

顾晔, 杨成, 唐朝, 等. 基于非靶标代谢组学的 5 种中国鲜桃代谢产物差异性分析 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(17): 262–272. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090132

GU Ye, YANG Cheng, TANG Chao, et al. Differential Analysis of Five Chinese Fresh Peach Metabolites Based on Non-target Metabolomics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(17): 262–272. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090132

· 分析检测 ·

基于非靶标代谢组学的 5 种中国鲜桃代谢产物差异性分析

顾晔^{1,*}, 杨成², 唐朝³, 郇宇⁴, 缪雄¹

(1. 无锡市食品安全检验检测中心, 国家市场监管技术创新中心(特殊食品), 江苏无锡 214142;

2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122;

3. 密西根大学工程学院, 安娜堡 48109;

4. SCIEX 公司, 上海 200335)

摘要:目的: 采用非靶标代谢组学的方法, 探究中国油桃、蟠桃、黄桃、阳山水蜜桃与新沂水蜜桃代谢产物的差异性。方法: 以 250 份成熟度相当的鲜桃为试材, 运用高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法(UPLC-QTOF-MS)对鲜桃果肉进行测定, 通过主成分分析、代谢物差异性分析对不同品种鲜桃的代谢物进行研究。结果: 共检测出 74 种代谢产物, 主要为酚酸类、黄烷醇类、黄酮醇类、花色苷类、氨基酸类、糖苷类、环烯醚萜苷类、B 族维生素等。PCA 分析发现相比于其他 4 种鲜桃, 阳山水蜜桃中 7-羟基香豆素、乔松素、绿原酸、新绿原酸、表儿茶素、原花青素 A₂、隐绿原酸、车前子苷、原花青素 B₂ 含量较高, 而维生素 B₂、山奈酚、芦丁含量较低。根据 OPLS-DA 分析分别筛选出 4 种鲜桃与阳山水蜜桃的差异代谢物, 油桃有原花青素 B₃ 等 18 种, 蟠桃有原花青素 B₂ 等 12 种、黄桃有原花青素 A₂ 等 18 种、新沂水蜜桃有原花青素 C₁ 等 15 种, 可以作为区分阳山水蜜桃与其他 4 种鲜桃的潜在生物标志物。本研究发现 5 种鲜桃的差异代谢物主要为植物多酚类化合物, 绿原酸与原花青素类代谢物在阳山水蜜桃中含量高, 是关键差异代谢物。结论: 非靶标代谢组学技术能有效地将 5 种鲜桃区分开, 对鉴别鲜桃的品种具有可行性, 可用于对鲜桃及鲜桃深加工品的辅助定性鉴别, 可作为鉴别真假阳山水蜜桃的重要参考依据, 对保护阳山水蜜桃特色产业的发展具有重要意义。

关键词: 鲜桃, 代谢组学, 高效液相色谱-串联飞行时间质谱, 鉴别

中图分类号: TS255.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)17-0262-11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090132



本文网刊:

Differential Analysis of Five Chinese Fresh Peach Metabolites Based on Non-target Metabolomics

GU Ye^{1,*}, YANG Cheng², TANG Chao³, HUAN Yu⁴, MIAO Xiong¹

(1. Wuxi Food Safety Inspection and Test Center, Technology Innovation Center of Special Food for State Market Regulation, Wuxi 214142, China;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

3. College of Engineering, University of Michigan, Ann Arbor 48109, U.S.;

4. SCIEX Analytical Instrument Trading Co., Ltd., Shanghai 200335, China)

Abstract: Objective: To investigate the differences in metabolites of Chinese nectarine, peento, yellow peach, Yangshan honey peach and Xinyi honey peach by using non-target metabolomics. Methods: 250 Fresh peaches of comparable maturity were used as test materials, and the fresh peach pulp was determined by high performance liquid chromatography-quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS), and the metabolites of different varieties of fresh

收稿日期: 2023-09-14

作者简介/通信作者*: 顾晔(1976-), 女, 本科, 高级工程师, 研究方向: 食品药品分析, E-mail: 1282184782@qq.com。

peaches were investigated by principal component analysis and metabolite variability analysis. Results: A total of 74 metabolites were detected, mainly phenolic acids, flavanols, flavonols, anthocyanins, amino acids, glycosides, iridoid glycosides, B vitamins, etc. PCA analysis revealed that compared with the other 4 fresh peaches, Yangshan honey peach had higher contents of 7-hydroxycoumarin, pinocembrin, chlorogenic acid, neochlorogenic acid, epicatechin, procyanidin A₂, cryptochlorogenic acid, plantagoside, procyanidin B₂, and lower levels of vitamin B₂, kaempferol, rutin. Based on OPLS-DA analysis, 4 fresh peaches were screened for differential metabolites with Yangshan honey peach respectively. Nectarine had 18 species of procyanidin B₃ and other metabolites, peento had 12 species of procyanidin B₂ and other metabolites, yellow peach had 18 species of procyanidin A₂ and other metabolites, and Xinyi honey peach had 15 species of procyanidin C₁ and other metabolites, which could be used as a potential biomarker to differentiate between Yangshan honey peach and the other 4 fresh peaches. In this study, the differential metabolites of the 5 fresh peaches were mainly plant polyphenolic compounds, and chlorogenic acid and procyanidin metabolites were high in Yangshan honey peach, which were the key differential metabolites. Conclusion: The non-target metabolomics technology can effectively distinguish the five fresh peaches, which is feasible for the identification of fresh peaches, and can be used to assist the qualitative identification of fresh peaches and deep-processed fresh peaches as an important basis for the identification of true and false Yangshan honey peaches, and it is of great significance to protect the development of Yangshan honey peach speciality industry.

Key words: fresh peach; metabolomics; UPLC-QTOF-MS; identification

桃起源于中国西部地区,广泛生长于亚、非、欧、美、澳等 5 大洲^[1],中国鲜桃一般可分为五类:油桃品种、扁桃品种、黄肉品种、南方品种、北方品种^[2]。产自江苏无锡的阳山水蜜桃属于南方品种,已有近 800 年记载史,是中国国家地理标志产品。无锡阳山种桃历史悠久,被评为我国四大传统桃产区之一。2017 年,“江苏无锡水蜜桃栽培系统”入选“中国重要农业文化遗产”名录^[3]。阳山水蜜桃香气浓郁,桃肉柔软多汁,果皮易剥离,酸甜适中,口感独特,可以用吸管吸食,最佳赏味期仅 20 d,每年吸引众多美食家在产桃季来无锡品桃。由于产量不高,售价高于其他品种,在经济利益的驱使下,出现其他品种桃冒充阳山水蜜桃的情况。由于鲜桃的鉴别无量化指标,缺乏权威部门的检测鉴定,对不存在质量问题的假冒桃的核查处置成为难点。近年来,假冒桃现象无法得到有效遏制,扰乱了市场秩序,严重打击阳山果农的积极性,让区域品牌受损。因此,探究一种高效、可靠的品种鉴别技术,有效鉴别真假水蜜桃,对打击假冒行为尤为重要。为兼顾到鲜桃及鲜桃深加工品的鉴别,本研究结合中国本土的五大类鲜桃品种,从油桃品种、扁桃品种、黄肉品种、南方品种这 4 类软桃中各选一种(油桃、蟠桃、黄桃、新沂水蜜桃)与阳山水蜜桃进行非靶标代谢组学研究。由于北方品种以硬桃为主,肉质硬且水分少,与阳山水蜜桃差异大,未纳入本次研究。

水蜜桃赏味期短且柔软多汁不适合长途运输,相关研究比较少。沈志军等^[4]对无锡水蜜桃品种群遗传多样性及与其他群体亲缘关系进行过研究,但目前还未见阳山水蜜桃等鲜桃品种代谢组学相关研究文献的报道。代谢组学是系统生物学的重要组成部分,利用高通量化学分析技术对某一生物体细胞、组织中所有小分子代谢产物进行定性和定量研究的一门新学科^[5],已广泛应用于植物品种鉴别、营养科学

等方面。基于代谢组学的差异性鉴别研究方法^[6]主要包括核磁共振^[7-8]、近红外光谱^[9-10]、气相色谱法^[11]、液相色谱-质谱联用和电喷雾质谱^[12-14]等。本实验拟采用超高效液相色谱检测串联质谱技术 UPLC-QTOF-MS 对 5 种鲜桃进行代谢物的差异分析, UPLC-QTOF-MS 技术具有选择性好、灵敏度高、动态范围宽、信息丰富、分辨率高等优点,已成为代谢组学研究的主流技术,其定性能力优于定量,能进行靶标和非靶标代谢组学分析,其中非靶标技术即可对不同的物种进行全扫描,筛查上千种代谢产物,分析代谢物差异,寻找出标志差异物,从而达到品种鉴别的目的。

