

不同低温贮藏方式下贡柑的非靶标代谢组学研究

王 钜¹, 谢 曦¹, 刘袆帆¹, 肖更生¹, 余元善^{1,2}, 于翠翠³,
阎莹莹³, 刘东杰^{1*}, 马路凯^{1,3*}

(1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 农业农村部岭南特色食品绿色加工与智能制造重点实验室, 广州 510225;
2. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 广州 510225; 3. 西藏自治区农牧科学院农产品开发与
食品科学研究所, 拉萨 850000)

摘要: 目的 探究不同低温贮藏方式下贡柑的非靶标代谢组学变化。方法 利用超高效液相色谱-质谱法(ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry, UPLC-MS)对不同低温(-80、-20 和 4°C)贮藏处理的贡柑样品进行非靶标代谢组学分析, 筛选贡柑果皮和果肉中的差异代谢物。结果 借助 UPLC-MS 的正离子模式和负离子模式, 可分别实现贡柑中 617 种和 483 种代谢物的分析。贡柑非靶标代谢组学分析表明, 经不同低温贮藏处理的贡柑组别之间均具有多种上调或下调的差异代谢物, 并筛选获得不同低温处理的贡柑果皮和果肉中的共有差异代谢物。贡柑中差异代谢物涉及到与柑橘水果中多糖类、生物碱类、多酚类等组分的代谢通路。**结论** 低温贮藏下贡柑的非靶标代谢组学研究, 为贡柑的低温保鲜及其组分代谢研究奠定了基础。

关键词: 贡柑; 低温贮藏; 非靶标代谢组学; 差异代谢物

Non-targeted metabolomics of *Tribute citrus* under different methods of low temperature storage

WANG Feng¹, XIE Xi¹, LIU Hui-Fan¹, XIAO Geng-Sheng¹, YU Yuan-Shan^{1,2},
YU Cui-Cui³, YAN Ying-Ying³, LIU Dong-Jie^{1*}, MA Lu-Kai^{1,3*}

(1. Key Laboratory of Green Processing and Intelligent Manufacturing of Lingnan Specialty Food of Ministry and Rural Affairs, College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. Institute of Sericulture and Agro-products Processing, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510225, China; 3. Institute of Agricultural Product Development and Food Science, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850000, China)

基金项目: 肇庆市科技计划项目(2021N005)、广东省基础与应用基础研究基金项目(2021A1515110608)、广东省岭南特色食品科学与技术重点实验室项目(2021B1212040013)、广东省重点建设学科科研能力提升项目(2021ZDJS003)、仲恺农业工程学院大学生创业基金项目(21230778881)、仲恺农业工程学院大学生创新创业训练计划项目(S202211347056、X202211347160、X202211347161)、广东省现代农业产业技术体系柑橘芒果创新团队项目(2022KJ108)

Fund: Supported by the Zhaoqing Science and Technology Plan Project (2021N005), the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2021A1515110608), the Project of Guangdong Provincial Key Laboratory of Lingnan Specialty Food Science and Technology (2021B1212040013), the Guangdong Province Key Construction Discipline Research Ability Improvement Project (2021ZDJS003), the Entrepreneurship Fund Projects for College Students of Zhongkai University of Agriculture and Engineering College (21230778881), the Innovation and Entrepreneurship Training Projects for College Students of Zhongkai University of Agriculture and Engineering College (S202211347056, X202211347160, X202211347161), and the Guangdong Province Modern Agricultural Industrial Technology System Citrus Mango Innovation Team Project (2022KJ108)

*通信作者: 刘东杰, 博士, 副教授, 主要研究方向为果蔬采后生理与贮藏保鲜。E-mail: djliu412@163.com

马路凯, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品加工安全与组分互作。E-mail: m1991lk@163.com

*Corresponding author: LIU Dong-Jie, Ph.D, Associate Professor, College of Light Industry Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, No.24, Dongsha Street, Haizhu District, Guangzhou 510225, China. E-mail: djliu412@163.com

MA Lu-Kai, Ph.D, Associate Professor, College of Light Industry Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, No.24, Dongsha Street, Haizhu District, Guangzhou 510225, China. E-mail: m1991lk@163.com

ABSTRACT: **Objective** To explore the non-targeted metabolomic changes of *Tribute citrus* stored under different low temperature. **Methods** Non-targeted metabolomic analysis was performed on *Tribute citrus* stored under different low temperature (-80°C , -20°C , and 4°C) by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS), and the differential metabolites in the peel and pulp of *Tribute citrus* were screened. **Results** With the utilization of UPLC-MS in positive ion mode and negative ion mode, the analysis of 617 and 483 kinds of metabolites in *Tribute citrus* could be achieved, respectively. Non-targeted metabolomics of citrus fruit showed that there were a variety of up-regulated or down-regulated differential metabolites among the *Tribute citrus* groups with the storage of different low temperature, and the common differential metabolites were obtained in the peel and pulp of *Tribute citrus* with different low temperature treated. The differential metabolites in *Tribute citrus* were related to the metabolic pathways of polysaccharides, flavonoids, alkaloids, polyphenols and other components of citrus fruits. **Conclusion** The non-targeted metabolomics of *Tribute citrus* with the treatment of low temperature has laid a foundation for the cold storage and component metabolism research of *Tribute citrus*.

