

# 薏米萌芽过程的代谢组学变化及特征分子筛选

李祥栋<sup>1,2</sup>, 潘虹<sup>1,2</sup>, 陆秀娟<sup>1,2</sup>, 魏心元<sup>1,2</sup>, 石明<sup>2</sup>, 周美亮<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 黔西南州农业林业科学研究院, 兴义 562400; <sup>2</sup> 贵州省薏苡工程技术研究中心, 兴义 562400;

<sup>3</sup> 中国农业科学院作物科学研究所, 北京 100081)

**摘要:** 药食同源是薏苡作物的天然禀赋,但是加工利用过程中往往存在适口性差、不易蒸煮等特点。种子萌芽是植物新一轮生命周期的开端,也是改善谷物口感与品质的重要手段。本研究旨在研究薏米萌芽前后特征代谢物的变化,为薏米功能食品的开发和利用提供理论依据。以兴仁白壳、黔薏2号、安国薏苡和日本薏米4份薏米材料进行萌芽,采用广泛靶向代谢组学分析方法对其萌芽后和萌芽前的代谢物进行比较分析,并对其差异代谢物进行鉴定和筛选。结果显示,4份薏米材料在萌芽前后共检测到590个代谢物,其中190个共有差异代谢物,2个黄皮品种聚在一起,2个红皮品种聚为一类。薏米萌芽后脂类、有机酸、生物碱、木质素和香豆素、酚酸类、氨基酸及其衍生物、核苷酸及其衍生物整体上呈上调模式,而黄酮类则整体表现为下调模式。上调倍数最大的10个差异代谢物分子为N-苯乙酰甘氨酸、S-腺苷蛋氨酸、N-α-乙酰-L-精氨酸、甲基马来酸、丙氨酸亮氨酸、天冬氨酸苯丙氨酸、茶氨酸、L-苯丙氨酸-L-苯丙氨酸、对香豆酰基O-水杨酰奎尼酸、核酮糖-5-磷酸,下调倍数最大的代谢物分子为脯氨酸甜菜碱、甘草素-7,4-二葡萄糖苷、顺式玉米素、扁蓿苷、七叶苷、槲皮素-3-O-α-L-吡喃阿拉伯糖苷、山奈素、芍药花素、金盏草黄素7-O-葡萄糖苷、苜蓿素-O-芸香糖苷。KEGG通路富集分析表明,萌芽过程中氨基酸生物合成、氨酰tRNA生物合成、ABC转运蛋白、嘧啶代谢及玉米素生物合成、黄酮代谢、生物碱合成、芥子油苷生物合成、甘油脂类生物代谢过程均发生了显著变化。薏米萌芽过程中涉及脂质、有机酸、生物碱、木质素和香豆素、酚酸类、氨基酸和核苷酸及其衍生物的生物代谢过程活跃,并找到了一些重要特征分子和生物活性分子。萌芽后,如溶血磷脂酰胆碱、薏苡素、10-甲酰四氢叶酸、齐墩果酸、没食子儿茶素、绿原酸、丁香酸等具有重要生物活性的功能分子在萌芽过程中显著富集。

**关键词:** 萌芽; 生物活性分子; 差异代谢物; 薏米

## Metabonomics Profiles and Distinctive Molecular Selection during Adlay Seed Generation

LI Xiang-dong<sup>1,2</sup>, PAN Hong<sup>1,2</sup>, LU Xiu-juan<sup>1,2</sup>, WEI Xin-yuan<sup>1,2</sup>, SHI Ming<sup>2</sup>, ZHOU Mei-liang<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Southwest Guizhou Institute of Agricultural and Forestry Sciences, Xingyi 562400; <sup>2</sup>Adlay of Engineering Technical Research Centre in Guizhou, Xingyi 562400; <sup>3</sup>Institute of Crop Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081)

**Abstract:** Homology of medicine and food is the natural endowment of adlay crops, although it was always poor palatability and not easy to cook in food processing and utilization. Seed germination was the first step of the life cycle in plants, which could be an efficient process to improve palatability and quality properties. Aiming to provide theoretical insights in adlay functional food processing and industrial utilization, the metabolomics profiles of adlay seeds in four adlay varieties Xingrenbaike, Qianyi 2 hao, Anguoyiyi and Ribenyimi were measured under two treatments (before and after germination), followed by statistical analysis using widely-

收稿日期: 2022-01-07 修回日期: 2022-02-10 网络出版日期: 2022-02-17

URL: <https://doi.org/10.13430/j.cnki.jpgr.20220107003>

第一作者研究方向为植物生理与分子调控; E-mail: lixiangdongsjj@163.com

通信作者: 周美亮, 主要从事作物种质资源学及次生代谢物生物合成分子调控机理; E-mail: zhoumeiliang@caas.cn

**基金项目:** 第三次全国作物种质资源普查与收集行动 (19210866); 贵州省现代农业产业体系 (黔财农[2019]15号); 贵州省农业技术服务资金 (黔财农[2020]51号); 黔西南州科技计划项目 (2020-1-03)

**Fundation Projects:** The Third National Survey and Collection Action on Crop Germplasm Resources (19210866); Construction of Modern Agricultural Industrial System in Guizhou Province (Qiancaionong[2019]15); Agriculture Technology Service Project (Qiancaionong[2020]51); The Southwest Guizhou of Science and Technology Program (2020-1-03)

targeted metabolomics methods to identify the differential metabolites. Of 590 metabolites detected, 190 metabolites showing statistically different were identified. After germination, compounds of lipids, organic acids, alkaloids, lignans, coumarins, phenolic acids, amino acids and derivatives, nucleotide and derivatives were up-regulated in general, while flavonoids compounds were down-regulated. The top-ten ranking up-regulated metabolic molecules were N-Phenylacetyl-glycine, S-Adenosylmethionine, N- $\alpha$ -Acetyl-L-arginine, citraconic acid, alanyl-leucine, Asp-phe, L-theanine, Phe-Phe, O-p-coumaroyl-O-salicyloyl quinic acid, ribulose-5-phosphate, while the top-ten ranking down-regulated molecules were proline betaine, liquiritigenin-7, 4-diglucoside, avicularin, cis-Zeatin, quercetin-3-O- $\alpha$ -L-arabinopyranoside, chrysoeriol-7-O-glucoside, peonidin, Kaempferide, esculin hydrate and raffinose. KEGG pathway enrichments showed that the metabolism pathways including amino acids biosynthesis, aminoacyl-tRNA biosynthesis, ABC transporters, pyrimidine metabolism, zeatin biosynthesis, flavonoid metabolism, alkaloid biosynthesis, glucosinolate biosynthesis and glyceride metabolism were changed significantly. However, several metabolic processes involved with biosynthesis of lipids, organic acids, alkaloids, lignans, coumarins, phenolic acids, amino acids and nucleotide and their derivatives, were robust active and enhanced during germination, and some characteristic metabolites and physiologically active molecules were hunted. Some bioactive molecules with physiological functions, such as lysoPC (18:3), Coixol, 10-Formyl-THF, oleanolic acid, gallic catechin, chlorogenic acid, syringic acid, et., were also found with significant enrichment.

**Key words:** generation; bioactive molecule; differential metabolites; adlay seed

薏苡为禾本科薏苡属的一年生或多年生草本植物,其籽粒脱壳之后称为“薏(苡)仁米”或“薏米”,自古被列为上品,为药食同源作物的典型代表。薏苡作为采集狩猎型生产向耕作栽培型农业转变时期的重要作物,曾对先民的生产、生活和意识形态等产生了深刻影响。中国的薏苡产业历经“十二五”、“十三五”时期十多年的累积和探索,逐渐发展为极具区域特色的小宗杂粮或药用作物。全国薏苡种植面积约 120 万亩,主要分布在黔、滇、桂、闽、浙、台等地;贵州薏苡生产占全国份额的 2/3,已成为全国乃至东南亚地区最大的生产和加工集散地<sup>[1]</sup>。薏苡作为禾本科(Gramineae)黍亚科(Panicoideae)下的一个植物分类学属,世界范围内薏苡属约有 10 个种,中国约有 7 个种(变种),南至三亚、北至黑龙江均有分布;其在植物表型<sup>[2-3]</sup>、生长习性<sup>[4]</sup>、营养品质<sup>[5]</sup>等方面也极为多变,存在丰富的遗传多样性。2019 年,中国农业大学和四川农业大学首次联合破译了薏苡栽培种(Cultivar Beijing coix)和水生薏苡(*Coix aquatica*)的 2 个基因组序列,并从基因组学水平探讨了薏苡的进化和驯化过程<sup>[6-7]</sup>,多个薏苡叶绿体基因组<sup>[8]</sup>也已经测序完成并用于分析其系统发育关系。在功能组分方面,薏苡富含脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸、亚油酸、油酸)、脂类、甾醇、三萜类、多糖类、氨基酸、维生素及多种矿物质,具有抗肿瘤、降血

糖、抑制肿瘤血管生成及提高免疫力等多种药理作用<sup>[9-10]</sup>。由于薏苡不仅营养价值高,而且含有保健滋养成分,因此被广泛应用于中医药、营养保健食品等领域。种子萌发是种子内许多细胞和代谢事件共同作用的结果,涉及水分代谢、呼吸代谢及内含物代谢等诸多大分子物质如脂肪、淀粉、蛋白质、糖类等的分解和能量的释放,也是破除自身休眠,新一轮生命周期的开端。因为种子在萌芽过程中能改善谷物和杂粮的口感与品质,同时可增加某些活性功能物质,成为开发新产品、增加产品附加值、强化产品功能性等一个重要的研究课题和发展思路。已有研究表明,苦荞种子的萌发过程有助于提高其中的芦丁和槲皮素含量,萌发 7 d 后芦丁含量提高了 66.64%,槲皮素含量由 8.93 mg/g 上升至 11.90 mg/g<sup>[11-12]</sup>;萌芽和预糊化处理能够影响稻米的水分子分布、理化特性和微观结构,进一步改善其口感与加工性能<sup>[13]</sup>;而萌芽后的谷子和小米的淀粉含量均升高,蛋白质和脂肪含量均下降,氨基酸含量更加丰富,且与氨基酸标准模式谱更加相近<sup>[14]</sup>。与上述作物的种子类似,薏苡种子在萌芽过程中也表现出其独特的活性物质积累及营养性能改变。张喜瑞<sup>[15]</sup>指出不同品种的薏米种子发芽后多糖的含量都有所提高;Xu 等<sup>[16]</sup>研究表明,薏米萌芽 60 h 后  $\gamma$ -GABA 和薏苡素比萌芽前增加了 3.6 倍;党娟等<sup>[17]</sup>则优化了薏米萌芽及适

