

多酚类化合物检测分析方法研究进展

马雪^{1,2}, 赵丹^{1,2}, 张瑞^{1,2}, 琚艳君¹, 赵多勇^{1*}

(1. 新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室, 新疆农产品质量安全重点实验室, 乌鲁木齐 830091; 2. 新疆农业大学食品科学与药学学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要: 多酚类化合物是广泛存在于植物中的一类酚羟基化合物, 具有抗氧化、清除自由基、抑制癌症、降低血糖和血脂、延缓衰老、增强免疫力等功能, 其应用和开发价值很高。由于多酚类物质组成复杂, 结构不稳定, 易氧化, 其检测技术要求更高。近年来, 光谱、色谱和质谱技术不断发展和进步, 使多酚类化合物检测方法更先进、更灵敏、更稳定、更可靠。本研究在检索大量文献基础上, 综述了近年来国内外多酚类化合物检测分析方法中的光谱法(分光光度法、原子吸收光谱法、近红外光谱法)、色谱法(高效液相色谱法、气相色谱法)和质谱法(高效液相色谱-质谱法、气相色谱-质谱法、超高效液相飞行时间质谱法), 比较各种检测技术的优劣, 以期为多酚类化合物检测技术开发提供参考。

关键词: 多酚类化合物; 检测分析方法; 光谱法; 色谱法; 质谱法

Research progress on detection and analysis methods of polyphenols

MA Xue^{1,2}, ZHAO Dan^{1,2}, ZHANG Rui^{1,2}, JU Yan-Jun¹, ZHAO Duo-Yong^{1*}

(1. *Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Risk Assessment for Quality and Safety of Agricultural Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Xinjiang Key Laboratory of Quality and Safety of Agricultural Products, Urumqi 830091, China*; 2. *College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China*)

ABSTRACT: Polyphenols are a class of phenolic hydroxyl compounds widely found in plants with high application and development value because of their multiple functions such as antioxidant, free radical scavenging, cancer inhibition, lowering blood glucose and blood lipid, delaying aging and enhancing immunity, etc. Due to the complex composition, unstable structure and easy oxidation of polyphenols, higher requirements have been put forward for their detection and analysis technology. In recent years, their detection methods have become more advanced, more sensitive, more stable and more reliable with the continuous development and progress of spectroscopy, chromatography and mass spectrometry technology. This paper summarized the detection and analysis methods of polyphenols at home and abroad in recent years on the basis of a large number of literature, and compared the advantages and disadvantages of the main analysis technology for the detection of polyphenols including

基金项目: 新疆农业科学院农业科技平台能力提升专项项目(xnypt006)、自治区天山英才工程项目(〔2017〕711号)、新疆农业科学院青年科技骨干创新能力培养项目(xjnkq-2020013)

Fund: Supported by the Agricultural Science and Technology Platform Capacity Upgrading Project from Xinjiang Academy of Agricultural Sciences (xnypt006), Tianshan Talent Project from Xinjiang Autonomous Region ((2017) No.711), and Project of Renovation Capacity Building for the Young Sci-Tech Talents Sponsored by Xinjiang Academy of Agricultural Sciences (xjnkq-2020013)

***通信作者:** 赵多勇, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与食品安全。E-mail: luckydyz@163.com

***Corresponding author:** ZHAO Duo-Yong, Ph.D, Professor, Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, No.403, Nanchang Road, Shaybak District, Urumqi 830091, China. E-mail: luckydyz@163.com

spectrometry (spectrophotometry, atomic absorption spectrometry, near infrared spectroscopy), chromatography (high performance liquid chromatography, gas chromatography) and mass spectrometry (high performance liquid chromatography-mass spectrometry, gas chromatography-mass spectrometry, ultra performance liquid chromatography time of flight mass spectrometry), in order to provide some references for detection technology development of polyphenols.

KEY WORDS: polyphenols; detection and analysis method; spectrometry; chromatography; mass spectrometry

0 引言

多酚类化合物是一类复杂的具有多个酚羟基的次级代谢产物,在蔬菜、水果等植物中均有广泛分布^[1],研究表明,多酚类化合物具有较强的抗氧化、清除自由基^[2]、降血脂^[3]、降血压^[4]、降血糖^[5]、抗癌^[6-7]、抗衰老^[8]、抗炎抗菌^[9]、降低胆固醇^[10]、增强免疫力^[11]、抗肥胖^[12-13]等保健功效。由于多酚类物质组成复杂,结构不稳定,易氧化,且基质种类复杂多样,其检测技术要求更高,新的检测技术仍需不断地研究和开发。

国内外测定多酚类化合物的常见方法有分光光度法^[14]、高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)^[15-16]、高效液相色谱-质谱联用法^[17-22]、气相色谱法 (gas chromatography, GC)^[23]以及气相色谱-质谱联用法 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[24]等。针对常见多酚类化合物基质如水果、蔬菜、茶叶等,不同的检测技术各有其利弊,本文总结了近十年来多酚类化合物光谱、色谱和质谱检测技术的研究进展,比较了 3 类检测分析方法的优缺点,期望为多酚类化合物的分析及检测新方法的开发提供参考。