鲜桃中含有种类丰富的初生代谢物和次生代谢物,除了本身遗传因素的影响,水质、局部气候、土壤条件、昼夜温差等环境因素对桃品质的影响也十分显著,这些因素塑造了具有典型地域特色的地理标志产品^[15-16]。非靶标代谢组学是对所有代谢物进行高通量的代谢分析,重点寻找植物样品中有显著变化的代谢特征,以反映出生物体变化规律的整体性。本研究通过非靶标代谢组学技术进行代谢物的差异分析,根据质量误差、同位素分布、保留时间和 MS/MS 谱确认目标,对桃子的主要成分进行快速鉴定,找出桃品种间的差异性^[17-20],为鉴别阳山水蜜桃品种的研究,以及为打假专项治理提供数据支持和理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

本实验共收集 5 种鲜桃,阳山水蜜桃(湖景)、新沂水蜜桃(中桃 5 号)、油桃(瑞光)、蟠桃(红油蟠)、黄桃(黄金蜜),每种 50 个,阳山水蜜桃采自无锡阳山地区果园,其他品种鲜桃通过桃农协会采购。实验样品均为成熟度相当,无病虫害无损伤的鲜桃。将鲜桃去皮去核,可食部分打碎混匀,用于实验分析;甲醇、乙腈、乙酸乙酯、乙酸 色谱级,德国 MERK 公司。

Triple TOF X500 型高效液相色谱-串联飞行时间质谱 美国 SCIEX 公司; Thermo Fisher X1R 离心机 美国赛默飞世尔科技公司; SB-800 DT 新芝超声仪 中国宁波新芝生物科技股份有限公司; IKA MS3 漩涡混合器 德国 IKA 公司; AutoEVA-20 睿科氮吹仪 中国睿科集团股份有限公司; Milli-Q 去离子水发生器 美国 Millipore 公司; Brand 移液枪 德国 Brand 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 前处理优化: 精密称取 5.0 g 试样置于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中, 提取溶剂选择乙酸乙酯、乙腈、甲醇 3 种溶剂 20 mL 分别提取代谢物, 用均质器均质 1 min, 然后于离心机中以 4000r/min 离心 5 min, 将上清液移入 100 mL 棕色鸡心瓶中, 于 40 °C 水浴中旋转蒸发至近干, 用氮气流吹干。分别选择加入 1.0 mL 100% 甲醇、100% 乙腈、50% 甲醇、50% 乙腈, 溶解残渣, 涡旋混匀后, 用 0.22 μm 有机相滤膜过滤至样品瓶进行测定。样品制备优化工作流程见图 1。

按照优化工作流程进行实验, 发现用乙腈提取, 50% 甲醇稀释得到的鲜桃代谢物离子响应强度最大, 因此最终的提取溶剂确定为乙腈, 稀释液为 50% 甲醇。每个品种的鲜桃分别称取 6 份试样进行制备、检测、分析。

1.2.2 高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法 (UPLC-QTOF-MS) 分析 色谱柱 Agilent ZORBAX (2.1×100 mm, 1.8 μm; United States); 正离子模式下流动相 A 为水溶液含 0.1% 甲酸, 流动相 B 为乙腈溶液含 0.1% 甲酸; 负离子模式下流动相 A 为水溶液含 0.1% 乙酸, 流动相 B 为乙腈溶液; 进样量 5 μL; 流速 0.3 mL/min; 柱温 40 °C; 洗脱梯度: 0~3 min, 10%B; 3~12 min, 10%~40%B; 12~14 min, 40%B; 14~17 min, 40%~95%B; 17~17.5 min, 95%B; 17.5~19 min, 95%~10%B; 19~20 min, 10%B。

分别在正离子模式和负离子模式下对数据进行采集, 用 50% 甲醇溶液作为空白对照, 避免特征标记物的误判。采用配备 ESI 离子源的 QTOF 仪器(QTOF X500, 美国 SCIEX 公司), 在全扫描模式下将质量范围设定为 m/z 60~1200。正、负两种 ESI 模式下的参数设置为: 喷雾电压 5500, -4500 V; 去簇电位 (DP): 80, -80 V; 源温度: 550 °C; 碰撞能量分别为 35, -35 eV; 扩展碰撞能量 15 eV。GAS 设置如下: 气帘气压力, 30 psi; 雾化气 (GAS1), 50 psi; 辅助加热气 (GAS2), 55 psi。自动校准装置系统每 5 个样品校正一次以保持质量精度。阳山水蜜桃提取物在正、负离子模式下的总离子流色谱图见图 2。

1.3 数据处理与代谢物的鉴定

使用 SCIEX OS 数据分析 (Ver.2.0, 美国 SCIEX 公司) 软件对 UPLC-QTOF-MS 采集得到的原始数据进行非靶标色谱峰提取, 对于样品中潜在的化合物, 设定以下的确认条件: 质谱峰质量误差 < 5 ppm, 同位素峰强度比误差 < 20%。使用软件中的 “formula finder” 功能推测潜在化合物的分子式, 并搜索 SCIEX 公司提供的天然产物高分辨质谱二级谱图库, 谱图库匹配得分设置 > 60%, 通过谱图的相似性匹配对样品中的主要代谢物成分进行鉴定并确认。将鉴定的分子式、同位素比值等信息在 ChemSpider (英国皇家化学学会 <http://www.chemspider.com>) 和 Metlin (美国斯克里普斯研究所 <https://metlin.scripps.edu>) 线上数据库中进行验证和再确认。

