

# 联合UPLC-QTOF-MS与HS-SPME-GC-MS 测定赣南脐橙果肉化学成分

刘渝辰<sup>1</sup>, 余迎利<sup>1,2</sup>, 甘思逸<sup>1</sup>, 刘宇鑫<sup>1</sup>, 金汝生<sup>2</sup>, 蔡新送<sup>2</sup>, 叶咏虹<sup>2</sup>, 毛雪金<sup>1,2</sup>, 王远兴<sup>1,2,\*</sup>  
(1.南昌大学 食品科学与资源挖掘全国重点实验室, 江西 南昌 330047; 2.南昌大学食品学院, 江西 南昌 330047)

**摘要:** 采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱技术, 在37 min内鉴定脐橙果肉中的148种非挥发性有机物, 分别为黄酮类、有机酸类、氨基酸类和其他植物化学成分。采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术, 研究赣南地区4个主产区瑞金、信丰、安远和南康脐橙果肉中挥发性有机物, 总共鉴定挥发性有机化合物97种, 包括酯类、醇类、醛类和萜烯类化合物。研究结果为进一步分析赣南地区的脐橙果肉物质提供详细数据, 对进一步研究赣南脐橙物质基础具有一定指导意义。

**关键词:** 超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱技术; 顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用; 赣南脐橙; 挥发性有机物; 非挥发性有机物

## Identification of Chemical Components in Gannan Navel Orange Pulp by UPLC-QTOF-MS Coupled with HS-SPME-GC-MS

LIU Yuchen<sup>1</sup>, YU Yingli<sup>1,2</sup>, GAN Siyi<sup>1</sup>, LIU Yuxin<sup>1</sup>, JIN Rusheng<sup>2</sup>, CAI Xinsong<sup>2</sup>, YE Yonghong<sup>2</sup>, MAO Xuejin<sup>1,2</sup>, WANG Yuanxing<sup>1,2,\*</sup>  
(1.State Key Laboratory of Food Science and Resources, Nanchang University, Nanchang 330047, China;  
2.College of Food Science, Technology Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract:** Using ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS), we separated and identified 148 non-volatile organic compounds including flavonoids, organic acids and amino acids in navel orange pulp in 37 min. The volatile organic compounds (VOCs) in the pulp of navel oranges from four major production regions in southern Jiangxi Province, Ruijin, Xinfeng, Anyuan and Nankang were detected by headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). In total, 97 VOCs were identified including esters, alcohols, aldehydes and terpenes. The results of this study provide detailed data for further research on chemical substances in the pulp of Gannan navel oranges.

**Keywords:** ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry; headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; Gannan navel oranges; volatile organic compounds; non-volatile organic components

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220908-079

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)14-0216-13

引文格式:

刘渝辰, 余迎利, 甘思逸, 等. 联合UPLC-QTOF-MS与HS-SPME-GC-MS测定赣南脐橙果肉化学成分[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 216-228. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220908-079. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Yuchen, YU Yingli, GAN Siyi, et al. Identification of chemical components in Gannan navel orange pulp by UPLC-QTOF-MS coupled with HS-SPME-GC-MS[J]. Food Science, 2023, 44(14): 216-228. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220908-079. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-09-08

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(32160562);

南昌大学食品科学与技术国家重点实验室自由探索项目(SKLF-ZZB-202129)

第一作者简介: 刘渝辰(1997—)(ORCID: 0000-0002-6301-5715), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品质量与安全。

E-mail: ll13361641132@163.com

\*通信作者简介: 王远兴(1964—)(ORCID: 0000-0003-3285-3959), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学、色谱与质谱分析。E-mail: yuanxingwang@ncu.edu.cn

脐橙是世界农业与经济领域最重要的水果作物之一<sup>[1]</sup>,它含有许多必需的维生素、氨基酸、类黄酮、酚酸和植物化学物质<sup>[2]</sup>。脐橙具有抗氧化、抗癌、抗炎、镇痛、抗过敏、预防和治疗心血管疾病、免疫、抗菌等多种功能<sup>[3]</sup>。具有生物活性的黄酮类化合物有利于身体组织的生长、发育和修复<sup>[4]</sup>。它们具有不同的生物学特性(抗菌、抗炎、抗氧化、增强免疫、调节脂质代谢和保护肠道健康)<sup>[5]</sup>。据报道,脐橙具有多种生物活性,包括抗氧化<sup>[6-7]</sup>、抗糖尿病的潜力<sup>[8]</sup>。

赣南脐橙是一种营养丰富的水果,产自中国中部的江西省赣州市。赣南特有的富硒红壤土层深厚,土壤呈酸性富含微量稀土元素,有利于糖的积累和香气的形成<sup>[9-10]</sup>。赣南气候属亚热带湿润季风气候,具有日照充足、降水充足、昼夜温差大等优点。气候有利于脐橙的生长<sup>[11]</sup>。赣南脐橙是赣南地区的受保护地理标志产品,它还含有以橙皮苷和柚皮素为主的黄酮类化合物和氨基酸、类胡萝卜素<sup>[12]</sup>。赣南脐橙和柚子、柠檬等水果类似,含有多种抗氧化分子例如多酚、抗坏血酸,这些抗氧化分子可以抑制自由基对人体的有害影响,柑橘中黄酮类化合物芦丁、橙皮苷、柚皮素、柚皮苷和类柠檬苦素是身体组织生长、发育和修复所必需的<sup>[13-14]</sup>。它是一种重要的柑橘类水果,食用具有促进健康和保护肠道健康的优点。脐橙中含有橙皮苷、芦丁、柚皮苷等黄酮类化合物,在中药中具有清热去火的效果,橙皮苷能扩展支气管,具有清热化痰、疏郁理气、抗炎和抗过敏的功效,芦丁对高糖高脂饮食导致的小鼠肾脏损害具有保护作用<sup>[15-20]</sup>。

到目前为止,赣南脐橙化学成分的研究并不充分,采用多种类型分析方法全面检测其化学成分,对于赣南脐橙的质量分析和控制十分有利,故本研究联合超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱(ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, UPLC-QTOF-MS)技术与顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)联用技术填补赣南脐橙中的挥发性和非挥发性化学成分的空缺,有助于未来赣南脐橙成分的进一步提取和利用研究。因此,采用UPLC-QTOF-MS、HS-SPME-GC-MS具有十分显著的优势,二者具有高分辨率、高灵敏度、全扫描等优点。它已被广泛应用于各种食品中化学成分的表征和鉴定<sup>[21]</sup>,该技术已成功用于多个领域的非挥发性化合物的定性和定量分析,如大鼠血浆、红酒、青钱柳和绿茶的测定<sup>[22-25]</sup>,该技术在食品检测领域具有广阔的发展前景。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

2021年12月采摘成熟赣南纽荷尔脐橙,所有样品均产自江西省赣州市4个主要产区的4个果园,海拔高度均为200~250 m区间,果树树龄均为12 a。以赣南地区瑞金鹏飞果业(E 115°51'36", N 25°49'48")、信丰县宝利果业(E 114°56'24", N 25°20'24")、安远仟唐农业(E 115°22'12", N 25°9')、南康区俊萍果业(E 114°47'24", N 25°30'36"),以4个赣南脐橙协会认证果园的商品成熟脐橙为原料,每个果园选取20~30个正宗原橙样品进行分析。

甲醇(色谱级) 德国Merck公司;蒸馏水 美国Watson公司;甲酸(LC-MS级) 美国ROE Scientific INC公司;正构烷烃标品混合物(C<sub>7</sub>~C<sub>40</sub>) 德国Sigma-Aldrich公司。

### 1.2 仪器与设备

1290 UPLC-6538 QTOF-MS(配有MassHunter Qualitative Analysis和MassHunter Mass Profiler数据处理软件)、7890A气相色谱仪-7000三重串联四极杆质谱联用仪 美国Agilent公司;57330-U SPME萃取手柄、50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头 美国Sigma公司;AL104电子天平 瑞士Mettler Toledo公司;TDL-5-A离心机 北京东方精华苑科技有限公司;KQ5200E超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司;HH-2数显恒温水浴锅 常州国华电器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 GC-MS检测

在赣南4个县典型脐橙产区,采集成熟脐橙为研究对象,在果园中随机抽取。用榨汁机提取脐橙可食用果肉样品,称取3 g果肉样品于20 mL顶空萃取瓶中,将顶空萃取瓶置于50 °C水浴锅中平衡30 min,再将萃取头插入顶空萃取瓶中萃取吸附25 min。然后用GC-MS萃取5 min。采用GC-MS对脐橙的挥发性成分进行测定。

GC条件: HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 mm);载气为氦气,流量为1 mL/min;分流比为5:1,进样量1 μL;升温程序:初始温度35 °C,保持5 min,以6 °C/min升温到60 °C,保持20 min;以3 °C/min升温到140 °C,维持1 min;以5 °C/min升至250 °C,维持3 min,总分析时间62.83 min。

MS条件: 电子电离源;电子能量70 eV;传输线温度275 °C;离子源温度230 °C;母离子 $m/z$  285;激活电压1.5 V;质量扫描范围 $m/z$  50~450。

#### 1.3.2 UPLC-MS检测

采收的果实立即运至实验室冻干后,将这些样品磨成细粉过筛,放入-20 °C的冰柜中保存,直至使

用。使用时称取1 g冻干粉,将冻干粉与15 mL萃取剂(80%甲醇)充分混合,30 ℃超声提取30 min,再使用4 500 r/min离心10 min,收集上清液,重复3次,最后将上清液使用80%甲醇溶液定容到50 mL容量瓶中,用0.22 μm PTFE的滤膜过滤,装入进样瓶,用于上机分析。相同产地脐橙设8个生物重复。

UPLC条件: Zorbax Eclipse Plus C<sub>18</sub>色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm);柱温25 ℃;流动相A为0.1%甲酸溶液,流动相B为甲醇含0.1%甲酸。梯度洗脱程序: 0~12 min, 97%~70% A, 3%~30% B; 12~27 min, 70%~22% A, 30%~78% B; 27~32 min, 22%~5% A, 78%~95% B; 32~37 min, 22%~97% A, 78%~3% B;流动相流速0.3 mL/min;进样量5.0 μL。

MS条件: 正、负离子模式;电喷雾离子源;质量扫描范围 $m/z$  100~1 500;碰撞气: 氮气;毛细管电压3 500 V;碰撞电压125 V;碰撞能10~50 eV;干燥气流速11.0 L/min;干燥气(N<sub>2</sub>)温度325 ℃;雾化气压力40 psi;八极杆射频电压750 V;离子扫描范围 $m/z$  100~1 500;二级碰撞能10~50 eV;参比离子: 负离子,  $m/z$  112.985 6、1 033.988 1;正离子 $m/z$  121.050 9、922.009 8。

### 1.3.3 保留指数计算

各组分的保留指数(retention index, RI)计算以正构烷烃标定混合物为基础,利用Kovats方程计算:

$$RI=100n+100\times\frac{t_x-t_n}{t_{n+1}-t_n}$$

式中:  $t_x$ 为待测组分的保留时间/min;  $n$ 和 $n+1$ 分别表示正构烷烃的碳原子数;其中 $t_n < t_x < t_{n+1}$ 。

### 1.4 数据统计及图表绘制

采用安捷伦MassHunter B.07.00采集软件进行所有的操作、采集和数据分析。通过在METLIN (<http://metlin.scripps.edu/>)、Chemspider (<https://www.chemspider.com/>)、Food Database (<http://foodb.ca/>)、MassBank (<http://www.massbank.jp/>)等数据库进行物质检索,鉴定非挥发性化合物。Venn图和总离子流图使用<https://bioinfopg.cnb.csic.es/tools/venny/index.html>在线网站以及Origin2021绘图软件制作。挥发性有机化合物鉴定采用NIST 17 MS Library进行,使用NIST 17数据库通过比较质谱信息与已发表文献RI识别未知化合物。