1 多酚类化合物分类

多酚类化合物根据来源、化学结构等可分成不同的类型。最简单的分类是根据来源,例如从茶中提取出来的是茶多酚,从葡萄提取出来的是葡萄多酚,从苹果中提

取出来的是苹果多酚等^[25]。根据结构多酚类化合物分为类黄酮类、酚酸类、芪类、鞣酸类,具体分类及代表成分见表 1^[26]。

表 1 多酚类化合物主要类别
Table 1 Major categories of polyphenols

分类	代表成分
类黄酮类	黄酮类 木犀草素、芹黄素、白杨素 黄酮醇类 芦丁、槲皮素、山奈酚、杨梅素 黄烷酮类 柚皮素、橙皮素、新橙皮素 黄烷醇类 儿茶素、表儿茶素、牧豆素
酚酸类	花色素类 矢车菊素、飞燕草素、天竺葵色素 苯甲酸型酚酸 丁香酸、香草酸、龙胆酸、水杨酸 肉桂酸型酚酸 咖啡酸、绿原酸、香豆酸、芥子酸
鞣酸类	水解单宁 没食子酸、焦性没食子酸 缩合单宁 原花青素、原木犀草素、原矢车菊素
芪类	白藜芦醇

2 光谱检测分析技术

光谱法是基于物质电磁辐射或物质与辐射相互作用后产生的辐射信号及信号变化来测定物质性质、含量和结构的一类分析方法。其中紫外/可见分光光度法、近红外光谱法、原子吸收光谱法是多酚类物质常用检测技术,表 2 是不同多酚类化合物常用光谱法检测技术。

表 2 多酚类化合物常用光谱检测技术
Table 2 Commonly spectral detection of polyphenols

多酚类化合物	分析方法	参数	精密度/%	准确度/%	参考文献
木质素、单宁	分光光度法	Folin-Ciocalteu 试剂, Na ₂ CO ₃ 溶液, 20 °C 下反应 30 min 以上, 测定波长 275 nm	4	—	[27]
茶多酚	原子吸收光谱法	波长 217 nm, 通带宽度 0.4 nm, 灯电流 3.0 mA, 燃烧器高度 5 mm	1.3	98.4~100.0	[28]
绿原酸、萜萜亭、芸香苷	近红外光谱法	建立近红外校正模型	5	—	[29]
青果多酚	分光光度法	福林酚试剂、10% Na ₂ CO ₃ 30 °C 下反应 60 min, 测定波长为 765 nm	3.12	100.2	[30]

2.1 分光光度法

分光光度法是测定多酚类化合物最常用的方法, 适用于大批量样品的同时测定, 已经取代了传统滴定法, 成为高通量测定方法的基础。陈晓明等^[31]采用紫外分光光度法检测茶多酚含量, 茶多酚与亚铁离子生成紫蓝色络合物, 在最大吸收波长 540 nm 处测定, 相对标准偏差为 1.24%, 加标后的回收率良好。朱霞等^[32]利用 Folin-Ciocalteu 比色法测定核桃青皮多酚类物质的含量, 并对测定条件进行了优化, 在 764 nm 处测定吸光值, 测定的多酚含量 10~70 $\mu\text{g/mL}$ 。

分光光度法可靠准确、操作简单、稳定性、精密度较高。但普遍存在问题是只能测定多酚总含量, 每种成分的具体含量无法确定, 并且实验干扰因素较多, 如显色剂浓度、温度、显色时间等, 需选择最佳实验条件来提高结果的准确性。

2.2 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是基于蒸汽相中待测元素的基态原子对特定谱线的吸收作用来测定试样中待测元素含量的方法^[33]。既能用于微量分析又能用于超微量分析, 是多酚类化合物常用的间接测定方法。胥小荣等^[34]利用原花青素与碱式乙酸铅发生反应, 产生棕黄色沉淀物, 再通过原子吸收法测定 Pb^{2+} , 间接测定出原花青素含量, 该方法的回收率为 98.1%~102.2%。廖晓玲等^[35]通过对实验条件进行优化, 使多酚与碱式乙酸铅反应生成难溶的沉淀, 通过测定茶叶中铅离子含量间接测定多酚的含量, 方法简单快速, 测定茶多酚浓度为 3~25 $\mu\text{g/mL}$ 。

原子吸收光谱法具有选择性高、简便快速和广泛应用等特点, 但是也有局限性, 不能同时进行多元素分析, 其

一, 测定的元素不同, 需更换不同光源, 操作较麻烦; 其二, 对于基体复杂的样品, 对其某些干扰因素还需解决后才能进行测定。

2.3 近红外光谱法

与传统分析技术相比, 近红外光谱技术无前处理、无污染、简便快速、对样品无破坏性^[36]。近年来近红外光谱法普遍被用于检测茶叶中茶多酚含量, 通过与偏最小二乘法结合, 在 1872 nm 处建立茶多酚含量的预测模型, 实现了茶多酚含量的快速检测, 在茶叶品质鉴定中具有较高的实用价值^[37]。王琼等^[38]通过偏最小二乘法建立石榴果皮的多酚及黄酮含量的定量预测模型, 具有较好的拟合和预测能力, 其预测集样品的决定系数分别为 0.9341 和 0.9540, 说明近红外光谱对石榴果皮多酚及黄酮的快速检测是可行的。

虽然近红外光谱法已经广泛使用, 但它仍存在建模难度大, 需要大量的样品进行建模, 成本高等问题。而且近红外光谱技术对于样品不能随意更换, 建立的模型更是不能通用。并且分析物质组分时, 其含量大于 0.1% 才适合近红外光谱技术分析。