SCIEX OS 软件在提取和鉴定色谱峰的同时, 对色谱峰进行积分, 使用代谢物对应的峰面积作统计学分析。

2 结果与分析

2.1 代谢物定性

代谢物通过数据库相似性匹配后, 正离子模式共检测出 15 种代谢物, 负离子模式共检测出 59 种代谢物。代谢物定性结果如表 1 所示。

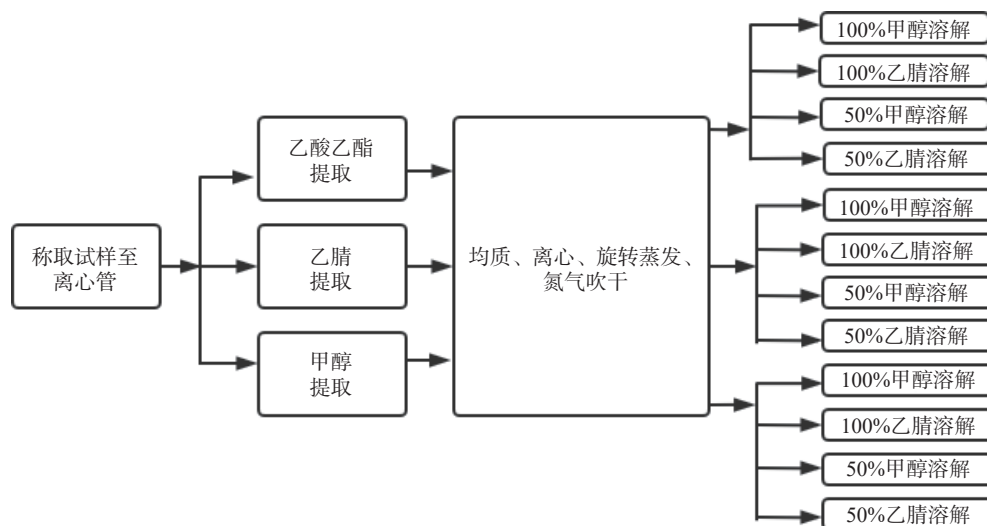


图 1 样品制备优化工作流程图

Fig.1 Sample preparation optimization workflow diagram

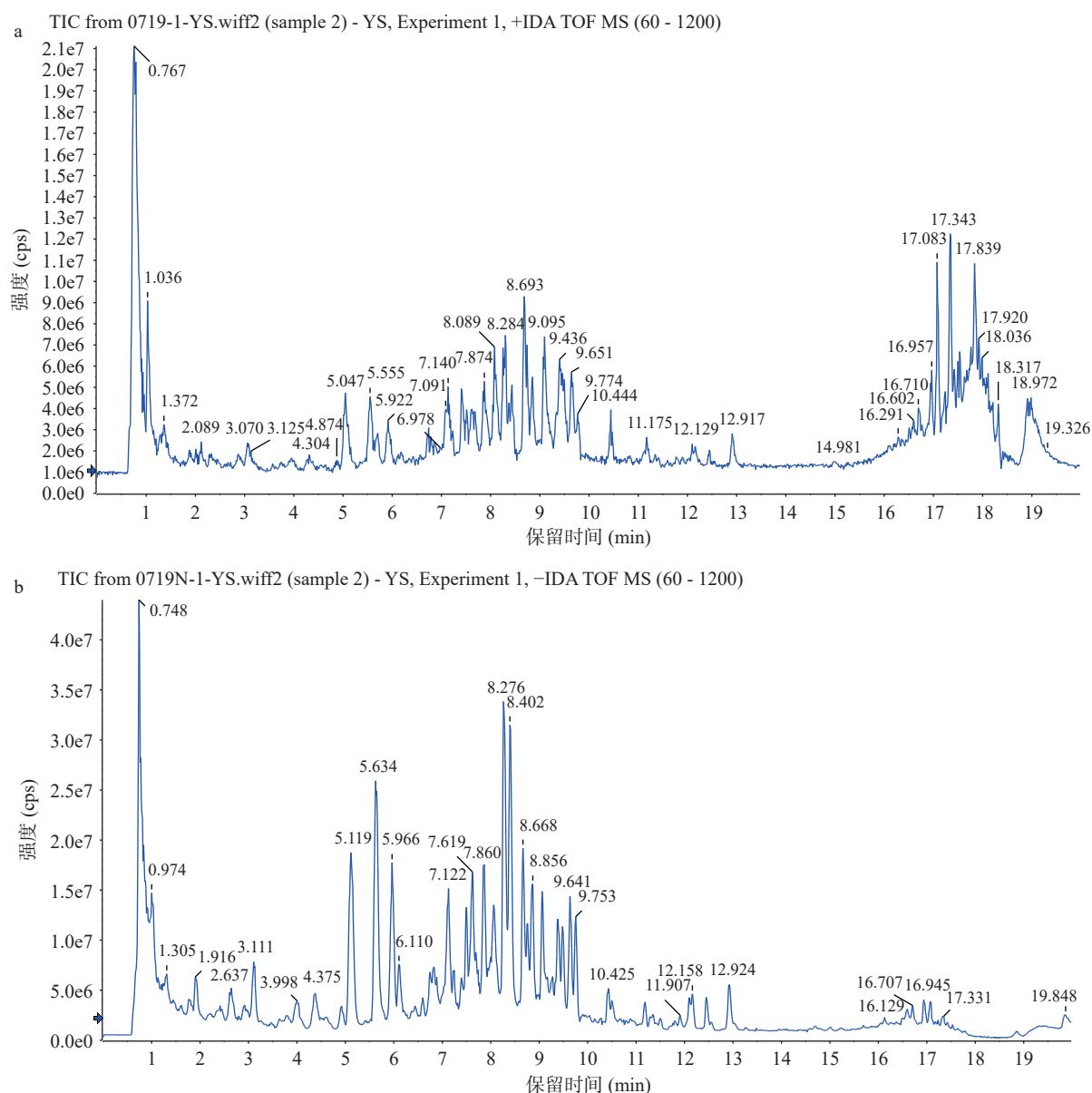


图 2 阳山水蜜桃提取物在正(a)和负(b)离子模式下的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion flow chromatogram of Yangshan honey peach extracts in positive (a) and negative (b) ion modes

74 种代谢物主要包括酚酸类、黄烷醇类、黄酮醇类、花色苷类、氨基酸类、糖苷类、环烯醚萜苷类、B 族维生素等。多数研究结果显示绿原酸、新绿原酸、儿茶素、表儿茶素和芦丁是桃果肉中含量较高的酚类物质,本研究结果与此一致。随着研究的深入,发现原花青素 B₁ 也是主要成分之一^[21]。本研究发现鲜桃中还含有原花青素 A₂、原花青素 B₂、原花青素 B₃ 和原花青素 C₁。原花青素是一种特殊结构的生物类黄酮,其结构由不同数量的儿茶素或表儿茶素或儿茶素与表儿茶素聚合而成^[22],对人体健康有很大帮助,是最佳的生物活性物质之一。

2.2 主成分分析

将正、负离子响应值制作成数据表导入 Metabo-Analyst(Ver.5.0, McGill 大学)软件进行 PCA 和 PLS-DA 分析^[23-25]、导入 SIMCA(Ver.14.1, Umetrics 公司)软件进行置换检验。

2.2.1 PCA 与 PLS-DA 分析 PCA 是一种通过减少数据维度,尽可能可视化地保留原始数据中的信息的技术^[26],可用于对样品的初步分析。将正离子模式下检测到的 15 种代谢物,负离子模式下检测到的 59 种代谢物进行无监督的 PCA 分析,PCA 图见图 3。根据特征值的大小,选择解释方差最大的特征向量作为第一主成分(PC1),第二大的特征向量作为第二主成分(PC2)。正离子模式下两个主成分 PC1 与 PC2 反映了整组数据 81.0% 的差异性,负离子模式下 PC1 与 PC2 反映了整组数据 67.4% 的差异性,均大于 60%。PCA 所得图谱表明不同鲜桃中各组分之间存在一定差异,有较明显区分。

对 74 种代谢物进行有监督的 PLS-DA 分析,PLS-DA 采用偏最小二乘法对高维数据降维,然后再用线性判别,可除去代谢物中与分类变量不相关的正交变量。这种模型计算的方法有利于发现组间的异