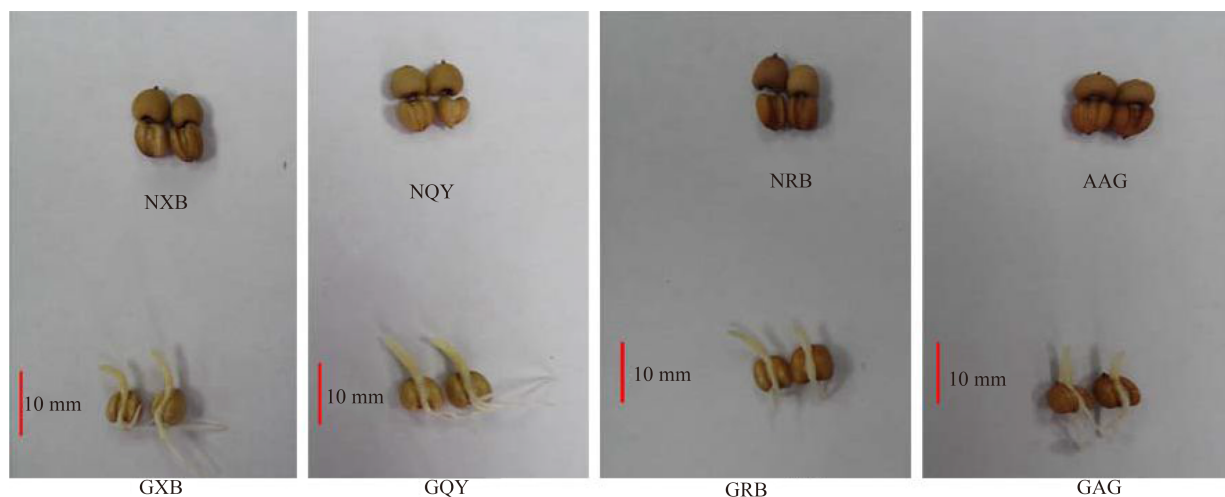
宜  $\gamma$ -GABA 积累的工艺条件, 并认为萌芽薏米是一种营养价值与生物活性更佳的功能食品基料; 褚贝贝等<sup>[18]</sup>通过研究萌发对薏米种子蛋白质营养价值的影响, 发现薏米种子蛋白在萌发过程中营养价值得到了提高。前人从主要营养成分、重要活性分子及加工性能的视角对萌芽薏苡进行了剖析, 但对于其他代谢物的变化仍然了解甚少。随着质谱检测技术的不断发展, 植物代谢组学的研究也进入快速发展阶段, 成为继基因组、转录组和蛋白组学之后发展起来的新兴组学技术<sup>[19-20]</sup>, 其中, 广泛靶向代谢组分析能够在单次分析中灵敏、精确定量检测近上千种代谢产物, 更加适合大量样品的高通量、广覆盖的代谢组学分析, 有利于全面

有效地比较代谢物差异及解析代谢途径。本研究利用广泛靶向代谢组学技术, 探讨薏苡种子萌芽前后主要代谢物质变化, 更深层次的理解薏苡种子从休眠到萌发的启动、转化机制及重要活性分子的富集机理, 为薏苡种植及高值化产品开发提供新思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试材料为 4 份代表性薏苡品种: 2 份中国贵州省品种兴仁白壳和黔薏 2 号, 1 份中国河北省品种安国薏苡和 1 份日本品种日本薏米, 剥壳后挑选籽粒饱满、完整的糙米备用, 具体品种信息见图 1。



编号 NXB、NQY、NRB、NAG 分别表示兴仁白壳、黔薏 2 号、日本薏米和安国薏苡的未萌芽状态;

GXB、GQY、GRB、GAG 则分别表示 4 个品种的萌芽处理, 下同

Codes of NXB, NQY, NRB, NAG were adlay varieties of Xingrenbaike, Qianyi 2 hao, Ribenyimi and Anguoyiyi in dormancy status, while GXB, GQY, GRB, GAG were their germinated treatments, the same as below

图 1 4 份薏苡材料的米仁及萌芽形态

Fig.1 Coix seed characters of four varieties before and after germination

### 1.2 试验方法

**1.2.1 薏米萌芽** 选取准备好的糙薏米, 采用 75% 的酒精消毒 15 min, 蒸馏水清洗 2 次, 蒸馏水浸泡 20 h 后转入铺有 3 层纱布和 2 层滤纸培养皿, 每皿 100 粒, 重复 3 次, 培养箱中 28 °C 萌芽培养 48 h, 直至薏米萌芽露白, 获得萌芽薏米, -196 °C 液氮瞬时冷冻, -80 °C 干冰保存, 以未萌芽样品作对照。

**1.2.2 样品提取** 利用冷冻抽干机对样本进行冷冻干燥, 样品利用研磨仪在 30 Hz 条件下研磨 1.5 min 至粉末状, 称取 100 mg 的粉末, 溶解于 1.0 mL 70% 甲醇溶液中, 4 °C 过夜提取, 期间涡旋 6 次, 使

提取更为充分。提取后, 10000 r/min 离心 10 min, 吸取上清, 用 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜过滤, 并保存在进样瓶中, 采用超高效液相色谱和串联质谱 (UPLC-MS/MS) 方法进行广泛靶向代谢组学检测, 每份样品 3 次重复。

**1.2.3 色谱和质谱条件** 液相条件采用 Waters ACQUITY UPLC HSS T3 C18 1.8  $\mu$ m, 2.1 mm  $\times$  100 mm 色谱柱, 流动相 A 相为超纯水 (加入 0.04% 的乙酸), B 相为乙腈 (加入 0.04% 的乙酸); 洗脱梯度 0 min B 相比比例为 5% (V/V), 10.00 min 内 B 相比比例线性增加到 95%, 并维持在 95% 1.00 min, 11.00~11.10 min, B 相比比例降为 5%, 并以 5% 平衡

至 14.00 min, 流速 0.35 mL/min; 柱温 40 °C; 进样量 2  $\mu$ L。质谱条件为电喷雾离子源温度 550 °C, 质谱电压 5500 V, 帘气 30 Psi, 碰撞诱导电离设置为高。在三重四级杆中, 每个离子对根据优化的去簇电压和碰撞能进行扫描检测。

### 1.3 统计分析

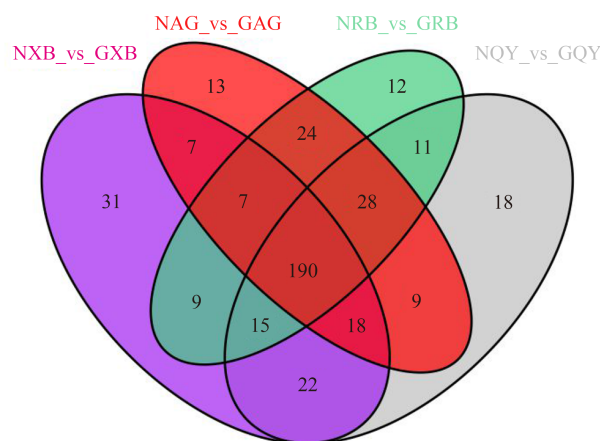
利用 R 软件 (<https://www.r-project.org/>) 进行峰识别、峰过滤、峰对齐, 得到包括质荷比和保留时间及峰面积等信息的数据矩阵, 再对数据进行峰面积的批次归一化和自适换算标准化处理。使用的多元统计分析 (软件包 SIMCA-P v13.0 和 R 语言 ropls 包) 对数据进行主成分分析 (PCA, principal component analysis)、正交偏最小二乘法判别分析 (PLS-DA, partial least squares-discriminant analysis) 和多元统计分析。通过 PLS-DA 分析后, 根据 OPLS-DA 模型的变量重要性投影 (VIP, variable importance in projection) 值与 FC (Fold change) 筛选出差异代谢物, 符合 VIP>1 与上调代谢物 FC $\geq$ 2 和下调代谢物 FC $\leq$ 0.5 (即 Log<sub>2</sub>FC 绝对值 $\geq$ 1) 为具有显著差异的代谢物。

## 2 结果与分析

### 2.1 薏米萌芽前后的代谢组轮廓

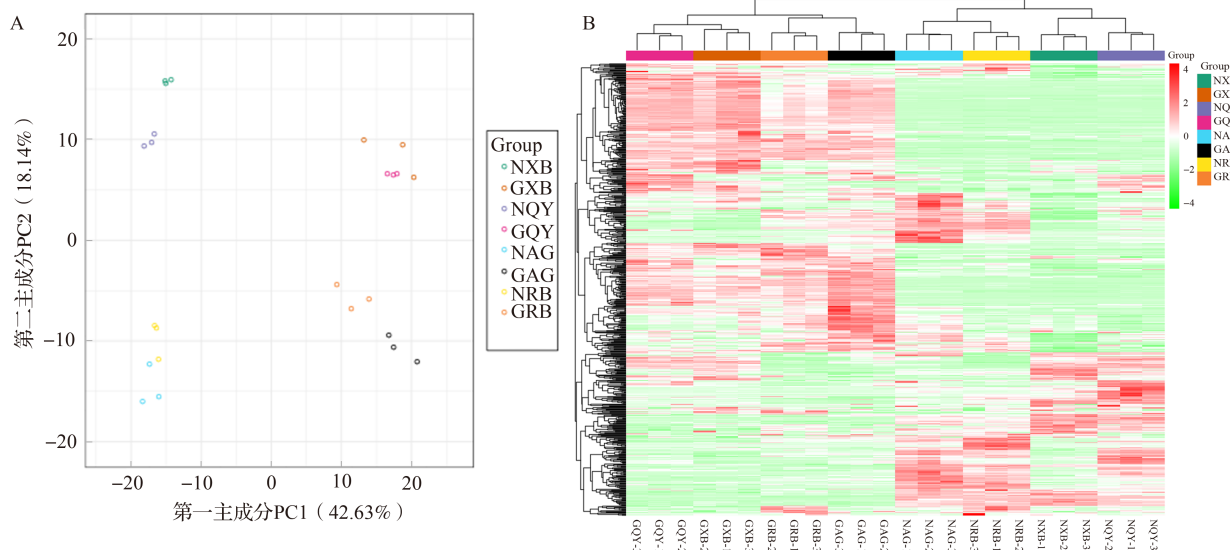
图 2 结果显示, 4 份薏米萌芽前后共鉴定到 590 个代谢物, 萌芽前后相比, 4 个薏米品种兴仁白壳、黔薏 2 号、安国薏苡和日本薏米分别检测到

299、311、296 和 296 个差异代谢物, 其中共有代谢物 190 个, 主要包括核苷酸及其衍生物、氨基酸及其衍生物、脂质、黄酮、有机酸、萜类、生物碱、木质素和香豆素、鞣质、酚酸等。聚类热图可以看出, 根据萌芽前后的代谢物差异, 4 份薏苡材料可分为两种类型, 其中 2 个贵州黄皮品种兴仁白壳和黔薏 2 号聚为一类, 另外 2 个高纬度的红皮品种安国薏苡和日本薏米的代谢轮廓更为相似 (图 3)。



NXB vs GXB, NQY vs GQY, NAG vs GAG 和 NRB vs GRB 分别表示 4 个品种萌芽后与萌芽前对比之后的差异代谢物, 下同  
NXB vs GXB, NQY vs GQY, NAG vs GAG and NRB vs GRB were differential metabolites of germination compared with dormancy in four varieties, the same as below

图 2 4 份薏米萌芽前后的差异和共有代谢物统计  
Fig.2 Statistics of differential and common metabolites in four coix seeds before and after germination



B: 编码 -1、-2 和 -3 分别表示样本的 3 次重复

B: Codes of -1, -2 and -3 were three repeats of samples

图 3 薏米萌芽前后差异代谢物变化轮廓

Fig.3 Profiling of differential metabolites before and after germination in coix seeds

## 2.2 薏米萌芽前后差异代谢物筛选与鉴定

薏米萌芽后与萌芽前相比, 4 个薏苡品种均筛选到众多具有显著差异的上调和下调代谢物 (图 4)。从差异代谢物的变化趋势来看, 薏米萌芽后脂质、有机酸、生物碱、木质素和香豆素、酚酸类、氨基酸及其衍生物、核苷酸及其衍生物整体呈上调模式, 而黄酮类则整体表现为下调模式 (详见 <http://doi.org/10.13430/j.cnki.jpgr.20220107003>, 附表 1)。

根据代谢物的差异倍数大小取对数进行排序, 选取萌芽后上调和下调倍数最大的前 10 个共有代谢物, 包含 N- 苯乙酰甘氨酸、S- 腺苷蛋氨酸等 8 个氨基酸及其衍生物分子, 甘草素 -7, 4- 二葡萄糖苷、扁蓄苷等 7 个黄酮类分子, 以及甲基马来酸、核酮糖 -5- 磷酸、对香豆酰基 O- 水杨酰奎尼酸、七叶苷和顺式玉米素, 这些分子也是薏米萌芽过程的重要特征标记物 (表 1)。