3 色谱检测分析技术

色谱分析技术利用混合物中各组分在互不相容的两相之间吸附、分配的差异而使混合物得到分离的方法^[39]。色谱法对多酚类化合物鉴定主要是通过标准物质或对照谱图的比较得出结论, 检测出多为简单多酚类物质, 而多酚类化合物的某些异构体和衍生物分离效果较差, 其中高效液相色谱法和气相色谱法是多酚类化合物最常用的测定方法之一。表 3 是不同多酚类化合物常用的色谱法检测技术。

表 3 不同多酚类化合物色谱检测技术
Table 3 Chromatographic detection of different polyphenols

多酚类化合物	分析方法	参数	相对标准偏差/%	加标回收率/%	参考文献
二氢槲皮素	固相萃取-高效液相色谱法	流动相: 乙酸水溶液-甲醇, 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.8 mL/min; 检测波长: 290 nm; 进样量: 10 μL 。	0.45~1.42	90.3~102.5	[40]
芦丁	HPLC	流动相甲醇-0.1%磷酸水, 进样量为 20 μL , 流速为 1.0 mL/min, 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$, 检测波长为 306 nm。	1.94	97.88	[41]
酚酸	HPLC	流动相甲醇和乙酸溶液, 流速为 0.8 mL/min, 柱温 25 $^{\circ}\text{C}$, 检测波长 279 nm 和 320 nm 处进行检测。	< 5	86.18~99.05	[42]
苯酚、间甲酚	固相萃取-气相色谱法	进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 载气流速 1.5 mL/min, FID 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 尾气流量 45 mL/min, 氢气流量 30 mL/min, 空气流量 300 mL/min。	0.6~4.4	70.0~119	[43]
绿原酸、咖啡酸、表儿茶素、阿魏酸	反式高效液相色谱法	流动相: 0.5% HAc-甲醇, 流速 1.0 mL/min; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 10 μL 。	0.98~1.18	98.82~100.21	[44]

3.1 高效液相色谱法

HPLC 具有进样量少、检测速度快、精密度高等优点,能够对小分子多酚物质进行准确的分析,是目前多酚类化合物研究中应用最多的方法之一^[45]。SHAKEEL 等^[46]采用 HPLC 法从含羞草中检测出没食子酸、绿原酸、表儿茶素、阿魏酸、金丝桃苷、木犀草素、芦丁、非瑟素、芹菜素-7-O-葡萄糖苷、柚皮素、苯三酚、芹菜素和白杨素 13 种多酚成分。CHEN 等^[47]利用 HPLC 从燕麦麸皮中检测出没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、香草酸、阿魏酸和咖啡酸等酚酸,总酚酸的含量为(143.52±9.42) μg/g。刘晓燕等^[48]建立 HPLC 同时检测猕猴桃皮 6 种多酚类化合物的含量,此方法能使 6 种目标组分在 50 min 内全部分离,为猕猴桃皮多酚分离检测提供了有效方法。游玉明等^[49]建立高效液相色谱-二极管阵列检测法同时测定金银花中 7 种多酚类化合物方法,采用 2%甲酸甲醇-2%甲酸溶液为流动相,将 7 种多酚类化合物有效分离。

HPLC 较 GC 在多酚类化合物分析中应用广泛,适用于沸点高、极性高、热稳定性差的化合物。HPLC 检测出的多为简单多酚成分,对其同分异构体和衍生物分离效果较差,且一般需要同其他方法如质谱等相结合来定量^[50]。

3.2 气相色谱法

气相色谱法具有灵敏度高、分离效率高、速度快、应

用范围广等优点,适用于分析气体和易挥发的有机物质。张晓菲^[51]建立了气相色谱法检测藤黄科植物树皮游离型总多酚的测定方法,测定的含量在 3.52%~4.00%之间。汪慧等^[52]建立 GC 对水中 13 种酚类物质含量测定,结果表明,13 种酚类物质在一定浓度范围内线性关系良好, $r^2>0.999$,方法的检出限为 0.02~0.7 μg/L,平均回收率在 87.6%~100.9%,相对标准偏差为 1.85%~7.18%。

GC 对于大部分受热不稳定物质或难以气化的物质需要进行衍生化才能进行测定,步骤相对较烦琐,实际应用不如高效液相色谱法广泛^[53]。并且在组分定性分析时,必须用已知标准物或色谱图进行对比,才能获得其结果。

4 质谱检测分析技术

质谱法是将试样经离子化,再利用电场和磁场作用将不同质荷比的气体离子分开的一种分析方法,具有灵敏度高、分析速度快、分离效率高等特点,在定量分析的同时可以对每种物质结构进行解析,且能有效检测未知组分,特别是与色谱仪联用的方法,已经被广泛使用^[54]。其中气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法(liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)、超高效液相飞行时间质谱法(ultra performance liquid time-of-flight mass spectrometry, UPLC-QTOF-MS)是多酚类化合物常用的检测技术。表 4 是不同多酚类化合物常用的质谱法检测技术。