表 1 代谢物定性结果
Table 1 Qualitative results of metabolites

序号	化合物	英文名	分子式	保留时间(min)	质核比m/z	电离方式
1	胡薄荷酮	Pulegone	C ₁₀ H ₁₆ O	7.1	153.1274	[M+H] ⁺
2	山奈酚	Kaempferol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	8.5	287.0550	[M+H] ⁺
3	槲皮素	Quercetin	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	7.8	303.0499	[M+H] ⁺
4	桑色素	Morin hydrate	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	7.6	303.0499	[M+H] ⁺
5	乔松素	Pinocembrin	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	10.6	257.0808	[M+H] ⁺
6	维生素B ₂	Vitamin B ₂	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₆	5.7	377.1456	[M+H] ⁺
7	缬氨酸	L-Valine	C ₅ H ₁₁ NO ₂	0.8	118.0863	[M+H] ⁺
8	腺嘌呤	Adenine	C ₅ H ₅ N ₅	0.8	136.0618	[M+H] ⁺
9	六氢吡啶羧酸	Pipecolinic acid	C ₆ H ₁₁ NO ₂	0.8	130.0863	[M+H] ⁺
10	烟酰胺	Nicotinamide	C ₆ H ₆ N ₂ O	1.1	123.0553	[M+H] ⁺
11	香兰素	Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	2.4	153.0546	[M+H] ⁺
12	4-甲基伞形酮	4-Methylumbelliferone	C ₁₀ H ₈ O ₃	3.8	177.0546	[M+H] ⁺
13	7-羟基香豆素	7-Hydroxycoumarin	C ₉ H ₆ O ₃	3.1	163.0390	[M+H] ⁺
14	香豆素	Coumarin	C ₉ H ₆ O ₂	2.9	147.0441	[M+H] ⁺
15	杨梅素	Myricetin	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	4.1	319.0448	[M+H] ⁺
16	2-甲氧基肉桂酸	2-Methoxycinnamic acid	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	4.3	177.0557	[M-H] ⁻
17	阿魏酸	Ferulic acid	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	3.3	193.0506	[M-H] ⁻
18	异阿魏酸	Isoferulic acid	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	2.3	193.0506	[M-H] ⁻
19	7-甲氧基香豆素	7-Methoxycoumarin	C ₁₀ H ₈ O ₃	5.8	175.0401	[M-H] ⁻
20	绿原酸	Chlorogenic acid	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	2.7	353.0878	[M-H] ⁻
21	隐绿原酸	Cryptochlorogenic acid	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	4.7	353.0878	[M-H] ⁻
22	新绿原酸	Neochlorogenic acid	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	1.7	353.0878	[M-H] ⁻
23	色氨酸	L-Tryptophan	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	1.9	203.0826	[M-H] ⁻
24	柚皮素	Naringenin	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	8.7	271.0612	[M-H] ⁻
25	表儿茶素	Epicatechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	3.1	289.0718	[M-H] ⁻
26	8-O-乙酰山梗苷甲酯	8-O-Acetyl shanzhiside methyl ester	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₂	1.5	493.1563	[M-HCOO] ⁻
27	木犀草苷	Luteoloside	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	2.3	447.0933	[M-H] ⁻
28	紫云英苷	Astragalin	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	8.2	447.0933	[M-H] ⁻
29	金丝桃苷	Hyperin	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	7.7	463.0882	[M-H] ⁻
30	异槲皮苷	Isoquercitrin	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	7.6	463.0882	[M-H] ⁻
31	车前子苷	Plantagoside	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₂	6.2	465.1039	[M-H] ⁻
32	山奈酚-3-O-芸香糖苷	Aempferol-3-O-rutinoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	8.2	593.1512	[M-H] ⁻
33	芦丁	Rutin	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	7.4	609.1461	[M-H] ⁻
34	原花青素B ₂	Procyanidin B ₂	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	2.1	577.1352	[M-H] ⁻
35	羟基积雪草酸	Madecassic acid	C ₃₀ H ₄₈ O ₆	16.1	503.3378	[M-H] ⁻
36	琥珀酸	Succinic acid	C ₄ H ₆ O ₄	1.1	117.0193	[M-H] ⁻
37	L-苹果酸	L-Malic acid	C ₄ H ₆ O ₅	0.9	133.0143	[M-H] ⁻
38	D-木糖	D-Xylose	C ₅ H ₁₀ O ₅	4.2	149.0456	[M-H] ⁻
39	D-(+)-无水葡萄糖	D-(+)-Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	0.7	179.0561	[M-H] ⁻
40	异亮氨酸	Isoleucine	C ₆ H ₁₃ NO ₂	1.1	130.0874	[M-H] ⁻
41	D-山梨醇	D-Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	0.7	181.0718	[M-H] ⁻
42	烟酸	Nicotinic acid	C ₆ H ₅ NO ₂	1.3	122.0248	[M-H] ⁻
43	5-羟甲基糠醛	5-Hydroxymethylfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	8.8	125.0244	[M-H] ⁻
44	柠檬酸	Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇	1.1	191.0197	[M-H] ⁻
45	奎宁酸	Quinic acid	C ₇ H ₁₂ O ₆	0.7	191.0561	[M-H] ⁻
46	对羟基苯甲酸	4-Hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃	7.9	137.0244	[M-H] ⁻
47	水杨酸	Salicylic acid	C ₇ H ₆ O ₃	2.4	137.0244	[M-H] ⁻
48	原儿茶醛	Protocatechuic aldehyde	C ₇ H ₆ O ₃	3.0	137.0244	[M-H] ⁻
49	异香草醛	Isovanillin	C ₈ H ₈ O ₃	2.3	151.0401	[M-H] ⁻
50	5-甲氧基水杨酸	5-Methoxysalicylic acid	C ₈ H ₈ O ₄	3.1	167.0350	[M-H] ⁻
51	香草酸	Vanillic acid	C ₈ H ₈ O ₄	1.3	167.0350	[M-H] ⁻
52	苯丙氨酸	Phenprobamate	C ₉ H ₁₁ NO ₂	1.3	164.0717	[M-H] ⁻
53	顺-对香豆酸	Cis-p-coumaric acid	C ₉ H ₈ O ₃	1.8	163.0401	[M-H] ⁻

续表 1

序号	化合物	英文名	分子式	保留时间(min)	质核比m/z	电离方式
54	反-对香豆酸	Trans-p-coumaric acid	C ₉ H ₈ O ₃	2.6	163.0401	[M-H] ⁻
55	乙酰香草素	Vanillin acetate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	3.4	193.0506	[M-H] ⁻
56	阿魏酸乙酯	Ethyl 4-hydroxy-3-methoxycinnamate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	9.5	221.0819	[M-H] ⁻
57	3-对香豆酰奎宁酸	3-P-coumaroyl quinic acid	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	2.6	337.0929	[M-H] ⁻
58	迷迭香酸	Rosmarinic acid	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	1.5	359.0772	[M-H] ⁻
59	4-乙烯基苯基2-O-(6-去氧-ALPHA-L-吡喃甘露糖)-BETA-D-吡喃葡萄糖苷	Ptelatoside B	C ₂₀ H ₂₈ O ₁₀	8.3	427.1610	[M-H] ⁻
60	根皮苷	Phloridzin	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀	9.2	435.1297	[M-H] ⁻
61	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷	Isorhamnetin-3-O-glucoside	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	8.5	477.1039	[M-H] ⁻
62	异鼠李素-3-O-芸香苷	Isorhamnetin-3-O-rutinoside	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	8.4	623.1618	[M-H] ⁻
63	花青素	Anthocyanin	C ₁₆ H ₁₆ O ₆	6.0	303.0874	[M-H] ⁻
64	原花青素	Procyanidin	C ₃₀ H ₁₂ O ₆	5.9	467.0561	[M-H] ⁻
65	原花青素A ₂	Procyanidin A ₂	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	6.9	575.1195	[M-H] ⁻
66	原花青素B ₃	Procyanidin B ₃	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	4.1	577.1352	[M-H] ⁻
67	原花青素C ₁	Procyanidin C ₁	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	2.9	865.1985	[M-H] ⁻
68	富马酸	Fumaric acid	C ₄ H ₄ O ₄	0.9	115.0037	[M-H] ⁻
69	原儿茶酸	Protocatechuic acid	C ₇ H ₆ O ₄	6.2	153.0193	[M-H] ⁻
70	儿茶素	Catechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	3.0	289.0718	[M-H] ⁻
71	苦杏仁苷	Amygdalin	C ₂₀ H ₂₇ NO ₁₁	3.8	456.1511	[M-H] ⁻
72	绿原酸甲酯	Methyl chlorogenate	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	3.4	367.1035	[M-H] ⁻
73	顺乌头酸	Cis-aconitic acid	C ₆ H ₆ O ₆	0.8	173.0092	[M-H] ⁻
74	丁香酸	Syringic acid	C ₉ H ₁₀ O ₅	1.6	197.0456	[M-H] ⁻

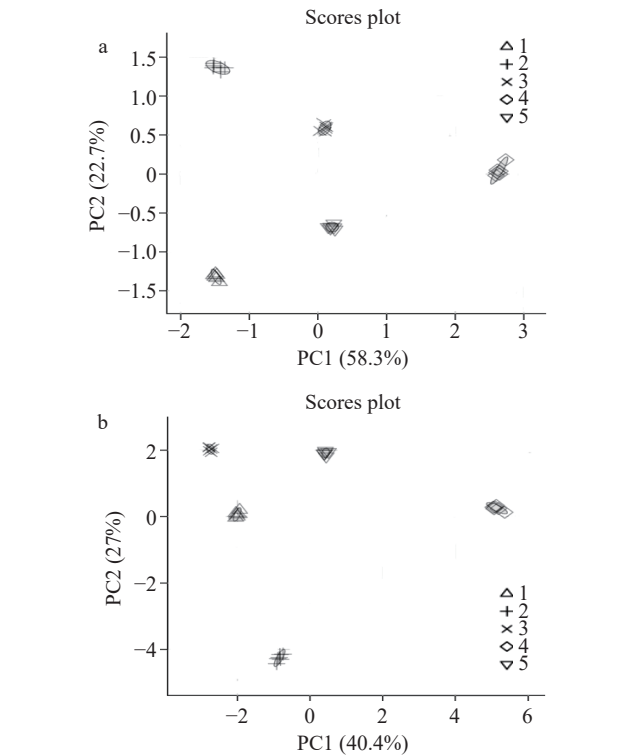


图 3 5 种鲜桃在正(a)和负(b)离子模式下的 PCA 图
Fig.3 PCA plots of 5 fresh peaches in positive (a) and negative (b) ion modes