KEY WORDS: *Tribute citrus*; low temperature storage; non-targeted metabolomics; differential metabolites

0 引言

贡柑(*Tribute citrus*)作为一种岭南地区的特色柑橘类水果, 在北宋期间被列为贡品, 又称为皇帝柑。贡柑中富含膳食纤维、多酚、果胶等营养成分, 具有抗氧化、抗炎症、降脂及降血糖等多种生理活性, 果皮和果肉都有很大的食用或者药用价值^[1-4]。由于柑橘类水果密集上市和不耐保存的特性, 柑橘保鲜显得尤为重要^[5-6]。低温保鲜结合化学试剂、涂膜保鲜等常被用于贡柑的采后保鲜^[7-10], 极大地延长了其贮藏期。低温贮藏是一种常用的柑橘类保鲜方法, 但低温处理对贡柑果肉和果皮中化学组分的代谢均具有一定的影响^[5]。非靶标代谢组学是一种利用高通量检测平台研究样品中差异代谢物的研究方法^[11-12], 被广泛应用于动植物环境互作、植物营养成分代谢、食品原料鉴伪及食品加工营养组分变化等研究^[13-15]。有研究报道了低温贮藏对果蔬的微观结构及营养成分的代谢组学变化^[16-18], 但目前较少有文献研究柑橘类水果在低温贮藏下的代谢差异。探究不同低温条件对柑橘类水果化学组分的代谢变化及其代谢物差异性, 可以为柑橘采后品质调控及其贮藏保鲜工艺提供研究基础。

本研究以 -80°C 、 -20°C 和 4°C 分别作为贡柑的速冻、冷冻和低温冷藏条件, 利用超高效液相色谱-质谱法(ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry, UPLC-MS)对不同低温贮藏处理的贡柑进行非靶标代谢组学分析, 分析不同低温处理下贡柑中果皮和果肉的差异代谢物, 深入探究不同低温贮藏条件对于贡柑果皮和果肉中化学成分的影响, 拟为贡柑采后贮藏保鲜及其营养组分代谢研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

贡柑(2021年12月16日采摘于广东德庆当地果园,

成熟度约为8分熟, 采后立即送至实验室进行适当处理)。

甲醇、甲酸、醋酸铵(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

1.2 仪器与设备

Q Exactive™ HF 质谱仪、Vanquish UHPLC 色谱仪、Hypesil Gold C₁₈色谱柱(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); D3024R 低温离心机(美国 Scilogex 公司); FA3204B 电子天平(精度 0.1 mg, 上海精科天美科学仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 贡柑样品处理方法

贡柑样品分别在 -80°C 、 -20°C 和 4°C 共3种不同低温条件下进行10 d贮藏处理, 每个温度设置3组平行的贡柑样品。 -80°C 贮藏的贡柑果皮组和果肉组分别记为 P1 和 R1, -20°C 贮藏的贡柑果皮组和果肉组分别记为 P2 和 R2, 4°C 贮藏的贡柑果皮组和果肉组分别记为 P3 和 R3。取 100 mg 贡柑果皮或果肉进行液氮磨碎处理, 加入 500 μL 的 80% 甲醇水溶液振荡混匀, 冰浴条件下静置 5 min。经 4°C 下 15000 $\times g$ 离心 20 min, 收集部分上清液并用水稀释至甲醇含量为 53%。经再次离心后, 上清液用于 UPLC-MS 分析。以每个实验样本的等体积混匀样本作为质控样本, 以 53% 甲醇水溶液作为空白样本。

1.3.2 UPLC-MS 分析

利用 Hypesil Gold C₁₈色谱柱对样品进行分离, 色谱条件为: 柱温 40°C , 流速 0.2 mL/min, 正离子模式流动相(流动相 A: 0.1% 甲酸, 流动相 B: 甲醇), 负离子模式流动相(流动相 A: 5 mmol/L 醋酸铵, 流动相 B: 甲醇), 采用梯度洗脱模式(0~3.0 min: 2% B, 3.0~10.0 min: 85% B, 10.0~10.1 min: 100% B, 10.1~12.0 min: 2% B)。