表 4 不同多酚类化合物质谱检测技术
Table 4 Mass spectrometry of different polyphenol compounds

多酚类化合物	分析方法	参数	相对标准偏差/%	加标回收率/%	参考文献
丁香酚、苯酚、间甲酚	气相色谱-质谱法	色谱条件:载气为氦气,流量 1.0 mL/min,进样口温度 280 °C,进样量 1 μL。 质谱条件:电子轰击离子源,电子电流 70 eV;离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,传输线温度 280 °C。	1.4~7.2	86.4~105	[55]
黄酮类	液相色谱-串联质谱法	色谱参数:流动相:甲醇(A)-0.15%甲酸溶液(B),流速:0.4 mL/min;进样量:20 μL;柱温 25 °C。 质谱参数:离子源:电喷雾离子源;负离子扫描;电喷雾电压: -4500 V;雾化气压力: 289 kPa (42 psi),离子源温度: 540 °C。	69.2~116	3.3~12.0	[56]
绿原酸、阿魏酸、原儿茶酸、原儿茶醛	超高效液相色谱-串联质谱法	色谱条件:流动相:0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B),流速:0.5 mL/min,10 min;柱温:30 °C;进样量:2 μL。 质谱条件:电喷雾电离源,负离子扫描,多反应监测;离子源温度:550 °C;电喷雾电压: -4500 V;气帘气:35.0 psi;离子源气:55 psi,碰撞气:氦气。	1.59~2.29	98.25~100.89	[57]
酚酸、花色苷、黄酮	高效液相色谱与四极杆飞行时间串联质谱法	色谱条件:2%甲酸(A),100%乙腈(B),流速 0.7 mL/min;进样量 5 μL;柱温 35 °C。 质谱条件:电喷雾离子源,负离子扫描,流速 8.0 L/min;干燥气温度 360 °C;喷雾气压力 35 psi;毛细管电压 3000 V;碎裂器电压 100 V。	—	—	[58]

4.1 高效液相色谱-质谱法

高效液相色谱-质谱法与液相色谱法和气相色谱法相比, 具有更高的灵敏度、选择性、分离速度更快, 而且不需要衍生化, 能够同时检测多组分^[59]。张维冰等^[60]用超高效液相色谱-串联质谱法鉴定出菊花中 10 种咖啡酰基奎宁酸类化合物和 22 种黄酮类化合物, 其中含量较高的有绿原酸、3,5-二咖啡酰基奎宁酸和木犀草苷等。宋晓芳等^[61]建立 HPLC-MS/MS 法同时测定了 3 个桂花品种中绿原酸、咖啡酸、毛蕊花糖苷、柚皮苷、芦丁、阿魏酸、槲皮素 7 个多酚成分, 线性范围在 50~4000 ng/mL, 相对标准偏差在 1.2%~4.1% 范围内, 平均回收率在 91.5%~102.6%, 精密度、重复性、稳定性良好。

4.2 气相色谱-质谱法

气相色谱法-质谱联用技术同时具备气相色谱法的高灵敏度和质谱法高分辨率^[62], 并且气相色谱法-质谱联用法能够同时实现被测成分的分离、识别和定量, 在复杂组分的测定上被广泛应用。李志君等^[63]利用 GC-MS 从草果中检测出 10 种多酚类物质, 其中龙胆酸、原花青素 B₂、金丝桃苷、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷为首次报道。史冬梅等^[64]建立 GC-MS 对 103 种白酒中常见的 4-甲基愈创木酚、苯酚、4-乙基愈创木酚、4-甲基苯酚、4-乙基苯酚和香兰素含量进行检测, 检出限为 0.14~0.55 μ g/L, 定量限为 0.35~1.49 μ g/L。

4.3 超高效液相飞行时间质谱法

超高效液相飞行时间质谱法作为一种新型的联用技术, 具有快速、高效与高灵敏等特点^[65-66], 可进行靶向物和非靶向物的高分辨率筛选, 目前广泛应用于果蔬中生物活性成分的鉴定^[67-69]。吕海洋^[70]通过 UPLC-QTOF-MS 法对宁夏枸杞、黄枸杞、黑枸杞多酚类成分进行鉴定, 分别鉴定出 28 种、31 种、26 种多酚类化合物, 3 种枸杞中分别有 15 种、31 种、22 种多酚类化合物为首次发现。庞雯辉等^[71]建立超高效液相色谱-四极杆-飞行时间高分辨质谱法, 在 6 种柠檬样品中鉴定出 27 种香豆素、9 种酚酸成分、40 种类黄酮。贺光云等^[72]建立的 UPLC-QTOF-MS 分析方法对桑叶茶和 3 种绿茶中多酚类化合物分析, 发现绿原酸及其异构体和山奈酚-3-O-葡萄糖醛酸苷在绿茶中大量存在, 该方法还可用于其他植物多酚或合成多酚类化合物的快速筛查及定性定量分析, 具有较好实用价值。

质谱及其联用技术虽具有高分辨率以及强大的结构解析能力, 但也存在数据库覆盖不全面的问题, 相较于 HPLC, 质谱技术检测出多酚类化合物种类更多, 但数据库欠缺使实验者需参考相关文献, 根据结构式以及特征离子来确定目标化合物名称, 建全数据库是目前质谱技术急需解决的问题。

5 展 望

本文对比了各种多酚类化合物检测技术的优缺点。光谱技术虽然操作简单, 但只能确定组分总量, 不能对其单一组分进行分析; 色谱技术灵敏度、自动化程度高, 但是分析速度慢, 对于复杂的组分无法分离识别; 质谱技术相较于其他方法灵敏度、分辨率更高, 可以直接分析化合物分子量、结构等, 而且对于结构复杂的多酚类化合物, 质谱技术无疑是最好的选择。并且在物质组分进行分析时, 能够根据数据库快速定性, 既简便又快速, 但是数据库覆盖不全面的话, 就需根据化合物结构查阅资料。所以, 质谱技术在快速发展和深入研究的同时还需不断扩大数据库的建立。

