

# 脐橙果皮的室温和热辅助表面解吸 常压化学电离质谱的比较

方小伟 钟涛 姚国灿 高翔 杨美玲 李慧 乐长高\* 张兴磊\*

(东华理工大学,江西省质谱科学与仪器重点实验室 南昌 330013)

**摘要** 以脐橙果皮为研究对象,比较了室温和热辅助表面解吸常压化学电离源(DAPCI)的解吸电离特性,结合串联质谱技术,对果皮中香气、糖、黄酮类等主要成分进行了鉴定,并通过主成分分析(PCA)方法对热辅助DAPCI-MS所获外果皮指纹谱图信息进行分析,进而区分了3个不同产地脐橙。结果表明,室温DAPCI-MS对脐橙果皮中的香气成分具有较强的解吸电离能力,而热辅助DAPCI-MS则更适用于分析果皮中的黄酮类和糖类及其衍生物。DAPCI-MS具有灵敏度高、分析速度快等特点,有望成为农产品品质快速检测与产地识别研究的新方法。

**关键词** 表面解吸常压化学电离源;质谱;主成分分析方法;脐橙

中图分类号: O657.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2015)10-1201-07

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2015.10.150092

脐橙是芸香科柑橘属甜橙类主要品种群,因其果顶部开裂呈脐状,由此得名脐橙<sup>[1]</sup>。脐橙口感脆嫩、营养丰富,富含黄酮类、柠檬苦素类、氨基酸、微量元素等多种营养成分与活性成分。由于土壤、气候和种植管理等方面的差异,导致脐橙品质良莠不齐<sup>[2-4]</sup>。传统的水果品质检测主要对水果进行感官评价,根据水果的口感或尺寸来判断水果品质的优劣,这种方法往往存在较大的人为判断误差。近年来,脐橙品质的研究多为对果汁营养成分的分析<sup>[5-7]</sup>和果皮香气成分的分析<sup>[8-10]</sup>,上述方法通常需要复杂的样品前处理过程,如水蒸气蒸馏<sup>[9]</sup>、溶剂萃取法<sup>[7]</sup>、固相微萃取<sup>[10]</sup>等。因此,建立一种快速有效的品质鉴别方法显得尤为重要。

近几年兴起的常压质谱分析方法具有无需样品预处理、操作简单、分析速度快等优点而受到人们极大关注<sup>[11-14]</sup>,其中表面解吸常压化学电离质谱(DAPCI-MS)<sup>[15]</sup>结合了大气压化学电离(APCI)电晕放电技术和电喷雾解吸电离技术(DESI)的优点,无需样品预处理,常压下对固体表面进行痕量分析,灵敏度高、特异性强,已成功应用于食品<sup>[16]</sup>、药品<sup>[17]</sup>、农残检测<sup>[18]</sup>、纺织品<sup>[19]</sup>、木制品<sup>[20]</sup>等多个领域。主成分分析法(PCA)是一种多变量的统计分析方法,将其与快速质谱分析技术结合可以通过简化数据即用较少的综合指标代替原来具有一定相关性的较多指标来反映原来多变量的大部分信息<sup>[21]</sup>。本实验以脐橙果皮为对象,比较了室温和热辅助DAPCI-MS的表面解吸电离特性,分析了脐橙果皮的香气成分和营养成分,并结合PCA初步探索了不同产地脐橙的快速区分。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

DAPCI离子源,实验室自制,其原理、装置和典型应用等已有报道<sup>[22]</sup>;LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国Finnigan公司),配有Xcalibur数据处理系统;香草醛(对照品,中国药品生物制品检定所)。

2015-03-11 收稿 2015-05-13 修回 2015-06-03 接受

国家自然科学基金(21365002, 21465002)、长江学者和创新团队发展计划项目(IRT13054)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0999)、江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD13051)、江西省科技支撑计划(20144BBB70008)资助