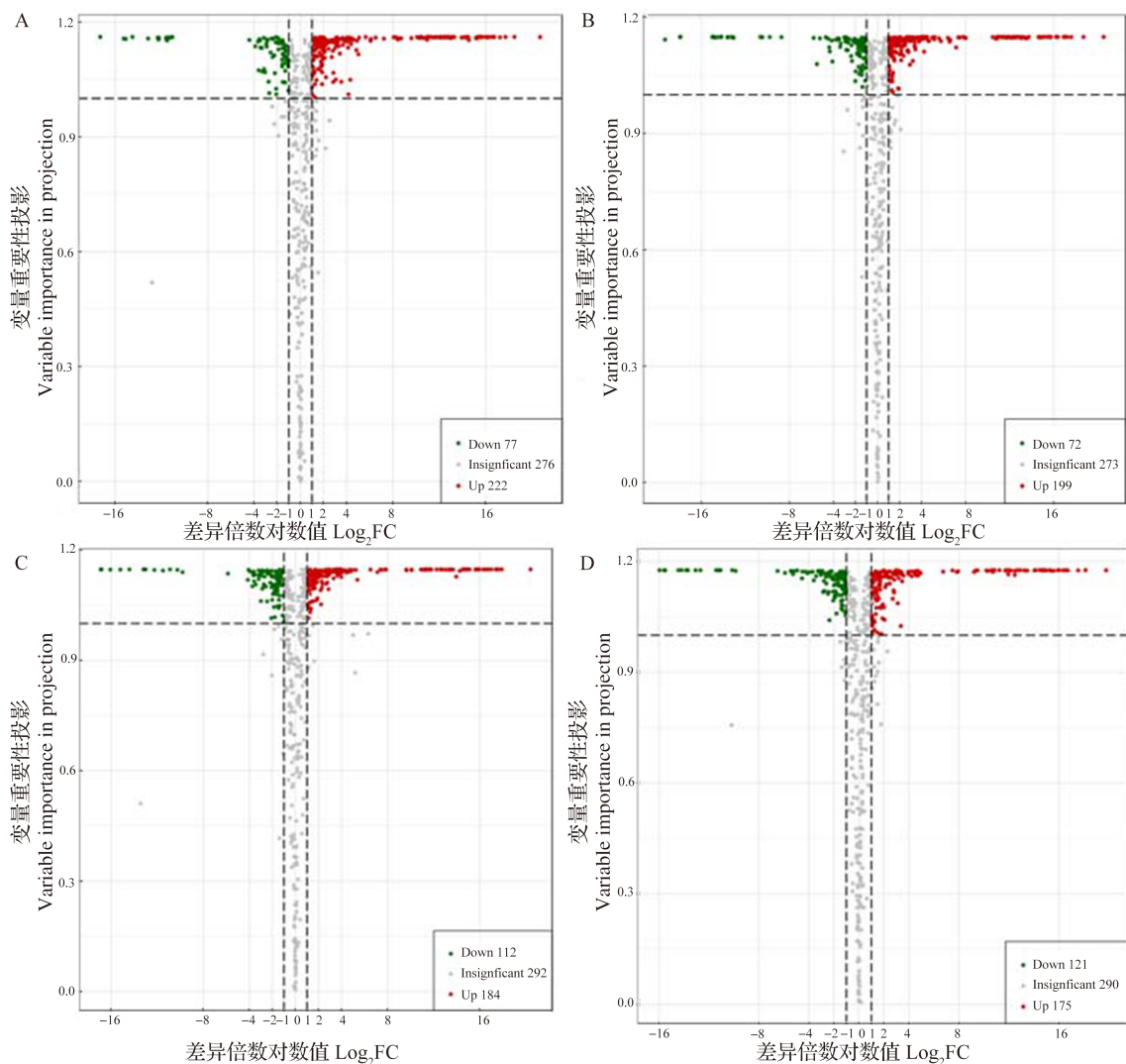


图 4 薏米萌芽前后代谢物的上调和下调模式变化

Fig.4 Up or down-regulated changes of metabolites before and after germination in coix seeds

## 2.3 薏米萌芽前后差异代谢物通路富集

通过 KEGG 数据库对萌芽前后的差异代谢物进行通路富集分析, 兴仁白壳、黔薏 2 号、安国薏苡和日本薏米的差异代谢物共注释到 88 条代谢通路。分析发现, 差异代谢物富集的主要基础代谢通路分别为氨基酸生物合成、氨酰 tRNA 生物合成、ABC 转运蛋白、嘧啶代谢和次生代谢。除此之外, 薏米萌

芽过程涉及玉米素生物合成、黄酮代谢、生物碱 (莨菪烷、哌啶和吡啶) 合成、重要氨基酸 (缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸) 生物合成与代谢、芥子油苷生物合成、甘油酯类代谢等比较特殊的生物代谢过程, 与其独特的药食同源特征息息相关, 这对薏苡重要活性分子的生物富集提供了重要启示 (图 5)。

表 1 筛选出的分子薏米萌芽过程的特征代谢物

Table1 Distinctive metabolites selection in adlay generation

物质 Compounds	差异倍数对数值 Log <sub>2</sub> FC			
	NXB_vs_GXB	NQY_vs_GQY	NAG_vs_GAG	NRB_vs_GRB
N- 苯乙酰甘氨酸 N-Phenylacetylglutamine	20.70	20.54	20.40	19.79
S- 腺苷蛋氨酸 S-Adenosylmethionine	18.48	18.71	17.89	18.13
N- $\alpha$ - 乙酰 -L- 精氨酸 N- $\alpha$ -Acetyl-L-arginine	17.72	17.59	17.64	17.55
甲基马来酸 Citraconic acid	17.25	17.06	17.43	16.33
丙氨酰亮氨酸 Alanylleucine	16.62	17.24	17.40	16.71
天冬氨酰苯丙氨酸 Asp-phe	16.74	16.90	16.74	15.94
茶氨酸 L-theanine	15.50	16.37	17.01	16.54
L- 苯丙氨酸 -L- 苯丙氨酸 Phe-Phe	16.15	16.27	16.52	15.37
对香豆酰基 O- 水杨酰奎尼酸 O-p-coumaroyl-O-salicyloyl quinic acid	16.35	16.24	15.64	15.00
核酮糖 -5- 磷酸 Ribulose-5-phosphate	16.12	15.61	15.95	15.28
苜蓿素 -O- 芸香糖苷 Tricin-O-rutinoside	-12.32	-14.86	-1.46	-1.37
金圣草黄素 7-O- 葡萄糖苷 Chrysoeriol-7-O-glucoside	-12.25	-14.85	-3.52	-5.91
芍药花素 Peonidin	-15.08	-17.92	-3.66	-5.26
山奈素 Kaempferide	-15.26	-17.90	-3.61	-5.18
槲皮素 -3-O- $\alpha$ -L- 吡喃阿拉伯糖苷 Quercetin-3-O- $\alpha$ -L-arabinopyranoside	-11.52	-13.63	-9.80	-11.21
七叶苷 Esculin hydrate	-2.87	-15.01	-15.20	-13.68
扁蓄苷 Avicularin	-13.16	-14.77	-12.25	-12.67
顺式玉米素 cis-Zeatin	-11.45	-13.26	-14.41	-14.18
甘草素 -7, 4- 二葡萄糖苷 Liquiritigenin-7, 4-diglucoside	-14.51	-14.24	-13.19	-13.06
脯氨酸甜菜碱 Amino acids and derivatives	-17.29	-19.30	-16.07	-15.95

数值正数表示上调代谢物,负数表示下调代谢物

Positive values in Log<sub>2</sub>FC were up-regulated metabolites while negative values were down-regulated



2.4 薏米萌芽后主要生理活性分子的富集

4 份薏米的 190 个共有差异代谢物中有 135 个上调, 55 个下调, 包括脂类 4 个, 有机酸类 20 个, 生物碱类 17 个, 萜类 1 个, 木质素和香豆素类 5 个, 黄酮类 25 个, 核苷酸及其衍生物 19 个, 酚酸类 29 个, 氨基酸及其衍生物 39 个, 其他类(维生素、糖及醇类等) 31 个(表 2、<http://doi.org/10.13430/j.cnki.jpgr.20220107003>, 附表 1)。萌芽后, 上调脂类活性分子分别是单酰甘油酯(18:2)、2 个单酰甘油酯(酰基 18:3)异构体和溶血磷脂酰胆碱(18:3), 上调倍数在 2.38~8.82 之间; 萜类物质齐墩果酸上调了 4.10~18.86 倍。17 个生物碱成分中有 13 个上调, 包括对香豆酰羟基脱氢胍丁胺、对香豆酰胆碱、对香豆酰胍丁胺、薏苡素、N-阿魏酰基胍丁胺、10-甲酰四氢叶酸、O-磷酸胆碱等。3 个木质素类分子刺五加苷 E、丁香树脂酚-己糖、丁香树脂醇和 1 个香豆素类分子二羟香豆素 6-O-奎宁酸上调倍数在  $18.1\sim1.96\times10^3$  之间。虽然黄酮类整体表现为下调

模式, 但是有 5 个差异代谢物(柠檬素-7-葡萄糖苷、柠檬黄素 O-己糖苷、圣草酚 C-己糖基-O-己糖苷-O-己糖苷、没食子儿茶素、木犀草素-O-三甲基没食子酸-O-己糖苷)得到大量富集; 29 个酚酸类物质在萌芽后得到了富集, 其中 25 个上调, 包括对香豆酰基 O-水杨酰奎尼酸、绿原酸、水杨酸-O-葡萄糖苷、丁香酸、丁香醛、芥子醛和 3, 4, 5-三甲氧基肉桂酸等。39 个氨基酸及其衍生物中, 除了脯氨酸甜菜碱和赖氨酸丁酸酯两个分子表现为下调, 其他 37 个得到了有效富集, 包括了 N-苯乙酰甘氨酸、S-腺苷蛋氨酸、N- $\alpha$ -乙酰-L-精氨酸、丙氨酰亮氨酸、天冬氨酰苯丙氨酸等氨基酸衍生物及苯丙氨酸、蛋氨酸、茶氨酸等多种必需氨基酸和特殊氨基酸。此外, 15 个其他类代谢物(长春花苷、熊果苷和烟酰胺等)也发生了显著上调。上述多种物质中, 发现许多被证实具有重要生物活性和作用功能分子, 如溶血磷脂酰胆碱、薏苡素、10-甲酰四氢叶酸、没食子儿茶素、绿原酸、丁香酸等。

表 2 差异代谢物种类与变化统计  
Table 2 Statistics of compounds classification and differential metabolites changes

物质类别 Compounds classification	萌芽后相对萌芽前 After generation compared with before generation		
	合计 Sum	上调 Up	下调 Down
脂质 Lipids	4	4	0
有机酸 Organic acids	20	20	0
萜类 Terpenoids	1	1	0
生物碱 Alkaloids	17	13	4
木质素和香豆素 Lignans and coumarins	4	4	0
黄酮 Flavonoids	25	5	20
核苷酸及其衍生物 Nucleotides and derivatives	18	10	8
酚酸类 Phenolic acids	29	25	4
氨基酸及其衍生物 Amino acids and derivatives	39	37	2
其他类 Others	31	15	16

3 讨论

3.1 薏米萌芽过程与食品功能强化

药食同源是薏苡的天然禀赋, 薏米除了营养价值高, 而且含有多种保健滋养成分。薏米的品质分析研究表明<sup>[21-24]</sup>, 与大米、玉米相比, 薏苡的粗蛋白、粗脂肪、氨基酸、维生素、矿质元素等含量相对较高, 但是总淀粉含量相对较低(热量相对较低), 是一种营养极具开发价值的营养食品原料。本研究团队在前期也对薏苡籽粒的主要营养组分(淀粉、