参考文献

- [1] 范金波, 侯宇, 蔡茜彤, 等. 果蔬中酚类成分及其抑制酶活性的研究进展[J]. 食品与发酵科技, 2014, 50(4): 74-78.
FAN JB, HOU Y, CAI QT, *et al.* Research progress of phenolic constituents in fruits and vegetables and its inhibition of enzyme activities [J]. Food Ferment Technol, 2014, 50(4): 74-78.
- [2] 贾仕杰, 张海华, 张焕, 等. 东北 6 种红树莓叶酚类化合物的鉴定及抗氧化活性分析[J]. 食品科学, 2019, 40(20): 227-233.
JIA SJ, ZHANG HH, ZHANG H, *et al.* Phenolic compounds and antioxidant capacities of six varieties of red raspberry leaves from northeast China [J]. Food Sci, 2019, 40(20): 227-233.
- [3] 陈新宇, 兰凤英, 张宗颖. 几种常见杂粮降血脂功效研究进展[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(8): 18-20.
CHEN XY, LAN FY, ZHANG ZY. Research progress on several common coarse cereals in lowering blood lipid [J]. J Cere Oils, 2019, 32(8): 18-20.
- [4] 王著, 陈颖. 石榴多酚对自发性高血压大鼠降血压作用的实验研究[J]. 中国药师, 2016, 19(2): 255-258.
WANG Z, CHEN Y. Antihypertensive effect of pomegranate polyphenols in spontaneously hypertensive rats [J]. Chin Pharm, 2016, 19(2): 255-258.
- [5] 黄修晴, 初众, 房一明, 等. 植物多酚降血糖机制的研究进展[J]. 食品工业科技: 1-11. [2021-05-06]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090078>.
HUANG XQ, CHU Z, FANG YM, *et al.* Research progress on the mechanism of plant polyphenols [J/OL]. Sci Technol Food Ind: 1-11. [2021-05-06]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090078>.
- [6] 何雪梅, 孙健, 李丽, 等. 蔗梢多酚类化合物抗氧化与抗肿瘤活性研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(23): 343-347.
HE XM, SUN J, LI L, *et al.* Antioxidant and antitumor activities of polyphenol compounds from sugarcane top [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(23): 343-347.
- [7] 伊娟娟. 红松球果多酚类化合物分离鉴定及抗肿瘤作用机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
YI JJ. Isolation, separation and identification of *Pinus koraiensis* pinecone polyphenol and its antitumor mechanism [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [8] 王怀玲. 蓝莓多酚化合物抗衰老活性及作用机制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.