## 2 结果与分析

### 2.1 GC-MS测定结果

#### 2.1.1 主要挥发性成分

萜类化合物是柑橘类植物精油的主要香味成分。

GC-MS分析发现,脐橙中含量最高的萜类化合物为 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -月桂烯、 $D$ -柠檬烯和芳樟醇。 $\alpha$ -蒎烯是合成香料的重要成分<sup>[26]</sup>, $\beta$ -月桂烯呈无色或淡黄色液体,具有淡淡的香脂香气,存在于红茶、砖茶、沱茶等发酵后茶中,发酵后含量增加<sup>[27]</sup>。 $D$ -柠檬烯作为柠檬精油的成分之一,具有预防皮肤癌、预防胃癌增生和促进癌细胞凋亡的作用<sup>[28]</sup>,芳樟醇是一种天然的单萜化合物,存在于香菜等植物中,具有抗肿瘤和抗心脏毒性作用<sup>[29]</sup>。

醇类的含量在香味成分中起着重要作用。在检测到的97种挥发性化合物中,醇类含量较高,具有绿叶、青草和水果味,多汁的细微差别,醇类挥发性化合物是在水果生长发育过程中通过一系列酶促反应形成的。3-己烯-1-醇是一种在许多新鲜水果和蔬菜中发现的绿色草化合物,被广泛用作加工食品的添加剂风味剂<sup>[30]</sup>,1-癸醇是一种透明无色液体,具有甜花香味,与香茅醇和鸢尾根油的混合物类似,常用于制造精油<sup>[31]</sup>。总体而言,醛类比萜类具有更好的抗菌活性。已有研究表明,适量的己醛可以延长柑橘果实的贮藏时间<sup>[32]</sup>,壬醛可以抑制柑橘中酸腐菌的生长速度<sup>[33]</sup>。2-十一烯醛有一种类似柑橘皮的蜡状、略带肥皂味的香气,广泛存在于新鲜水果和蔬菜中。3-隐品酮在稀释时具有强烈的香料以及草本植物香气。3-辛酮有蘑菇、奶酪和发霉的水果的细微差别,而1-辛烯-3-酮具有强烈的奶油、泥土、蘑菇与鱼和植物香气。这些化合物是脐橙果肉风味重要的组成成分,许多挥发性化合物在脐橙皮和橙汁研究中鲜见报道,本研究使赣南脐橙挥发性成分数据库更详实。

#### 2.1.2 挥发性组分差异

如图1、2和表1所示,安远组特有的挥发性组分有6个:香茅醇(44)、对-1-烯-9-醛(57)、反-香芹醇(59)、紫苏醇(68)、橙花醇乙酸酯(72)、 $\beta$ -古巴烯(78);南康组特有的挥发性组分有7个:安息香醛(12)、己酸乙酯(21)、反式-2-己烯酸(27)、3-羟基己酸甲酯(29)、辛酸甲酯(41)、2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇(49)、别香橙烯(84);瑞金组特有的挥发性组分有5个:3-辛酮(17)、反式-2-壬烯-1-醇(45)、2,4-壬二烯醛(56)、 $\gamma$ -桉叶烯(85)、广藿香醇(95);信丰组特有的挥发性组分有6个:1-辛烯-3-酮(15)、丁酸丁酯(20)、4-异丙烯基甲苯(35)、隐品酮(48)、香茅醇(61)、 $\beta$ -瑟林烯(80);安远、南康、瑞金、信丰4组的共同挥发性组分有36个。

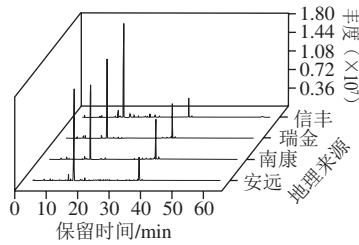


图1 采用HS-SPME-GC-MS方法检测脐橙果肉总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatograms of volatile components of navel oranges identified by HS-SPME-GC-MS

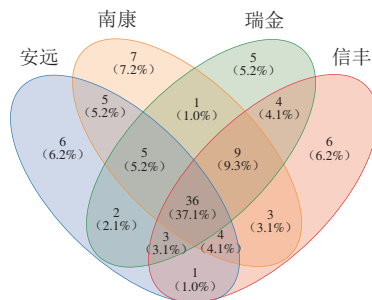


图2 采用HS-SPME-GC-MS方法得到脐橙挥发性成分Venn图

Fig. 2 Venn diagram of volatile components of navel oranges identified by HS-SPME-GC-MS

表1 采用HS-SPME-GC-MS检测脐橙的挥发性成分鉴定

Table 1 Information about volatile compounds of navel oranges identified by HS-SPME-GC-MS

序号	挥发性化合物	保留时间/min	RIa	RIb	分子式	地理来源
1	反-2-戊烯醛 (E)-2-pentenal	5.206	724.99	754	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	1, 2, 3, 4
2	顺-2-戊烯-1-醇 (Z)-2-penten-1-ol	5.850	749.01	767	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	1, 2, 3, 4
3	己醛 hexanal	6.748	782.51	800	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1, 2, 3, 4
4	2-己烯醛 2-hexenal	8.665	842.35	851	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	1, 2, 3, 4
5	3-己烯-1-醇 3-hexen-1-ol	8.846	847.65	856	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1, 2, 3, 4
6	反式-2-己烯-1-醇 (E)-2-hexen-1-ol	9.248	859.40	862	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1, 2, 3, 4
7	1-己醇 1-hexanol	9.349	862.36	868	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	1, 2, 3, 4
8	庚醛 heptanal	10.508	896.26	901	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	1, 2, 3, 4
9	α-侧柏烯 α-thuene	11.527	920.80	929	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2
10	α-蒎烯 α-pinene	11.755	926.13	937	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2, 3, 4
11	反式-2-庚醛 (E)-2-heptenal	12.867	952.09	958	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	1, 2, 3, 4
12	安息香醛 benzaldehyde	12.988	954.91	962	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	2
13	香桉烯 sabinene	13.558	968.22	974	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2
14	1-庚醇 1-heptanol	13.611	969.46	970	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	3, 4
15	1-辛烯-3-酮 1-octen-3-one	13.893	976.04	979	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	4
16	蘑菇醇 1-octen-3-ol	14.020	979.01	980	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2, 3, 4
17	3-辛酮 3-octanone	14.275	984.96	986	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	3
18	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	14.295	985.43	989	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	1, 2, 4
19	β-月桂烯 β-myrcene	14.469	989.49	991	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2, 3, 4
20	丁酸丁酯 butyl butyrate	14.744	995.91	995	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	4
21	己酸乙酯 ethyl caproate	14.918	999.98	1000	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	2
22	3-蒎烯 3-carene	15.227	1006.57	1011	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2, 3
23	α-蒎品烯 α-terpinene	15.582	1014.30	1017	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2, 3
24	(Z)-己-2-烯基乙酸酯 (Z)-2-hexen-1-ol acetate	15.763	1018.01	1006	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	2, 4
25	D-柠檬烯 D-limonene	16.266	1028.75	1032	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2, 3, 4
26	(R)-异香芹萜烯 (R)-isocarvostrene	16.701	1038.04	1027	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2, 3

续表1

序号	挥发性化合物	保留时间/min	RIa	RIb	分子式	地理来源
27	反式-2-己烯酸 ethyl 2-hexenoate	16.996	1044.33	1037	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	2
28	(E)-β-罗勒烯 (E)-β-ocimene	17.151	1047.64	1049	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2, 3, 4
29	3-羟基己酸甲酯 3-hydroxy hexanoic acid methyl ester	17.345	1051.78	1049	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	2
30	反-2-辛烯醛 (E)-2-octenal	17.580	1056.80	1060	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	3, 4
31	γ-松油烯 γ-terpinene	17.586	1057.54	1060	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1, 2
32	反-2-辛烯-1-醇 (E)-2-octen-1-ol	18.183	1069.67	1067	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	1, 3, 4
33	正辛醇 1-octanol	18.310	1072.38	1072	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	1, 2, 3, 4
34	异松油烯 terpinolene	18.960	1086.25	1088	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2, 3, 4
35	4-异丙烯基甲苯 4-isopropenyltoluene	19.061	1088.41	1090	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	4
36	芳樟醇 linalool	19.637	1100.70	1099	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2, 3, 4
37	天竺葵醛 nonanal	19.798	1104.12	1104	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	1, 2, 3, 4
38	对薄荷-1,3,8-三烯 1,3,8-p-menthatriene	20.066	1109.82	1119	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	1, 3, 4
39	(E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯 (E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene	20.388	1116.66	1116	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	1, 2, 3, 4
40	反式-薄荷基-2,8-二烯-1-醇 (Z)-p-mentha-2,8-dien-1-ol	20.529	1119.66	1123	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1, 2, 3, 4
41	辛酸甲酯 methyl octanoate	20.797	1125.36	1126	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	2
42	羟基己酸乙酯 ethyl 3-hydroxyhexanoate	20.944	1128.48	1133	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	1, 2, 3, 4
43	(S)-(-)-柠檬烯 (S)-(-)-limonene oxide	21.306	1136.17	1138	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1, 2, 4
44	香茅醇 citronellal	22.117	1153.41	1153	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1
45	反式-2-壬烯-1-醇 (E)-2-nonen-1-ol	22.895	1169.95	1176	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	3
46	1-壬醇 1-nonanol	23.049	1173.22	1173	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	1, 2, 3, 4
47	松油烯-4-醇 terpinen-4-ol	23.183	1176.07	1177	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1, 2, 3, 4
48	隐品酮 cryptone	23.545	1183.76	1184	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	4
49	2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇 2,6-dimethyl-3,7-octadien-2,6-diol	23.679	1186.61	1190	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	2
50	α-松油醇 α-terpineol	23.853	1190.31	1190	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1, 2, 3, 4
51	丁酸 hexyl butanoate	23.961	1192.60	1192	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2, 3, 4
52	(E)-丁酸-2-己烯酯 (E)-2-hexenyl butyrate	24.115	1195.88	1195	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	2, 3, 4
53	辛酸乙酯 ethyl octanoate	24.222	1198.15	1196	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	1, 2, 3, 4
54	(E)-二氢香芹酮 (E)-dihydrocarvone	24.410	1202.23	1201	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1, 4
55	癸醛 decanal	24.564	1205.63	1206	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1, 2, 3, 4
56	2,4-壬二烯醛 2,4-nonadienal	24.906	1213.18	1213	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	3
57	对-1-烯-9-醇 p-menth-1-en-9-ol	25.040	1216.13	1229	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1
58	β-环柠檬烯 β-cyclocitral	25.160	1218.78	1220	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2, 3, 4
59	反-香芹醇 (E)-carveol	25.180	1219.22	1217	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1
60	橙花油醇 nerol	25.616	1228.85	1228	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1, 2, 3, 4
61	香茅醇 citronellol	25.677	1230.19	1228	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	4
62	顺式-柠檬烯 neral	26.145	1240.52	1240	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1, 2
63	香芹酮 carvone	26.240	1242.62	1242	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1, 2, 3, 4
64	香叶醇 geraniol	26.843	1255.93	1255	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1, 3, 4
65	(E)-2-癸烯醛 (E)-2-decenal	27.097	1261.53	1263	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	3, 4
66	牻牛儿醛 citral	27.506	1270.56	1276	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1, 2, 3
67	正癸醇 1-decanol	27.647	1273.67	1273	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	2, 3
68	紫苏醇 perillyl alcohol	28.411	1290.53	1296	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1
69	十一醛 undecanal	29.148	1307.12	1307	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	1, 2, 3, 4
70	α-蒎烯油烯 α-cubebene	30.925	1348.23	1351	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 3
71	2-十一烯醛 2-undecenal	31.595	1363.73	1367	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	3, 4
72	橙花醇乙酸酯 neryl acetate	31.649	1364.98	1364	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	1
73	古巴烯 copaene	32.044	1374.12	1376	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 4
74	己酸己酯 hexyl hexanoate	32.587	1386.68	1384	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	2, 3, 4
75	(-)-β-榄香烯 (-)-β-elemene	32.775	1391.02	1391	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 3, 4
76	月桂醛 dodecanal	33.519	1408.65	1409	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	1, 2, 3, 4
77	石竹烯 caryophyllene	33.867	1417.10	1419	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 3, 4
78	β-古巴烯 β-copaene	34.289	1427.36	1432	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1
79	香树烯 aromandendrene	35.167	1448.69	1440	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 3