蛋白质、氨基酸和脂肪酸)进行了评价并以此为依据筛选优异资源, 用于薏苡的品种改良<sup>[8, 25]</sup>。此外, 国内外学者在薏苡的种仁、种壳、根、茎等部位分离出了 70 余个活性成分, 主要包括脂类、不饱和脂肪酸类、糖类、内酰胺、黄酮木质素、萜类、三萜类等多类化学物质<sup>[26]</sup>。目前, 以薏苡中性油提取物为主要组分的抗癌药物“康莱特注射液”, 已被用于临床治疗多种肿瘤<sup>[27]</sup>, 薏苡螺环烃内酰胺 A、薏苡螺环烃内酰胺 B、薏苡螺环烃内酰胺 C、薏苡内酰胺、二氧吡啶-3-醋酸甲酯和薏苡素 6 个分子已被证实具有

抗肿瘤活性<sup>[28-30]</sup>。种子萌芽是种子生命发展最具活力的阶段,在这个过程中多种内源性的淀粉酶、蛋白酶等被激活,能够实现营养物质的转化、改变谷物的理化特性,也可以富集某些特定生理活性分子,故而这一过程也经常被用来改善杂粮的食味品质及功能强化,并在荞麦<sup>[12]</sup>、谷子<sup>[14]</sup>等作物的功能食品加工过程中得以应用,也有学者通过对薏米萌芽工艺条件优化实现了 $\gamma$ -GABA 和薏苡素的显著富集<sup>[16-17]</sup>。本研究通过对萌芽前后的代谢物进行比较和检测也发现,萌芽后多种氨基酸及其衍生物整体上调,溶血磷脂酰胆碱、薏苡素、10- 甲酰四氢叶酸、没食子儿茶素、绿原酸、丁香酸等多种生理活性分子得到了显著上调和富集;黄酮类物质整体下调,但有 5 个化学分子柠檬素-7- 葡萄糖苷、柠檬黄素 O- 己糖苷、圣草酚 C- 己糖基-O- 己糖苷-O- 己糖苷、没食子儿茶素、木犀草素-O- 三甲基没食子酸-O- 己糖苷萌芽后大幅度增加。因此,通过薏米萌芽富集特定生理活性分子,并加以萃取制药或研发功能强化食品也是今后研究的重要方向。

### 3.2 薏米差异代谢物与萌芽启动机制探讨

植物种子萌发是具有生命活力的种子吸水后,胚生长突破种皮并形成幼苗的过程,即由相对静止的休眠(或解除休眠)状态转换为生理活动状态,一般根据其吸水特征划分为吸胀吸水、缓慢吸水和生长吸水三个阶段。蒋丹<sup>[31]</sup>对珙桐种子萌发过程的代谢组研究发现了 11 种标记性代谢物,而且 L- 酪氨酸, L- 丝氨酸、L- 色氨酸、 $\alpha$ - 亚麻酸等 26 个代谢标记物在多条代谢路径富集,其中嘌呤代谢和嘧啶代谢是促进珙桐种子由休眠转向萌发的关键因素。王伟棋等<sup>[32]</sup>对玉米种子在吸胀、萌动、发芽和成苗阶段的代谢物进行分析发现,玉米种子萌发过程中,差异代谢物主要集中在有机酸、氨基酸及糖类,并主要通过甘氨酸,丝氨酸和苏氨酸代谢途径体现;萌动阶段,糖类物质含量显著增加,为主要能量来源;发芽阶段,有机酸含量达到最高水平,脂肪降解为主要能量来源;氨基酸含量在发芽阶段达最低水平,成苗阶段氨基酸含量最高。本研究也发现,薏米在萌发过程的差异代谢物主要富集在氨基酸生物合成(包括缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸等)、氨酰 tRNA 生物合成、ABC 转运蛋白、嘧啶代谢和次生代谢等代谢通路,因此,在薏苡萌发过程的基础代谢与玉米等的颇有相似之处,而且筛选到了变化差异最大(包括上调和下调)的前 20 个代谢物分子,其中的代谢物可作为萌芽过程中

的重要标记物。值得一提的是,除了基础代谢过程,薏米萌芽过程中的代谢物也在玉米素生物合成、黄酮代谢、生物碱合成、芥子油苷生物合成等代谢通路中得到显著富集,暗示这些代谢通路在萌芽过程中被激活,强化了薏苡种子中生物活性分子的富集。

### 3.3 薏苡功能分子鉴定与种质资源发掘和利用

薏苡种质资源的精准鉴定和评价是创新利用的基础,优异资源(或基因)的发掘在品种改良和产品开发中均具有重要意义。薏苡作为药食同源作物,主要营养组分和药用成分的检测和评价是其不可分割的两个方面。本课题组在前期研究中对薏苡种质资源的表型<sup>[6]</sup>、主要营养组分<sup>[8,25,33]</sup>等均作了比较深入的评价并筛选出部分优异资源,但对药用分子的评价和挖掘往往受到检测技术的局限。代谢组学技术则可以批量检测多种小分子代谢物,实现多种功能分子的精准定性和定量,在药用分子鉴定方面独具优势。目前基于代谢组学在中药植物(葛根、百合等)的药用成分解析、次生代谢物的累积机理<sup>[34-35]</sup>,利用代谢组的全基因组关联分析(mGWAS)<sup>[20,36]</sup>进行重要功能分子的候选基因定位也成为基因挖掘和资源利用的重要手段。本研究采用广泛靶向代谢组学技术在薏米中也检测出了众多差异代谢物和生物活性分子,以此为基础结合基因组学进行药用分子候选基因关联,这对于薏苡药用成分的深入挖掘、基因鉴定和资源评价无疑具有重要启发性意义。

## 4 结论

薏米萌芽过程中与脂质、有机酸、生物碱、木质素和香豆素、酚酸类、氨基酸和核苷酸及其衍生物的生物代谢过程活跃,大部分黄酮物质下调,N- 苯乙酰甘氨酸、S- 腺苷蛋氨酸、N- $\alpha$ - 乙酰-L- 精氨酸、脯氨酸甜菜碱、甘草素-7, 4- 二葡萄糖苷、顺式玉米素等是薏米萌芽过程中的重要特征分子,多个生物活性分子实现了强化积累。

### 参考文献

- [1] 李发耀,石明,秦礼康. 中国薏仁米产业发展报告 No.2. 北京: 社会科学文献出版社, 2018: 9  
Li F Y, Shi M, Qin L K. The development report of Chinese coix seed industry No.2. Beijing: Soicial Science academic press, 2018: 9
- [2] Li X D, Pan H, Lu X J, Wei X Y, Shi M, Lu P. Complete chloroplast genome sequencing of Job's tears (*Coix L.*): Genome structure, comparative analysis, and phylogenetic relationships. Mitochondrial DNA Part B, 2021, 6: 1399-1405

- [3] 李春花,王艳青,卢文洁,王梨花. 云南薏苡种质资源农艺性状的主成分和聚类分析. 植物遗传资源学报, 2015, 16(2): 277-281  
Li C H, Wang Y Q, Lu W J, Wang L H. The principal component and cluster analysis of agronomic traits of *Coix* germplasm resources in Yunnan. Journal of Plant Genetic Resources, 2015, 16(2): 277-281
- [4] 李祥栋,潘虹,陆秀娟,魏心元,陆平,石明,练启仙. 薏苡属种质资源的主要表型性状多样性研究. 植物遗传资源学报, 2019, 20(1): 229-238  
Li X D, Pan H, Lu X J, Wei X Y, Lu P, Shi M, Lian Q X. Analysis of main phenotypic characteristics in *Coix* L. germplasm resources. Journal of Plant Genetic Resources, 2019, 20(1): 229-238
- [5] 黄亨履,陆平,朱玉兴,李英材. 中国薏苡的生态型、多样性及利用价值. 作物品种资源, 1995(4): 4-8  
Huang H L, Lu P, Zhu Y X, Li Y C. Ecotype diversity and utility value in Chinese job's tears. Journal of Crop Variety Resources, 1995(4): 4-8
- [6] Liu H, Shi J, Cai Z, Huang Y, Lv M, Du H, Gao Q, Zuo Y, Dong Z, Huang W, Qin R, Liang C, Lai J, Jin W. Evolution and domestication footprints uncovered from the genomes of *coix*. Molecular Plant, 2020, 13(2): 295-308
- [7] Guo C, Wang Y, Yang A, He J, Xiao C, Lv S, Han F, Yuan Y, Yuan Y, Dong X, Guo J, Yang Y, Liu H, Zuo N, Hu Y, Zhao K, Jiang Z, Wang X, Jiang T, Shen Y, Cao M, Wang Y, Long Z, Rong T, Huang L, Zhou S. The *Coix* genome provides insights into Panicoideae evolution and papery hull domestication. Molecular Plant, 2020, 13(2): 309-320
- [8] 李祥栋,潘虹,陆秀娟,魏心元,陆平,石明,秦礼康. 薏苡种质的主要营养组分特征及综合评价. 中国农业科学, 2018, 51(5): 835-842  
Li X D, Pan H, Lu X J, Wei X Y, Lu P, Shi M, Qin L K. Characteristics and comprehensive assessment of principal nutritional components in adlay landraces. Scientia Agricultura Sinica, 2018, 51(5): 835-842
- [9] 黄锁义,李容,潘勇,朱晓莹. 薏苡研究的新进展. 食品研究与开发, 2012, 33(11): 223-227  
Huang S Y, Li R, Pan Y, Zhu X Y. Study new progress of *Coix lachryma-jobi* L.. Food Research and Development, 2012, 33(11): 223-227
- [10] 张聿梅,杨峻山,赵杨景,李先恩. 薏苡化学成分及药理活性研究进展. 中国药学杂志, 2002, 37(1): 8-11  
Zhang Y M, Yang J S, Zhao Y J, Li X E. Research progress of chemical components and pharmacological activity in adlay. Chinese Pharmaceutical Journal, 2002, 37(1): 8-11
- [11] Ren S, Sun J. Changes in phenolic content, phenylalanine ammonia-lyase (PAL) activity, and antioxidant capacity of two buckwheat sprouts in relation to germination. Journal of Functional Foods, 2014, 7: 298-304
- [12] 石磊,刘超,梁霞,孟婷婷,周柏玲,李云龙. 萌发荞麦中芦丁和槲皮素含量变化的研究. 食品研究与开发, 2016, 37(15): 30-33  
Shi L, Liu C, Liang X, Meng T T, Zhou B L, Li Y L. Study on the changes of the contents of rutin and quercetin in buckwheat germination. Food Research and Development, 2016, 37(15): 30-33
- [13] Hu Z, Shao Y, Lu L, Fang C, Hu X, Zhu Z. Effect of germination and parboiling treatment on distribution of water molecular, physicochemical profiles and microstructure of rice. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(3): 1898-1906
- [14] 冯耐红,岳忠孝,侯东辉,李婧,陈丽红,杨成元. 谷子萌芽期营养品质变化及氨基酸组分评价. 食品研究与开发, 2020, 41(16): 14-21, 50  
Feng N H, Yue Z X, Hou D H, Li J, Chen L H, Yang C Y. Changes in nutrient quality and amino acid composition during germination of foxtail millet. Food Research and Development, 2020, 41(16): 14-21, 50
- [15] 张喜瑞. 福建薏苡农艺性状、淀粉微结构及发芽前后薏苡仁多糖的比较研究. 福州: 福建农林大学, 2011  
Zhang X R. The comparisons on agronomic traits, starch, ultra-structure of *Coix* L. and coixan after germination in Fujian. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2011
- [16] Xu L, Chen L, Barkat A, Yang N, Chen Y S, Wu F F, Jin Z Y, Xu X M. Impact of germination on nutritional and physicochemical properties of adlay seed (*Coixlachryma-jobi* L.). Food Chemistry, 2017, 229: 312-318
- [17] 党娟,秦礼康,杨先龙,金毅. 不同品种糙薏米萌芽特性比较及其工艺优化. 食品与机械, 2015, 31(5): 250-255  
Dang J, Qin L K, Yang X L, Jin Y. Comparative study on germination characteristics for different varieties of unpolished coix seed and optimization of germinated technological conditions. Food & Machinery, 2015, 31(5): 250-255
- [18] 褚贝贝,陈星光,雷俊,邓丹雯,黄赣辉. 萌发对薏米种子蛋白质营养价值的影响. 食品科技, 2019, 44(4): 61-65  
Chu B B, Chen X G, Lei J, Deng D W, Huang G H. Effect of germination on nutritional value of coix seed protein. Food Science and Technology, 2019, 44(4): 61-65
- [19] Luo J. Metabolite-based genome-wide association studies in plants. Current Opinion in Plant Biology, 2015, 24: 31-38
- [20] 袁进成,孟亚轩,孙颖琦,赵心月,王凤霞,刘颖慧. 基于全基因关联分析的代谢组学在植物中的应用. 中国农业科技导报, 2021, 23(9): 12-18  
Yuan J C, Meng Y X, Sun Y Q, Zhao X Y, Wang F X, Liu Y H. Application of metabolome-based genome-wide association study in plant. Journal of Agricultural Science and Technology, 2021, 23(9): 12-18
- [21] 余爱国,张桂珍,余世望,张慧林,辛美果. 薏苡的营养成份分析. 南昌大学学报: 理科版, 1991(1): 23-26  
Yu A G, Zhang G Z, She S W, Zhang H L, Xin M G. A study on nutritional compositions of the *Coix lachrymal Jobi* L.. Journal of Nanchang University: Natural Science, 1991(1): 23-26
- [22] 谈漫漫,陈振林,熊善柏,赵思明,薛冰莹. 薏苡的营养特性研究. 中国粮油学报, 2017, 32(9): 43-48, 55  
Tan M M, Chen Z L, Xiong S B, Zhao S M, Xue B Y. Analysis on nutritional properties of adlay (*Coix lachryma-jobi* L.) seeds. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(9): 43-48, 55
- [23] 苏海兰,黄颖桢,陈菁瑛. 福建浦城薏苡不同器官脂肪酸组分及其含量测定. 福建农业学报, 2012, 27(7): 695-699  
Su H L, Huang Y Z, Chen J Y. The determination of fatty acid composition and content in the different organs of *Coix lachryma-jobi* L. from Pucheng Fujian. Fujian Journal of Agricultural

