获得正负离子两种扫描模式的高分辨一级和二级质谱图,一级离子质谱图具有较高的质量精度,其质荷比偏差基本上小于 ± 5 ppm,根据测得质量数和二级碎片离子特征,拟合出各离子碎片的分子式,为进一步鉴定化合物成分及其成分的结构解析提供支持。

参考文献

- [1] 任二芳, 韦志福, 庞成友, 等. 不同产地沃柑品质差异分析[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(12): 150-155.
REN ERF, WEI ZF, PANG CY, *et al.* Analysis of quality of orah mandarins from different producing areas [J]. Food Research and Development, 2024, 45(12): 150-155.
- [2] 江东, 曹立. 晚熟高糖杂柑品种“沃柑”在重庆的引种表现[J]. 中国南方果树, 2011, 40(5): 33-34.
JIANG D, CAO L. Introduction performance of late maturing high sugar mixed *Citrus* variety “Wogan” in Chongqing [J]. South China Fruit, 2011, 40(5): 33-34.
- [3] 张戈壁, 雷翠云, 姜兵海, 等. 广西沃柑种植区的黄化原因调查[J]. 南方园艺, 2024, 35(1): 54-56.
ZHANG GB, LEI CY, LOU BH, *et al.* Investigation on the causes of yellowing in the *Citrus* planting area of Guangxi [J]. Southern Horticulture, 2024, 35(1): 54-56.
- [4] 汪妮娜, 苏祖祥, 廖惠红, 等. 南宁盛产期资阳香橙砧沃柑生物量及矿质元素累积特征[J]. 中国南方果树, 2024, 53(3): 21-27.
WANG NN, SU ZX, LIAO HH, *et al.* Biomass and mineral elements accumulation characteristics of Oran on Ziyang Xiangcheng rootstock in Nanning during high production period [J]. South China Fruit, 2024, 53(3): 21-27.
- [5] 纪洪艳, 林兰仟. 广西柑橘产业发展现状及对策建议[J]. 果树资源学报, 2024, 5(6): 113-116.
JI HY, LIN LQ. Development status and countermeasures of *Citrus* industry in Guangxi [J]. Journal of Fruit Resources, 2024, 5(6): 113-116.
- [6] 陈昌松. 广西沃柑栽培技术要点[J]. 南方农业, 2024, 18(10): 45-47.
CHEN CS. Key points of cultivation techniques for Guangxi Wogan [J]. South China Agriculture, 2024, 18(10): 45-47.
- [7] 杨黎明, 黄小玲, 蒋小玲, 等. 全州县成年沃柑树高位嫁接桂橘一号试验[J]. 南方农业, 2024, 18(6): 86-88.
YANG LM, HUANG XL, JIANG XL, *et al.* Experimental study on high position grafting of Guiju No. 1 on adult *Citrus* trees in Quanzhou County [J]. Southern Agriculture, 2024, 18(6): 86-88.
- [8] 陈忠. 桂南地区沃柑盛产期增产存在的问题及其对策[J]. 南方农业, 2024, 18(14): 69-71.
CHEN Z. The problems and countermeasures of increasing production during the high production period of *Citrus* in Southern Guangxi [J]. South China Agriculture, 2024, 18(14): 69-71.
- [9] 张耀海, 陈细羽, 王成秋, 等. 不同产地沃柑挥发性成分的差异分析[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(5): 297-304.
ZHANG YH, CHEN XY, WANG CQ, *et al.* Difference analysis of volatile components in orah mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) from different areas [J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(5): 297-304.
- [10] 李曦, 李锐霞, 池玉珍, 等. 不同叶果比对沃柑果实分级和养分分配的影响[J]. 安徽农业科学, 2024, 52(20): 48-51, 95.
LI X, LI RX, CHI YZ, *et al.* Effects of different leaf fruit ratios on the

- grading and nutrient distribution in Orah mandarin [J]. *Anhui Agricultural Sciences*, 2024, 52(20): 48–51, 95.
- [11] 秦玉燕, 罗义灿, 邓有展, 等. 不同砧木沃柑果实发育过程中糖酸组分含量变化及品质综合评价[J]. *南方农业学报*, 2024, 55(8): 2201–2214.
- QIN YY, LUO YC, DENG YZ, *et al.* Changes in sugar and acid components contents and comprehensive quality evaluation during fruit development of orah with different rootstocks [J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2024, 55(8): 2201–2214.