续表1

序号	挥发性化合物	保留时间/min	R1a	R1b	分子式	地理来源
80	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene	35.174	1 448.86	1 486	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	4
81	香叶基丙酮 geranylacetone	35.342	1 452.94	1 453	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	1, 2, 3, 4
82	反- $\beta$ -法尼烯 ( <i>E</i> )- $\beta$ -farnesene	35.516	1 457.17	1 457	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2
83	$\gamma$ -古芸烯 $\gamma$ -gurjunene	36.173	1 473.13	1 473	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 3, 4
84	别香橙烯 alloaromadendrene	36.340	1 477.19	1 461	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2
85	$\gamma$ -桉叶烯 $\gamma$ -selinene	36.515	1 481.44	1 479	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3
86	2-异丙烯基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘 2-isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	36.521	1 481.58	1 492	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 4
87	瓦伦烯 valencene	36.997	1 493.15	1 492	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 3, 4
88	4-葎澄茄醇 4-epi-cubebol	37.245	1 499.17	1 493	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	1, 2, 3, 4
89	佛术烯 eremophilene	37.359	1 502.08	1 499	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 3, 4
90	诺卡烯 nootkatene	37.775	1 512.87	1 511	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	1, 2, 3, 4
91	$\delta$ -杜松烯 $\delta$ -cadinene	38.237	1 524.86	1 524	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 3, 4
92	蛇床-3,7(11)-二烯 selina-3,7(11)-diene	38.914	1 542.42	1 542	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2, 4
93	丁香烯氧化物 caryophyllene oxide	40.463	1 582.62	1 581	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	2, 3, 4
94	香叶基丙酮(+) allohimachalol	42.889	1 657.84	1 674	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	2, 4
95	广藿香醇 pogostol	42.889	1 657.84	1 655	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	3
96	甲基乙烯基萜酚 neointermedeol	42.969	1 660.47	1 660	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	2, 3, 4
97	香柏酮 nootkatone	46.911	1 807.68	1 808	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	1, 3

注：地理来源1对应安远，2对应南康，3对应瑞金，4对应信丰，下表同；R1a根据正构烷烃及Kovats公式计算获得，R1b根据NIST库查询获得。

## 2.2 LC-MS检测结果

### 2.2.1 有机酸类

有机酸在柑橘类水果中广泛分布，国外研究表明食用含有机酸的柑橘水果有益人体健康<sup>[34]</sup>。有机酸在植物生长的所有阶段都发挥着重要作用，影响着植物的中枢代谢，如线粒体呼吸代谢<sup>[35]</sup>和细胞氧化还原代谢<sup>[36]</sup>。在赣南脐橙果肉中鉴定出20种有机酸，在负离子模式下检测到质谱准分子离子峰为 $m/z$  117.018 9 [M-H]<sup>-</sup>，以及二级质谱中碎片离子为 $m/z$  99.009 3 [M-H-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>、73.030 3 [M-H-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、55.018 7 [M-H-HCOOH-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>，结合数据库及文献<sup>[37]</sup>数据比对，最终鉴定该化合物为琥珀酸(25)<sup>[37]</sup>。负离子模式下，在 $m/z$  133.015 9处出现准分子离子峰，保留时间为1.133 min，而 $m/z$  115.005 3是由于失水而形成的。 $m/z$  133.015 9的碎片离子去除一分子CO<sub>2</sub>得到 $m/z$  89.024 5的碎片离子。 $m/z$  71.014 0的碎片离子由准分子离子形成去除一分子[HCOOH]<sup>-</sup>残基碎片，随后脱一分子水，再从分子的剩余部分迁移2个氢而产生，这些化合物碎裂模式的产生都包含水分子的中性损失。 $m/z$  133.015 9的碎片离子去除C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>得到 $m/z$  59.014 0的碎片离子，通过比较文献<sup>[38]</sup>中化合物的质谱碎片断裂模式，该化合物被鉴定为D-(+)-苹果酸(14)。同时，通过查阅代谢物数据库、质谱数据网站和相关文献<sup>[38]</sup>，鉴定出柠檬酸(21)和脱落酸(91)等具有相似裂解模式的有机酸，裂解途径如图3所示。负离子模式下，在保留时间为1.813 min时，化合物21在 $m/z$  147.031 4处出现准分子离子峰，推测分子式为C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>。次级碎片离子主要分

布在 $m/z$  129.020 2、103.039 8、87.009 7和77.922 2，其中 $m/z$  103.039 8的碎片离子是由[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>]<sup>-</sup>丢失一分子[CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>形成的。 $m/z$  129.020 2是由母离子去除H<sub>2</sub>O分子形成的碎片离子，而 $m/z$  87.009 7是由母离子失去[HCOOH]<sup>-</sup>形成的，初步鉴定为柠檬酸(21)。VC(17)的母离子为 $m/z$  175.021 0 [M-H]<sup>-</sup>，失去C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>生成 $m/z$  115.004 8，或持续失去C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>生成 $m/z$  87.010 0。化合物110在 $m/z$ 为187.096 8时显示[M-H]<sup>-</sup>离子。化合物110的质谱在 $m/z$  125.096 3 [M-H-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、97.065 9 [M-H-H<sub>2</sub>O-CO-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>处出现了特征碎片离子，初步鉴定化合物110为壬二酸(110)<sup>[38]</sup>。

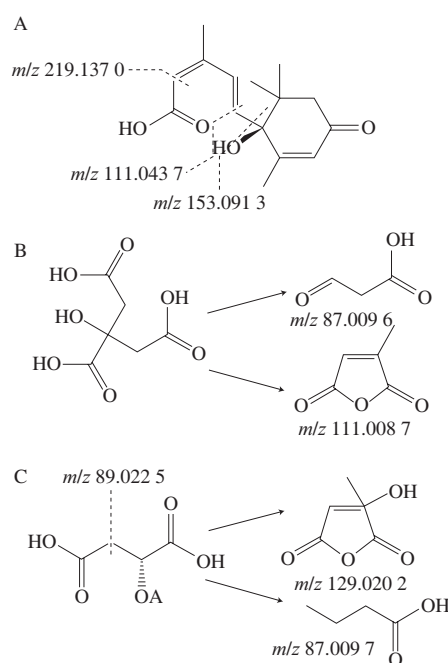


图3 脱落酸(A)、柠檬酸(B)、D-(+)-苹果酸(C)的MS/MS裂解途径

Fig. 3 Possible MS/MS fragmentation patterns of abscisic acid (A), citric acid (B) and D-(+)-malic acid (C)

化合物91在 $m/z$  263.128 [M-H]<sup>-</sup>时表现为准分子离子峰主片段，对应分子式为C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>，在 $m/z$  219.137 [M-H-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>时为主碎片离子，结合文献<sup>[39]</sup>及数据库鉴定化合物91为脱落酸。脱落酸是一种具有生长调节作用的植物激素，可促进叶片休眠、老化和脱落<sup>[39]</sup>。化合物58负离子模式下 $m/z$  341.085 9 [M-H]<sup>-</sup>碎片离子在 $m/z$  179.033 9出现，对应基团为咖啡酰基，结合文献<sup>[40]</sup>以及在 $m/z$  135.045 4处出现CO<sub>2</sub>丢失的特征离子，鉴定为咖啡酰己糖苷(58)<sup>[40]</sup>。

在正离子模式下，检测二级质谱中在保留时间0.873 min存在 $m/z$  175.119 1 [M+H]<sup>+</sup>、158.092 0 [M+H-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、130.097 2 [M+H-NH<sub>3</sub>-CO]<sup>+</sup>、116.070 7 [M+H-CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、70.065 3 [M+H-CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-

$\text{CH}_2\text{O}_2]^+$ 、60.055 7  $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3]^+$ 等裂解碎片, 结合文献[37]并且根据化合物的确切分子质量和裂解方式, 推断化合物为L-精氨酸(1), 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ 。同理结合文献[40], 0.979 min观察到 $m/z$ 为98.062 4  $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 和70.065 4  $[\text{M}+\text{H}-\text{HCOOH}]^+$ 的特征碎片离子, 最终推断为L-脯氨酸(6) [41]。

### 2.2.2 黄酮及糖苷类

黄酮类化合物存在于多种柑橘类水果、浆果等水果中, 在调节植物生长发育中发挥重要作用, 赋予植物细胞丰富的色彩[42]。最新报道表明, 黄酮类化合物也可以作为一种有效的抗癌剂应用于保健食品行业中[43]。黄酮的主要断裂模式包括损失一系列中性小分子, 如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 和Retro-Diels-Alder裂解产生碎片离子[43]。在保留时间为15.474 min时, 在 $m/z$  561.150 9、451.124 6、199.105 9、331.079 9、289.070 0、129.056 5、85.028 6处检测到丰度较高的产物离子, 鉴定为圣草次苷(93)。以4',5,6,7-四甲氧基黄酮(123)为例, 该化合物在测试样品中的保留时间为25.172 min, 根据一级质谱离子峰为 $m/z$  343.117 5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 推测出分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 。碎片离子分别为 $m/z$  327.087 8  $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4]^+$ 、313.072 5  $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$ 、309.077 1  $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}]^+$ 、299.091 9  $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}]^+$ 、285.075 9  $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_6-\text{CO}]^+$ 、253.084 3  $[\text{M}+\text{H}-2 \cdot \text{CH}_3-\text{C}_9\text{H}_8\text{O}]^+$ 、181.014 4  $[\text{M}+\text{H}-2 \cdot \text{CH}_3-\text{C}_9\text{H}_8\text{O}]^+$ 、153.018 9  $[\text{M}+\text{H}-2 \cdot \text{CH}_3-\text{C}_9\text{H}_8\text{O}-\text{CO}]^+$ 和135.044 2  $[\text{M}+\text{H}-\text{OCH}_3-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3]^+$ 。结合质谱裂解规律以及相关文献[44]佐证和在线网站数据库, 最终鉴定该化合物为4',5,6,7-四甲氧基黄酮(123), 裂解规律如图4所示[44]。

化合物101在 $m/z$  273.076 2处显示 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 离子, 计算出 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 的元素组成。化合物101的碎片离子为 $m/z$  273.076 2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $m/z$  231.054 0  $[\text{M}+\text{H}-42]^+$ 、189.054 4  $[\text{M}+\text{H}-84]^+$ 、179.033 2  $[\text{M}+\text{H}-94]^+$ 、153.019 5  $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}]^+$ 、147.046 4  $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3]^+$ 、119.046 8  $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4]^+$ 。将实验数据与文献[45]参考数据进行比较, 化合物101被鉴定为柚皮素[45], 柚皮素主要以葡萄糖苷的形式存在, 广泛存在于枳、柚子、橘子、橙子等芸香科植物的果皮和果肉中。化合物115在 $m/z$  625.173 8处显示分子离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ 。化合物115在 $m/z$  479.115 8  $[\text{M}+\text{H}-146]^+$ 、317.064 2  $[\text{M}+\text{H}-308]^+$ 、129.051 2  $[\text{M}+\text{H}-496]^+$ 处有碎片离子, 鉴定为异鼠李素-3-O-芸香糖苷(115) [46]。化合物69显示 $m/z$ 为449.107 6  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 的前体离子, 结合碎片 $m/z$  431.086 9  $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^-$ 、287.050 3  $[\text{M}-$

$\text{H}-\text{glucose}]^-$ 和269.042 2  $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{glucose}]^-$ 的片段以及文献[47], 鉴定为黄诺马昔(69)。化合物75  $m/z$  433.112 7, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ , 产生的 $m/z$ 为273.076 7  $[\text{M}-\text{H}-146]^-$ 和153.018 4  $[\text{M}-\text{H}-146-120]^-$ 的产物离子为洋李苷的典型碎裂模式[48]。化合物96初步鉴定为芦丁,  $m/z$  301.035 2的主要片段是由柚皮素3-O-芸香糖苷中芸香糖苷基团的损失产生[49]。