注: △为油桃; +为蟠桃; ×为黄桃; ◇为阳山水蜜桃; ▽为新沂水蜜桃。

同点, 排除无关因素对实验数据造成的影响, 从而实现对不同样品的有效预测。

由 PLS-DA 三维图(见图 4)中可以看出, 无论电

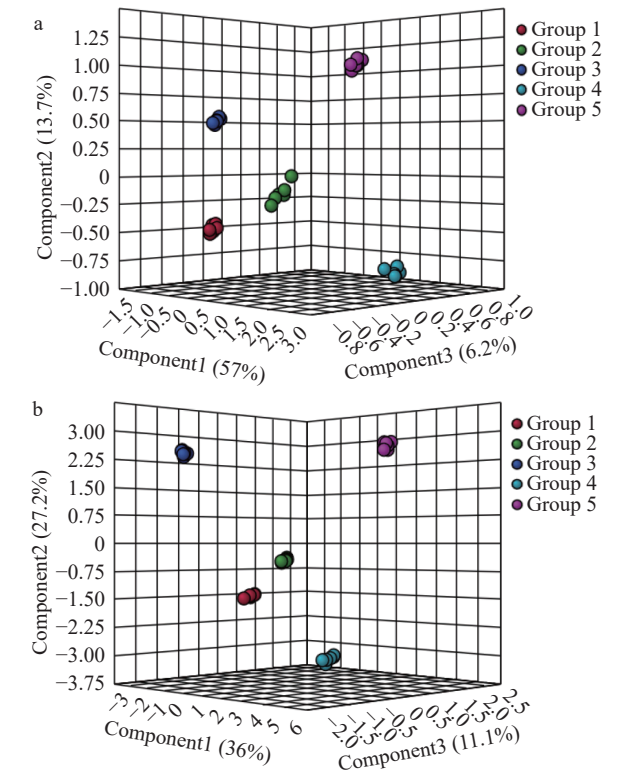


图 4 5 种鲜桃在正(a)和负(b)离子模式下的 PLS-DA 三维图
Fig.4 Three-dimensional PLS-DA maps of 5 fresh peaches in positive (a) and negative (b) ion modes

注: 1 红色为油桃; 2 绿色为蟠桃; 3 深蓝色为黄桃; 4 蓝色为阳山水蜜桃; 5 粉红色为新沂水蜜桃。

离模式如何, 样本均明显分为 5 组。这些数据表明, 油桃、蟠桃、黄桃、阳山水蜜桃、新沂水蜜桃可以根

据其代谢组分的水平来进行区分^[27-28]。新沂水蜜桃的外观、颜色和个头大小虽然酷似阳山水蜜桃,但是在正负离子模式下,样品聚类分离效果明显,两种水蜜桃能进行明显区分。

2.2.2 PLS-DA 模型的置换检验 对 PLS-DA 模型进行置换检验,判别其是否发生过拟合。一般需检验模型的 Q^2 值和 R^2 值, R^2 代表对 Y 变量的解释率, Q^2 表示所建模型的预测能力。对于 R^2_Y 、 Q^2 ,要求置换检验结果在 y 轴上的截距要分别小于 0.4、0.05,通常情况下 R^2_Y 、 Q^2 两者均大于 0.5 且差值小于 0.3 说明模型可靠性较好, Q^2 大于 0.9 说明模型可靠性非常好,无过度拟合现象。正、负离子模式下 200 次循环迭代后的置换检验结果如图 5 所示,在正离子模式下 R^2_Y 、 Q^2 置换检验结果在 y 轴上的截距分别为 -0.0072、-0.480,负离子模式下分别为 0.011、-0.497,均分别小于 0.4、0.05。在正离子模式下 R^2_Y 、 Q^2 分别为 0.994、0.993,负离子模式下分别为 0.996、0.996,均大于 0.9 且差值小于 0.3,表明模型无过拟合现象且非常可靠,可用于鲜桃的组间对比区分。

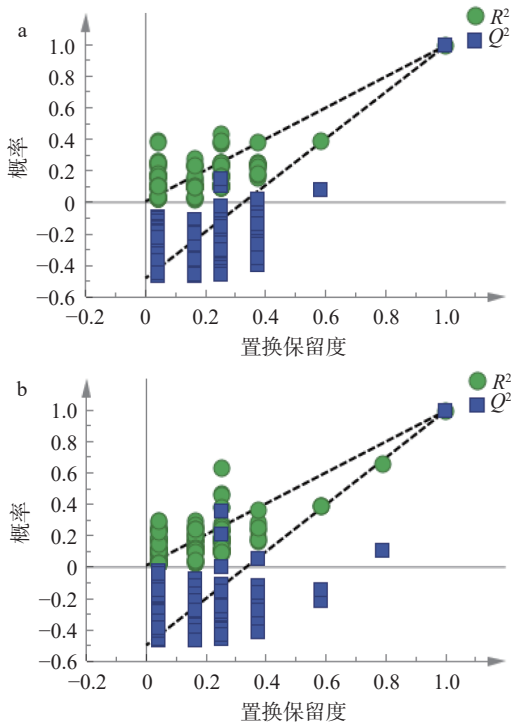


图 5 5 种鲜桃在正(a)和负(b)离子模式下的置换检验图
Fig.5 Substitution test plots of 5 fresh peaches in positive (a) and negative (b) ion modes

2.3 代谢物差异性分析

2.3.1 差异代谢物的筛选 应用 PCA 模型对特征化合物进行筛选,提取在正、负离子模式下第一主成分 PC1、第二主成分 PC2 得分绝对值 ≥ 0.2 的代谢物,汇总至表 2、表 3。从表 2 可以看出,在正离子模式下,PC1 反映的主要指标 7-羟基香豆素、乔松素与其呈正相关,维生素 B₂、山奈酚与其呈负相关。PC2 反映的主要指标槲皮素与其呈负相关。

表 2 正离子模式的差异代谢物

Table 2 Differential metabolites of positive ion mode

序号	正离子模式代谢物	第一主成分PC1	第二主成分PC2
1	7-羟基香豆素	0.50665	0.071885
2	乔松素	0.44147	-0.1072
3	槲皮素	-0.063054	-0.53098
4	维生素B ₂	-0.33893	0.14862
5	山奈酚	-0.42511	-0.0074948

表 3 负离子模式的差异代谢物

Table 3 Differential metabolites of negative ion mode

序号	负离子模式代谢物	第一主成分PC1	第二主成分PC2
1	绿原酸	0.36949	-0.097593
2	新绿原酸	0.30177	-0.14915
3	表儿茶素	0.30114	0.076599
4	原花青素A ₂	0.29034	0.12125
5	隐绿原酸	0.21068	-0.071646
6	车前子苷	0.20816	-0.00063224
7	原花青素B ₂	0.20219	0.17992
8	柚皮素	0.10376	0.24834
9	异鼠李素-3-O-芸香苷	0.0976	0.31581
10	原儿茶酸	-0.10771	0.28358
11	木犀草苷	-0.14065	0.22285
12	芦丁	-0.23329	0.031808

从表 3 可以看出,在负离子模式下,PC1 反映的主要指标绿原酸、新绿原酸、表儿茶素、原花青素 A₂、隐绿原酸、车前子苷、原花青素 B₂ 与其呈正相关,芦丁与其呈负相关。PC2 反映的主要指标柚皮素、异鼠李素-3-O-芸香苷、原儿茶酸、木犀草苷与其呈正相关。

不同品种的鲜桃在主成分上的正得分越大,表明与该主成分呈正相关的代谢物在该品种鲜桃中含量越高,与该主成分呈负相关的代谢物在该样品中含量越低。若在主成分上的负得分越大,表明与该主成分呈正相关的代谢物在该品种鲜桃中含量越低,与该主成分呈负相关的代谢物在该样品中含量越高。结合图 3 的 PCA 图,阳山水蜜桃在正、负离子模式的 PC1 上有较高的正得分值,而 PC2 得分值接近于 0,由此可以看出相对于其他 4 种鲜桃,阳山水蜜桃中 7-羟基香豆素、乔松素、绿原酸、新绿原酸、表儿茶素、原花青素 A₂、隐绿原酸、车前子苷、原花青素 B₂ 含量较高,而维生素 B₂、山奈酚、芦丁含量较低。

应用 PLS-DA 分析对特征化合物进行筛选,筛选油桃、蟠桃、黄桃、新沂水蜜桃与阳山水蜜桃差异代谢物的标准为 PLS-DA 模型主成分的 VIP 值 ≥ 1.0 且两组样品间表达量比值的双倍对数 Log₂Fold Change 绝对值 ≥ 1.0 。分别将 4 种鲜桃与阳山水蜜桃进行比较,油桃共筛选出 18 种差异代谢物,蟠桃共筛选出 12 种差异代谢物,黄桃共筛选出 18 种差异代谢物,新沂水蜜桃共筛选出 15 种差异代谢物。差异代谢物的筛选结果见表 4、表 5。