- Sciences, 2012, 27(7): 695-699
- [24] 贾青慧, 陈莉, 王珍, 何发军. 薏米及薏米糠氨基酸组成分析及营养评价. 食品工业, 2017, 38(4): 185-188  
Jia Q H, Chen L, Wang Z, He F J. Amino acid composition and nutritional evaluation of *coix* seed and rice bran. The Food Industry, 2017, 38(4): 185-188
- [25] 李祥栋, 章洁琼, 潘虹, 陆秀娟, 魏心元. 18 份薏苡自交系的主要氨基酸及脂肪酸组分评价. 江苏农业科学, 2021, 49(21): 159-164  
Li X D, Zhang J Q, Pan H, Lu X J, Wei X Y. Nutritional evaluation of main amino and fatty acids components in 18 adlay (*Coix L.*) inbred lines. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(21): 159-164
- [26] 杨爽, 王李梅, 王姝麒, 郭晓江, 任冬梅. 薏苡化学成分及其活性综述. 中草药, 2011, 34(8): 1036-1312  
Yang S, Wang L M, Wang S L, Guo X J, Ren D M. Review of chemical components and its medicinal activity in job's tears. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2011, 34(8): 1036-1312
- [27] 李大鹏. 康莱特注射液抗癌作用机制研究进展. 中药新药与临床药理, 2001, 12(2): 122-124  
Li D P. Research process of kanglaite (KLT) injection anticancer mechanisms. Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology, 2001, 12(2): 122-124
- [28] 江文章, 徐明丽, 苏瑞斌, 庞飞. 薏仁加工食品辅助抑制肿瘤功效之评估. 医护科技学刊, 2000, 1(2): 113-121  
Jang W Z, Xu M L, Su R B, Pang F. Evaluation of adjuvant antitumor efficacy of coix seed processed food. Journal of Medical Technology, 2000, 1(2): 113-121
- [29] 陈裕星, 张嘉伦, 廖宜伦, 林云. 不同品种及产地薏苡籽实之化学指纹图谱建立. 台中区农业改良场研究汇报, 2014, 124: 1-16  
Chen Y X, Zhang J L, Liao Y L, Lin Y. The chemical fingerprints of seed extracts of *Coix lacryma-jobi* of two varieties grown at different locations. Bulletin of Taichung District Agricultural Improvement Station, 2014, 124: 1-16
- [30] Chang H C, Huang Y C, Hung W C. Antiproliferative and chemopreventive effects of adlay seed on lung cancer in vitro and in vivo. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 3656-3660
- [31] 蒋丹. 珙桐种子萌发过程中的代谢组学分析. 恩施: 湖北民族大学, 2019  
Jiang D. Metabonomics analysis on germination of *Davidia involucre* Baill seeds. Enshi: Hubei minzu University, 2019
- [32] 王玮棋, 牟美睿, 杨仁杰, 刘海学. 基于 GC-MS 的玉米萌发过程代谢组学研究. 种子, 2021, 40(8): 8-14  
Wang W Q, Mou M R, Yang R J, Liu H X. Study on metabolomics during maize germination process based on GC-MS. Seed, 2021, 40(8): 8-14
- [33] 李祥栋, 陆秀娟, 潘虹, 魏心元, 陆平, 高爱农, 周美亮, 石明. 薏苡属种质资源 *Waxy* 基因分型及优异资源筛选. 植物遗传资源学报, 2022, 23(1): 183-194  
Li X D, Lu X J, Pan H, Wei X Y, Lu P, Gao A N, Zhou M L, Shi M. The *Waxy* gene genotyping and elite lines selection in adlay (*Coix L.*) germplasms. Journal of Plant Genetic Resources, 2022, 23(1): 183-194
- [34] Shang X, Huang D, Wang Y, Xiao L, Ming R, Zeng W, Cao S, Lu L, Wu Z, Yan H. Identification of nutritional ingredients and medicinal components of *Pueraria lobata* and its varieties using UPLC-MS/MS-based metabolomics. Molecules, 2021, 26: 6587
- [35] Tang Y C, Liu Y J, He G R, Cao Y W, Bi M M, Song M, Yang P P, Xu L F, Ming J. Comprehensive analysis of secondary metabolites in the extracts from different lily bulbs and their antioxidant ability. Antioxidants, 2021, 10: 1634
- [36] Wang Y S. A draft genome, resequencing, and metabolomes reveal the genetic background and molecular basis of the nutritional and medicinal properties of loquat (*Eriobotrya japonica* (Thunb.) Lindl.). Horticulture Research, 2021, 8: 231

附表 1 薏米萌芽前后的差异代谢物筛选

Table S1 Differential metabolites of coix seeds before and after generation

编号 Index	物质 Compounds	物质一级分类 Compounds class I	差异倍数 Foldchange				差异倍数对数值 log <sub>2</sub> FC			
			NXB vs GXB	NQY vs GQY	NAG vs GAG	NRB vs GRB	NXB vs GXB	NQY vs GQY	NAG vs GAG	NRB vs GRB
1	单酰甘油酯(18:2)	脂质	2.91	5.50	8.82	7.87	1.54	2.46	3.14	2.98
2	单酰甘油酯(酰基 18:3)异构 4	脂质	6.33	7.46	3.68	2.38	2.66	2.90	1.88	1.25
3	单酰甘油酯(酰基 18:3)异构 1	脂质	5.91	6.35	3.33	2.55	2.56	2.67	1.74	1.35
4	溶血磷脂酰胆碱 18:3(2n 异构)	脂质	2.39	2.68	2.42	2.71	1.26	1.42	1.27	1.44
5	甲基马来酸	有机酸	1.55×10 <sup>5</sup>	1.37×10 <sup>5</sup>	1.76×10 <sup>5</sup>	8.23×10 <sup>4</sup>	17.25	17.06	17.43	16.33
6	DL-甘油醛-3-磷酸	有机酸	2.03×10 <sup>4</sup>	2.52×10 <sup>4</sup>	2.92×10 <sup>4</sup>	1.79×10 <sup>4</sup>	14.31	14.62	14.83	14.13
7	4-羟基-2-酮戊二酸	有机酸	2.28×10 <sup>4</sup>	2.85×10 <sup>4</sup>	2.43×10 <sup>4</sup>	1.13×10 <sup>4</sup>	14.48	14.80	14.57	13.47
8	尿刊酸	有机酸	8.39×10 <sup>3</sup>	9.13×10 <sup>3</sup>	1.06×10 <sup>4</sup>	7.68×10 <sup>3</sup>	13.03	13.16	13.37	12.91
9	2-异丙基苹果酸	有机酸	4.44×10 <sup>3</sup>	7.65×10 <sup>3</sup>	6.71×10 <sup>3</sup>	6.54×10 <sup>3</sup>	12.12	12.90	12.71	12.68
10	(-)-莽草酸	有机酸	7.00×10 <sup>3</sup>	5.64×10 <sup>3</sup>	6.06×10 <sup>3</sup>	3.92×10 <sup>3</sup>	12.77	12.46	12.56	11.94
11	乙基丙二酸	有机酸	2.52×10 <sup>3</sup>	3.73×10 <sup>3</sup>	3.04	3.29	11.30	11.86	1.60	1.72
12	甲基戊二酸	有机酸	1.99×10 <sup>1</sup>	2.46×10 <sup>1</sup>	1.98×10 <sup>1</sup>	3.06×10 <sup>1</sup>	4.31	4.62	4.31	4.93
13	精氨基琥珀酸	有机酸	3.36×10 <sup>1</sup>	1.83×10 <sup>1</sup>	1.65×10 <sup>1</sup>	2.25×10 <sup>1</sup>	5.07	4.19	4.05	4.49
14	6-氨基己酸	有机酸	1.41×10 <sup>1</sup>	1.47×10 <sup>1</sup>	1.19×10 <sup>1</sup>	1.07×10 <sup>1</sup>	3.82	3.88	3.57	3.42
15	苹果酸	有机酸	2.08×10 <sup>1</sup>	8.37	5.47	3.20	4.38	3.07	2.45	1.68
16	α-酮戊二酸	有机酸	1.29×10 <sup>1</sup>	1.21×10 <sup>1</sup>	3.04	4.34	3.69	3.59	1.60	2.12
17	羟基异己酸乙酯	有机酸	4.19	7.06	6.06	3.72	2.07	2.82	2.60	1.90
18	甲基苹果酸	有机酸	5.32	5.66	4.92	4.36	2.41	2.50	2.30	2.12
19	2-甲基丁二酸	有机酸	8.78	3.84	2.63	2.09	3.13	1.94	1.40	1.06
20	戊二酸	有机酸	6.86	3.43	2.66	2.15	2.78	1.78	1.41	1.11
21	柠檬酸	有机酸	3.95	3.50	3.62	3.15	1.98	1.81	1.85	1.66
22	α-D-半乳糖醛酸	有机酸	3.35	2.78	2.23	3.02	1.75	1.48	1.16	1.60
23	奎宁酸	有机酸	2.40	2.41	3.19	2.60	1.26	1.27	1.67	1.38
24	3,5-二羟基-3-甲基戊酸	有机酸	2.34	2.58	2.35	2.45	1.22	1.37	1.23	1.29