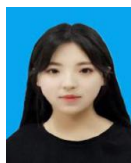
- WANG HL. Research on anti-aging activity and mechanism of blueberry polyphenols [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [9] GANESAN K, XU B. Polyphenol-rich dry common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) and their health benefits [J]. *Int J Mol Sci*, 2017, 18(11): 312–357.
- [10] AWIKA JM, DUODU KG. Bioactive polyphenols and peptides in cowpea (*Vigna unguiculata*) and their health promoting properties: A review [J]. *J Funct Foods*, 2016, 38: 686–697.
- [11] ESTEBAN-FERNÁNDEZ A, ZORRAQUÍN-PEÑA I, LLANO D, *et al.* The role of wine and food polyphenols in oral health [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2017, 69: 118–130.
- [12] 梁馨元, 孙露川阳, 刘玥婷, 等. 海藻多酚的生物活性研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(4): 1412–1420.
LIANG XY, SUN LCY, LIU YT, *et al.* Research progress on the anti-obesity effect and mechanism of plant polyphenols [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(4): 1412–1420.
- [13] 宋海昭, 汪芳, 沈新春. 植物多酚干预肥胖发生作用机制的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(21): 7721–7728.
SONG HZ, WANG F, SHEN XC. Research progress in bioactivity studies of seaweed polyphenols [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(21): 7721–7728.
- [14] 邢建华, 关丹, 朱晓瑜. 槟榔提取物中多酚含量的测定[J]. *化学研究*, 2019, 30(1): 38–41.
XING JH, GUAN D, ZHU XY. Determination of polyphenol in areca catechu extract [J]. *Chem Res*, 2019, 30(1): 38–41.
- [15] 苏天霞, 周艳, 孙晓红, 等. HPLC 测定猕猴桃不同部位中的 7 种多酚类化合物[J]. *食品科技*, 2019, 44(9): 327–331.
SU TX, ZHOU Y, SUN XH, *et al.* Determination of polyphenols in kiwifruit by HPLC [J]. *Food Sci Technol*, 2019, 44(9): 327–331.
- [16] 李力, 李东亮, 邓发达, 等. UPLC 法同时测定烤烟中 6 种多酚的研究[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(10): 131–137.
LI L, LI DL, DENG FD, *et al.* Analysis of 6 polyphenols in fluecured tobacco by UPLC [J]. *Chin Agri Sci Bull*, 2018, 34(10): 131–137.
- [17] 刘萍萍, 卢紫舒, 罗朝鹏, 等. 高效液相色谱-三重四级杆质谱法同时测定烟叶中 10 种多酚类化合物[J]. *烟草科技*, 2019, 52(6): 42–50.
LIU PP, LU ZS, LUO CP, *et al.* Simultaneous determination of ten polyphenols in tobacco leaves with high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Tobacco Sci Technol*, 2019, 52(6): 42–50.
- [18] 史肖, 张波, 牛见明, 等. 甘肃武威地区不同成熟期‘黑比诺’葡萄中的多酚测定[J]. *食品与发酵工业*, 2020, (4): 258–265.
SHI X, ZHANG B, NIU JM, *et al.* Determination of polyphenols in 'Pinot Noir' grape at different ripening stages in Wuwei area of Gansu province [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, (4): 258–265.
- [19] 王婉宁, 李兴国, 孙侨冶, 等. 红树莓非花色苷酚的提取与鉴定[J]. *北方园艺*, 2020, (10): 22–31.
WANG WN, LI XG, SUN QY, *et al.* Extraction and identification of non-anthocyanin phenol from red raspberry [J]. *Northern Hortic*, 2020, (10): 22–31.
- [20] 杜欢欢. 茶叶中茶多酚、茶色素检测技术研究及茶多酚快速检测技术构建[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2017.
DU HH. Detection technology research for tea polyphenols and tea pigments, then constructed the rapid detection technology for tea polyphenols [J]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2017.
- [21] 路植, 王侠, 李佳鸿, 等. UPLC-QTOF-MS 法同时测定春季文冠果叶中 11 种黄酮类化合物的含量[J]. *沈阳药科大学学报*, 2021, (2): 147–154.
LU L, WANG X, LI JH, *et al.* Simultaneous determination of 11 flavonoids in spring leaves of *Xanthocera ssorbifolia* Bunge by UPLC-QTOF-MS [J]. *J Shenyang Pharm Univ*, 2021, (2): 147–154.
- [22] 董方, 张群峰, 阮建云. 超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱法测定茶叶中黄酮醇糖苷种类及含量[J]. *江苏农业学报*, 2021, (1): 204–212.
DONG F, ZHANG QF, RUAN JY. Determination of flavonol glycosides in teas by ultra-high performance liquid chromatography combined with triple four-bar tandem mass spectrometry [J]. *J Jiangsu Agric Sci*, 2021, (1): 204–212.
- [23] 徐文峰, 廖晓玲. 茶叶中茶多酚的分析测定方法研究现状[J]. *重庆文理学院学报*, 2008, (2): 58–61, 65.
XU WF, LIAO XL. Study progress of the methods of determination of tea polyphenols [J]. *J Chongqing Univ Art Sci*, 2008, (2): 58–61, 65.
- [24] VIÑAS P, CAMPILLO N, N MC, *et al.* Method development and validation for strobilurin fungicides in baby foods by solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(1): 140–146.
- [25] 周波. 海南可可中多酚和可可碱的提取分离技术及成分分析研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2017.
ZHOU B. Study on Extraction separation technology and component analysis of polyphenol and theobromine in *Theobroma cacao* (Hainan) [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2017.
- [26] 董科, 冷云, 何方婷, 等. 植物多酚及其提取方法的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, (2): 326–330.
DONG K, LENG Y, HE FT, *et al.* Research progress of polyphenol and extraction methods in plants [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, (2): 326–330.
- [27] 王嘉滨. 分光光度法测定松花江水中木质素和丹宁的含量[J]. *化学工程师*, 2013, (4): 29–32.
WANG JB. Determination of lignin and tannins in the Songhua river by spectrophotometry [J]. *Chem Eng*, 2013, (4): 29–32.
- [28] 郎惠云, 廖晓玲, 董发昕, 等. 间接原子吸收法测定茶叶中茶多酚的含量[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2003, (6): 683–685.
LANG HY, LIAO XL, DONG FX, *et al.* Determination of tea polyphenols in tea by indirect atomic absorption method [J]. *J Northwest Univ (Nat Sci Ed)*, 2003, (6): 683–685.
- [29] 周文忠, 张峻松, 邹悦, 等. 应用近红外光谱法结合波长筛选快速测定烟草绿原酸、萜萜亭和芸香苷含量[J]. *江西农业学报*, 2019, 31(12): 66–71.
ZHOU WZ, ZHANG JS, ZOU Y, *et al.* Determination of chlorogenic acid, scopolamine and rutin in tobacco by NIR combined with wavelength screening [J]. *Acta Agric Jiangxi*, 2019, 31(12): 66–71.
- [30] 向丽, 周铁军, 王光西. 分光光度法测定青果多酚的含量[J]. *湖北农业科学*, 2012, 51(6): 1242–1244.
XIANG L, ZHOU TJ, WANG GX. Determination of polyphenol from *Fructus canarii* by spectrophotometry [J]. *Hubei Agric Sci*, 2012, 51(6): 1242–1244.
- [31] 陈晓明, 蔡美香, 许妹萍, 等. 紫外分光光度法测定保健食品中茶多酚的含量[J]. *海峡药学*, 2020, 32(4): 102–104.