表 4 4 种鲜桃与阳山水蜜桃差异代谢物的 VIP 值

Table 4 VIP values of differential metabolites between 4 kinds of fresh peaches and Yangshan honey peach

序号	油桃	VIP值	蟠桃	VIP值	黄桃	VIP值	新沂水蜜桃	VIP值
1	原花青素B ₃	3.3	原花青素B ₂	2.7	原花青素A ₂	3.4	原花青素C ₁	3.5
2	绿原酸	2.0	原花青素A ₂	2.6	原花青素B ₃	3.2	原花青素B ₃	3.4
3	木犀草苷	1.7	木犀草苷	2.5	绿原酸	2.4	绿原酸	1.7
4	7-羟基香豆素	1.7	原花青素C ₁	2.5	新绿原酸	1.9	表儿茶素	1.7
5	新绿原酸	1.7	原花青素B ₃	2.5	表儿茶素	1.8	原花青素B ₂	1.5
6	表儿茶素	1.6	原儿茶酸	2.4	原花青素B ₂	1.6	新绿原酸	1.4
7	原花青素A ₂	1.5	花青素	2.4	芦丁	1.3	芦丁	1.3
8	紫云英苷	1.5	表儿茶素	1.4	7-羟基香豆素	1.3	原花青素A ₂	1.3
9	芦丁	1.4	绿原酸	1.2	隐绿原酸	1.3	羟基积雪草酸	1.3
10	乔松素	1.4	7-羟基香豆素	1.1	羟基积雪草酸	1.2	7-羟基香豆素	1.2
11	山奈酚	1.3	柚皮素	1.1	色氨酸	1.2	花青素	1.1
12	原儿茶酸	1.3	乔松素	1.0	车前子苷	1.2	维生素B ₂	1.1
13	柚皮素	1.3			异亮氨酸	1.2	异亮氨酸	1.0
14	顺-p-香豆酸	1.2			木犀草苷	1.1	隐绿原酸	1.0
15	隐绿原酸	1.2			苯丙氨酸	1.1	山奈酚	1.0
16	车前子苷	1.1			维生素B ₂	1.1		
17	原花青素C ₁	1.1			原儿茶酸	1.1		
18	金丝桃苷	1.1			花青素	1.0		

表 5 4 种鲜桃与阳山水蜜桃差异代谢物的 Log₂Fold Change 值

Table 5 Log₂Fold Change values of differential metabolites between 4 kinds of fresh peaches and Yangshan honey peach

序号	油桃	Log ₂ Fold Change	蟠桃	Log ₂ Fold Change	黄桃	Log ₂ Fold Change	新沂水蜜桃	Log ₂ Fold Change
1	原花青素B ₃	-24.1	原花青素B ₂	-29.9	原花青素A ₂	-27.1	原花青素C ₁	-24.9
2	绿原酸	-8.9	原花青素A ₂	-27.1	原花青素B ₃	-24.1	原花青素B ₃	-24.1
3	木犀草苷	6.2	木犀草苷	-24.9	绿原酸	-13.0	绿原酸	-6.1
4	7-羟基香豆素	-6.0	原花青素C ₁	-24.9	新绿原酸	-8.7	表儿茶素	-5.7
5	新绿原酸	-6.0	原花青素B ₃	-24.1	表儿茶素	-7.4	原花青素B ₂	-4.4
6	表儿茶素	-5.8	原儿茶酸	-23.2	原花青素B ₂	-5.7	新绿原酸	-4.1
7	原花青素A ₂	-4.7	花青素	-22.5	芦丁	4.2	芦丁	3.7
8	紫云英苷	4.6	表儿茶素	-7.6	7-羟基香豆素	-4.0	原花青素A ₂	-3.5
9	芦丁	4.1	绿原酸	-6.2	隐绿原酸	-3.8	羟基积雪草酸	3.5
10	乔松素	-4.1	7-羟基香豆素	-5.0	羟基积雪草酸	3.6	7-羟基香豆素	-3.2
11	山奈酚	3.7	柚皮素	-4.6	色氨酸	3.4	花青素	2.3
12	原儿茶酸	3.6	乔松素	-4.4	车前子苷	-3.3	维生素B ₂	2.3
13	柚皮素	-3.6			异亮氨酸	3.3	异亮氨酸	2.2
14	顺-p-香豆酸	-3.0			木犀草苷	3.0	隐绿原酸	-2.2
15	隐绿原酸	-2.9			苯丙氨酸	2.8	山奈酚	2.1
16	车前子苷	-2.8			维生素B ₂	2.7		
17	原花青素C ₁	2.7			原儿茶酸	2.6		
18	金丝桃苷	2.4			花青素	2.5		

5 种鲜桃之间的差异代谢物共涉及到 25 种化合物,主要有酚酸类、黄烷醇类、黄酮醇类、花色苷类与氨基酸类等。Log₂Fold Change 是一种度量表达水平变化大小的指标,表 5 中 Log₂Fold Change 为“+”代表该鲜桃中差异代谢物的含量高于阳山水蜜桃,“-”代表含量低于阳山水蜜桃。4 种鲜桃与阳山水蜜桃的 Log₂Fold Change 绝对值范围为 2.1~29.9,均 ≥ 1.0,说明差异代谢物之间的表达水平差异均在 2 倍以上。

表 5 数据显示,油桃中的原花青素 B₃,蟠桃中的原花青素 B₂、A₂、C₁、B₃、木犀草苷、原儿茶酸、花青素,黄桃中的原花青素 A₂、B₃,新沂水蜜桃中的原花青素 C₁、B₃ 的 Log₂Fold Change 绝对值均 ≥ 20.0,且为负值,即含量比阳山水蜜桃低,差异值在 400 倍以上。实验结果表明,原花青素类代谢物是阳山水蜜桃与其他 4 种鲜桃的关键差异代谢物。原花青素的结构由不同数量的儿茶素或表儿茶素或儿茶素与表儿茶素聚合而成^[29],按照黄烷-3-醇之间连接方式的

不同,分为A型和B型,其中A型结构更细长、更坚固,性质更稳定;按照其聚合度的不同,分为低聚体(聚合度 ≤ 4)和高聚体(聚合度 >4),其中低聚体抗氧化活性更强,生物利用度更高^[22]。本研究发现的原花青素A₂、B₂、B₃、C₁均属于低聚体。

阳山水蜜桃中绿原酸和新绿原酸是果肉中占主导地位的酚类物质。绿原酸在不同品种鲜桃中含量差异较大,这与熊孝涛^[30]的研究结果一致。阳山水蜜桃中绿原酸的含量是黄桃的8376倍、油桃的466倍、蟠桃的73倍、新沂水蜜桃的71倍,由此可见,绿原酸也是阳山水蜜桃与其他4种鲜桃的关键差异代谢物。新沂水蜜桃的外观、颜色和个头大小与阳山水蜜桃最相似,但是实验数据表明,其代谢物与阳山水蜜桃有显著差异,将2组数据的15种差异代谢物进行T检验,P值均小于3.3E-06。这15种差异代谢物对于阳山水蜜桃与新沂水蜜桃的品种鉴别具有一定的参考意义。

赵晓珍等^[31]研究发现蟠桃、水蜜桃、油桃、黄桃等不同类型的桃果实中酚类物质种类和含量差异较大。本研究发现5种鲜桃共涉及的25种差异代谢物主要为植物多酚类化合物,这与赵晓珍等^[31]的研究结果相似。

2.3.2 代谢物的聚类分析热图 热图具有直观呈现多样本多代谢物全局表达量变化,呈现多样本多代谢物表达量聚类关系的作用。将鲜桃涉及到的25种差异代谢物绘制成热图,见图6。

5种鲜桃差异代谢物的聚类分析热图中,颜色代

表了代谢物的质谱丰度高低,颜色由深蓝色到白色再到红色代表着代谢物丰度逐渐升高,热图直观呈现了代谢物在5种鲜桃中的分布情况。热图显示,阳山水蜜桃中绿原酸、新绿原酸、隐绿原酸、表儿茶素、原花青素B₃、7-羟基香豆素、车前子苷、乔松素等为红色,丰度较高,即在鲜桃中含量丰富。绿原酸、新绿原酸、隐绿原酸属酚酸类,是重要的生物活性物质,具有抗氧化、抗肿瘤、抗炎、降压、降血糖、降血脂、改善母乳品质及促进幼体生长、改善雄性生殖问题^[32]等作用。原花青素与表儿茶素属黄酮醇类,具有抗氧化、清除自由基、抗肿瘤、改善记忆、保护心脑血管、增强免疫功能的作用^[29]。7-羟基香豆素有广泛的药理特性,包括调节机体免疫功能、抗肿瘤、抑制炎症反应、抗氧化、抗HIV、抗菌、抗凝血、抗糖尿病和抗肿瘤活性等^[33]。可见,阳山水蜜桃含有较高的生物活性物质,拥有更高的营养价值。