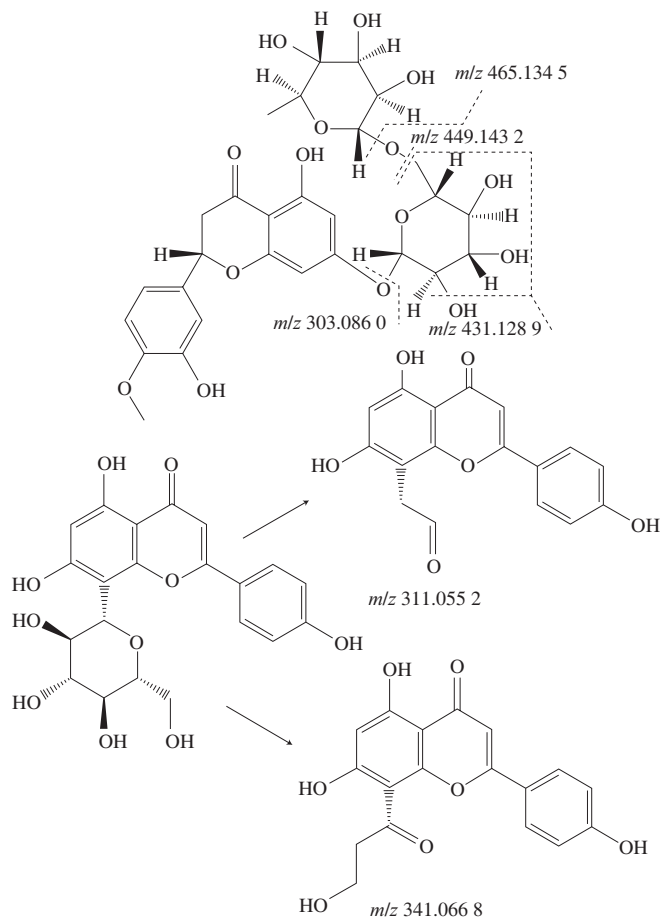


图4 橙皮苷和4',5,6,7-四甲氧基黄酮的MS/MS裂解途径  
Fig. 4 Possible MS/MS fragmentation patterns of hesperidin and 4',5,6,7-tetramethoxyflavone

### 2.2.3 酚酸类

酚酸广泛分布在水果和蔬菜中, 受到越来越多的关注, 由于其具有生物活性的植物化学物质[50], 酚酸被用作人类的膳食补充剂和中药[51]。绿原酸(23)、对香豆酸(45)和香草酸(41)为代表性化合物。在负离子模式下, 一级质谱提供的准分子离子峰为 $m/z$  353.085 2  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。将该化合物裂解后, 在 $m/z$  191处产生了一个位置特异性片段, 结合文献[45]参考数据库比对, 对应的是失去咖啡酸自由基, 即绿原酸(23)。同理, 化合物41在质谱上存在 $m/z$ 为167.033 4  $[\text{M}-\text{H}]^-$

表2 采用UPLC-QTOF-MS的脐橙的非挥发性成分鉴定  
Table 2 Information about non-volatile compounds of navel oranges identified by UPLC-QTOF-MS

序号	挥发性化合物	<i>m/z</i>	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	保留 时间/min	离子加合 形式	特征碎片离子 ( <i>m/z</i> )	地理 来源
1	<i>L</i> -(+)-精氨酸 <i>L</i> -(+)-arginine	173.104 2	-0.87	0.824	[M-H] <sup>-</sup>	132.086 1, 131.082 2, 83.061 8, 78.958 6, 58.041 2	1, 2, 3, 4
		175.119 1	0.34	0.873	[M+H] <sup>+</sup>	158.092 0, 130.097 2, 116.070 7, 70.065 3, 60.055 7	
2	对-香豆醇 4- <i>O</i> -葡萄糖苷 <i>p</i> -coumaryl alcohol 4- <i>O</i> -glucoside	311.113 1	-1.67	0.873	[M-H] <sup>-</sup>	132.050 7, 131.047 8, 130.052 6, 96.964 9	2, 3, 4
3	葡萄糖酸 gluconic acid	195.052 7	4.97	0.876	[M-H] <sup>-</sup>	129.022 0, 99.009 4, 85.030 3, 75.009 8, 71.014 8, 59.014 8	1, 2, 3, 4
4	香柑内酯 bergapten	215.035 3	1.26	0.887	[M-H] <sup>-</sup>	143.036 7, 113.025 8, 89.025 9, 71.015 4, 59.015 1	2, 3, 4
5	<i>N</i> -甲基- <i>L</i> -脯氨酸 <i>N</i> -methyl- <i>L</i> -proline	130.086 7	3.00	0.977	[M+H] <sup>+</sup>	85.080 8, 84.081 0, 82.065 5, 54.034 9	2, 3
6	<i>L</i> -脯氨酸 <i>L</i> -proline	116.070 6	-0.09	0.979	[M+H] <sup>+</sup>	98.062 4, 70.065 4, 68.049 6	1, 2, 3, 4
7	脯氨酸甜菜碱 proline betaine	144.101 9	0	0.979	[M+H] <sup>+</sup>	102.054 8, 84.080 9, 72.080 9, 58.065 3, 55.054 3	1, 2, 3, 4
8	松三糖 melezitose	522.202 2	-1.17	1.029	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	163.037 6, 145.049 3, 127.039 5, 97.028 4, 85.028 9, 69.033 7, 55.018 0	1, 2, 3, 4
		527.158 5	0.47	1.081	[M+Na] <sup>+</sup>	366.107 3, 365.104 9, 347.094 1, 275.059 5, 203.051 7, 185.041 9	
9	<i>L</i> -哌啶酸 <i>L</i> -piperolic acid	130.086 7	3.77	1.030	[M+H] <sup>+</sup>	85.084 5, 84.081 2, 69.035 4, 56.050 0	1, 2, 3, 4
10	异枸橼酸 isocitric acid	191.021 1	-4.55	1.031	[M-H] <sup>-</sup>	173.010 7, 154.999 7, 129.020 6, 117.020 6, 111.009 7, 85.030 6, 73.030 6	1, 2, 3, 4
11	异麦芽酮糖 isomaltulose	360.150 5	1.28	1.081	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	145.051 9, 128.043 1, 127.039 0, 115.038 9, 109.028 9, 101.024 3, 99.044 8, 97.028 9, 85.028 8, 73.029 1, 69.034 0, 61.028 6, 57.034 1, 55.018 5	1, 2, 3, 4
12	龙胆二糖 gentiobiose	360.150 4	1.03	1.082	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	163.060 6, 145.049 9, 127.039 3, 97.028 6, 85.029 0	1, 2, 3, 4
13	鼠李糖 maltotriose	527.157 3	-1.73	1.083	[M+Na] <sup>+</sup>	365.104 2, 347.104 2, 203.037 1, 185.042 0	2, 3, 4
14	<i>D</i> -(+)-苹果酸 <i>D</i> -(+)-malic acid	133.015 9	-1.12	1.133	[M-H] <sup>-</sup>	115.005 3, 89.024 5, 71.01 4, 59.01 4	1, 2, 3, 4
15	蜜二糖 melibiose	365.105 1	-1.01	1.133	[M+Na] <sup>+</sup>	335.091 2, 204.043 4, 203.052 3, 185.416 0, 148.053 8	1, 2, 3, 4
16	海藻糖 trehalose	365.106 0	1.42	1.134	[M+Na] <sup>+</sup>	203.052 5, 185.042 1, 97.027 6, 85.029 8, 73.029 8	1, 2, 3, 4
17	VC ascorbic acid	341.107 5	-4.22	2.333	[M-H] <sup>-</sup>	286.214 0, 170.962 3, 89.026 0, 71.015 2, 59.014 7	1, 2, 3, 4
18	海藻糖 valine	175.021 0	-2.23	1.293	[M-H] <sup>+</sup>	141.932 6, 115.004 8, 87.010 0, 71.014 7, 59.014 8	1, 2, 3, 4
19	脱氧肾上腺素 synephrine	118.086 3	0.17	1.238	[M+H] <sup>+</sup>	72.081 0, 59.049 4, 57.057 0, 56.056 7, 55.054 5	1, 2, 3, 4
20	还原型谷胱甘肽 glutathione(reduced)	168.101 4	-2.74	1.448	[M+H] <sup>+</sup>	150.089 8, 135.067 1, 119.049 1, 107.049 3, 91.053 5, 77.038 6, 57.057 3	1, 2, 3, 4
21	还原型谷胱甘肽 glutathione(reduced)	308.092 2	3.67	1.603	[M+H] <sup>+</sup>	245.059 8, 179.048 7, 162.022 4, 144.011 9, 76.022 0	1, 2, 3, 4
22	柠檬酸 citramalic acid	147.031 0	4.82	1.813	[M-H] <sup>-</sup>	129.020 2, 103.039 8, 87.009 7, 85.030 9, 77.922 2	1, 2, 3, 4
23	富马酸 fumaric acid	115.002 0	4.69	1.830	[M-H] <sup>-</sup>	115.002 7, 73.029 8, 71.013 5	1, 2, 3, 4
24	绿原酸 chlorogenic acid	353.085 2	-7.36	2.095	[M-H] <sup>-</sup>	190.987 5, 173.008 7, 111.008 5, 85.029 0, 59.014 6	1, 2, 3, 4
25	亮氨酸 leucine	132.102 0	0.08	2.230	[M+H] <sup>+</sup>	87.100 5, 86.097 1, 69.070 0	1, 2, 3, 4
26	琥珀酸 succinic acid	117.018 9	-3.67	2.283	[M-H] <sup>-</sup>	99.009 3, 73.030 3, 55.018 7	1, 2, 3, 4
27	<i>DL</i> -正亮氨酸 <i>DL</i> -norleucine	132.102 1	1.67	2.333	[M+H] <sup>+</sup>	87.099 5, 86.096 9, 72.978 2, 69.070 4	1, 2, 3, 4
28	异亮氨酸 isoleucine	132.101 9	0.3	2.334	[M+H] <sup>+</sup>	86.096 7, 69.070 5, 58.065 8, 57.058 0, 55.054 5	1, 2, 3, 4
29	酪氨酸 tyrosine	182.080 9	-1.26	2.386	[M+H] <sup>+</sup>	136.074 9, 123.042 5, 119.049 4, 95.049 8, 91.054 3, 77.037 9	1, 2, 3, 4
30	氧化型谷胱甘肽 glutathione (oxidized)	611.142 2	-4.19	2.491	[M-H] <sup>-</sup>	339.055 7, 306.075 5, 272.086 5, 254.078 4, 143.044 5	1, 2, 3, 4
31	柠檬酸 citraconic acid	129.019 1	-1.55	2.594	[M-H] <sup>-</sup>	85.030 2	1, 2, 3, 4
32	紫柳花素 butein	273.070 4	1.54	2.751	[M+H] <sup>+</sup>	255.079 8, 187.030 4, 145.003 5	2, 3
33	美格鲁托 meglutol	161.044 8	-4.84	2.767	[M-H] <sup>-</sup>	101.024 7, 99.045 8, 59.014 6	2, 3, 4
34	腺嘌呤核苷 adenosine	268.104 1	0.26	3.221	[M+H] <sup>+</sup>	137.062 0, 136.061 5, 119.034 1, 84.961 5	1, 2, 3, 4
35	腺嘌呤 adenine	136.061 8	0.44	3.323	[M+H] <sup>+</sup>	119.034 1, 94.038 2, 92.023 6, 55.053 7	1, 2, 3, 4
36	<i>L</i> -苯丙氨酸 <i>L</i> -phenylalanine	164.071 2	-3.35	4.056	[M-H] <sup>-</sup>	147.045 7, 103.055 9, 91.055 7, 72.009 7	1, 2, 3, 4
37	没食子酸 gallic acid	171.028 7	-5.26	4.106	[M+CH <sub>3</sub> OH+H] <sup>+</sup>	139.003 0, 129.022 3, 128.040 1, 125.024 2, 111.008 3, 84.959 4, 68.996 4	1, 2, 3, 4
		171.027 4	-3.5	4.003	[M+H] <sup>+</sup>	155.071 2, 139.002 6, 129.025 5, 116.012 9, 84.960 9	
38	<i>D</i> -苯丙氨酸 <i>D</i> -phenylalanine	166.086 4	1.45	4.366	[M+H] <sup>+</sup>	165.110 2, 131.049 3, 121.084 0, 120.081 1, 103.054 5, 77.038 7	1, 2, 3, 4
39	柠檬酸 citric acid	191.019 8	0.58	5.255	[M-H] <sup>-</sup>	111.008 7, 87.009 6, 85.030 1, 67.01 9, 57.035 9	1, 2, 3, 4
40	<i>D</i> -泛酸 <i>D</i> -pantothenic acid	218.102 2	-3.81	5.620	[M-H] <sup>-</sup>	146.082 1, 88.040 7, 71.013 1	1, 2, 3, 4
41	<i>N</i> -乙酰蛋氨酸 <i>N</i> -acetylmethionine	220.118 8	3.95	5.671	[M+H] <sup>+</sup>	202.105 5, 95.084 0, 90.054 8	1, 2, 3, 4
42	香草酸 vanillic acid	190.053 5	-4.42	6.244	[M-H] <sup>-</sup>	148.041 0, 143.862 5, 142.049 4, 98.055 7, 61.988 2	1, 2, 3, 4
43	香草酸 vanillic acid	167.033 4	-6.28	6.303	[M-H] <sup>-</sup>	152.011 0, 135.916 0, 108.022 5, 98.954 8, 80.027 8, 61.989 7, 53.040 3	1, 2, 3, 4
44	<i>D</i> -色氨酸 <i>D</i> -tryptophan	203.083 3	3.2	6.818	[M-H] <sup>-</sup>	158.962 5, 116.050 1, 74.024 6	1, 2, 3, 4
45	<i>D</i> -色氨酸 <i>D</i> -tryptophan	205.096 8	-1.56	7.235	[M+H] <sup>+</sup>	146.041 2, 144.080 8, 143.073 8, 142.064 0, 132.077 6, 130.064 0, 127.056 3, 118.065 6, 91.054 6, 72.986 6	1, 2, 3, 4
46	植藤子苷 phaseoloidin	329.087 2	-3.16	7.235	[M-H] <sup>-</sup>	269.065 8, 209.041 2, 167.033 4, 59.014 2	4
47	<i>L</i> -色氨酸 <i>L</i> -tryptophan	205.096 9	-1.27	7.236	[M+H] <sup>+</sup>	205.097 8, 188.071 7, 146.060 4, 132.084 6	1, 2, 3, 4
48	对香豆酸 <i>p</i> -coumaric acid	147.044 7	4.76	7.363	[M-H] <sup>-</sup>	128.040 9, 119.047 1, 112.109 3, 91.053 3, 65.037 3, 57.053 1	1, 2, 3, 4
49	2,3,4-trihydroxy-5-[( <i>E</i> )-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxyhexanedioic acid	355.065 9	0.79	7.548	[M-H] <sup>-</sup>	337.050 9, 210.031 6, 209.028 4, 192.023 4, 191.019 1, 173.008 2, 163.040 0, 147.029 1, 129.019 8, 85.019 8	1, 2, 3