通讯联系人:乐长高,教授; Tel/Fax: 0791-83897656; E-mail: zhgle@ecit.cn; 研究方向:有机质谱分析

共同通讯联系人:张兴磊,讲师; Tel/Fax: 0791-83896370; E-mail: leizi8586@126.com; 研究方向:有机质谱分析

脐橙样品由江西省兴国县丰硒农业发展有限公司提供,均为纽荷尔品种,分别产自安溪、蒙山、永兴 3 个自然村。其中安溪脐橙的栽培土壤为偏酸性的红壤,而蒙山脐橙和永兴脐橙的栽培土壤为酸性较低的黄壤。后二者生长的环境气候条件基本一致,且均按照无公害有机标准进行栽培,其中永兴脐橙已栽培 10 年,蒙山脐橙仅栽培 1 年。实验前用温水将脐橙果皮表面清洗干净,室温下晾干。

每个产地随机选取 9 个新鲜脐橙进行实验,每个脐橙分别取 9 块外果皮、9 块内果皮, DAPCI-MS 分析时先在室温条件下进行,后在热辅助条件下进行。为减少脐橙果皮表面的化学成分分布不均匀所导致的测量误差,本实验均取脐橙直径最大处宽度为 1 cm 的果皮,将切好的内外果皮薄片(大小约 1 cm<sup>2</sup>,厚度约 1.5 mm)置于干净的载玻片上,进行质谱分析。

## 1.2 实验方法

质谱采用正离子检测模式,电离电压为 4.0 kV,离子传输管温度为 230 °C,其他参数由系统自动优化。放电针尖至质谱入口直线距离为 6 mm,样品距放电针尖约 2 mm,针尖与样品表面的角度 45°。室温 DAPCI-MS 质量扫描范围为 20 ~ 200 *m/z*。热辅助 DAPCI-MS 质量扫描范围为 50 ~ 500 *m/z*,解吸气体(N<sub>2</sub>)压力为 0.10 ~ 0.20 MPa,依次通过装有水的三角瓶和温度为 200 °C 的加热套管(离子化区域温度约 120 °C)。

## 1.3 数据处理

以空气为背景空白,所有一级谱图均扣除背景的结果。将质谱数据导入 Excel 中并进行分类,以质荷比为自变量,绝对丰度为因变量,使用 Matlab 软件(7.0 版,美国 Mathworks 公司)中 'princomp' 函数进行 PCA 分析。

# 2 结果与讨论

## 2.1 果皮样品的 DAPCI-MS 指纹谱图

在优化的实验条件下,采用室温 DAPCI-MS 技术,得到 3 个产地脐橙果皮的指纹谱图(图 1)。图 1A、图 1B 和图 1C 分别为安溪、永兴、蒙山脐橙外果皮的指纹谱图。可以看出,3 个不同产地脐橙外果