25	齐墩果酸	萜类	4.10	6.25	$1.57 \times 10^1$	$1.89 \times 10^1$	2.04	2.64	3.97	4.24
26	对香豆酰羟基脱氢胍丁胺	生物碱	$1.56 \times 10^4$	$1.36 \times 10^4$	$2.34 \times 10^4$	$1.71 \times 10^4$	13.93	13.73	14.52	14.06
27	对香豆酰胆碱	生物碱	$2.16 \times 10^3$	$4.67 \times 10^3$	7.28	2.05	11.08	12.19	2.86	1.04
28	对香豆酰胍丁胺	生物碱	$2.86 \times 10^1$	$9.71 \times 10^1$	$1.38 \times 10^2$	$2.98 \times 10^1$	4.84	6.60	7.11	4.90
29	薏苡素	生物碱	$1.78 \times 10^1$	$1.88 \times 10^1$	$4.13 \times 10^1$	$1.03 \times 10^1$	4.15	4.23	5.37	3.36
30	N-苯亚甲基异甲胺	生物碱	$2.01 \times 10^1$	$2.13 \times 10^1$	$1.55 \times 10^1$	$1.08 \times 10^1$	4.33	4.41	3.96	3.44
31	N-阿魏酰基胍丁胺	生物碱	$1.74 \times 10^1$	$2.56 \times 10^1$	$1.06 \times 10^1$	4.32	4.12	4.68	3.40	2.11
32	10-甲酰四氢叶酸	生物碱	$1.77 \times 10^1$	$1.36 \times 10^1$	$1.15 \times 10^1$	5.58	4.14	3.77	3.52	2.48
33	哌啶	生物碱	9.14	9.37	7.79	7.76	3.19	3.23	2.96	2.96
34	甲氧基吡啶乙酸	生物碱	6.62	6.05	6.13	4.72	2.73	2.60	2.62	2.24
35	腐胺	生物碱	9.55	3.36	4.82	5.41	3.26	1.75	2.27	2.44
36	3-吡啶丙酸	生物碱	6.87	5.78	5.74	4.08	2.78	2.53	2.52	2.03
37	O-磷酸胆碱	生物碱	4.81	5.74	2.80	6.50	2.26	2.52	1.49	2.70
38	吡啶	生物碱	3.08	2.79	2.52	2.70	1.62	1.48	1.33	1.43
39	烟酸甲酯	生物碱	$4.30 \times 10^{-1}$	$4.52 \times 10^{-1}$	$4.79 \times 10^{-1}$	$3.44 \times 10^{-1}$	-1.22	-1.14	-1.06	-1.54
40	芥子酰胆碱	生物碱	$4.20 \times 10^{-1}$	$3.38 \times 10^{-1}$	$3.06 \times 10^{-1}$	$4.71 \times 10^{-1}$	-1.25	-1.57	-1.71	-1.09
41	N-阿魏酰色胺	生物碱	$1.69 \times 10^{-1}$	$9.81 \times 10^{-2}$	$1.46 \times 10^{-1}$	$1.21 \times 10^{-1}$	-2.57	-3.35	-2.78	-3.04
42	顺式玉米素	生物碱	$3.58 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$4.60 \times 10^{-5}$	$5.37 \times 10^{-5}$	-11.45	-13.26	-14.41	-14.18
43	核酮糖-5-磷酸	其它类	$7.13 \times 10^4$	$5.00 \times 10^4$	$6.31 \times 10^4$	$3.99 \times 10^4$	16.12	15.61	15.95	15.28
44	长春花苷	其它类	$2.17 \times 10^4$	$2.65 \times 10^4$	$3.50 \times 10^4$	$2.25 \times 10^4$	14.41	14.69	15.10	14.46
45	粗毛甘草素 D	其它类	$3.49 \times 10^3$	$2.68 \times 10^3$	$2.19 \times 10^3$	$1.25 \times 10^3$	11.77	11.39	11.10	10.28
46	葡萄糖-1-磷酸*	其它类	$4.19 \times 10^2$	$2.46 \times 10^2$	$2.19 \times 10^2$	$2.28 \times 10^2$	8.71	7.94	7.78	7.83
47	D-葡萄糖-6-磷酸*	其它类	$3.55 \times 10^2$	$2.58 \times 10^2$	$2.33 \times 10^2$	$2.46 \times 10^2$	8.47	8.01	7.86	7.94
48	D-果糖-6-磷酸	其它类	$3.02 \times 10^2$	$1.78 \times 10^2$	$1.66 \times 10^2$	$1.80 \times 10^2$	8.24	7.48	7.37	7.49
49	熊果苷	其它类	$1.68 \times 10^1$	$1.15 \times 10^1$	$1.35 \times 10^1$	$2.66 \times 10^1$	4.07	3.53	3.75	4.74
50	苯甲醛	其它类	$1.94 \times 10^1$	$1.86 \times 10^1$	$1.26 \times 10^1$	9.00	4.28	4.22	3.65	3.17
51	磷酸烯醇丙酮酸三钠盐	其它类	$1.27 \times 10^1$	$1.04 \times 10^1$	8.61	$1.58 \times 10^1$	3.67	3.38	3.11	3.98
52	D-果糖-1,6-二磷酸	其它类	7.99	6.10	9.84	8.13	3.00	2.61	3.30	3.02

53	麦芽四糖	其它类	8.84	8.05	9.76	4.64	3.14	3.01	3.29	2.22
54	烟酰胺	其它类	9.39	2.09	4.71	3.45	3.23	1.06	2.24	1.78
55	D-葡萄糖	其它类	4.02	3.39	2.29	2.71	2.01	1.76	1.20	1.44
56	D(+)-无水葡萄糖	其它类	4.02	3.03	2.21	2.52	2.01	1.60	1.15	1.33
57	D-葡萄糖醛酸	其它类	3.20	2.14	2.25	2.74	1.68	1.10	1.17	1.45
58	肌醇半乳糖苷	其它类	3.99×10 <sup>-1</sup>	3.96×10 <sup>-1</sup>	4.49×10 <sup>-1</sup>	4.64×10 <sup>-1</sup>	-1.33	-1.34	-1.16	-1.11
59	异麦芽酮糖	其它类	3.42×10 <sup>-1</sup>	3.73×10 <sup>-1</sup>	4.19×10 <sup>-1</sup>	4.04×10 <sup>-1</sup>	-1.55	-1.42	-1.26	-1.31
60	D(+)-无水海藻糖	其它类	3.35×10 <sup>-1</sup>	3.81×10 <sup>-1</sup>	3.56×10 <sup>-1</sup>	4.22×10 <sup>-1</sup>	-1.58	-1.39	-1.49	-1.25
61	蜜二糖	其它类	3.98×10 <sup>-1</sup>	3.65×10 <sup>-1</sup>	3.42×10 <sup>-1</sup>	3.84×10 <sup>-1</sup>	-1.33	-1.45	-1.55	-1.38
62	D-(+)-蔗糖	其它类	3.42×10 <sup>-1</sup>	3.69×10 <sup>-1</sup>	3.71×10 <sup>-1</sup>	3.91×10 <sup>-1</sup>	-1.55	-1.44	-1.43	-1.36
63	阿魏酸钠盐	其它类	2.77×10 <sup>-1</sup>	3.24×10 <sup>-1</sup>	3.07×10 <sup>-1</sup>	4.27×10 <sup>-1</sup>	-1.85	-1.63	-1.70	-1.23
64	N-乙酰-β-D-甘露糖胺	其它类	1.94×10 <sup>-1</sup>	2.31×10 <sup>-1</sup>	4.52×10 <sup>-1</sup>	4.31×10 <sup>-1</sup>	-2.36	-2.12	-1.15	-1.21
65	4-硝基苯酚	其它类	2.64×10 <sup>-1</sup>	3.89×10 <sup>-1</sup>	2.40×10 <sup>-1</sup>	2.75×10 <sup>-1</sup>	-1.92	-1.36	-2.06	-1.86
66	D-潘糖	其它类	2.84×10 <sup>-1</sup>	2.49×10 <sup>-1</sup>	1.89×10 <sup>-1</sup>	1.15×10 <sup>-1</sup>	-1.82	-2.01	-2.41	-3.12
67	D-阿拉伯糖醇	其它类	9.87×10 <sup>-2</sup>	4.77×10 <sup>-2</sup>	2.59×10 <sup>-1</sup>	4.27×10 <sup>-1</sup>	-3.34	-4.39	-1.95	-1.23
68	D-山梨糖醇	其它类	1.37×10 <sup>-1</sup>	1.50×10 <sup>-1</sup>	1.94×10 <sup>-1</sup>	3.16×10 <sup>-1</sup>	-2.87	-2.73	-2.36	-1.66
69	甘露醇	其它类	1.33×10 <sup>-1</sup>	1.39×10 <sup>-1</sup>	1.91×10 <sup>-1</sup>	2.96×10 <sup>-1</sup>	-2.91	-2.85	-2.39	-1.75
70	4-甲基-5-噻唑乙醇	其它类	2.29×10 <sup>-1</sup>	1.40×10 <sup>-1</sup>	5.95×10 <sup>-2</sup>	7.74×10 <sup>-2</sup>	-2.13	-2.84	-4.07	-3.69
71	1,1-蔗果四糖	其它类	1.12×10 <sup>-1</sup>	8.91×10 <sup>-2</sup>	1.69×10 <sup>-1</sup>	1.22×10 <sup>-1</sup>	-3.16	-3.49	-2.57	-3.03
72	D-(+)-松三糖	其它类	6.71×10 <sup>-2</sup>	5.55×10 <sup>-2</sup>	8.11×10 <sup>-2</sup>	5.75×10 <sup>-2</sup>	-3.90	-4.17	-3.62	-4.12
73	棉籽糖	其它类	4.71×10 <sup>-2</sup>	3.84×10 <sup>-2</sup>	6.43×10 <sup>-2</sup>	3.28×10 <sup>-2</sup>	-4.41	-4.70	-3.96	-4.93
74	刺五加苷 ×10	木脂素和香豆素	1.44×10 <sup>3</sup>	1.96×10 <sup>3</sup>	1.07×10 <sup>3</sup>	1.19×10 <sup>3</sup>	10.50	10.93	10.06	10.22
75	丁香树脂酚-己糖	木脂素和香豆素	6.75×10 <sup>1</sup>	5.41×10 <sup>1</sup>	1.81×10 <sup>1</sup>	2.38×10 <sup>1</sup>	6.08	5.76	4.17	4.58
76	二羟香豆素 6-O-奎宁酸	木脂素和香豆素	2.15×10 <sup>1</sup>	9.29×10 <sup>1</sup>	2.17×10 <sup>1</sup>	2.21×10 <sup>1</sup>	4.43	6.54	4.44	4.46
77	丁香树脂醇	木脂素和香豆素	6.85×10 <sup>1</sup>	3.52×10 <sup>1</sup>	2.17×10 <sup>1</sup>	2.65×10 <sup>1</sup>	6.10	5.14	4.44	4.73
78	七叶苷	木脂素和香豆素	1.37×10 <sup>-1</sup>	3.04×10 <sup>-5</sup>	2.66×10 <sup>-5</sup>	7.63×10 <sup>-5</sup>	-2.87	-15.01	-15.20	-13.68
79	柠檬素-7-葡萄糖苷	黄酮	4.76×10 <sup>4</sup>	4.41×10 <sup>4</sup>	3.21×10 <sup>4</sup>	2.66×10 <sup>4</sup>	15.54	15.43	14.97	14.70
80	柠檬黄素 O-己糖苷	黄酮	4.47×10 <sup>4</sup>	3.61×10 <sup>4</sup>	2.68×10 <sup>4</sup>	2.61×10 <sup>4</sup>	15.45	15.14	14.71	14.67