DING等^[34]的研究中,桃提取物中10种酚类成分与自由基清除能力的相关性分析表明,两种酚酸(新绿原酸和绿原酸)对抗氧化能力的贡献显著高于其他成分。张镜等^[35]研究发现,鲜桃中原花青素具有较强的清除自由基与抗氧化活性。差异代谢物的聚类分析热图显示,阳山水蜜桃中绿原酸类与原花青素类的含量显著高于其他鲜桃,推测其清除自由基与抗氧化能力可能比其他4种鲜桃强。抗氧化能力强可以保护人体免受氧化压力侵害,但是自身易被氧化。阳山水蜜桃保鲜期在5种鲜桃中最短^[36],可能与其抗氧化能力强存在一定关系。

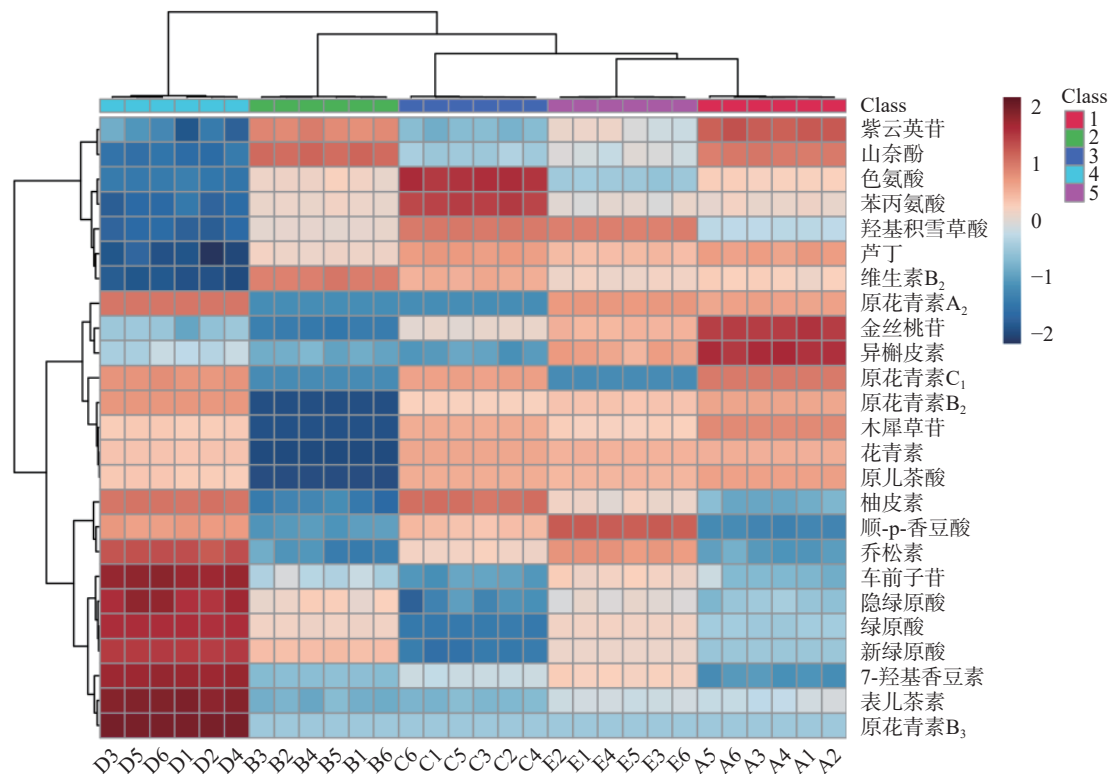


图6 5种鲜桃差异代谢物的聚类分析热图

Fig.6 Heatmap of cluster analysis of differential metabolites in 5 fresh peaches

注: A1~A6 为油桃; B1~B6 为蟠桃; C1~C6 为黄桃; D1~D6 为阳山水蜜桃; E1~E6 为新沂水蜜桃。

3 结论

本研究采用基于 UPLC-QTOF-MS 的非靶标代谢组学方法结合化学计量学方法分析了中国 5 种鲜桃的代谢产物。利用非靶标代谢组学分析, 共检测出 74 种代谢产物, 所建 PLS-DA 模型聚类区分度良好, 具有良好的解释及预测能力。本实验成功筛选出油桃、蟠桃、黄桃、新沂水蜜桃与阳山水蜜桃的差异代谢产物 18、12、18、15 种, 共涉及 25 种代谢产物, 主要有酚酸类、黄烷醇类、黄酮醇类、花色苷类与氨基酸类等, 可以作为区分阳山水蜜桃与其他 4 种鲜桃的潜在生物标志物。研究发现阳山水蜜桃中占主导地位的酚类物质是绿原酸和新绿原酸。油桃中原花青素 B₃, 蟠桃中原花青素 B₂、A₂、C₁、B₃、木犀草苷、原儿茶酸、花青素, 黄桃中原花青素 A₂、B₃, 新沂水蜜桃中原花青素 C₁、B₃ 的含量比阳山水蜜桃低 400 倍以上。不同品种鲜桃的代谢物差异显著, 阳山水蜜桃中绿原酸类、原花青素类含量显著高于其他 4 种鲜桃, 相比较而言, 其清除自由基与抗氧化能力可能更好。结果表明, 非靶标代谢组学技术对鉴别鲜桃的品种具有可行性, 可用于对鲜桃及鲜桃深加工品的辅助定性鉴别, 作为鉴别真假阳山水蜜桃的重要依据, 对保护阳山水蜜桃特色产业的发展具有重要意义。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 梅道源, 王晨, 王忠红, 等. 我国桃育种研究进展[J]. 安徽农业通报, 2022, 28(2): 55-57. [MEI D Y, WANG C, WANG Z H, et al. Research progress in peach tree breeding in China[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2022, 28(2): 55-57.]
- [2] 李绍华. 桃树学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2013. [LI S H. Science of peach tree[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2013.]
- [3] 冯竹清, 王思明. 阳山水蜜桃的发展历史[J]. 农业考古, 2019(3): 170-177. [FENG Z Q, WANG S M. On the development history of Yangshan peach[J]. Agricultural Archaeology, 2019(3): 170-177.]
- [4] 沈志军, 马瑞娟, 俞明亮, 等. 无锡水蜜桃品种群遗传多样性及与其他群体亲缘关系的 SSR 分析[J]. 植物遗传资源学报, 2009, 10(3): 367-372. [SHEN Z J, MA R J, YU M L, et al. Genetic diversity of Wuxi juicy peach and genetic relationship within the population and among other populations[J]. Journal of Plant Genetic Resources, 2009, 10(3): 367-372.]
- [5] 龚意辉, 李丽梅, 黄华, 等. 基于非靶向代谢组学分析黄桃果肉褐变过程中代谢产物的差异[J]. 中国食品学报, 2023, 23(2): 265-275. [GONG Y H, LI L M, HUANG H, et al. Analysis of metabolite differences during the browning process of yellow peach based on untargeted metabolomics[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(2): 265-275.]
- [6] CUBERO-LEON E, PENALVER R, MAQUET A. Review on metabolomics for food authentication[J]. Food Research International, 2014, 60: 95-107.
- [7] 陈季鹏. 核磁共振技术用于黄芩化学成分定量及细胞代谢

组学研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020. [CHEN J P. Application of H NMR on the chemical constituents quantification and cell metabolomics of *Scutellaria baicalensis*[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.]