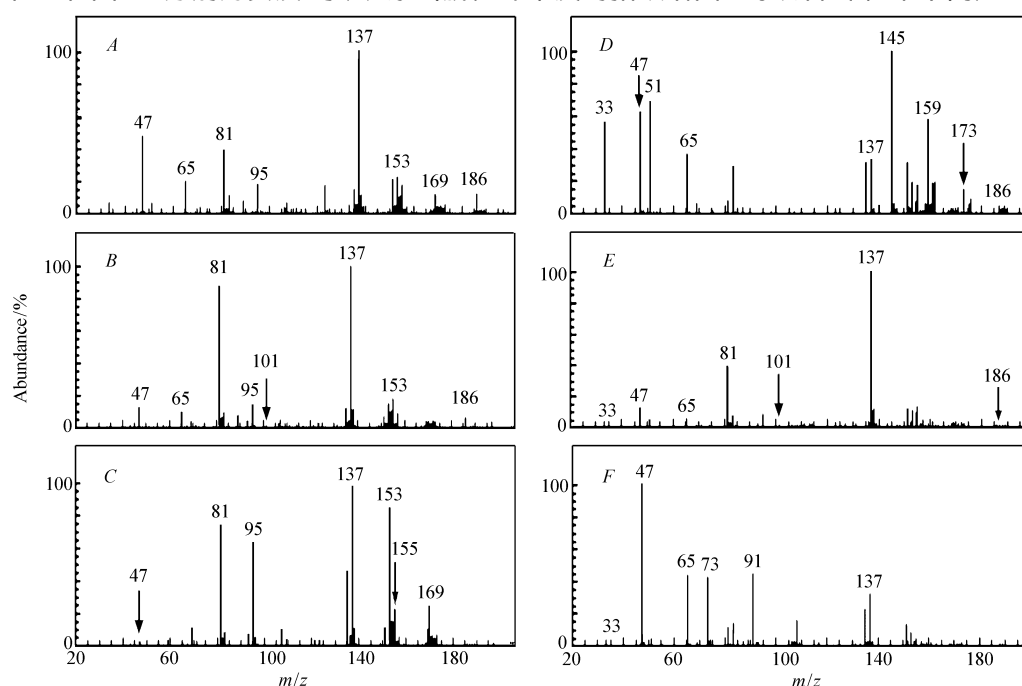


图 1 果皮样品的室温 DAPCI-MS 指纹谱图

Fig. 1 Spectral fingerprints of pericarp with ambient temperature DAPCI-MS  
 Epicarp: A. Anxi; B. Yongxing; C. Mengshan. Endocarp: D. Anxi; E. Yongxing; F. Mengshan

皮均有较明显  $m/z$  81、95、137、153 等特征信号峰, 信号强度也存在差异,  $m/z$  81、95、153 最为明显。图 1D、1E 和 1F 分别为安溪、永兴、蒙山脐橙内果皮的指纹谱图。与永兴和蒙山脐橙相比, 安溪产地的脐橙提供了更丰富的谱图信息, 且有丰度较高的  $m/z$  145、159、173。说明 3 个产地的脐橙果皮的主要成分基本相同, 但含量存在差异, 由此可以初步判定 3 个产地脐橙样品的品质存在一定的差异。从图 1A ~ 1F 还可以发现, 3 个产地的脐橙果皮均存在  $m/z$  47  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}]^+$ ,  $m/z$  65  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ , 这可能与脐橙样品采摘后的储存时间和环境有关, 因为乙醇是无氧呼吸的主要代谢产物之一, 当贮藏过程中, 氧气浓度过低或正常的生理代谢受阻时, 无氧呼吸会主导整个呼吸过程, 从而导致乙醇积累。

为进一步研究室温 DAPCI-MS 表面解吸电离特点, 选取了特征离子  $m/z$  101、137、153、155 和 169 等进行串联质谱分析, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 与文献进行对比后发现物质多为挥发性香气成分, 由此说明室温 DAPCI-MS 对果皮表面的挥发性物质具有较强的解吸电离能力。以  $m/z$  153 为例, 其特征碎片离子  $m/z$  138、135、125 分别是由母体离子 ( $m/z$  153) 丢失  $\text{CH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$  基团所形成的。根据这些碎片离子特征, 初步推断  $m/z$  153 为质子化的香草醛 ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , MW 152)。香草醛是水果中常见的风味物质之一, 有香荚兰豆香气及浓郁的奶香味, 在水果中主要是通过莽草酸途径合成而成, 其前体主要为芳香性氨基酸。在相同的质谱条件下, 对香草醛标准品进行 CID 分析, 所得谱图与样品一致, 证实  $m/z$  153 为香草醛。此外, 比较了同一产地的脐橙样品的内果皮和外果皮指纹图谱中  $m/z$  153 质谱峰的绝对丰度, 发现外表皮香草醛含量明显高于内果皮。据此初步推断, 内外果皮中芳香性氨基酸的含量存在差异。

表 1 外果皮的室温 DAPCI 串联质谱分析

Table 1 Tandem spectrum for the epicarp with ambient temperature DAPCI

Compound <sup>a</sup>	Molecular formula	$[\text{M} + \text{H}]^+$	Fragment ions	Odour
Leaf alcohol <sup>[23]</sup>	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	101	83, 73, 59, 55	Green, apple
Limonene <sup>[23]</sup>	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	137	119, 109, 95	Lemon
Vanillin <sup>[23]</sup>	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	153	138, 135, 125	Vanilla
Linalool <sup>[3]</sup>	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	155	137, 127, 109	Rose
JasmineLactone	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	169	154, 151, 141	Fruity, cream

a. References.