利用 Q Exactive™ HF 质谱仪对目标物质进行定性和相对定量分析, 质谱条件为: 选择质荷比(m/z)为 100~1500

进行离子扫描, 喷雾电压 3.5 kV, 鞘气流速 35 psi, 辅助气流速 10 L/min, 离子传输管温度 320°C, 辅助气加热器温度 350°C, 分别采用正离子和负离子模式进行 MS/MS 数据依赖性二级扫描。

1.3.3 非靶标代谢物的筛选与鉴定

将 UPLC-MS 分析所得数据依据保留时间、质荷比等参数进行预筛选, 并将代谢物分子离子峰和碎片离子的预测分子式与 mzCloud、mzVault 和 Masslist 数据库进行比对, 用空白样本去除背景离子, 并对原始定量结果进行标准化处理, 最终获得代谢物的分子鉴定和相对定量分析^[19]。

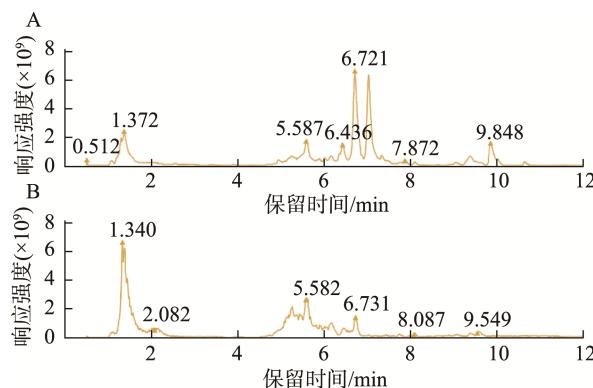
1.4 数据分析

利用 Microsoft Excel 2016 和 Origin 2019 分别处理数据和绘图, 采用相对定量方式对同种化学物进行分析比较, 以便筛选上调或下调差异代谢物。非靶标代谢物的筛选、鉴定及多元统计分析由北京诺禾致源基于 Linux 操作系统(CentOS 版本 6.6)及软件 R、Python 完成, 利用诺禾致源云平台绘制火山图及聚类热图等^[20-21]。

2 结果与分析

2.1 利用 UPLC-MS 分析贡柑非靶标代谢物

利用 UPLC-MS 对不同预处理的贡柑果皮或果肉样品进行非靶标代谢组学分析, 图 1 为质控样本的总离子流图。由于贡柑中不同的化学物质本身的特性具有很大差异, 基于高分辨质谱检测技术, 经非靶向代谢物和特定数据库的比对鉴定^[22-24], 在正离子模式下可对贡柑中 617 种代谢物进行定性和相对定量分析, 在负离子模式下可对贡柑中 483 种代谢物进行定性和相对定量分析。ZHAO 等^[17]和 DENG 等^[18]将高效液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)分别用于低温胁迫下草菇和红毛丹的代谢组学分析, 对贮藏过程



注: A 为正离子模式, B 为负离子模式。

图 1 贡柑质控样本的 UPLC-MS 总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of UPLC-MS of *Tribute citrus* quality control samples

中营养组分变化规律进行探究, 并对相关差异物质进行了解分析。本研究借助 UPLC-MS 的正离子模式和负离子模式可在最大程度上实现对贡柑中非靶标代谢物的分析鉴定, 表明该技术可用于阐述果蔬低温贮藏过程中营养组分的变化。