- [8] JAMES A, DONARSKI S A, JONES A J. Application of cryoprobe 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy and multivariate analysis for the verification of corsican honey[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(14): 5451-5456.
- [9] 虎艳苹, 夏立娅, 左永强, 等. 近红外光谱法快速鉴别真伪平谷大久保桃[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(3): 1122-1123, 1140. [PANG Y P, XIA L Y, ZUO Y Q, et al. Rapid true or false identification on Pinggu Okubao peach by near-infrared spectroscopy[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(3): 1122-1123, 1140.]
- [10] WOODCOCK T, DOWNEY G, O'DONNELL C P. Confirmation of declared provenance of European extra virgin olive oil samples by NIR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(23): 11520-11525.
- [11] 张丽君, 王丹, 王育娇, 等. 基于气相色谱-质谱联用技术的代谢组学在农产品产地溯源中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2197-2203. [ZHANG L J, WANG D, WANG Y J, et al. Application of metabolomics based on gas chromatography-mass spectrometry technology in the origin traceability of agricultural products[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(6): 2197-2203.]
- [12] 刘启月, 李勇, 陈小龙, 等. 基于代谢组学分析桃胶中酚类化合物含量及抗氧化活性[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(3): 746-753. [LIU Q Y, LI Y, CHEN X L, et al. Analysis on phenolics contents and antioxidant activity in peach gum based on metabolomics[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2021, 37(3): 746-753.]
- [13] 张宏蕊, 张九凯, 韩建勋, 等. 基于代谢组学技术的玛咖产地鉴别[J]. 食品科学, 2019, 40(20): 217-226. [ZHANG H R, ZHANG J K, HAN J X, et al. Identification of geographical origin maca based on metabolomics[J]. Food Science, 2019, 40(20): 217-226.]
- [14] DIAZ R, POZO O J, SANCHEZ J V, et al. Metabolomic approaches for orange origin discrimination by ultra-high performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2014, 157(AUG.15): 84-93.
- [15] VACLAVIK L, SCHREIBER A, LACINA O, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolomics for authenticity assessment of fruit juices[J]. Metabolomics, 2012, 8(5): 793-803.
- [16] 史婧婷, 刘丽鸽, 韩梅, 等. 代谢组学在人参研究中的应用进展[J]. 上海中医药杂志, 2022, 56(11): 84-90. [SHI Z T, LIU L G, HAN M, et al. Advances in application of metabolomics to research of Ginseng Radix et Rhizoma[J]. Shanghai Journal of Traditional Chinese Medicine, 2022, 56(11): 84-90.]
- [17] 高晨曦, 郭义红, 孙威江, 等. 基于 DNA 条形码和代谢组学技术的闽南乌龙茶产品鉴别[J]. 应用与环境生物学报, 2021, 27(6): 1644-1651. [GAO C X, GUO Y H, SUN W J, et al. Identification of oolong tea in southern Fujian, based on DNA barcoding and metabolomics[J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2021, 27(6): 1644-1651.]
- [18] 苏雪媚, 赖林城, 尹淑华, 等. 基于 UPLC-MS 技术和代谢组学对胶类中药的比较分析[J]. 中国药师, 2021, 24(6): 1025-1029. [SU X M, LAI L C, YIN S H, et al. Comparative analysis of gum traditional Chinese medicine based on UPLC-MS and metabolomics[J]. China Pharmacist, 2021, 24(6): 1025-1029.]
- [19] 祝爱艳, 梁露, 侯金雪, 等. 赣南脐橙代谢组学研究[J]. 中国

- 食品学报, 2020, 20(3): 276–281. [ZHU A Y, LIANG L, HOU J X, et al. Studies on metabonomics of Gannan navel orange[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(3): 276–281.]
- [20] 严淘, 杨敏敏, 施琳, 等. 菊花不同提取物代谢组学分析及其抗氧化活性功效物质成分筛选[J]. 食品工业科技, 2021, 42(16): 8–19. [YAN T, YANG M M, SHI L, et al. Metabonomics analysis of different extracts from *Chrysanthemum morifolium* and screening of its antioxidant active components[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(16): 8–19.]
- [21] 蔡志翔, 严娟, 宿子文, 等. 不同类型桃种质资源主要酚类物质含量评价[J]. 园艺学报, 2022, 49(5): 1008–1022. [CAI Z X, YAN J, SU Z W, et al. Evaluation of main phenolic compounds in different types of peach germplasm resources[J]. Acta Horticulturae Sinica, 2022, 49(5): 1008–1022.]
- [22] 刘腾飞, 陆皓茜, 李军, 等. 莲中原花青素的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(12): 307–315. [LIU T F, LU H Q, LI J, et al. Research progress of proanthocyanidins in lotus[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(12): 307–315.]
- [23] 徐冰冰, 张九凯, 赵贵明, 等. 基于非靶标代谢组学的沙棘油真实性鉴别技术[J]. 食品科学, 2021, 42(18): 246–253. [XU B B, ZHANG J K, ZHAO G M, et al. Authentication of sea buckthorn oil based on non-targeted metabolomics[J]. Food Science, 2021, 42(18): 246–253.]
- [24] 张舒, 王长远, 冯玉超, 等. 气相色谱-质谱联用代谢组学技术分析不同产地稻米代谢物[J]. 食品科学, 2021, 42(8): 206–213. [ZHANG S, WANG C Y, FENG Y C, et al. Analysis of metabolites in rice produced in different regions by GC-MS-based metabolomics[J]. Food Science, 2021, 42(8): 206–213.]
- [25] VACLAVIK L, LACINA O, HAJŠLOVA J, et al. The use of high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled to advanced data mining and chemometric tools for discrimination and classification of red wines according to their variety[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 685(1): 45–51.
- [26] BERRUETA L A, ALONSO-SALCES R M, HEBERGER K. Supervised pattern recognition in food analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1158(1/2): 196–214.
- [27] ZHANG J K, WANG P, WEI X, et al. A metabolomics approach for authentication of *Ophiocordyceps sinensis* by liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Research International, 2015, 76(Oct.Pt.3): 489–497.
- [28] ZHAO X Y, ZHANG W N, YIN X R, et al. Phenolic composition and antioxidant properties of different peach [*Prunus persica* (L.) Batsch] cultivars in China[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(3): 5762–5778.
- [29] 陈超群, 吴春艳, 刘霞, 等. 莲房中原花青素的药理作用研究进展[J]. 中成药, 2014, 36(8): 1734–1738. [CHEN C Q, WU C Y, LIU X, et al. Research progress on pharmacological effects of lotus seedpod procyanidins[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2014, 36(8): 1734–1738.]
- [30] 熊孝涛. 四个桃品种果实营养成分及抗氧化活性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2021. [XIONG X T. The study on nutrient composition and antioxidant activity of four peach varieties[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2021.]
- [31] 赵晓珍, 马玉华, 张洪礼, 等. 桃果实中酚类物质及其生物活性的研究进展[J]. 贵州农业科学, 2019, 47(9): 83–87. [ZHAO X Z, MA Y H, ZHANG H L, et al. Research progress in biological activity of phenolic substance in peach fruit[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2019, 47(9): 83–87.]
- [32] 李望, 秦佳梅. 绿原酸提取分离及其生物活性研究进展[J]. 人参研究, 2023, 35(1): 43–50. [LI W, QIN J M. Progress of chlorogenic acid extraction and isolation and its biological activities[J]. Ginseng Research, 2023, 35(1): 43–50.]
- [33] 纵盼. 7-羟基香豆素对大鼠胶原性关节炎的治疗作用及其通过 Wnt/ β -catenin 通路调控 FLS 增殖/凋亡的机制研究[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2022. [ZONG P. Therapeutic effects of 7-hydroxycoumarin on collagen-induced arthritis in rats and the mechanisms by which 7-hydroxycoumarin regulates proliferation and apoptosis of fibroblast-like synoviocytes via Wnt/ β -catenin pathway[D]. Hefei: Anhui Medical University, 2022.]
- [34] DING T Y, CAO K, FANG W C, et al. Evaluation of phenolic components (anthocyanins, flavanols, phenolic acids, and flavonols) and their antioxidant properties of peach fruits[J]. Scientia Horticulturae, 2020, 268(C): 109365.
- [35] 张镜, 刁树平. 海南蒲桃果实原花青素的体外抗氧化活性[J]. 食品科学, 2012, 33(17): 101–105. [ZHANG J, DIAO S P. In vitro antioxidant activity of proanthocyanidins in *Syzygium cumini* fruits[J]. Food Science, 2012, 33(17): 101–105.]
- [36] 周慧娟, 王忠, 叶正文, 等. 不同类型桃果实采后糖酸代谢的差异性分析[J]. 经济林研究, 2016, 34(3): 30–41. [ZHOU H J, WANG Z, YE Z W, et al. Difference analysis on postharvest sugar and acid metabolism in different types of peach fruits[J]. Nonwood Forest Research, 2016, 34(3): 30–41.]