## 2.2 果皮样品的加热 DAPCI-MS 指纹图谱

图 2 是加热条件下 3 个产地脐橙内外果皮的 DAPCI-MS 指纹图谱。其中图 2A、图 2B 和图 2C 为 3 个产地脐橙外果皮的 DAPCI-MS 指纹谱图, 比较指纹谱图可以发现, 外果皮均含有  $m/z$  127、144、163、180、198、343、373、403 和 433 等特征信号峰, 信号强度也存在差异, 其中  $m/z$  144、180、253 差异最为明显。

为进一步研究热辅助 DAPCI-MS 表面解吸电离特点, 选取  $m/z$  111、127、144、163 和 343 等特征离子进行串联质谱分析, 结果如表 2 所示。

结合相关文献报道, 推测这些主要特征离子为糖类和黄酮类。以  $m/z$  127 为例, 对其进行串联质谱分析, 产生  $m/z$  109、98、81 等特征碎片, 推测该物质为质子化的 5-羟甲基糠醛 (5-HMF)<sup>[24]</sup>。碎片可能是由于表面温度升高, 六碳糖受热脱水而形成。  $m/z$  127 的绝对丰度和温度呈正相关, 因为温度的升高有利于糖类的分解<sup>[12]</sup>。

内外果皮的热辅助 DAPCI-MS 指纹图谱中均能发现明显的  $m/z$  144 离子峰, 经与标准品串联质谱分析对比, 推断为正壬醇。推测特征离子  $m/z$  343、373、403、433 分别是 4', 5', 7', 8'-四甲氧基黄酮、橙黄酮、蜜橘黄素和 3', 5', 6', 7', 8', 3', 4', 7'-七甲氧基黄酮, 实验发现其丰度与加热时间呈正相关。

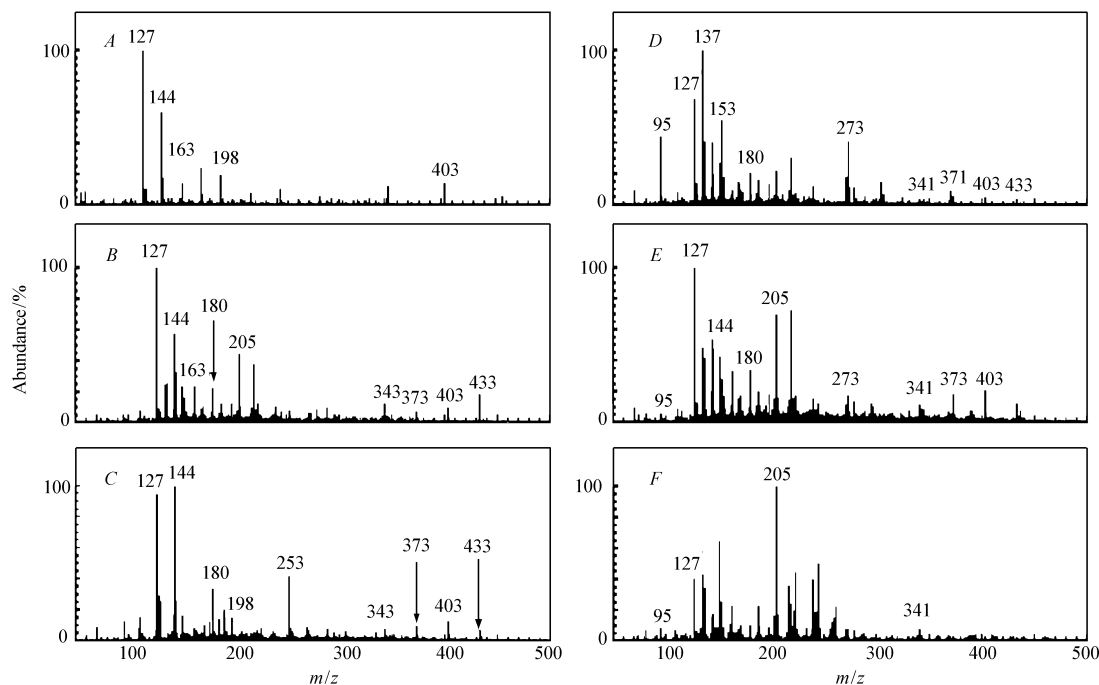


图 2 外果皮样品的加热 DAPCI-MS 指纹谱图

Fig. 2 Spectral fingerprints of pericarp with thermal DAPCI-MS  
 Epicarp: A. Anxi; B. Yongxing; C. Mengshan. Endocarp: D. Anxi; E. Yongxing; F. Mengshan