- CHEN XM, CAI MX, XU MP, *et al.* Determination of tea polyphenols in health food by ultraviolet spectrophotometry [J]. *J Strait Pharm*, 2020, 32(4): 102–104.
- [32] 朱霞, 李焕荣, 罗游. Folin-Ciocalteu 比色法测定核桃青皮中多酚含量条件的优化[J]. *食品与机械*, 2014, 30(4): 122–125.
- ZHU X, LI HR, LUO Y. Determination of the total polyphenols in walnut green husk by Folin-ciocalteu colorimetric method [J]. *Food Mach*, 2014, 30(4): 122–125.
- [33] 黄子伟, 王世平, 汤大鹏, 等. 食品中硼砂(硼酸)光谱分析的研究进展[J]. *食品工程*, 2010, (2): 12–15.
- HUANG ZW, WANG SP, TANG DP, *et al.* Review on the spectral analysis of borax (boric acid) in food [J]. *Food Eng*, 2010, (2): 12–15.
- [34] 胥小荣, 孔庆岩, 王照友, 等. 原花青素的研究进展[J]. *科技风*, 2011, (4): 1, 9.
- XU XR, KONG QY, WANG ZY, *et al.* Research progress of proanthocyanidins [J]. *Technol Wind*, 2011, (4): 1, 9.
- [35] 廖晓玲, 王会玲, 徐凯明, 等. 茶多酚含量测定方法的研究[J]. *中国油脂*, 2002, (1): 68–69.
- LIAO XL, WANG HL, XU KM, *et al.* Study on content determination method of green tea polyphenol [J]. *China Oils Fats*, 2002, (1): 68–69.
- [36] 宗营, 张晓玉, 徐龙亭, 等. 近红外光谱在油品快速分析中的应用[J]. *化工时刊*, 2010, 24(7): 45–48.
- ZONG Y, ZHANG XY, XU LT, *et al.* Application of near infrared spectroscopy in oil rapid analysis [J]. *Chem Ind Times*, 2010, 24(7): 45–48.
- [37] 赵雅, 王博思, 赵明富. 基于光谱技术的茶叶品质参数茶多酚含量快速检测方法研究[J]. *半导体光电*, 2018, 39(4): 591–594.
- ZHAO Y, WANG BS, ZHAO MF. A study on rapid detection method of tea polyphenol content based on nirs technology in tea quality parameters [J]. *Semiconduct Optoe*, 2018, 39(4): 591–594.
- [38] 王琼, 初丽君, 寇莉萍. 近红外光谱快速检测石榴果皮多酚与黄酮含量[J]. *食品工业科技*, 2017, (20): 298–302, 333.
- WANG Q, CHU LJ, KOU LP. Determination of polyphenols and flavonoids content in pomegranate peels by near infrared reflectance spectroscopy [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2017, (20): 298–302, 333.
- [39] 彭茹洁, 汪佳丹, 韩伟. 植物多酚提取、分离纯化及其分析方法的研究进展[J]. *机电信息*, 2016, (14): 21–29.
- PENG RJ, WANG JD, HAN W. Research progress in methods for extraction purification and content determination of plant polyphenols [J]. *Mech Electr Inform*, 2016, (14): 21–29.
- [40] 刘桂亮, 廉贞霞, 公丕学, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定食品中二氢槲皮素[J/OL]. *食品与发酵工业*: 1–8. [2021-05-06]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026754>.
- LIU GL, LIAN ZX, GONG PX, *et al.* Determination of dihydroquercetin in food by solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J/OL]. *Food Ferment Ind*: 1–8. [2021-05-06]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026754>.
- [41] 于艳华, 石美玲, 陈海怡, 等. 不同产地、部位的虎眼万年青中芦丁含量测定与分析[J]. *长春师范大学学报*, 2020, 39(10): 75–78.
- YU YH, SHI ML, CHEN HY, *et al.* Determination and analysis of rutin in *Dieffenbachia* from different origins and parts [J]. *J Changchun Norm Univ*, 2020, 39(10): 75–78.
- [42] 匡凤元, 吴光斌, 张坤, 等. HPLC 法同时测定采后莲雾果实木质素代谢途径中 5 种酚酸的含量[J]. *食品科学*, 2020, 41(8): 165–170.
- KUANG FY, WU GB, ZHANG S, *et al.* Simultaneous determination of 5 phenolic acids involved in the phenylpropanoid pathway of postharvest wax apple (*Syzygium samarangense* [Blume] Merrill & L.M. Perry) by high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2020, 41(8): 165–170.
- [43] 曾家源, 彭虹. 固相萃取-气相色谱法测定水中 13 种酚类化合物[J]. *广东化工*, 2020, (2): 140–141, 146.
- ZENG JY, PENG H. Determinating 13 phenolic compounds in water by solid phase extraction-gas chromatography [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2020, (2): 140–141, 146.
- [44] 刘少静, 刘萌, 杨黎彬. RP-HPLC 法同时测定枸杞中 4 种酚酸类成分的含量[J]. *应用化工*, 2016, 45(6): 1181–1183.
- LIU SJ, LIU M, YANG LB. Application of RP-HPLC method for simultaneous determination of four phenolic acids components in *Lycium* [J]. *App Chem Ind*, 2016, 45(6): 1181–1183.
- [45] 夏婷, 赵超亚, 杜鹏, 等. 食品中多酚类化合物种类、提取方法和检测技术研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2019, (5): 235–242.
- XIA T, ZHAO CY, DU P, *et al.* Progress in research on classification, extraction, and detection of polyphenols in foods [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, (5): 235–242.
- [46] SHAKEEL, IJAZ, HAJI. HPLC profiling of *Mimosa pudica* polyphenols and their non-invasive biophysical investigations for anti-dermatoheliotic and skin reinstating potential [J]. *Biomed Pharmacother*, 2018, 109: 865–875.
- [47] CHEN C, WANG L, WANG R, *et al.* Phenolic contents, cellular antioxidant activity and antiproliferative capacity of different varieties of oats [J]. *Food Chem*, 2018, 239: 260–267.
- [48] 刘晓燕, 尚霞, 马立志, 等. 猕猴桃皮中 6 种多酚类化合物的 HPLC 检测法建立[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(10): 262–268.
- LIU XY, SHANG X, MA LZ, *et al.* Development of determination of 6 polyphenolic compounds in kiwifruit peel by HPLC [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(10): 262–268.
- [49] 游玉明, 陈泽雄, 张美霞, 等. HPLC-DAD 法同时测定金银花中 7 种多酚类物质[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(16): 57–60, 67.
- YOU YM, CHEN ZX, ZHANG MX, *et al.* Simultaneous determination of seven phenolic compounds in *Lonicera japonica* by HPLC-DAD [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(16): 57–60, 67.
- [50] 徐维盛, 杨月欣. 植物膳食多酚及其定量分析方法的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(3): 737–744.
- XU WS, YANG YX. Technologies in quantification of plant polyphenols and its research progress [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(3): 737–744.
- [51] 张晓菲. 气相色谱检测藤黄科植物树皮游离型总多酚测定[J]. *黑龙江纺织*, 2020, (1): 30–34.
- ZHANG XF. Determination of free total polyphenols in bark of *Tripterygiaceae* by gas chromatography [J]. *Heilongjiang Text*, 2020, (1): 30–34.
- [52] 汪慧, 邓昭祥, 邓云江, 等. 酚类化合物检测方法的改进及过程优化[J]. *广州化工*, 2020, 48(23): 87–89, 92.
- WANG H, DENG ZX, DENG YJ, *et al.* Improvement and process optimization of phenolic substances detection method [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2020, 48(23): 87–89, 92.
- [53] 朱虹. 茶叶中茶多酚的检测方法研究[J]. *福建茶叶*, 2019, 41(8): 12.