81	圣草酚 C-己糖基-O-己糖苷-O-己糖苷	黄酮	8.91×10 <sup>3</sup>	6.81×10 <sup>3</sup>	3.51×10 <sup>3</sup>	4.25×10 <sup>3</sup>	13.12	12.73	11.78	12.05
82	没食子儿茶素	黄酮	1.95×10 <sup>3</sup>	2.09×10 <sup>3</sup>	2.60×10 <sup>3</sup>	1.68×10 <sup>3</sup>	10.93	11.03	11.34	10.71
83	木犀草素-O-三甲基没食子酸-O-己糖苷	黄酮	1.26×10 <sup>3</sup>	1.82×10 <sup>3</sup>	1.89×10 <sup>3</sup>	5.99×10 <sup>2</sup>	10.30	10.83	10.88	9.23
84	桔皮素	黄酮	4.92×10 <sup>-1</sup>	3.59	3.45×10 <sup>-1</sup>	2.40×10 <sup>-1</sup>	-1.02	1.84	-1.53	-2.06
85	5,7,4'-三羟基-6-甲氧基-8-C-β-D-葡萄糖黄酮碳苷	黄酮	4.13×10 <sup>-1</sup>	3.72×10 <sup>-1</sup>	4.86×10 <sup>-1</sup>	3.96×10 <sup>-1</sup>	-1.28	-1.42	-1.04	-1.34
86	木犀草素-6-C-2-葡萄糖醛酸葡萄糖苷	黄酮	4.43×10 <sup>-1</sup>	3.00×10 <sup>-1</sup>	4.03×10 <sup>-1</sup>	3.89×10 <sup>-1</sup>	-1.18	-1.74	-1.31	-1.36
87	金雀异黄素 8-C-葡萄糖苷	黄酮	3.65×10 <sup>-1</sup>	1.69×10 <sup>-1</sup>	2.13×10 <sup>-1</sup>	2.68×10 <sup>-1</sup>	-1.45	-2.56	-2.23	-1.90
88	芹菜素-6-C-葡萄糖苷 (异杜荆素)*	黄酮	4.44×10 <sup>-4</sup>	2.34×10 <sup>-1</sup>	3.14×10 <sup>-1</sup>	4.14×10 <sup>-1</sup>	-11.14	-2.09	-1.67	-1.27
89	芹菜素-8-C-葡萄糖苷 (杜荆素)*	黄酮	3.75×10 <sup>-4</sup>	2.14×10 <sup>-1</sup>	3.32×10 <sup>-1</sup>	4.08×10 <sup>-1</sup>	-11.38	-2.23	-1.59	-1.29
90	苜蓿素-O-芸香糖苷	黄酮	1.95×10 <sup>-4</sup>	3.37×10 <sup>-5</sup>	3.64×10 <sup>-1</sup>	3.88×10 <sup>-1</sup>	-12.32	-14.86	-1.46	-1.37
91	C-己糖基-木犀草素 O-芥子酸	黄酮	3.26×10 <sup>-4</sup>	1.15×10 <sup>-4</sup>	3.61×10 <sup>-1</sup>	3.62×10 <sup>-1</sup>	-11.58	-13.09	-1.47	-1.47
92	异鼠李素-7-O-葡萄糖苷*	黄酮	1.14×10 <sup>-1</sup>	8.30×10 <sup>-2</sup>	2.74×10 <sup>-1</sup>	1.60×10 <sup>-1</sup>	-3.14	-3.59	-1.87	-2.64
93	5,7,4'-三羟基-8-C-β-D-葡萄糖黄酮碳苷	黄酮	3.27×10 <sup>-4</sup>	1.26×10 <sup>-1</sup>	1.66×10 <sup>-1</sup>	2.41×10 <sup>-1</sup>	-11.58	-2.99	-2.59	-2.05
94	木犀草素-6-C-葡萄糖苷 (异荭草素)	黄酮	1.49×10 <sup>-1</sup>	2.66×10 <sup>-2</sup>	1.58×10 <sup>-1</sup>	1.19×10 <sup>-1</sup>	-2.74	-5.23	-2.66	-3.07
95	木犀草素-8-C-葡萄糖苷 (荭草素)	黄酮	1.21×10 <sup>-1</sup>	1.80×10 <sup>-2</sup>	1.09×10 <sup>-1</sup>	1.06×10 <sup>-1</sup>	-3.05	-5.80	-3.20	-3.24
96	槲皮素 3-O-β-D-葡萄糖苷(异槲皮苷)*	黄酮	1.01×10 <sup>-1</sup>	5.84×10 <sup>-2</sup>	8.30×10 <sup>-2</sup>	6.67×10 <sup>-2</sup>	-3.30	-4.10	-3.59	-3.91
97	槲皮素-3-O-洋槐糖苷*	黄酮	1.56×10 <sup>-1</sup>	4.96×10 <sup>-2</sup>	7.52×10 <sup>-2</sup>	2.38×10 <sup>-2</sup>	-2.68	-4.33	-3.73	-5.39
98	山奈素	黄酮	2.55×10 <sup>-5</sup>	4.08×10 <sup>-6</sup>	8.17×10 <sup>-2</sup>	2.75×10 <sup>-2</sup>	-15.26	-17.90	-3.61	-5.18
99	芍药花素	黄酮	2.88×10 <sup>-5</sup>	4.02×10 <sup>-6</sup>	7.92×10 <sup>-2</sup>	2.60×10 <sup>-2</sup>	-15.08	-17.92	-3.66	-5.26
100	金圣草黄素 7-O-葡萄糖苷	黄酮	2.05×10 <sup>-4</sup>	3.39×10 <sup>-5</sup>	8.73×10 <sup>-2</sup>	1.66×10 <sup>-2</sup>	-12.25	-14.85	-3.52	-5.91
101	槲皮素-3-O-α-L-吡喃阿拉伯糖苷(番石榴苷)	黄酮	3.41×10 <sup>-4</sup>	7.88×10 <sup>-5</sup>	1.12×10 <sup>-03</sup>	4.21×10 <sup>-4</sup>	-11.52	-13.63	-9.80	-11.21
102	扁蓄苷	黄酮	1.10×10 <sup>-4</sup>	3.57×10 <sup>-5</sup>	2.06×10 <sup>-4</sup>	1.53×10 <sup>-4</sup>	-13.16	-14.77	-12.25	-12.67
103	甘草素-7,4-二葡萄糖苷	黄酮	4.29×10 <sup>-5</sup>	5.18×10 <sup>-5</sup>	1.07×10 <sup>-4</sup>	1.17×10 <sup>-4</sup>	-14.51	-14.24	-13.19	-13.06
104	1,7-二甲基黄嘌呤	核苷酸及其衍生物	4.55×10 <sup>3</sup>	4.37×10 <sup>3</sup>	2.41×10 <sup>3</sup>	4.53×10 <sup>3</sup>	12.15	12.09	11.23	12.14
105	5-尿嘧啶核苷酸(5-UMP)	核苷酸及其衍生物	5.51×10 <sup>3</sup>	4.98×10 <sup>3</sup>	4.78×10 <sup>3</sup>	2.29	12.43	12.28	12.22	1.20
106	鸟苷 3',5'-环单磷酸	核苷酸及其衍生物	4.39×10 <sup>3</sup>	2.47×10 <sup>3</sup>	2.91×10 <sup>3</sup>	1.49×10 <sup>3</sup>	12.10	11.27	11.51	10.54
107	5-羟甲基尿嘧啶	核苷酸及其衍生物	5.35×10 <sup>3</sup>	2.24	2.89	3.34	12.39	1.16	1.53	1.74
108	尿苷 5'-二磷酸-D-葡萄糖	核苷酸及其衍生物	3.43×10 <sup>-2</sup>	1.41×10 <sup>-2</sup>	1.07×10 <sup>3</sup>	6.47×10 <sup>-2</sup>	8.42	7.14	10.06	9.34

109	5-脱氧-5-甲硫腺苷	核苷酸及其衍生物	$4.97 \times 10^1$	$4.84 \times 10^1$	$2.42 \times 10^1$	$1.84 \times 10^1$	5.64	5.60	4.60	4.21
110	6-甲基硫嘌呤	核苷酸及其衍生物	$1.74 \times 10^1$	$1.65 \times 10^1$	$1.14 \times 10^1$	8.34	4.12	4.04	3.51	3.06
111	二磷酸腺苷	核苷酸及其衍生物	8.53	5.74	7.61	2.80	3.09	2.52	2.93	1.49
112	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸	核苷酸及其衍生物	5.46	8.05	4.52	2.71	2.45	3.01	2.17	1.44
113	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸	核苷酸及其衍生物	6.55	4.43	4.91	2.48	2.71	2.15	2.30	1.31
114	1-甲基胍	核苷酸及其衍生物	2.47	2.03	3.42	4.29	1.30	1.02	1.77	2.10
115	腺苷 5'-单磷酸	核苷酸及其衍生物	$4.19 \times 10^{-1}$	$4.73 \times 10^{-1}$	$2.51 \times 10^{-1}$	$1.31 \times 10^{-1}$	-1.25	-1.08	-1.99	-2.93
116	次黄嘌呤	核苷酸及其衍生物	$3.72 \times 10^{-1}$	$2.53 \times 10^{-1}$	$2.44 \times 10^{-1}$	$3.90 \times 10^{-1}$	-1.43	-1.98	-2.04	-1.36
117	胞苷	核苷酸及其衍生物	$1.75 \times 10^{-1}$	$3.37 \times 10^{-1}$	$2.97 \times 10^{-1}$	$4.05 \times 10^{-1}$	-2.51	-1.57	-1.75	-1.30
118	腺苷	核苷酸及其衍生物	$2.73 \times 10^{-1}$	$1.45 \times 10^{-1}$	$1.08 \times 10^{-1}$	$1.70 \times 10^{-1}$	-1.88	-2.79	-3.20	-2.55
119	腺苷-3'-5'-环单磷酸水合物	核苷酸及其衍生物	$2.55 \times 10^{-1}$	$1.25 \times 10^{-1}$	$1.39 \times 10^{-1}$	$1.52 \times 10^{-1}$	-1.97	-3.00	-2.85	-2.71
120	尿嘧啶核苷	核苷酸及其衍生物	$8.90 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-1}$	$1.09 \times 10^{-1}$	$9.37 \times 10^{-2}$	-3.49	-2.88	-3.20	-3.42
121	9-(β-D-呋喃阿糖)次黄嘌呤	核苷酸及其衍生物	$8.60 \times 10^{-2}$	$1.32 \times 10^{-1}$	$1.50 \times 10^{-1}$	$4.35 \times 10^{-2}$	-3.54	-2.92	-2.74	-4.52
122	别嘌呤醇	核苷酸及其衍生物	$7.91 \times 10^{-2}$	$9.52 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-1}$	$4.28 \times 10^{-2}$	-3.66	-3.39	-2.88	-4.55
123	对香豆酰基 O-水杨酰奎宁酸	酚酸类	$8.37 \times 10^4$	$7.74 \times 10^4$	$5.11 \times 10^4$	$3.28 \times 10^4$	16.35	16.24	15.64	15.00
124	芥子酸吡喃葡萄糖酯	酚酸类	$6.56 \times 10^4$	$7.73 \times 10^4$	$1.57 \times 10^4$	$6.52 \times 10^4$	16.00	16.24	13.94	15.99
125	对香豆酰苹果酸	酚酸类	$3.80 \times 10^4$	$3.28 \times 10^4$	$8.24 \times 10^3$	$5.69 \times 10^3$	15.21	15.00	13.01	12.47
126	4-咖啡酰奎宁酸*	酚酸类	$1.86 \times 10^4$	$1.07 \times 10^4$	$1.31 \times 10^4$	$3.03 \times 10^4$	14.19	13.38	13.67	14.89
127	香草酮	酚酸类	$2.40 \times 10^4$	$1.21 \times 10^4$	$1.95 \times 10^4$	$5.69 \times 10^3$	14.55	13.56	14.25	12.47
128	邻氨基苯甲酸	酚酸类	$8.44 \times 10^3$	$1.10 \times 10^4$	$1.16 \times 10^4$	$3.98 \times 10^3$	13.04	13.43	13.50	11.96
129	大车前苷	酚酸类	$4.12 \times 10^3$	$3.38 \times 10^3$	$3.16 \times 10^3$	$3.51 \times 10^3$	12.01	11.72	11.63	11.78
130	咖啡酰葡萄糖	酚酸类	$5.61 \times 10^3$	$3.93 \times 10^3$	$8.01 \times 10^2$	$3.41 \times 10^3$	12.45	11.94	9.65	11.73
131	迷迭香酸葡萄糖苷	酚酸类	$3.25 \times 10^3$	$3.23 \times 10^3$	$3.34 \times 10^3$	$1.71 \times 10^3$	11.67	11.66	11.70	10.74
132	4-O-β-D-吡喃葡萄糖-2-羟基-6-甲氧基苯乙酮	酚酸类	$2.88 \times 10^3$	$3.63 \times 10^3$	$2.54 \times 10^3$	$7.19 \times 10^2$	11.49	11.83	11.31	9.49
133	3-O-对香豆酰奎宁酸	酚酸类	$9.07 \times 10^1$	$1.61 \times 10^2$	$3.78 \times 10^1$	$2.33 \times 10^1$	6.50	7.33	5.24	4.54
134	绿原酸*	酚酸类	$3.00 \times 10^1$	$9.45 \times 10^1$	$2.75 \times 10^1$	$2.90 \times 10^1$	4.91	6.56	4.78	4.86
135	对氨基苯甲酸	酚酸类	$3.23 \times 10^1$	$1.06 \times 10^1$	$9.10 \times 10^1$	$2.63 \times 10^1$	5.01	3.40	6.51	4.72
136	O-芥子酰奎宁酸	酚酸类	8.94	$2.07 \times 10^1$	5.80	2.60	3.16	4.37	2.54	1.38