表 2 外果皮样品的加热 DAPCI 串联质谱分析

Table 2 Tandem spectrum for the epicarp with thermal DAPCI

Compound <sup>a</sup>	Molecular formula	[M + H] <sup>+</sup>	Fragment ions
5-Hydroxymethyl-2-furfural <sup>[24]</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	127	109, 81
<i>n</i> -Nonanol <sup>[23]</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	126, 98
[Glucosan-OH] <sup>+</sup> <sup>[25]</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	145	127, 99
[Glucosan + H] <sup>+</sup> <sup>[25]</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub>	163	135, 121, 107
[Glucosan + NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> <sup>[25]</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub>	180	162, 152, 138
$\beta$ -Caryophyllene <sup>[3]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	205	187, 177, 149
Formycin B <sup>[25]</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	269	252, 196, 179
4',5,7,8-Tetramethoxyflavone <sup>[26]</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	343	328, 299
Sinensetin <sup>[26]</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	373	358, 343
Nobiletin <sup>[26]</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	403	388, 373, 358
3,5,6,7,8,3',4'-Heptemthoxyflavone <sup>[26]</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub>	433	418, 403, 385

a. References.

### 2.3 外果皮的热辅助 DAPCI-MS 法的主成分分析

为了更好地揭示不同产地脐橙果皮间的成分差异,采用热辅助 DAPCI-MS 方法对 3 个产地各 81 批次的脐橙外果皮进行了分析。采集的数据在  $m/z$  50 ~ 500 范围内进行主成分分析 (PCA), 分别得到 3 个主成分的 PCA 得分图和载荷图。

图 3A 是三维得分图, 3 个坐标所代表的主成分 PC1、PC2 和 PC3 贡献率分别为 50.3%、21.4% 和 12.7%, 三者之和达到 84.4%, 包含了被分析样本的绝大部分信息。图 3B 是相应的载荷图, 贡献最大的质谱信号是  $m/z$  253、269、373、403 和 433 等。根据前面的串联质谱分析,  $m/z$  373、403 和 433 均为具有抗癌活性的黄酮类化合物, 说明 3 个不同产地的脐橙外果皮间化学成分含量存在显著差异, 特别是一些具有抗癌活性的黄酮类化合物。本试验中脐橙是同一品种、其化学组成相似度较高, 而采用 DAPCI-MS 技术对外果皮检测即可快速区分不同产地脐橙。由于本研究的目的只是为了区分 3 个产地的脐橙, 所