2.2 贡柑非靶标代谢物的 UPLC-MS 方法评价

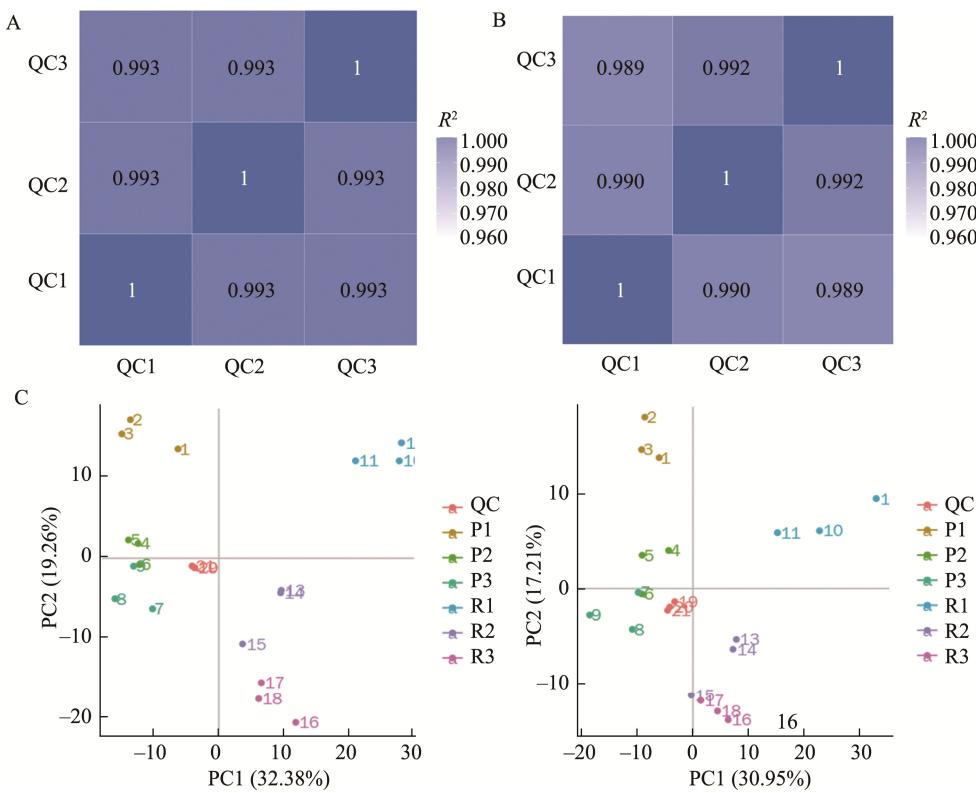
为了 UPLC-MS 评价方法的准确性, 基于质控(quality control, QC)样本的相关性分析如图 2A、B 所示。基于非靶标代谢物的相对定量值计算 QC 样本之间的相关性($R^2 \geq 0.989$), 说明质控样本之间相关性较好。基于贡柑果皮、果肉样品及质控样本的测定结果, 建立总样本主成分分析(principal component analysis, PCA)(图 2C、D), 各贡柑样品组呈现出明显的组别聚类趋势, 说明本研究建立 UPLC-MS 的稳定性良好, 可用于贡柑非靶标代谢物筛选与多元统计分析。

2.3 贡柑非靶标差异代谢物的筛选

基于贡柑样品非靶标代谢物的 PCA 与偏最小二乘法判别分析结果, 筛选获得不同低温处理下贡柑果皮和果肉中的差异代谢物(表 1)。为了更加直观展示不同低温贮藏条件下非靶标差异代谢物的整体分布情况, 绘制不同组别对比的火山图(图 3)。在 UPLC-MS 正离子和负离子模式下, 经不同低温贮藏处理的贡柑组别之间均具有多种上调或下调的差异代谢物。与-80°C 处理组相比, -20°C 处理的贡柑果皮在正离子和负离子模式下均有 82 种差异代谢物, -20°C 处理的贡柑果肉在正离子和负离子模式下分别有 111 种和 86 种差异代谢物, 4°C 处理的贡柑果皮在正离子和负离子模式下分别有 112 种和 95 种差异代谢物, 4°C 处理的贡柑果肉在正离子和负离子模式下分别有 166 种和 123 种差异代谢物。不同柑橘品种和不同贮藏期的柑橘对贮藏温度响应有较大的差异^[25-26], 本研究分析得到的差异代谢物主要是由于不同低温贮藏对贡柑的影响, 使得其在贮藏期营养组分发生了复杂的代谢反应^[27-28]。DENG 等^[18]研究了低温胁迫对红毛丹果皮褐变的影响, 276 个差异表达的代谢物中有 47 个可能与果皮褐变有关, 发现贮藏温度对红毛丹的营养组分代谢有重要影响, 这与本研究的结果相一致。

2.4 贡柑非靶标差异代谢物的多元统计分析

根据不同低温贮藏处理的贡柑非靶标代谢组学分析, 汇总所有贡柑果皮和果肉组的差异代谢物, 构建了总差异代谢物聚类分析热图(图 4)。经 UPLC-MS 正离子和负离子模式分析, 与-80°C 贮藏组(P1 和 R1)相比, -20°C (P2 和 R2) 和 4°C (P3 和 R3) 处理的贡柑果皮和果肉中非靶标代谢物均表现出巨大的差异性。-80°C 贮藏处理的贡柑一般能够较好地保存原有的成分, 而在-20°C 和 4°C 条件下贮藏的贡柑均发生了一系列复杂的生物化学变化, 原有成分经过代谢反应产生了多种差异代谢物^[29-31]。



注: A、C 为正离子模式, B、D 为负离子模式。PC1 第一主成分; PC2 第二主成分。

图 2 UPLC-MS 的质控样本相关性分析(A、B)和总样本 PCA(C、D)

Fig.2 Correlation analysis (A, B) of quality control samples and PCA (C, D) of total samples by UPLC-MS

表 1 不同低温处理下贡柑中差异代谢物分析
Table 1 Analysis of differential metabolites in *Tribute citrus* under different low temperatures