续表2

序号	挥发性化合物	<i>m/z</i>	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	保留 时间/min	离子加合 形式	特征碎片离子 ( <i>m/z</i> )	地理 来源
47	甲硫腺苷 methylthioadenosine	298.097 0	-0.1	8.071	[M+H] <sup>+</sup>	136.061 5, 137.064 8, 119.036 3, 94.041 1, 75.026 1	3
48	松柏苷 coniferin	360.165 6	0.78	9.112	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	131.048 6, 103.054 5, 85.028 5, 81.033 6, 61.028 8	1, 2, 3
49	反-阿魏酸 trans-ferulic acid	177.054 9	1.36	9.477	[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	134.035 3, 117.032 4, 106.041 0, 90.043 9, 89.038 9, 79.049 6, 77.038 7, 63.022 9	1, 2, 3, 4
50	阿魏酰基-1,4-丁二胺 feruloyl putrescine	265.154 4	-0.91	9.529	[M+H] <sup>+</sup>	248.127 3, 178.057 8, 177.054 2, 145.028 0, 117.033 2, 89.107 1, 72.080 8	1, 2, 3, 4
51	deoxyphomalone	239.128 8	3.55	9.53	[M+H] <sup>+</sup>	221.114 7, 191.108 1, 137.061 8	4
52	紫丁香酚苷 siringinioside	557.182 9	-2.08	9.634	[M+Na] <sup>+</sup>	527.171 9, 526.168 5, 348.097 1, 347.092 7, 259.085 6, 245.066 9, 232.071 3, 203.054 6	1, 2, 3
53	(2 <i>Z</i> ,4 <i>E</i> )-5-[(1 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>S</i> )-8-hydroxy-1,5-dimethyl-3-[(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> )-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxy-6-oxabicyclo[3.2.1]octan-8-yl]-3-methylpenta-2,4-dienoic acid	467.188 7	-0.73	9.685	[M+Na] <sup>+</sup>	449.172 8	2, 3
54	对香豆酰基-β-D-葡萄糖 1- <i>O</i> - <i>p</i> -coumaroyl-β- <i>D</i> -glucose	325.091 9	-3.2	9.782	[M-H] <sup>-</sup>	163.037 6, 145.029 9, 133.067 8, 120.052 6, 119.043 4, 117.033 4	1, 2, 3, 4
55	谷氨酰苯丙氨酸 glutamylphenylalanine	293.123 4	-1.16	9.844	[M-H] <sup>-</sup>	173.085 5, 131.070 9, 119.034 8, 101.025 1, 89.023 9, 59.014 2	1, 2, 3, 4
56	草木犀苷 melilotoside	349.089 7	0.77	9.894	[M+Na] <sup>+</sup>	187.037 5, 185.042 4	1, 2, 3, 4
57	2-[3,4-dihydroxy-4-(hydroxymethyl)oxolan-2-yl]oxymethyl]-6-phenylmethoxyoxane-3,4,5-triol	401.145 3	1.67	9.946	[M-H] <sup>-</sup>	270.078 0, 161.041 2, 125.022 2	1, 2, 3, 4
58	咖啡酰基糖苷 caffeic acid hexoside	341.085 9	-3.58	9.954	[M-H] <sup>-</sup>	179.033 9, 135.045 4, 59.013 9	1, 2, 3, 4
59	紫丁香苷 syringin	390.175 9	0.08	10.313	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	193.086 7, 161.059 8, 133.063 2, 105.069 1, 85.029 7	1, 2, 3, 4
60	梔子苷b jasmynoside b	373.148 5	-3.99	19.804	[M+H] <sup>+</sup>	375.178 5, 345.178 4, 285.132 2, 137.007 4	1, 2, 3, 4
61	芒果苷 mangiferin	369.151 7	4.71	10.832	[M+Na] <sup>+</sup>	291.96 8	4
62	龙胆苦苷 gentiopicrin	423.089 1	-2.17	10.834	[M+H] <sup>+</sup>	332.011 7	1, 2, 3, 4
63	矢车菊-3- <i>O</i> -2 <i>G</i> -葡萄糖芸香糖苷 cyanidin 3-(2 <i>G</i> -glucosylrutinoside)	379.099 0	-2.74	10.884	[M+Na] <sup>+</sup>	379.099 8, 217.048 9, 185.042 6	1, 2, 3, 4
64	芥子酰基糖苷 sinapoyl-hexoside	755.201 0	-3.23	10.887	[M-2H] <sup>-</sup>	284.229 2	4
65	1- <i>O</i> -β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖基芥子酸酯 1- <i>O</i> -β- <i>D</i> -glucopyranosyl sinapate	385.112 7	-1.04	11.354	[M-H] <sup>-</sup>	325.092 1, 289.071 5, 265.072 1, 247.060 9, 223.060 7, 205.050 4, 190.027 2, 175.005 1	1, 2, 3, 4
66	芥子酸 sinapic acid	385.114 1	0.34	11.361	[M-H] <sup>-</sup>	247.061 4, 223.061 5, 205.050 6, 190.027 2, 175.003 6, 149.024 1, 71.014 5	3, 4
67	3-(4-hydroxyphenyl)-3-oxopropyl beta- <i>D</i> -glucopyranoside	225.075 0	-3.38	11.407	[M+H] <sup>+</sup>	149.023 7, 147.045 0, 133.027 0, 122.051 8, 119.048 8, 118.041 5, 117.034 2, 108.057 5, 101.038 0, 91.054 4, 77.038 8	1, 2, 3, 4
68	<i>N</i> -(4-胍基丁基)阿魏酰胺 feruloyl agmatine	223.060 6	-2.73	15.116	[M-H] <sup>-</sup>	193.013 7, 165.018 7, 149.023 7, 121.029 1, 93.034 3, 71.014 6, 59.015 9	1, 2, 3, 4
69	黄诺马苷 isookanin-7- <i>O</i> -glucoside	327.108 2	-0.92	11.460	[M-H] <sup>-</sup>	147.044 1, 101.024 8, 59.013 9	1, 2, 3, 4
70	(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> )-2-[4-[(3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-4-hydroxy-4-[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methyl]-3-(hydroxymethyl)oxolan-2-yl]-2-methoxyphenoxy]-6-(hydroxymethyl)oxane-3,4,5-triol	307.176 5	-3	11.875	[M+H] <sup>+</sup>	290.146 8, 248.125 9, 177.054 2, 157.097 5, 149.060 4, 115.085 8	1, 2, 3, 4
71	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖-鼠李糖基葡萄糖苷 quercetin-3- <i>O</i> -glucosyl-rhamnosyl-glucoside	449.107 6	-2.92	12.136	[M-H] <sup>-</sup>	431.086 9, 287.050 3, 269.042 2	1, 2, 3, 4
72	3-[4,5-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)-3-[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxyoxan-2-yl]oxy-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-7-(3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl)oxychromen-4-one	561.194 8	0.98	12.293	[M+Na] <sup>+</sup>	399.143 0, 381.116 3, 309.096 8, 381.116 3, 309.096 8	1, 2, 3, 4
73	Lactarorufin B	773.212 2	-3.63	12.502	[M+H] <sup>+</sup>	466.105 8, 465.103 5, 304.053 3, 303.049 6	1, 2, 3, 4
74	2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-6,8-bis[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]chromen-4-one	771.195 8	-2.61	12.503	[M-H] <sup>-</sup>	609.143 6, 301.037 1, 610.085 5	1, 2
75	洋李苷 prunin	773.216 1	0.62	12.553	[M+H] <sup>+</sup>	627.158 3, 611.160 1, 465.103 1, 303.048 5	1, 2, 3, 4
76	柚皮素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷 naringenin-5- <i>O</i> -β- <i>D</i> -glucopyranoside	281.139 4	0.11	12.607	[M-H] <sup>-</sup>	237.149 1, 219.141 1, 189.128 4	3
77	7-[4,5-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)-3-[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxyoxan-2-yl]oxy-5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-2,3-dihydrochromen-4-one	609.144 8	-2.2	12.926	[M-H] <sup>-</sup>	519.117 1, 489.103 9, 399.073 4, 369.063 8, 241.107 5	3, 4
78	曲克芦丁 troxerutin	611.161 2	0.9	13.022	[M+H] <sup>+</sup>	593.151 5, 575.141 6, 491.119 2, 473.106 3	1, 2, 3, 4
		433.112 7	-3.09	13.641	[M-H] <sup>-</sup>	271.059 0, 177.018 2, 152.005 5, 151.003 1, 145.029 7, 119.049 4, 107.013 3, 93.033 8	1, 3, 4
		435.127 1	-3.42	13.752	[M+H] <sup>+</sup>	399.101 3, 275.080 2, 273.076 7, 153.018 4, 147.0436, 85.029 4	1, 2, 3, 4
		433.113 9	-0.21	13.649	[M-H] <sup>-</sup>	313.053 7, 271.060 5, 151.003 2	1, 2, 3, 4
		581.186 2	-0.52	13.752	[M+H] <sup>+</sup>	435.131 7, 401.122 7, 383.111 5, 315.085 7, 373.075 4, 129.054 6, 85.028 7	2, 3, 4
		765.219 9	-0.08	13.755	[M+Na] <sup>+</sup>	619.150 2, 457.109 6, 331.100 8, 299.954 2	1, 2, 3, 4