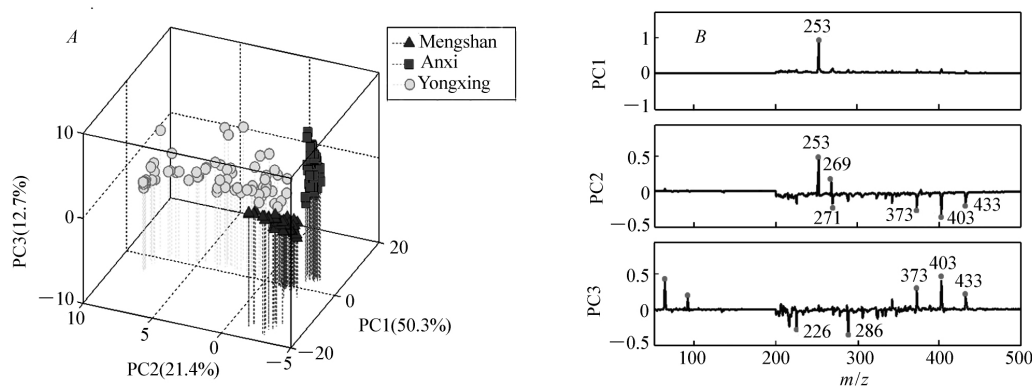


图 3 外果皮样品的加热 DAPCI 主成分分析结果

Fig. 3 PCA results for the epicarp with thermal DAPCI

A. 3D score plots; B PCA loading plots

以没有进一步的探索生长环境对外果皮中黄酮类活性成分的影响,有待进一步研究。

### 3 结 论

分别采用室温 DAPCI-MS 和热辅助 DAPCI-MS 对脐橙果皮的表面解吸能力进行了对比研究。结果表明,室温 DAPCI-MS 对果皮表面的香气成分具有较强的解吸能力,而热辅助 DAPCI-MS 则更适合于解吸果皮中的糖类和黄酮类成分。在无需样品前处理的条件下,采用热辅助 DAPCI-MS 结合主成分分析法(PCA)实现了对同一品种、3 个不同产地脐橙的快速区分。DAPCI-MS 具有灵敏度高、分析速度快等特点,有望成为农产品成分快速分析与产地识别研究的新方法。

### 参 考 文 献

- [1] LIU Xiaohua, LI Shumei, DONG Minghua, *et al.* Research Advance in Extraction of Functional Components and Quality Detection from Navel Orange [J]. *Food Res Dev* 2011, **32**(1): 138-141 (in Chinese).  
刘小华, 李舒梅, 董明华, 等. 脐橙功效成分提取与质量检测研究进展 [J]. *食品研究与开发* 2011, **32**(1): 138-141.
- [2] DENG Tongde, WANG Zhenli. Principal Component Analysis of the Rare Earth Affecting the Quality of Navel Oranges [J]. *Guangdong Agric Sci* 2010, **37**(4): 95-97 (in Chinese).  
邓通德, 汪振立. 影响脐橙品质的稀土主成分分析 [J]. *广东农业科学* 2010, **37**(4): 95-97.
- [3] Kelebek K, Selli S. Determination of Volatile, Phenolic, Organic Acid and Sugar Components in a Turkish Cv. Dortyol (Citrus Sinensis L. Osbeck) Orange Juice [J]. *J Sci Food Agric* 2011, **91**(10): 1855-1862.
- [4] Hu S, Xue J, Lin Y, *et al.* Determination of Rare Earth Elements in Navel Oranges from Different Geographical Regions of China by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Anal Lett* 2014, **47**(8): 1400-1408.
- [5] Pic Y, Farr M, Soler C, *et al.* Confirmation of Fenthion Metabolites in Oranges by IT-MS and QqTOF-MS [J]. *Anal Chem*, 2007, **79**(24): 9350-9363.
- [6] Xu G, Liu D, Chen J, *et al.* Juice Components and Antioxidant Capacity of Citrus Varieties Cultivated in China [J]. *Food Chem* 2008, **106**(2): 545-551.
- [7] LI Xiaoying. Analysis of Aroma Components of Navel Orange Juice and Wine by Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *China Brewing* 2013, **32**(3): 154-157 (in Chinese).  
李晓英. 脐橙果汁与果酒香气成分的 GC-MS 分析 [J]. *中国酿造* 2013, **32**(3): 154-157.
- [8] Obenland D, Collin S, Sievert J, *et al.* Commercial Packing and Storage of Navel Oranges Alters Aroma Volatiles and Reduces Flavor Quality [J]. *Postharvest Biol Tec* 2008, **47**(2): 159-167.
- [9] JI Li, YAN Han, WANG Fang, *et al.* Analysis of Constituents of Essential Oils From Fresh and Dried Pericarp of Citrus Sinensis by GC-MS [J]. *China J Chinese Mater Med* 2007, **32**(6): 506-508 (in Chinese).  
吉力, 闫寒, 汪芳, 等. 脐橙鲜果皮与干果皮挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析 [J]. *中国中药杂志*, 2007, **32**(6): 506-508.