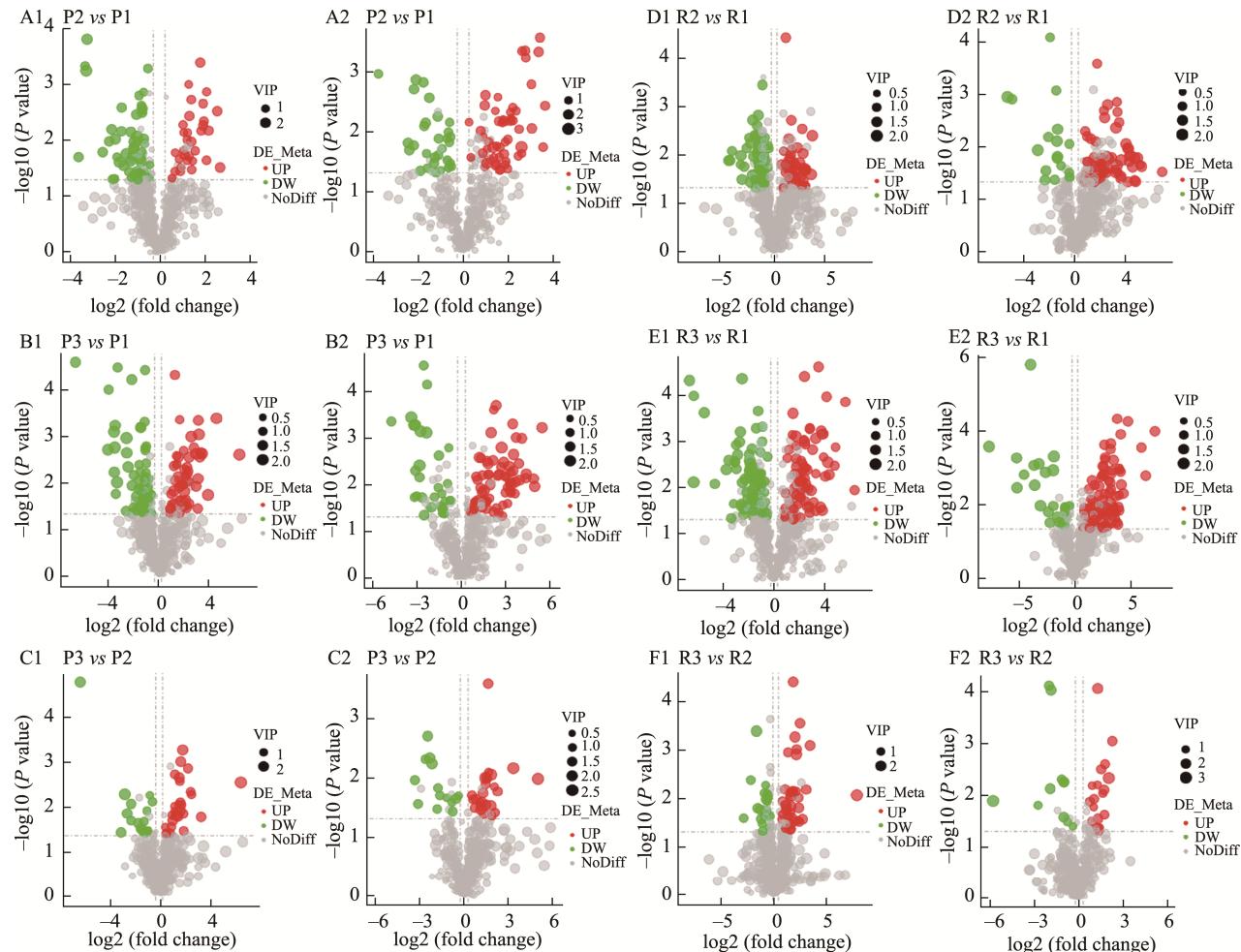
不同处理组别对比	非靶标代谢物	差异代谢物	上调差异代谢物	下调差异代谢物
正离子模式	P2 vs P1	617	82	31
	P3 vs P1	617	112	52
	P3 vs P2	617	44	27
	R2 vs R1	617	111	39
	R3 vs R1	617	166	79
	R3 vs R2	617	57	38
负离子模式	P2 vs P1	483	82	52
	P3 vs P1	483	95	67
	P3 vs P2	483	39	25
	R2 vs R1	483	86	69
	R3 vs R1	483	123	99
	R3 vs R2	483	30	19

为了深入探究不同低温条件对贡柑贮藏代谢的影响, 分别比较分析-80、-20 和 4°C 处理下贡柑果皮和果肉的共有差异代谢物(表 2)。经不同低温贮藏处理后, 贡柑果皮上上调差异代谢物主要有萝卜素盐酸盐、羟甲戊二酸、甲氧醉椒素、L-苯丙氨酸、异丹叶大黄素、异阿魏酸、壬二酸、