- [12] LIN Y, XIA Z, ENCAI B, *et al.* Bio-organic fertilizer with reduced rates of chemical fertilization improves soil fertility and enhances tomato yield and quality [J]. *Scientific Reports*, 2020(10): 177.
- [13] GRAHAM JH, GOTTWALD TR, CUBERO J, *et al.* *Xanthomonas axonopodis* pv. citri: Factors affecting successful eradication of *Citrus* canker [J]. *Molecular Plant Pathology*, 2004, 5(1): 1–15.
- [14] 刘吉敏, 秦原原, 黄其椿, 等. 广西产区柑桔溃疡病和柑桔全爪螨同治降本增效技术研究[J]. *中国南方果树*, 2024, 53(4): 31–36.
- LIU JM, QIN YY, HUANG QC, *et al.* Study on the techniques for control of both citrus canker and citrus red mite in Guangxi with cost reduction and efficiency enhancement [J]. *South China Fruits*, 2024, 53(4): 31–36.
- [15] 苏爱莲. 优质沃柑高产栽培技术与病虫害防治要点[J]. *世界热带农业信息*, 2022(10): 28–31.
- SU AIL. High yield cultivation techniques and key points for disease and pest control of high-quality Valencia oranges [J]. *World Tropical Agriculture Information*, 2022(10): 28–31.
- [16] TALIBI I, BOUBAKER H, BOUDYACH EH, *et al.* Alternative methods for the control of postharvest citrus diseases [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2014, 117(1): 1–17.
- [17] WU L, ZHANG CH, LONG YX, *et al.* Food additives: From functions to analytical methods [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(30): 8497–8517.
- [18] DU YJ, LI YJ, TIAN ZH, *et al.* Natamycin as a safe food additive to control postharvest green mould and sour rot in citrus [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2022, 133(6): 3438–3450.
- [19] OUYANG QL, REYMICK OO, TAO NG. A combination of cinnamaldehyde and citral greatly alleviates postharvest occurrence of sour rot in citrus fruits without compromising the fruit quality [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2022, 59(7): 2776–2783.
- [20] 乔晓莹, 潘献华. “武鸣沃柑”国标通过审核[J]. *农家之友*, 2020(12): 17.
- QIAO XY, PAN XH. The national standard for “Wuming Wogan” has been approved [J]. *Friends of Farmers*, 2020(12): 17.
- [21] 钱开胜. 31 个水果品牌入围“2024 中国品牌价值评价”区域品牌百强榜[J]. *中国果业信息*, 2024, 41(6): 55.
- QIAN KS. 31 fruit brands have been shortlisted for the “2024 China brand value evaluation” regional brand top 100 list [J]. *China Fruit Industry Information*, 2024, 41 (6): 55.
- [22] 何京明, 苏丽梅, 石梁稳, 等. 固相萃取/液相色谱-串联质谱法测定沃柑春雷霉素和双胍辛胺残留[J]. *中国南方果树*, 2024, 53(5): 43–52.
- HE JM, SU LM, SHI LW, *et al.* Determination of residues of kasugamycin and iminotaxidine chloramphenicol and biguanamide in Orah mandarin using Solid-phase extraction/HPLC-MS/MS method [J]. *Chinese Journal of Southern Fruit Trees*, 2024, 53(5): 43–52.
- [23] 陈丽香, 许佩勤. 气相色谱-质谱联用仪测定柑橘类水果中 2, 4-滴的残留量[J]. *海南师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(4): 429–434.
- CHEN LX, XU PQ. Determination of 2, 4-D residues in *Citrus* fruits by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Hainan Normal University (Natural Science)*, 2023, 36(4): 429–434.
- [24] 朱玉连, 何京明, 曾永明, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定沃柑中溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑的残留量[J]. *热带农业科学*, 2024, 44(7): 80–85.
- ZHU YL, HE JM, ZENG YM, *et al.* Determination of the residue contents of bromothalonil, fluopyram, and imibenconazole in Orah via QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry QuEChERS [J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2024, 44(7): 80–85.
- [25] 刘国明, 卫萍, 零东宁, 等. 3 种柑橘类水果果皮多糖组成及活性研究[J]. *食品科技*, 2023, 48(9): 148–153.
- LIU GM, WEI P, LING DN, *et al.* Composition and activity of peel polysaccharides from three *Citrus* fruits [J]. *Food Science and Technology*, 2023, 48(9): 148–153.