- [10] ZHANG Hongyan ,XIA Renxue ,XU Juan *et al.* Analysis of Aroma Components in Mature Fruit and Tree-Stored Fruit of *Citrus sinensis* Osbeck 'Lane late' Navel[J]. *Plant Physiol Commun* 2010 **46**( 2) : 181-184( in Chinese) .  
张红艳 夏仁学 徐娟 等. '伦晚脐橙'成熟果实及其留树保鲜果实的香气成分分析[J]. *植物生理学通讯* 2010 ,  
**46**( 2) : 181-184.
- [11] Venter A ,Nefliu M ,Cooks R G. Ambient Desorption Ionization Mass Spectrometry[J]. *TRAC-Trend Anal Chem* 2008 **27**  
( 4) : 284-290.
- [12] Alberici R M ,Simas R C ,Sanvido G B *et al.* Ambient Mass Spectrometry: Bringing Ms into the "Real World" [J]. *Anal Bioanal Chem* 2010 **398**( 1) : 265-294.
- [13] Harris G A ,Galhena A S ,Fernandez F M. Ambient Sampling/Ionization Mass Spectrometry: Applications and Current Trends[J]. *Anal Chem* 2011 **83**( 12) : 4508-4538.
- [14] DING Jianhua ,WANG Xingxiang ,ZHANG Hui ,*et al.* Extrative Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry of Apigenin[J]. *Chem J Chinese Univ* 2011 **32**( 8) : 1714-1719( in Chinese) .  
丁健桦 王兴祥 张慧 等. 芹菜素的电喷雾萃取电离串联质谱[J]. *高等学校化学学报* 2011 **32**( 8) : 1714-1719.
- [15] Chen H ,Liang H ,Ding J *et al.* Rapid Differentiation of Tea Products by Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry[J]. *J Agric Food Chem* 2007 **55**( 25) : 10093-10100.
- [16] SONG Qinghao ,WANG Jiang ,HU Bin ,*et al.* Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry for Direct Detection of Trace Amounts of Cocaine in Hot Pot Sauce Materials [J]. *Chem J Chinese Univ* ,  
2010 **31**( 10) : 1961-1964( in Chinese) .  
宋庆浩 王姜 胡斌 等. 表面解吸常压化学电离质谱法直接测定火锅底料中的痕量可卡因[J]. *高等学校化学学报*  
2010 **31**( 10) : 1961-1964.
- [17] YUE Hao ,XIAO Zhiguo ,WANG Enpeng ,*et al.* Rapid Analysis of Liuwei Dihuang Pills Using Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry [J]. *Acta Chim Sin* 2011 **69**( 1) : 77-83( in Chinese) .  
越皓 肖治国 王恩鹏 等. 表面解吸常压化学电离质谱快速分析六味地黄丸[J]. *化学学报* 2011 **69**( 1) : 77-83.
- [18] WANG Jiang ,YANG Shuiping ,YAN Feiyan *et al.* Rapid Determination of Dimethoate in Nanoliter of Juice Using Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry [J]. *Chinese J Anal Chem* 2010 **38**( 4) : 453-457  
( in Chinese) .  
王姜 杨水平 颜飞燕 等. 微量果汁中痕量乐果的快速质谱检测[J]. *分析化学* 2010 **38**( 4) : 453-457.
- [19] Yang S ,Han J ,Huan Y ,*et al.* Desorption Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry for Detection of 24 Carcinogenic Aromatic Amines in Textiles [J]. *Anal Chem* 2009 **81**( 15) : 6070-6079.
- [20] ZHU Zhiqiang ,YAN Jianping ,WANG Yu ,*et al.* Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry for Rapid Analysis of Camphor Wood Products [J]. *Chinese J Anal Chem* ,2013 **41**( 6) : 905-910 ( in Chinese) .  
朱志强 闫建平 汪雨 等. 表面解吸常压化学电离质谱快速鉴别樟木制品[J]. *分析化学* 2013 **41**( 6) : 905-910.
- [21] LI Qian ,WANG Jiang ,CHEN Huanwen *et al.* Rapid Identification for Authenticity of Mutton by DAPCI-MS [J]. *J Chinese Mass Spectrom Soc* 2014 **35**( 6) : 502-508( in Chinese) .  
李倩 王姜 陈焕文 等. 表面解吸常压化学电离质谱法快速鉴别羊肉真伪[J]. *质谱学报* 2014 **35**( 6) : 502-508.
- [22] LIANG Huazheng ,CHEN Huanwen. Rapid Fingerprinting of Tea Products by Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry [J]. *Chinese J Appl Chem* 2008 **25**( 5) : 519-523( in Chinese) .  
梁华正 陈焕文. 表面解吸常压化学电离质谱法快速测定茶叶化学指纹图谱[J]. *应用化学* 2008 **25**( 5) : 519-523.
- [23] Gonz Lez-Mas M C ,Rambla J L ,Alamar M C *et al.* Comparative Analysis of the Volatile Fraction of Fruit Juice from Different Citrus Species [J]. *PLoS ONE* 2011 **6**( 7) : 1-11.
- [24] Chernetsova E S ,Morlock G E. Assessing the Capabilities of Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry for 5-Hydroxymethylfurfural Quantitation in Honey [J]. *Int J Mass Spectrom* 2012 **314**( 0) : 22-32.
- [25] Pan Z ,Li Y ,Deng X *et al.* Non-Targeted Metabolomic Analysis of Orange( *Citrus Sinensis* L. Osbeck) Wild Type and Bud Mutant Fruits by Direct Analysis in Real-Time and Hplc-Electrospray Mass Spectrometry [J]. *Metabolomics* 2014 **10**( 3) : 508-523.
- [26] Weber B ,Hartmann B ,Stockigt D *et al.* Liquid Chromatography Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Nuclear Magnetic Resonance as Complementary Analytical Techniques for Unambiguous Identification of Polymethoxylated Flavones in Residues from Molecular Distillation of Orange Peel Oils( *Citrus Sinensis*) [J]. *J Agric Food Chem* 2006 **54**( 2) : 274-278.