4,5-二苯基-1,2-二氢-3H-吡唑并[3,4-c]哒嗪-3-酮、2-羟基吡啶酸, 下调差异代谢物主要有表没食子儿茶素、亚麻酸甲酯、L-谷胱甘肽(氧化型); 而不同低温处理的贡柑果肉中上调差异代谢物主要有萝卜素盐酸盐、半胱氨酸-谷胱甘肽二硫醚、Boc-β-氨基-L-丙氨酸、异橙黄酮、4,5-二苯基-2,3-

二氢-1H-吡唑并[3,4-c]哒嗪-3-酮, 下调差异代谢物主要有 N-乙酰葡萄糖胺、戈米辛 N、连翘酯苷 B、去乙酰基车叶草苷酸、D-甘露糖-6-磷酸、咖啡酸-O-葡萄糖苷。贡柑果皮和果肉中主要差异代谢物与柑橘水果的多糖类、生物碱类

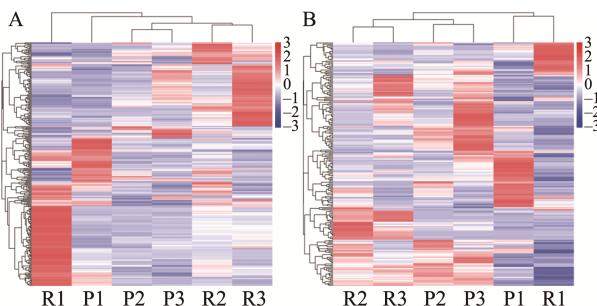
以及多酚类等组分的代谢有关^[31-34]。这说明了常规 4℃低温贮藏保鲜在一定程度上可以延长贡柑的保质期, 但其水果发生了一系列复杂的代谢反应, 对于贡柑营养成分等有一定的不良影响。



注: A1、B1、C1、D1、E1 和 F1 为正离子模式, A2、B2、C2、D2、E2 和 F2 为负离子模式。P value: P 值; fold change: 差异倍数; VIP: 变量重要性投影(variable importance in the projection); DE_Meta: 差异代谢物(differential metabolite); UP: 显著上调; DW: 显著下调; NoDiff: 无差异性。

图 3 不同低温处理的贡柑果皮样品组(A、B、C)或果肉样品组(D、E、F)的差异代谢物火山图

Fig.3 Volcanic plots of different metabolites in the sample groups of the peel (A, B, C) or pulp (D, E, F) of *Tribute citrus* stored under different low temperatures



注: A 为正离子模式, B 为负离子模式。

图 4 不同低温处理下贡柑样品的总差异代谢物聚类热图
Fig.4 Cluster heatmaps of total differential metabolites of *Tribute citrus* stored under different low temperatures

3 结 论

本研究建立了高准确性的 UPLC-MS 用于贡柑非靶标代谢组学研究, 筛选获得了不同低温处理下贡柑的非靶标差异代谢物, 分析获得了低温处理的贡柑的果皮和果肉中的差异代谢物, 探究了不同低温贮藏条件对于贡柑果皮和果肉中营养组分的影响, 对贡柑水果的贮藏保鲜及其营养代谢机制分析提供了研究基础。尽管本研究阐述了低温处理下贡柑中非靶标代谢物的变化情况, 但对于差异代谢物的生理生化变化机制并未探究, 后续还需针对贡柑中特定差异代谢物及其代谢通路展开进一步深入研究。

表2 不同低温处理下贡柑中共有差异代谢物

Table 2 Common differential metabolites in *Tribute citrus* stored under different low temperatures

离子模式	对象	上调差异代谢物	下调差异代谢物
正离子模式	贡柑果皮 (P3 vs P2 vs P1)	萝芙木素盐酸盐、羟甲戊二酸	表没食子儿茶素
	贡柑果肉 (R3 vs R2 vs R1)	萝芙木素盐酸盐、半胱氨酸-谷胱甘肽二硫醚、Boc-β-氨基-L-丙氨酸	N-乙酰葡萄糖胺、戈米辛N、连翘酯苷B、去乙酰基叶草昔酸
负离子模式	贡柑果皮 (P3 vs P2 vs P1)	甲氧醉椒素、L-苯丙氨酸、异丹叶大黄素、异阿魏酸、壬二酸、4,5-二苯基-1,2-二氢-3H-吡唑并[3,4-c]哒嗪-3-酮、2-羟基吡啶酸	亚麻酸甲酯、L-谷胱甘肽(氧化型)
	贡柑果肉 (R3 vs R2 vs R1)	异橙黄酮、4,5-二苯基-2,3-二氢-1H-吡唑并[3,4-c]哒嗪-3-酮	D-甘露糖-6-磷酸、咖啡酸-O-葡萄糖苷