续表2

序号	挥发性化合物	<i>m/z</i>	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	保留 时间/min	离子加合 形式	特征碎片离子 ( <i>m/z</i> )	地理 来源
79	NP-000002(10)	593.151 1	-0.1	13.961	[M-H] <sup>-</sup>	503.116 6, 473.106 8, 383.076 0, 353.064 8, 325.069 6	1, 2, 3, 4
		595.165 7	-0.1	14.014	[M+H] <sup>+</sup>	577.155 8, 559.145 9, 542.141 2, 475.123 8, 457.114 2	
		617.148 4	-2.56	14.014	[M+Na] <sup>+</sup>	599.137 0, 581.125 4, 563.115 4, 527.118 3, 509.103 7, 479.095 7, 449.084 7, 407.069 5, 377.055 8	
80	维采宁-2 vicenin II	595.166 0	1.63	14.120	[M+H] <sup>+</sup>	559.140 8, 541.132 4, 523.120 4, 475.119 4, 457.111 1, 409.087 9, 379.079 2, 355.079 6, 325.069 2, 103.037 8	1, 2, 3, 4
		755.202 9	-1.46	14.066	[M-H] <sup>-</sup>	593.150 9, 447.095 0, 285.041 7	
81	山柰酚-3-芸香糖-4'-葡萄糖苷 kaempferol 3-rutinoside-4'-glucoside	755.202 9	-1.46	14.066	[M-H] <sup>-</sup>	593.150 9, 447.095 0, 285.041 7	1, 2, 3, 4
82	柠檬苦素 limonin	471.201 1	2.33	14.222	[M+H] <sup>+</sup>	425.194 9, 409.199 2, 367.189 1, 339.194 9, 161.058 7	1, 2, 3, 4
83	2,4-二乙酰基藤黄酚 2,4-diacetylphloroglucinol	209.045 5	-0.1	14.274	[M-H] <sup>-</sup>	190.854 3, 165.055 2, 121.029 3, 85.030 2	1, 2
		269.102 7	-1.49	14.379	[M-H] <sup>-</sup>	113.023 3, 101.024 0, 85.028 8, 83.028 8, 59.014 6	
84	11,22-dimethyl (6 <i>E</i> ,17 <i>E</i> )-3,14-dioxo-8,19-bis(((2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> )-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl)oxy)-4,9,15,20-tetraoxatricyclo[16.4.0.0,(1)(2)]docosa-6,10,17,21-tetraene-11,22-dicarboxylate	269.102 7	-1.49	14.379	[M-H] <sup>-</sup>	113.023 3, 101.024 0, 85.028 8, 83.028 8, 59.014 6	3, 4
85	5-羟基阿魏酸 5-hydroxyferulic acid	209.043 9	-4.02	14.381	[M-H] <sup>-</sup>	166.051 8, 165.053 1, 121.027 6	1, 2, 3, 4
86	松果菊苷 echinacoside	785.206 5	2.48	14.483	[M-H] <sup>-</sup>	477.102 3, 315.051 4	1, 2
87	Unknown PlaSMA ID=1128	431.191 4	0.16	14.691	[M-H] <sup>-</sup>	385.187 9, 179.054 9, 161.044 2, 119.033 7, 89.025 5	2, 3, 4
88	催吐萝芙木定 mitoridine	345.150 6	1.68	14.901	[M+Na] <sup>+</sup>	316.074 5, 258.941 0, 247.061 0	2
89	刺五加苷 E eleutheroside E	765.258 1	-2.47	15.005	[M+Na] <sup>+</sup>	603.203 2, 602.197 8, 573.185 9, 338.180 3	2, 3, 4
90	rac-橙皮素 rac-hesperetin	303.086 9	-1.00	15.370	[M+H] <sup>+</sup>	153.018 9	3
91	脱落酸 abscisic acid	263.128 9	-0.68	15.422	[M-H] <sup>-</sup>	219.137 0, 204.113 5, 201.124 3, 153.091 3	1, 2, 3, 4
92	新圣草苷 neoeriocitrin	597.181 9	0.8	15.474	[M+H] <sup>+</sup>	417.111 8, 399.105 5, 289.068 0, 263.055 0, 245.040 0, 219.026 9, 195.026 9, 163.033 9, 153.014 4, 85.026 2, 71.047 3, 57.031 1	1, 2, 3, 4
93	圣草次苷 eriocitrin	597.181 3	-0.22	15.525	[M+H] <sup>+</sup>	561.150 9, 451.124 6, 199.105 9, 331.079 9, 289.070 0, 129.056 5, 85.028 6	1, 2, 3, 4
94	6-methyloxan-2-yl]oxyoxan-2-yl]oxymethyl]-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]oxy-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxychromen-4-one	755.202 5	-1.95	15.742	[M-H] <sup>-</sup>	300.027 4	1, 2, 3
95	牡荆素 vitexin	431.096 3	-4.89	16.206	[M-H] <sup>-</sup>	341.066 8, 311.055 2, 283.057 7, 268.122 2, 158.977 2	1, 2, 3, 4
96	芦丁 rutin	609.145 4	-1.2	16.310	[M-H] <sup>-</sup>	341.063 8, 311.053 4	1, 2, 3, 4
97	洋槐苷 robinin	739.207 4	-2.31	16.571	[M-H] <sup>-</sup>	595.153 0	1, 2, 3, 4
98	8-[4,5-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)-3-[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxyoxan-2-yl]-5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)chromen-4-one	593.149 5	-2.87	16.621	[M-H] <sup>-</sup>	413.088 1, 293.043 8, 113.025 4, 101.026 8, 59.016 2	2, 3, 4
99	牡荆素-4''-O-葡萄糖苷 vitexin 4-O-glucoside	593.149 5	-2.87	16.628	[M-H] <sup>-</sup>	413.086 2, 293.044 1, 311.053 2	1, 2, 3, 4
100	异牡荆素-2''-O-阿拉伯糖苷 isovitexin 2''-O-arabinoside	563.139 8	-1.51	16.673	[M-H] <sup>-</sup>	413.089 5, 311.058 1, 293.045 3, 59.015 6	1, 2, 3, 4
101	柚皮素 naringenin	273.076 2	0.2	16.936	[M+H] <sup>+</sup>	467.093 5, 455.095 4, 437.084 6, 365.062 8, 335.055 8, 305.043 4	1, 2, 3, 4
102	芸香柚皮苷 narirutin	579.170 5	-2.54	16.986	[M-H] <sup>-</sup>	231.054 0, 189.054 4, 179.033 2, 153.019 5, 147.046 4, 119.046 8	1, 2, 3, 4
103	柚皮苷 naringoside	603.167 9	-1.82	16.986	[M+Na] <sup>+</sup>	459.117 1, 313.073 6, 295.063 0, 271.063 5, 151.004 9	1, 2, 3, 4
104	2-[2-[( <i>Z</i> )-pent-2-enyl]-3-[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxycyclopentyl]acetic acid	603.169 7	-0.5	17.040	[M+Na] <sup>+</sup>	483.107 2, 457.107 0, 331.097 1, 295.060 6, 174.998 7	1, 2, 3, 4
105	诺米林 nomilin	373.186 2	-1.55	17.455	[M-H] <sup>-</sup>	113.027 9, 101.024 6, 89.024 6, 85.029 3, 71.012 8, 59.014 1	1, 2, 3
106	橘皮苷 hesperidin	515.226 9	-2.25	17.717	[M+H] <sup>+</sup>	469.221 5, 455.207 4, 413.193 7, 411.217 4, 409.320 4, 349.141 9, 161.061 7	1, 2, 3, 4
107	橘皮素 hesperetin	611.197 2	0.29	17.717	[M+H] <sup>+</sup>	465.134 5, 449.139 5, 431.128 9, 345.093 5, 303.083 4, 281.064 4, 129.053 2	1, 2, 3, 4
108	校脂素 eudesmin	303.086 5	0.63	17.768	[M+H] <sup>+</sup>	285.077 3, 261.077 4, 243.064 1, 219.066 4, 201.055 7, 179.034 3, 178.056 7, 177.054 4, 153.018 4	1, 2, 3, 4
109	异野漆树苷 isorhoifolin	409.161 5	3.74	18.082	[M+Na] <sup>+</sup>	300.969 5	4
110	壬二酸 azelaic acid	577.154 0	-3.92	18.185	[M-H] <sup>-</sup>	270.046 8, 269.044 7, 268.035 6	1, 2, 3, 4
111	5-phenyl-3-[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxypentanoic acid	187.096 8	-4.49	18.552	[M-H] <sup>-</sup>	126.100 8, 125.096 3, 97.065 9	1, 2, 3, 4
112	[(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )-6-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethoxy]-3,5-dihydroxy-4-[(3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxyoxan-2-yl]methyl ( <i>E</i> )-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoate	379.135 7	-0.9	18.706	[M+Na] <sup>+</sup>	217.081 6, 185.044 1	2
113	山柰酚-3-葡萄糖基-3-鼠李糖苷 kaempferol-3-glucoside-3''-rhamnoside	623.197 6	-0.79	18.761	[M-H] <sup>-</sup>	315.088 0, 161.043 3	2, 3, 4
113	山柰酚-3-葡萄糖基-3-鼠李糖苷 kaempferol-3-glucoside-3''-rhamnoside	593.149 1	-3.49	19.074	[M-H] <sup>-</sup>	285.039 6, 284.034 2	1, 2, 3, 4