# Comparison of Ambient Temperature and Thermal Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectra for the Pericarp of Navel Orange

FANG Xiaowei , ZHONG Tao , YAO Guocan , GAO Xiang , YANG Meiling ,  
LI Hui , LE Zhanggao \* , ZHANG Xinglei \*

( Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation East China  
University of Science and Technology Nanchang 330013 , China )

**Abstract** Comparison between ambient temperature and thermal surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry ( DAPCI-MS ) was made with pericarp of navel orange. The main components including aroma compounds , flavanones and sugars were identified by tandem mass spectrometry. Following the method of thermal DAPCI-MS , the mass spectra of epicarp were obtained and were further analyzed by principle component analysis ( PCA ) , which allows a confident discrimination of navel orange samples from three different origins. The results show that aroma compounds are desorbed effectively by ambient temperature DAPCI-MS , while flavanones , sugars and its derivatives are analyzed easily by thermal DAPCI-MS. DAPCI-MS is attractive by showing the advantage of high sensitivity and analytical speed , and thus provides a possible new method to rapidly screen the quality of agricultural products and distinguish origins.

**Keywords** surface desorption atmospheric pressure chemical ionization; mass spectrometry; principal component analysis; navel orange

---

Received 2015-03-11; Revised 2015-05-13; Accepted 2015-06-03

Supported by the National Natural Science Foundation of China ( No. 21365002 , No. 21465002 ) , Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University ( PCSIRT ) ( No. IRT13054 ) , Program for New Century Excellent Talents in University ( No. NCET-11-0999 ) , Floor Planning Project of Science and Technology of Jiangxi Province , China ( No. KJLD13051 ) , Science and Technology Planning Project at the Department of Science and Technology of Jiangxi Province , China ( No. 20144BBB70008 )

Corresponding author: LE Zhanggao , professor; Tel/Fax: 0791-83897656; E-mail: zhgle@ecit.cn; Research interests: organic mass spectrometry

Co-corresponding author: ZHANG Xinglei , lecturer; Tel/Fax: 0791-83896370; E-mail: leizi8586@126.com; Research interests: organic mass spectrometry