参考文献

- [1] 郭雁君, 吉前华, 蒋惠, 等. 广东特色柑橘品种贡柑的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(16): 4993–4995, 5049.
- GUO YJ, JI QH, JIANG H, et al. Research progress of Guangdong local citrus cultivar (*Citrus nobilis* Lour. Gonggan) [J]. J Anhui Agri Sci, 2014, 42(16): 4993–4995, 5049.
- [2] 蔡昕彤, 钟婧威, 温淑仪, 等. 皇帝柑的综合利用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3550–3556.
- CAI XT, ZHONG JW, WEN SY, et al. Research progress on comprehensive utilization of *Tribute citrus* [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(9): 3550–3556.
- [3] WU Y, JIANG H, CHEN G, et al. Preventive effect of Gonggan (*Citrus reticulata* blanco var. Gonggan) peel extract on ethanol/HCl-induced gastric injury in mice via an anti-oxidative mechanism [J]. Front Pharmacol, 2021, 12: 715306.
- [4] LI G, LIU S, ZHOU Q, et al. Effect of response surface methodology-optimized ultrasound-assisted pretreatment extraction on the composition of essential oil released from tribute citrus peels [J]. Front Nutr, 2022, 9: 840780.
- [5] CHEN J, LIU F, ISMAIL BB, et al. Effects of ethephon and low-temperature treatments on blood oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck): Anthocyanin accumulation and volatile profile changes during storage [J]. Food Chem, 2022, 393: 133381.
- [6] ZHANG M, YANG H, ZHU F, et al. Transcript profiles analysis of citrus aquaporins in response to fruit water loss during storage [J]. Plant Biol, 2021, 23(5): 819–830.
- [7] 郑福庆, 徐呈祥, 马艳萍, 等. ‘贡柑’果实冷藏保鲜效果与果皮蜡质含量和化学组成及表面微形态结构的关系[J]. 果树学报, 2019, 36(12): 1720–1730.
- ZHENG FQ, XU CX, MA YP, et al. Relationship between fruit fresh-keeping effect with cold storage and peel wax content, chemical composition and surface micro-morphological structure in ‘Gonggan’ mandarin (*Citrus reticulata*) [J]. J Fruit Sci, 2019, 36(12): 1720–1730.
- [8] 徐呈祥, 郑福庆, 马艳萍, 等. 二氧化氯处理对贡柑采后贮藏品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(3): 201–206.
- XU CX, ZHENG FQ, MA YP, et al. Effect of chlorine dioxide on the quality of Gonggan mandarin fruits during the postharvest storage [J]. Food Ferment Ind, 2020, 46(3): 201–206.
- [9] 谢玉花, 农广律, 宋慕波, 等. 海藻酸钠复合涂膜对贡柑保鲜效果的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(2): 43–47.
- XIE YH, NONG GL, SONG MB, et al. Effect of sodium alginate compound filming on preservation of Gonggan [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(2): 43–47.
- [10] 蔡智敏, 颜珲璘, 黄和, 等. 邻苯基苯酚结合果蜡涂膜处理对采后贡柑贮藏品质的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 327–334.
- CAI ZM, YAN HL, HUANG H, et al. Effect of o-phenyl phenol coating on storage quality of postharvest Gonggan citrus [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(6): 327–334.
- [11] MAIRINGER T, CAUSON TJ, HANN S. The potential of ion mobility-mass spectrometry for non-targeted metabolomics [J]. Curr Opin Chem Biol, 2018, 42: 9–15.
- [12] NAZ S, VALLEJO M, GARCÍA A, et al. Method validation strategies involved in non-targeted metabolomics [J]. J Chromatogr A, 2014, 1353: 99–105.
- [13] WU T, ZOU R, PU D, et al. Non-targeted and targeted metabolomics profiling of tea plants (*Camellia sinensis*) in response to its intercropping with Chinese chestnut [J]. BMC Plant Biol, 2021, 21(1): 1–17.
- [14] RIEDL J, ESSLINGER S, FAUHL-HASSEK C. Review of validation and reporting of non-targeted fingerprinting approaches for food authentication [J]. Anal Chim Acta, 2015, 885: 17–32.
- [15] TAN J, DAI W, LU M, et al. Study of the dynamic changes in the non-volatile chemical constituents of black tea during fermentation processing by a non-targeted metabolomics approach [J]. Food Res Int, 2016, 79: 106–113.
- [16] 徐呈祥, 郑福庆, 马艳萍, 等. 贡柑果皮显微结构及其对贮藏温度的响应研究[J]. 广东农业科学, 2016, 43(9): 51–55.
- XU CX, ZHENG FQ, MA YP, et al. Pericarp microstructure of ‘Gonggan’ mandarin (*Citrus reticulata*) fruit and its responses to different temperatures [J]. Guangdong Agric Sci, 2016, 43(9): 51–55.
- [17] ZHAO X, CHEN M, LI Z, et al. The response of *volvariella volvacea* to low-temperature stress based on metabonomics [J]. Front Microbiol, 2020,