- [26] 张晓楠, 余歆, 叶子茂, 等. 宽皮柑橘果实的剥皮性及与细胞壁多糖的关系[J]. *园艺学报*, 2021, 48(12): 2336–2348.
- ZHANG XN, YU X, YE ZM, *et al.* Peeling properties of wide skinned citrus fruits and their relationship with cell wall polysaccharides [J]. *Journal of Horticulture*, 2021, 48 (12): 2336–2348.
- [27] SURI S, SINGH A, NEMA PK. Recent advances in valorization of citrus processing waste: A way forward towards environmental sustainability [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2021, 30(13): 1601–1626.
- [28] 许文婷, 吴金妮, 罗静雯, 等. 超声波辅助木聚糖酶法提取沃柑皮果胶的工艺优化[J]. *粮食与油脂*, 2023, 36(8): 78–82.
- XU WT, WU JN, LUO JW, *et al.* Optimization of ultrasonic assisted xylanase extraction process for pectin from *Citrus* peel [J]. *Grain and Oil*, 2023, 36(8): 78–82.
- [29] VAIO CD, GRAZIANI G, GASPARI A, *et al.* Essential oils content and antioxidant properties of peel ethanol extract in 18 lemon cultivars [J]. *Scientia Horticulturae*, 2010, 126(1): 50–55.
- [30] 路蕴, 诸力维, 邹晓川. 沃柑皮香精油提取及挥发性成分分析[J]. *饲料研究*, 2022, 45(20): 60–64.
- LU Y, ZHU LW, ZOU XC. Extraction and component analysis of essential oil from *Citrus* peel [J]. *Feed Research*, 2022, 45(20): 60–64.
- [31] LARA E, CARVAJAL M, BALANDRAN Q, *et al.* Pectin and pectin-based composite materials: Beyond food texture [J]. *Molecules*, 2018, 23(4): 942.
- [32] RUSSO C, MAUGERI A, LOMBARDO GE, *et al.* The second life of citrus fruit waste: A valuable source of bio-active compounds [J]. *Molecules*, 2021, 26(19): 5991.
- [33] LIANG ZJ, ZHANG PZ, FANG ZX. Modern technologies for extraction of aroma compounds from fruit peels: A review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(5): 1284–1307.
- [34] MATSUZAKI K, NAKAJIMA A, GUO YQ, *et al.* A narrative review of the effects of citrus peels and extracts on human brain health and metabolism [J]. *Nutrients*, 2022, 14(9): 1847.
- [35] 李鸾翔, 唐小霄, 张画喜, 等. 沃柑、红江橙和建阳桔柚果皮精油成分的比较分析[J]. *中国南方果树*, 2023, 52(3): 35–40.
- LI LX, TANG XX, ZHANG HX, *et al.* Comparative analysis of essential oil components in fruit peels of Wogan, Hongjiang orange, and Jianyang orange pomelo [J]. *Chinese Journal of Southern Fruit Trees*, 2023, 52(3): 35–40.
- [36] 范刚, 乔宇, 姚晓琳, 等. 柑橘加工制品中香气物质的研究进展[J]. *中国农业科学*, 2009, 42(12): 4324–4332.
- FAN G, QIAO Y, YAO XL, *et al.* Advances in research of aromatic compounds of citrus processing products [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2009, 42(12): 4324–4332.
- [37] 张锦松, 李珍, 高兴, 等. 南宁地区沃柑生长发育过程观察[J]. *中国果业信息*, 2024, 41(4): 74–77.
- ZHANG JS, LI Z, GAO X, *et al.* Observation on the growth and development process of *Citrus* in Nanning Region China [J]. *China Fruit News*, 2024, 41(4): 74–77.
- [38] 陆雨顺, 赵洋, 王泽帅, 等. 超高效液相色谱-串联四极杆-静电场轨道阱-线性离子阱质谱法测定中药中 7 种杂环胺类物质[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(4): 1427–1434.
- LU YS, ZHAO Y, WANG ZS, *et al.* Determination of seven heterocyclic aromatic amines in Chinese medicine by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap linear ion trap mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(4): 1427–1434.
- [39] 班振, 许凯柔. 基于超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法对六堡茶中化学成分进行快速鉴定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2025, 16(4): 264–271.
- BAN Z, XU KR. Rapid identification of the components in Liubao tea based on ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2025, 16(4): 264–271.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)