续表2

序号	挥发性化合物	<i>m/z</i>	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	保留 时间/min	离子加合 形式	特征碎片离子 ( <i>m/z</i> )	地理 来源
114	5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-[3,4,5-trihydroxy-6-[[[(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxymethyl]oxan-2-yl]oxychromen-4-one	625.176 2	-0.19	19.385	[M+H] <sup>+</sup>	318.069 3, 317.066 6, 85.028 2, 71.051 1	1, 2, 3
115	异鼠李素-3- <i>O</i> -芸香糖苷 isorhamnetin-3- <i>O</i> -rutinoside	647.155 8 625.173 8	-3.77 -4.09	19.385 19.437	[M+Na] <sup>+</sup> [M+H] <sup>+</sup>	501.106 0, 339.045 8, 338.044 2, 331.099 5 479.115 8, 319.067 9, 318.067 7, 317.064 2, 129.051 2	1, 2, 3, 4
116	2-(beta- <i>D</i> -glucopyranosyloxy)-7-(alpha- <i>L</i> -rhamnopyranosyloxy)-5-hydroxy-4'-methoxyflavone	607.164 4	-4.02	19.908	[M-H] <sup>-</sup>	301.069 6, 299.059 3	4
117	香蜂草苷 isosakuranetin-7- <i>O</i> -rutinoside	593.186 4 639.193 7 595.202 5	-1.96 1.06 0.6	20.221 20.226 20.272	[M-H] <sup>-</sup> [M+FA-H] <sup>-</sup> [M+H] <sup>+</sup>	327.084 2, 309.075 7, 285.076 1, 241.086 6 593.185 9, 327.086 2, 309.077 9, 285.076 8, 449.145 1, 433.149 7, 415.1392, 397.127 6, 329.101 4, 287.092 4, 129.055 7	1, 2, 3, 4
118	2',6'-二羟基-4-甲氧基查耳酮-4'-新橙皮苷 2',6'-dihydroxy-4-methoxychalcone-4'- <i>O</i> -neohesperid	639.192 9 595.202 2	-0.28 0.1	20.221 20.323	[M+FA-H] <sup>-</sup> [M+H] <sup>+</sup>	593.184 6, 309.068 1, 285.076 2, 226.066 0 449.144 0, 433.148 6, 415.138 5, 397.127 9, 287.091 9, 263.055 3, 195.029 3	1, 2, 3, 4
119	异樱花素 isosakuranetin	285.076 5	-0.95	20.226	[M-H] <sup>-</sup>	270.052 2, 243.064 1, 164.011 1, 151.004 7, 136.017 3, 108.021 8, 83.013 6	1, 2, 3, 4
120	柑橘黄酮 tangeritin	395.109 7	-0.78	23.869	[M+Na] <sup>+</sup>	380.092 0, 365.067 2	1, 2, 3, 4
121	甜橙黄酮 sinensetin	373.128 2	-2.22	23.923	[M+H] <sup>+</sup>	358.104 9, 343.080 9, 329.100 2, 283.090 9	1, 2, 3, 4
122	3,5,6,7,3',4'-六甲氧基黄酮 3,5,6,7,3',4'-hexamethoxyflavone	425.120 4 403.138 9	0.85 -2.7	24.234 24.288	[M+Na] <sup>+</sup> [M+H] <sup>+</sup>	411.097 6, 410.095 1, 396.077 8, 395.074 5, 367.078 5 387.107 8, 373.093 3, 355.082 3, 339.087 8, 327.086 1, 324.055 8, 312.064 0	1, 2, 3, 4
123	4',5,6,7-四甲氧基黄酮 4',5,6,7-tetramethoxyflavone	343.117 5 365.100 2	-1.52 0.41	25.121 25.121	[M+H] <sup>+</sup> [M+Na] <sup>+</sup>	327.087 8, 313.072 5, 309.077 1, 299.091 9, 285.075 9, 253.084 3, 181.014 4, 153.018 9, 135.044 2 335.410 0, 307.051 8, 133.108 5, 184.087 5	1, 2, 3, 4
124	沙波廷 zapotin	343.116 5	-3.35	25.172	[M+H] <sup>+</sup>	328.094 3, 313.065 7, 282.089 8	1, 2, 3, 4
125	6-去甲氧基橘皮素 6-demethoxytangeretin	365.099 9	-0.44	25.172	[M+Na] <sup>+</sup>	350.077 0	2, 3, 4
126	川陈皮素 nobiletin	403.138 8	-3.1	25.329	[M+H] <sup>+</sup>	358.067 3, 327.083 6, 313.067 6, 301.070 3, 258.050 8	1, 2, 3, 4
127	3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone	433.151 0	2.26	25.694	[M+H] <sup>+</sup>	403.102 4, 388.080 4, 385.089 6, 357.098 6	1, 2, 3, 4
128	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> )-1-acetoxy-7-isopropylidene-1,4a-dimethyl-6-oxodecahydro-2-naphthalenyl 2,3-dimethyl-2-oxiranecarboxylate	415.210 6	3.9	26.580	[M+Na] <sup>+</sup>	255.131 4, 135.079 5, 120.089 6, 119.085 4, 107.082 6	1, 2, 3
129	珠子草素 niranthin	415.210 3	-1.69	26.581	[M-H <sub>2</sub> O+H] <sup>+</sup>	135.079 9, 129.053 7, 119.085 0, 107.084 7, 91.053 3	1, 2, 3, 4
130	5- <i>O</i> -甲基维斯阿米醇苷 5- <i>O</i> -methylvisammoside	453.169 1	-2.07	26.581	[M+H] <sup>+</sup>	291.092 7, 231.033 2	2, 3, 4
131	植物鞘氨醇 phytosphingosine	318.300 2	-0.19	28.510	[M+H] <sup>+</sup>	318.300 2, 300.289 3, 282.278 7, 270.278 7, 25.169 9, 95.085 3, 60.044 8	1, 2, 3, 4
132	芥子酸酰胺 erucamide	338.342 5	2.16	30.231	[M+H] <sup>+</sup>	321.314 2, 303.303 8, 240.231 9, 156.138 7, 111.116 6, 83.085 8, 57.070 3	1, 2, 3, 4
133	1-(9 <i>Z</i> ,12 <i>Z</i> ,15 <i>Z</i> -octadecatrienoyl)-sn-glycero-3-phosphocholine	562.312 6	-0.76	30.446	[M+FA-H] <sup>-</sup>	502.292 8, 277.216 5	3
134	[2-hydroxy-3-[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxypropyl] (9 <i>E</i> ,12 <i>E</i> ,15 <i>E</i> )-octadeca-9,12,15-trienoate	559.309 3	-2.5	30.702	[M+FA-H] <sup>-</sup>	513.303 9, 278.220 9, 277.215 8, 253.091 9	2, 3
135	( <i>E</i> )-2-(4,8-dimethylnona-3,7-dien-1-yl)-5-hydroxy-2,7-dimethyl-2 <i>H</i> -chromene-8-carbaldehyde	353.211 6	-1.05	30.910	[M-H] <sup>-</sup>	297.239 3, 177.090 4, 163.113 0, 135.047 5	2, 3, 4
136	1-(9 <i>Z</i> ,12 <i>Z</i> -octadecadienoyl)-sn-glycero-3-phosphocholine 1-linoleoyl-phosphatidylcholine	520.339 4	-2.69	31.326	[M+H] <sup>+</sup>	502.327 9, 460.792 4, 184.071 6, 124.999 4	1, 2, 3, 4
137	1-(9 <i>Z</i> ,12 <i>Z</i> -octadecadienoyl)-glycero-3-phosphoethanolamine	476.275 4	-4.62	31.328	[M-H] <sup>-</sup>	279.233 2, 214.047 6, 196.035 5	1, 2, 3, 4
138	2-acetoxy-4-pentadecylbenzoic acid	413.266 1	0.22	31.796	[M+Na] <sup>+</sup>	353.341 5, 301.139 9	2
139	1-palmitoyl-lysophosphatidylcholine	496.339 6	-1.23	32.108	[M+H] <sup>+</sup>	478.326 7, 313.276 5, 184.072 8, 104.107 1	2
140	亚麻油酸 linolenic acid	277.216 7	-2.34	32.475	[M-H] <sup>-</sup>	209.039 1, 165.164 7, 75.008 0	1, 2, 3, 4
141	硫酸十二酯 dodecyl sulfate	265.147 2	-0.91	32.527	[M-H] <sup>-</sup>	173.292 3, 96.959 9, 61.988 8	2, 3, 4
142	棕榈酸 palmitic acid	253.216 3	-4.11	32.788	[M-H] <sup>-</sup>	217.753 0, 187.000 4, 157.316 3	1, 2, 3, 4
143	羟基-3-甲基谷氨酸 hydroxymethylglutaric acid	161.045 0	-0.62	32.814	[M-H] <sup>-</sup>	101.022 9, 99.007 9	1, 2
144	油酸酰胺 oleamide	282.279 6	1.74	32.890	[M+H] <sup>+</sup>	265.252 7, 247.242 8, 226.252 7, 156.138 3, 135.117 0, 111.116 6, 97.101 5, 83.086 2	1, 2, 3, 4
145	大风子油酸 chaulmoogric acid	279.232 6	-1.33	33.100	[M-H] <sup>-</sup>	232.553 7, 196.902 8, 164.078 6, 130.019 9, 59.014 1	1, 2, 3, 4
146	亚油酸 linoleic acid	279.232 6	-1.07	33.106	[M-H] <sup>-</sup>	261.224 9, 97.066 4	1, 2, 3, 4
147	单油酸甘油酯 monoolein	357.300 0	0.17	33.151	[M+H] <sup>+</sup>	339.289 0, 265.252 8, 247.242 3, 135.1171, 121.101 4, 107.087 6, 81.069 6, 69.070 2	1, 2, 3, 4
148	嘌呤 purine	119.036 4	0.92	33.158	[M-H] <sup>-</sup>	92.025 7, 90.008 4, 68.031 7, 67.030 4, 65.015 0	1, 2, 3, 4

的分子片段,在二级质谱中,负离子模式下二级质谱提供的碎片离子分别为 $m/z$  152.011 0  $[M-H-\cdot CH_3]^-$ 、122.933 7  $[M-H-CO_2]^-$ 和108.022 5  $[M-H-CH_3-CO_2]^-$ 。结合以上信息,最终鉴定该化合物为香草酸(41)。结合文献[38]参考质谱数据,对香豆酸(45)中的片段 $m/z$  119.047 1  $[M-H-CO_2]^-$ 是由于损失一分子甲基产生的。反式阿魏酸(49)在 $m/z$  117.032 4处的特征产物离子表明分子中羧基 $[HCOOH]^-$ 的损失。没食子酸(36)二级谱图显示 $m/z$  125.024 2处有典型的子离子,对应 $CO_2$ 的损失。结合文献[49]鉴定,化合物66为芥子酸,其正离子准分子离子峰为 $m/z$  225.075  $[M+H]^+$ ,碎片离子为 $m/z$  119.048 8  $[M+H-CH_3COOH-H_2O]^+$ 。

### 2.2.4 非挥发性组分差异

如图5、6和表2所示,南康组特有的非挥发性组分有4个:催吐萝芙木定(88)、5-phenyl-3-[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxypentanoic acid(111)、2-acetoxy-4-pentadecylbenzoic acid(138)、1-palmitoyl-lysophosphatidylcholine(139);瑞金组特有的非挥发性组分有4个:甲硫腺苷(47)、Lactarorufin B(73)、*rac*-橙皮素(90)、1-(9Z,12Z,15Z-octadecatrienoyl)-*sn*-glycero-3-phosphocholine(133);信丰组特有的非挥发性组分有6个:榭藤子苷(43)、deoxyphomalone(51)、梔子苷b(60)、矢车菊-3-*O*-2*G*-葡萄糖芸香糖苷(63)、桉脂素(108)、2-(beta-D-glucopyranosyloxy)-7-(alpha-L-rhamnopyranosyloxy)-5-hydroxy-4'-methoxyflavone(116),安远、南康、瑞金、信丰的共同非挥发性组分有102个。

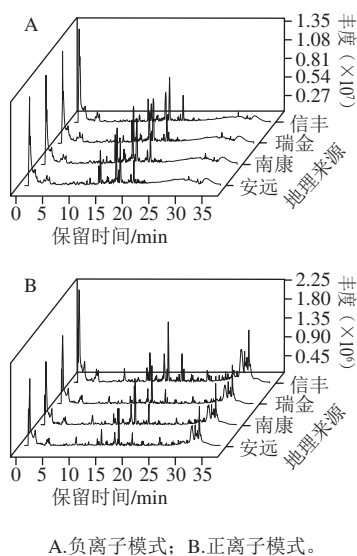


图5 采用UPLC-QTOF-MS方法得到脐橙果肉总离子流图

Fig. 5 Total ion current chromatograms of volatile components of navel oranges identified by UPLC-QTOF-MS

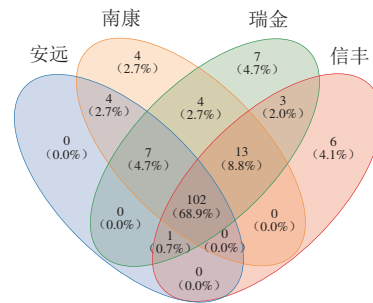


图6 采用UPLC-QTOF-MS方法得到脐橙非挥发性成分Venn图  
Fig. 6 Venn diagram of non-volatile components of navel oranges identified by UPLC-QTOF-MS

### 3 结论

本研究通过联合HS-SPME-GC-MS和UPLC-QTOF-MS对赣南脐橙的化学成分进行分析。采用HPLC-QTOF-MS方法,通过对其代谢物进行提取和分析,分别在正离子模式和负离子模式下采集数据,比对数据库和文献鉴定非挥发性化合物148种。其中黄酮类化合物54种、有机酸20种、糖苷类化合物20种、氨基酸14种、酚酸类化合物12种、其他类28种。采用HS-SPME-GC-MS结合NIST 17数据库对97种挥发性化合物进行鉴定,这些化合物包括46种烯烃类(包含40种萜烯)、醇类13种、醛类12种、萜类9种、羧酸6种、酮类4种、脂类4种、酯类2种、芳香烃1种。本研究检测到的化合物不仅为赣南脐橙的潜在应用提供科学依据,而且为赣南脐橙的进一步开发提供基础,具有一定的指导意义。

### 参考文献:

- [1] SANG J Q, LI L, WEN J, et al. Evaluation of the structural, physicochemical and functional properties of dietary fiber extracted from newhall navel orange by-products[J]. Foods, 2021, 10(11): 2772. DOI:10.3390/FOODS10112772.
- [2] ABAD-GARCÍA B, GARMÓN-LOBATO S, SÁNCHEZ-ILÁRDUYA M B, et al. Polyphenolic contents in citrus fruit juices: authenticity assessment[J]. European Food Research and Technology: Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung A, 2014, 238(5): 803-818. DOI:10.1007/s00217-014-2160-9.
- [3] VIVIAN G R M, AILEEN P, HUEY E K, et al. Investigation of changes in non-traditional indices of maturation in Navel orange peel and juice using GC-MS and LC-QTOF/MS[J]. Food Research International, 2021, 148: 110607. DOI:10.1016/J.FOODRES.2021.110607.
- [4] LI P, YAO X, ZHOU Q Q, et al. Citrus peel flavonoid extracts: health-beneficial bioactivities and regulation of intestinal microecology *in vitro*[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 888745. DOI:10.3389/FNUT.2022.888745.
- [5] GUO C, SHAN Y X, YANG Z Q, et al. Chemical composition, antioxidant, antibacterial, and tyrosinase inhibition activity of extracts from Newhall navel orange (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall)