- 11: 1787.
- [18] DENG H, YIN Q, LIN Y, et al. Analysis on quality differences associated with metabolomics of rambutan during different temperature storage [J]. *Food Chem: Mol Sci*, 2021, 3: 100036.
- [19] DUNN WB, BROADHURST D, BEGLEY P, et al. Procedures for large-scale metabolic profiling of serum and plasma using gas chromatography and liquid chromatography coupled to mass spectrometry [J]. *Nat Prot*, 2011, 6(7): 1060–1083.
- [20] ZHAO XJ, GUO PM, PANG WH, et al. Screening and quantitative analysis of characteristic secondary metabolites in Jindou kumquat (*Fortunella hindsii* var. chintou Swingle) among *Fortunella* fruits [J]. *J Food Comp Anal*, 2022, 111: 104603.
- [21] HANHINEVA K, ROGACHEV I, KOKKO H, et al. Non-targeted analysis of spatial metabolite composition in strawberry (*Fragaria×ananassa*) flowers [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(13): 2463–2481.
- [22] DUDLEY E, YOUSEF M, WANG Y, et al. Targeted metabolomics and mass spectrometry [J]. *Adv Protein Chem Struct Biol*, 2010, 80: 45–83.
- [23] 孙晓珊, 路鑫, 许国旺. 基于高分辨质谱的代谢组学分析技术研究进展[J]. 质谱学报, 2021, 42(5): 787–803.
- SUN XS, LU X, XU GW. New advances in analytical methods for high resolution mass spectrometry-based metabolomics [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2021, 42(5): 787–803.
- [24] LU W, BENNETT BD, RABINOWITZ JD. Analytical strategies for LC-MS-based targeted metabolomics [J]. *J Chromatogr B*, 2008, 871(2): 236–242.
- [25] CHALUTZ E, WAKS J, SCHIFFMANN-NADEL M. A comparison of the response of different citrus fruit cultivars to storage temperature [J]. *Sci Hortic*, 1985, 25(3): 271–277.
- [26] CAO J, WANG C, XU S, et al. The effects of transportation temperature on the decay rate and quality of postharvest Ponkan (*Citrus reticulata* Blanco) fruit in different storage periods [J]. *Sci Hortic*, 2019, 247: 42–48.
- [27] 吴黎明, 宋放, 王策, 等. 柑橘果实枯水的生理及分子机制研究进展 [J]. 华中农业大学学报, 2021, 40(1): 22–31.
- WU LM, SONG F, WANG C, et al. Progress of physiological and molecular mechanism in granulation of citrus fruits [J]. *J Huazhong Agric Univ*, 2021, 40(1): 22–31.
- [28] PRIMO-CAPELLA A, MARTÍNEZ-CUENCA MR, FORNER-GINER MÁ. Cold stress in citrus: A molecular, physiological and biochemical perspective [J]. *Horticulturae*, 2021, 7(10): 340.
- [29] SUN X, ZHU A, LIU S, et al. Integration of metabolomics and subcellular organelle expression microarray to increase understanding the organic acid changes in post-harvest citrus fruit [J]. *J Integr Plant Biol*, 2013, 55(11): 1038–1053.
- [30] BIALE JB. Postharvest physiology and biochemistry of fruits [J]. *Annu Rev Plant Phy*, 1950, 1(1): 183–206.
- [31] 郭鹏妹, 秦艳, 赵希娟, 等. 金柑果实主要次生代谢产物含量及差异分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(9): 32–41.
- GUO PM, QIN Y, ZHAO XJ, et al. Research on the contents and difference of the main secondary metabolites in different kumquat fruits [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(9): 32–41.
- [32] LAFUENTE MT, ROMERO P, BALLESTER AR. Coordinated activation of the metabolic pathways induced by LED blue light in citrus fruit [J]. *Food Chem*, 2021, 341: 128050.
- [33] JIANG J, HOU R, YANG N, et al. Physiological and TMT-labeled proteomic analyses reveal important roles of sugar and secondary metabolism in citrus junos under cold stress [J]. *J Proteomics*, 2021, 237: 104145.
- [34] HOLLAND N, MENEZES HC, LAFUENTE MT. Carbohydrate metabolism as related to high-temperature conditioning and peel disorders occurring during storage of citrus fruit [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(22): 8790–8796.

(责任编辑: 于梦娇 郑丽)

作者简介



王 锋, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品检测与微生物安全。

E-mail: wangfeng_sp@163.com



刘东杰, 博士, 副教授, 主要研究方向为果蔬采后生理与贮藏保鲜。

E-mail: djliu412@163.com



马路凯, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品加工安全与组分互作。

E-mail: m1991lk@163.com