137	阿魏酰葡萄糖	酚酸类	3.91	6.77	$1.54 \times 10^1$	5.55	1.97	2.76	3.94	2.47
138	异水杨酸-O-葡萄糖苷	酚酸类	4.55	2.49	$1.41 \times 10^1$	9.37	2.19	1.32	3.82	3.23
139	葡萄糖氧基苯甲酸	酚酸类	4.09	2.53	$1.49 \times 10^1$	8.97	2.03	1.34	3.90	3.16
140	3-(4-羟基苯基)丙酸	酚酸类	5.05	6.77	$1.08 \times 10^1$	7.11	2.34	2.76	3.43	2.83
141	水杨酸-O-葡萄糖苷	酚酸类	3.95	2.47	$1.37 \times 10^1$	8.77	1.98	1.30	3.78	3.13
142	异绿原酸 A*	酚酸类	8.33	6.41	6.65	3.04	3.06	2.68	2.73	1.60
143	1-O-[( $\times 10$ )-对香豆酰]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖	酚酸类	4.97	2.23	7.37	3.15	2.31	1.16	2.88	1.65
144	丁香酸	酚酸类	7.14	3.52	2.02	4.53	2.84	1.82	1.02	2.18
145	丁香醛	酚酸类	5.40	4.19	2.99	2.61	2.43	2.07	1.58	1.38
146	芥子醛	酚酸类	3.77	2.98	3.71	3.07	1.91	1.58	1.89	1.62
147	3,4,5-三甲氧基肉桂酸	酚酸类	4.81	2.54	2.24	2.44	2.27	1.35	1.16	1.29
148	4-甲氧基肉桂酸	酚酸类	$3.59 \times 10^{-1}$	$3.38 \times 10^{-1}$	$3.86 \times 10^{-1}$	$3.46 \times 10^{-1}$	-1.48	-1.56	-1.37	-1.53
149	反式对羟基肉桂酸甲酯	酚酸类	$3.07 \times 10^{-1}$	$3.28 \times 10^{-1}$	$3.56 \times 10^{-1}$	$3.28 \times 10^{-1}$	-1.71	-1.61	-1.49	-1.61
150	对香豆酸甲酯	酚酸类	$2.70 \times 10^{-1}$	$2.93 \times 10^{-1}$	$2.50 \times 10^{-1}$	$3.24 \times 10^{-1}$	-1.89	-1.77	-2.00	-1.62
151	1-O-对香豆酰甘油	酚酸类	$1.31 \times 10^{-1}$	$3.41 \times 10^{-1}$	$7.82 \times 10^{-2}$	$1.65 \times 10^{-1}$	-2.94	-1.55	-3.68	-2.60
152	N-苯乙酰甘氨酸	氨基酸及其衍生物	$1.71 \times 10^6$	$1.53 \times 10^6$	$1.38 \times 10^6$	$9.04 \times 10^5$	20.70	20.54	20.40	19.79
153	S-腺苷蛋氨酸	氨基酸及其衍生物	$3.66 \times 10^5$	$4.27 \times 10^5$	$2.43 \times 10^5$	$2.87 \times 10^5$	18.48	18.71	17.89	18.13
154	N- $\alpha$ -乙酰-L-精氨酸	氨基酸及其衍生物	$2.16 \times 10^5$	$1.97 \times 10^5$	$2.04 \times 10^5$	$1.91 \times 10^5$	17.72	17.59	17.64	17.55
155	丙氨酰亮氨酸	氨基酸及其衍生物	$1.01 \times 10^5$	$1.55 \times 10^5$	$1.73 \times 10^5$	$1.07 \times 10^5$	16.62	17.24	17.40	16.71
156	天冬氨酰苯丙氨酸	氨基酸及其衍生物	$1.10 \times 10^5$	$1.22 \times 10^5$	$1.09 \times 10^5$	$6.29 \times 10^4$	16.74	16.90	16.74	15.94
157	茶氨酸	氨基酸及其衍生物	$4.65 \times 10^4$	$8.47 \times 10^4$	$1.32 \times 10^5$	$9.55 \times 10^4$	15.50	16.37	17.01	16.54
158	L-苯丙氨酸-L-苯丙氨酸	氨基酸及其衍生物	$7.26 \times 10^4$	$7.89 \times 10^4$	$9.39 \times 10^4$	$4.24 \times 10^4$	16.15	16.27	16.52	15.37
159	蛋氨酸甲酯	氨基酸及其衍生物	$4.01 \times 10^4$	$5.10 \times 10^4$	$5.04 \times 10^4$	$2.75 \times 10^4$	15.29	15.64	15.62	14.75
160	甘氨酸-L-脯氨酸	氨基酸及其衍生物	$6.69 \times 10^3$	$6.30 \times 10^3$	$1.02 \times 10^4$	$9.67 \times 10^3$	12.71	12.62	13.31	13.24
161	乙酰色氨酸	氨基酸及其衍生物	$1.33 \times 10^3$	$1.85 \times 10^3$	$2.39 \times 10^3$	$1.87 \times 10^3$	10.38	10.85	11.23	10.87
162	N-乙酰天冬氨酸	氨基酸及其衍生物	$1.61 \times 10^3$	$3.34 \times 10^3$	4.56	$1.10 \times 10^1$	10.66	11.70	2.19	3.46
163	N-乙酰基蛋氨酸	氨基酸及其衍生物	$2.08 \times 10^3$	$1.02 \times 10^1$	7.20	6.14	11.02	3.35	2.85	2.62
164	亮氨酰苯基丙氨酸	氨基酸及其衍生物	$1.49 \times 10^2$	$2.23 \times 10^2$	$1.77 \times 10^2$	$1.08 \times 10^2$	7.22	7.80	7.46	6.75

165	DL-丙氨酰基-DL-苯丙氨酸	氨基酸及其衍生物	6.67×10 <sup>1</sup>	8.36×10 <sup>1</sup>	3.09×10 <sup>1</sup>	2.45×10 <sup>1</sup>	6.06	6.39	4.95	4.61
166	氨基乙酰基苯丙氨酸	氨基酸及其衍生物	1.93×10 <sup>1</sup>	3.66×10 <sup>1</sup>	2.59×10 <sup>1</sup>	1.53×10 <sup>1</sup>	4.27	5.19	4.69	3.94
167	N-甘氨酸-L-亮氨酸	氨基酸及其衍生物	1.94×10 <sup>1</sup>	3.12×10 <sup>1</sup>	1.68×10 <sup>1</sup>	1.19×10 <sup>1</sup>	4.28	4.96	4.07	3.57
168	苯丙氨酸	氨基酸及其衍生物	2.29×10 <sup>1</sup>	2.26×10 <sup>1</sup>	1.46×10 <sup>1</sup>	9.77	4.52	4.50	3.87	3.29
169	高半胱氨酸	氨基酸及其衍生物	1.52×10 <sup>1</sup>	1.44×10 <sup>1</sup>	1.23×10 <sup>1</sup>	9.12	3.92	3.85	3.62	3.19
170	N6-乙酰-L-赖氨酸	氨基酸及其衍生物	1.40×10 <sup>1</sup>	1.09×10 <sup>1</sup>	1.22×10 <sup>1</sup>	6.88	3.80	3.44	3.61	2.78
171	蛋氨酸	氨基酸及其衍生物	1.00×10 <sup>1</sup>	1.45×10 <sup>1</sup>	9.09	1.02×10 <sup>1</sup>	3.32	3.86	3.18	3.36
172	缬氨酸	氨基酸及其衍生物	1.24×10 <sup>1</sup>	1.23×10 <sup>1</sup>	1.01×10 <sup>1</sup>	8.84	3.63	3.63	3.33	3.14
173	酪氨酸	氨基酸及其衍生物	1.17×10 <sup>1</sup>	1.08×10 <sup>1</sup>	7.61	7.19	3.55	3.44	2.93	2.85
174	天冬氨酸	氨基酸及其衍生物	1.71×10 <sup>1</sup>	8.28	4.05	4.53	4.09	3.05	2.02	2.18
175	亮氨酸	氨基酸及其衍生物	8.50	8.68	7.19	6.70	3.09	3.12	2.85	2.74
176	组氨酸	氨基酸及其衍生物	6.17	7.55	6.67	9.04	2.62	2.92	2.74	3.18
177	酵母氨酸	氨基酸及其衍生物	2.71	2.30	1.30×10 <sup>1</sup>	7.67	1.44	1.20	3.70	2.94
178	脯氨酸	氨基酸及其衍生物	6.80	5.84	6.02	4.80	2.77	2.55	2.59	2.26
179	组胺	氨基酸及其衍生物	7.05	4.89	3.59	7.66	2.82	2.29	1.84	2.94
180	瓜氨酸	氨基酸及其衍生物	6.32	4.42	3.97	5.29	2.66	2.14	1.99	2.40
181	N-乙酰-L-酪氨酸	氨基酸及其衍生物	3.75	5.17	3.92	3.86	1.91	2.37	1.97	1.95
182	苏氨酸	氨基酸及其衍生物	3.23	2.88	4.23	4.90	1.69	1.53	2.08	2.29
183	丝氨酸	氨基酸及其衍生物	2.22	3.61	3.83	3.99	1.15	1.85	1.94	2.00
184	色氨酸	氨基酸及其衍生物	3.32	3.10	3.24	3.34	1.73	1.63	1.70	1.74
185	谷氨酰胺	氨基酸及其衍生物	3.73	2.98	2.54	3.27	1.90	1.58	1.34	1.71
186	O-乙酰丝氨酸	氨基酸及其衍生物	3.74	2.89	2.01	3.06	1.90	1.53	1.00	1.61
187	丙氨酸	氨基酸及其衍生物	4.04	2.72	2.47	2.21	2.01	1.44	1.31	1.14
188	N-丙酰甘氨酸	氨基酸及其衍生物	3.14	2.59	2.24	2.11	1.65	1.37	1.16	1.08
189	赖氨酸丁酸酯	氨基酸及其衍生物	2.35×10 <sup>-1</sup>	2.20×10 <sup>-2</sup>	1.15×10 <sup>-1</sup>	1.44×10 <sup>-1</sup>	-2.09	-5.50	-3.12	-2.79
190	脯氨酸甜菜碱	氨基酸及其衍生物	6.26×10 <sup>-6</sup>	1.55×10 <sup>-6</sup>	1.46×10 <sup>-5</sup>	1.59×10 <sup>-5</sup>	-17.29	-19.30	-16.07	-15.95

\*表示化学分子的同分异构体

\*were isomerides of chemical moleculars