- peel[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(6): 2664-2674. DOI:10.1002/jsfa.10297.
- [6] CHAO Y, HUI C, HONG C, et al. Antioxidant and anticancer activities of essential oil from gannan navel orange peel[J]. Molecules, 2017, 22(8): 1391. DOI:10.3390/molecules22081391.
- [7] LONG X Y, ZENG X G, YANG H T, et al. Flavonoids composition and antioxidant potential assessment of extracts from Gannanzao Navel Orange (Osbeck Cv. Gannanzao) peel[J]. Natural Product Research, 2021, 35(4): 702-706. DOI:10.1080/14786419.2019.1593162.
- [8] AHMED O M, HASSAN M A, ABDEL-TWAB S M, et al. Navel orange peel hydroethanolic extract, naringin and naringenin have anti-diabetic potentials in type 2 diabetic rats[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017, 94: 197-205. DOI:10.1016/j.biopha.2017.07.094.
- [9] GUO C L, CHEN F S, LI J W, et al. Navel orange fine root nutrient content and rhizosphere effects varied with tree ages and soil depths in a hilly red soil region of China[J]. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B Soil & Plant Science, 2021, 71(8): 696-705. DOI:10.1080/09064710.2021.1940269.
- [10] CAI D J, RUI Y K. Determination of trace elements and rare earth elements in gannan navel orange fruit by ICP-MS[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(1): 579-580. DOI:10.14233/ajchem.2013.13085.
- [11] CHENG J J, DING C F, LI X G, et al. Rare earth element transfer from soil to navel orange pulp (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) and the effects on internal fruit quality[J]. PLoS ONE, 2015, 10(3): 0120618. DOI:10.1371/journal.pone.0120618.
- [12] HOU J X, LU L, SU M Y, et al. Variations in phenolic acids and antioxidant activity of navel orange at different growth stages[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 129980. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.129980.
- [13] DENG M, DONG L H, JIA X C, et al. The flavonoid profiles in the pulp of different pomelo (*Citrus grandis* L. Osbeck) and grapefruit (*Citrus paradisi* Mcfad) cultivars and their *in vitro* bioactivity[J]. Food Chemistry, 2022, 15: 100368. DOI:10.1016/J.FOCHX.2022.100368.
- [14] PENG A, LIN L, ZHAO M P, et al. Screening of key flavonoids and monoterpenoids for xanthine oxidase inhibitory activity-oriented quality control of *Chrysanthemum morifolium* Ramat. 'Boju' based on spectrum-effect relationship coupled with UPLC-TOF-MS and HS-SPME-GC/MS[J]. Food Research International, 2020, 137: 109448. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109448.
- [15] 谭人千, 鞠静, 凌江红. 橙皮苷促胃肠动力机制研究进展[J]. 辽宁中医杂志, 2018, 45(11): 2458-2460. DOI:10.13192/j.issn.1000-1719.2018.11.065.
- [16] XIONG Y J, CHU H W, LIN Y, et al. Hesperidin alleviates rat postoperative ileus through anti-inflammation and stimulation of Ca<sup>2+</sup>-dependent myosin phosphorylation[J]. Acta pharmacologica Sinica, 2016, 37(8): 1091-1100. DOI:10.1038/aps.2016.56.
- [17] 马新社, 周勇兵, 王力. 芦丁对高糖、高脂饮食致小鼠肾脏损害的保护作用[J]. 蚌埠医学院学报, 2022, 47(8): 989-993. DOI:10.13898/j.cnki.issn.1000-2200.2022.08.001
- [18] 冯爽, 马霄, 冯亚莉, 等. 天然化合物芦丁的治疗潜力[J]. 化学通报, 2021, 84(12): 1338-1344. DOI:10.14159/j.cnki.0441-3776.2021.12.008
- [19] 杨新荣, 窦霞, 李国峰, 等. 柚皮苷药理作用及机制的研究进展[J]. 中草药, 2022, 53(10): 3226-3240. DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2022.10.033
- [20] 闫伊狄, 孟鑫, 于小磊, 等. 柚皮中柚皮苷提取及其降血脂作用[J]. 食品科技, 2021, 46(12): 230-236. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2021.12.037.
- [21] LI Y H, LIANG L, XU C H, et al. UPLC-Q-TOF/MS-based untargeted metabolomics for discrimination of navel oranges from different geographical origins of China[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020. DOI:110382.10.1016/j.lwt.2020.110382.
- [22] ZHANG B, LI X, LIU Y, et al. A UHPLC-QTOF-MS/MS method with a superimposed multiple product ion strategy and esterase inhibitor improved sensitivity for the determination of xylocarpin H in rat plasma[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2022, 216: 114803. DOI:10.1016/J.JPBA.2022.114803.
- [23] PAN Y, GU H W, LV Y, et al. Untargeted metabolomic analysis of Chinese red wines for geographical origin traceability by UPLC-QTOF-MS coupled with chemometrics[J]. Food Chemistry, 2022, 394: 133473. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2022.133473.
- [24] LIANG L, LIU Y C, LIU Y X, et al. Untargeted metabolomics analysis based on HS-SPME-GC-MS and UPLC-Q-TOF/MS reveals the contribution of stem to the flavor of *Cyclocarya paliurus* herbal extract[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 167: 113819. DOI:10.1016/J.LWT.2022.113819.
- [25] XU C H, LIANG L, YANG Tianming, et al. *In-vitro* bioactivity evaluation and non-targeted metabolomic analysis of green tea processed from different tea shoot maturity[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 152: 112234. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112234.
- [26] CARMEN R M D, JESÚS G E, BELÉN G, et al. Recent developments in extraction and encapsulation techniques of orange essential oil[J]. Food Chemistry, 2021, 354: 129575. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.129575.
- [27] SU X Q, HU K, XU Z Y, et al. Performance of alternative drying techniques on hop (*Humulus lupulus* L.) aroma quality: an HS-SPME-GC-MS-O and chemometrics combined approach[J]. Food Chemistry, 2022, 381: 132289. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132289.
- [28] ANUSHA S S, JULIUS P M, ELHAM A, et al. Extraction and purification of *D*-limonene from orange peel wastes: recent advances[J]. Industrial Crops & Products, 2022, 177: 114484. DOI:10.1016/j.indcrop.2021.114484.
- [29] KHALID K A. Growth sites and their impacts on sour orange '*Citrus aurantium* (Tournef.)' essential oil[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2021, 31: 101909. DOI:10.1016/j.bcab.2021.101909.
- [30] MAHONEY N E, GEE W S, HIGBEE B S, et al. Ex situ volatile survey of ground almond and pistachio hulls for emission of spiroketals: analysis of hull fatty acid composition, water content, and water activity[J]. Phytochemistry Letters, 2014, 7: 225-230. DOI:10.1016/j.phyto.2013.03.004.
- [31] XIAO N Y, XU H Y, JIA X, et al. Evaluation of aroma characteristics in grass carp mince as affected by different washing processes using an E-nose, HS-SPME-GC-MS, HS-GC-IMS, and sensory analysis[J]. Food Research International, 2022, 158: 111584. DOI:10.1016/j.foodres.2022.111584.
- [32] 赵一洁, 王建军, 邓丽莉, 等. 己醛熏蒸对脐橙果实侵染性病害和生理性病害的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 290-296. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201524054.
- [33] 周海恩. 三种挥发性芳香物质对柑橘采后酸腐病菌作用初探[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013. DOI:10.7666/d.D351367.
- [34] PENG J, BU Z B, REN Huiyan, et al. Physicochemical, structural, and functional properties of wampee (*Clausena lansium* (Lour.) Skeels) fruit peel pectin extracted with different organic acids[J]. Food Chemistry, 2022, 386: 132834. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2022.132834.
- [35] ZHU J, LI C Y, FAN Y T, et al.  $\gamma$ -Aminobutyric acid regulates mitochondrial energy metabolism and organic acids

- metabolism in apples during postharvest ripening[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2022, 186: 111846. DOI:10.1016/J.POSTHARVBIO.2022.111846.
- [36] IGAMBERDIEV A U, BYKOVA N V. Role of organic acids in the integration of cellular redox metabolism and mediation of redox signalling in photosynthetic tissues of higher plants[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2018, 122. DOI:10.1016/j.freeradbiomed.2018.01.016.
- [37] ZHU H J, CHANG W Q, ZHOU C G, et al. Chemicalome and metabolome profiling of Chai-Gui Decoction using an integrated strategy based on UHPLC-Q-TOF-MS/MS analysis[J]. *Journal of chromatography B*, 2021, 1185: 122979. DOI:10.1016/J.JCHROMB.2021.122979.
- [38] FARAG M A, SALLAM I E, FEKRY M I, et al. Metabolite profiling of three *Opuntia ficus-indica* fruit cultivars using UPLC-QTOF-MS in relation to their antioxidant potential[J]. *Food Bioscience*, 2020, 36: 100673. DOI:10.1016/j.fbio.2020.100673.
- [39] OLDONI T L C, MERLIN N, KARLING M, et al. Bioguided extraction of phenolic compounds and UHPLC-ESI-Q-TOF-MS/MS characterization of extracts of *Moringa oleifera* leaves collected in Brazil[J]. *Food Research International*, 2019, 125: 108647. DOI:10.1016/j.foodres.2019.108647.
- [40] JIMÉNEZ-SÁNCHEZ C, LOZANO-SÁNCHEZ J, RODRÍGUEZ-PÉREZ C, et al. Comprehensive, untargeted, and qualitative RP-HPLC-ESI-QTOF/MS 2 metabolite profiling of green asparagus (*Asparagus officinalis*)[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2016, 46: 78-87. DOI:10.1016/j.jfca.2015.11.004.
- [41] MOLINA-CALLE M, DE MEDINA V S, PRIEGO-CAPOTE F, et al. Establishing compositional differences between fresh and black garlic by a metabolomics approach based on LC-QTOF MS/MS analysis[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2017, 62: 155-163. DOI:10.1016/j.jfca.2017.05.004.
- [42] ZHANG L Y, LING W, YAN Z Q, et al. Effects of storage conditions and heat treatment on the hesperidin concentration in Newhall navel orange (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) juice[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 85: 103338. DOI:10.1016/j.jfca.2019.103338.
- [43] DE ANCOS B, CILLA A, BARBERÁ R, et al. Influence of orange cultivar and mandarin postharvest storage on polyphenols, ascorbic acid and antioxidant activity during gastrointestinal digestion[J]. *Food Chemistry*, 2016, 225: 114-124. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.12.098.
- [44] MENEZES J C J M D S, JI S, KAMAT S P, et al. Electrospray tandem mass spectrometry analysis of methylenedioxy chalcones, flavanones and flavones[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, 2013,27(12): 1303-1310. DOI:10.1002/rcm.6577.
- [45] AVULA B, KATRAGUNTA K, WANG Y H, et al. Chemical profiling and UHPLC-QToF analysis for the simultaneous determination of anthocyanins and flavonoids in Sambucus berries and authentication and detection of adulteration in elderberry dietary supplements using UHPLC-PDA-MS[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 110: 104584. DOI:10.1016/J.JFCA.2022.104584.
- [46] 刘贤青, 张红艳. HPLC-Q-TOF/MS分析脐橙果实中的类黄酮[J]. *植物科学学报*, 2014, 32(6): 638-644. DOI:10.11913/PSJ.2095-0837.2014.60638.
- [47] TRIPOLI E, LA GUARDIA M, GIAMMANCO S, et al. Citrus flavonoids: molecular structure, biological activity and nutritional properties: a review[J]. *Food Chemistry*, 2006, 104(2): 466-479. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.11.054.
- [48] CHEN L W, WANG Q, QING K M, et al. Chemical profiling of Qixue Shuangbu Tincture by ultra-performance liquid chromatography with electrospray ionization quadrupole-time-of-flight high-definition mass spectrometry(UPLC-QTOF/MS)[J]. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 2016, 14(2): 141-146. DOI:10.3724/SP.J.1009.2016.00141.
- [49] JOANA P, YIFAN Y, M. G E, et al. Determination of free and bound phenolics in northern highbush blueberries by a validated HPLC/QTOF methodology[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 108: 104412. DOI:10.1016/J.JFCA.2022.104412.
- [50] MEHMOOD T, AFZAL A, ANWAR F, et al. Variation in phenolic acids and antibacterial attributes of peel extracts from ripe and unripe [*Citrus limon* (L.) Osbeck] fruit[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14(3): 1325-1332. DOI:10.1007/s11694-020-00380-w.
- [51] LIN L Z, YANG Q Y, ZHAO K, et al. Identification of the free phenolic profile of Adlay bran by UPLC-QTOF-MS/MS and inhibitory mechanisms of phenolic acids against xanthine oxidase[J]. *Food Chemistry*, 2018, 253: 108-118. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.01.139.