- ZHU H. Study on the detection method of tea polyphenols in tea [J]. Tea Fujian, 2019, 41(8): 12.
- [54] 高舸. 质谱及其联用技术[M]. 成都: 四川大学出版社, 2014.
- GAO G. Mass spectrometry and combined technology (in Chinese) [M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2014.
- [55] 宋凌勇, 赵琪, 黄世杰, 等. 气相色谱-质谱法同时测定卷烟主流烟气中 15 种酚类成分[J]. 理化检验(化学分册), 2020, (10): 1085–1090.
- SONG LY, ZHAO Q, HUANG SJ, *et al.* Simultaneous determination of 15 phenolic components in cigarette mainstream smoke by GC-MS [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2020, (10): 1085–1090.
- [56] 史颖珠, 侯建波, 谢文, 等. 液相色谱-串联质谱法测定山银花中有机酸和黄酮类化合物的含量[J]. 现代食品科技, 2021, (3): 275–285.
- SHI YZ, HOU JB, XIE W, *et al.* Simultaneous determination of organic acids and flavonoids in *Lonicerae flos* by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci Technol, 2021, (3): 275–285.
- [57] 柏玉冰, 李洪权, 包敏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定夏枯草中 4 种酚酸含量[J]. 中国药业, 2020, 29(23): 24–27.
- BAI YB, LI HQ, BAO M, *et al.* Simultaneous determination of four phenolic acids in *Prunella vulgaris* by UPLC-MS/MS [J]. Chin Pharm, 2020, 29(23): 24–27.
- [58] 李辰辰, 陆小腾, 童华荣. HPLC-Q-TOF-MS-MS 测定桑椹中多酚类物质[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 101–104.
- LI CC, LU XTJ, TONG HR. Analysis of phenolic compounds in mulberry by high performance liquid chromatography-time of flight mass spectrometry [J]. Food Sci, 2015, 36(2): 101–104.
- [59] 张海霞. 水产品中常见酚类化合物及其检测方法研究进展[J]. 食品安全导刊, 2020, (24): 104.
- ZHANG HX. Research progress of common phenolic compounds in aquatic products and their detection methods [J]. Chin Food Saf Magaz, 2020, (24): 104.
- [60] 张维冰, 王智聪, 张凌怡. 超高效液相色谱-二极管阵列检测-串联质谱法测定菊花中的 10 种咖啡酰基奎宁酸和 22 种黄酮类化合物[J]. 分析化学, 2015, 41(12): 1851–1861.
- ZHANG WB, WANG ZC, ZHANG LY. Determination of 10 caffeoylquinic acids and 22 flavonoids in *Chrysanthemum* samples by ultra-high performance liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2015, 41(12): 1851–1861.
- [61] 宋晓芳, 范宝磊, 曾祥玲, 等. HPLC-MS/MS 法同时测定不同桂花品种中 7 个多酚类活性成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(10): 1811–1820.
- SONG XF, FAN BL, ZENG XL, *et al.* Simultaneous determination of seven active polyphenols in different *Osmanthus fragrans* cultivars by HPLC-MS/MS [J]. Chin J Pharm Anal, 2019, 39(10): 1811–1820.
- [62] 何芸菁. 饮用水中挥发性有机物(VOCs)检测技术的研究进展[J]. 福建分析测试, 2017, 26(2): 31–35.
- HE YJ. Advances in the techniques for volatile organic compounds (VOCs) in drinking water [J]. Fujian Anal Test, 2017, 26(2): 31–35.
- [63] 李志君, 万红焱, 顾丽莉, 等. 草果多酚物质提取及 LC-MS/MS 分析[J]. 食品工业科技, 2017, 38(8): 294–299, 334.
- LI ZJ, WANG HY, GU LL, *et al.* Extraction and LC-MS/MS analysis of the polyphenols from *Amomum tsaoko* [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(8): 294–299, 334.
- [64] 史冬梅, 王松, 赵东瑞, 等. GC-MS/SIM 法检测 103 种白酒中 6 种酚类化合物[J]. 中国食品学报, 2019, 19(4): 235–248.
- SHI DM, WANG S, ZHAO DR, *et al.* Determination of 6 phenolic compounds in 103 kinds of liquor by GC-MS/SIM method [J]. J Chin Food Sci Technol, 2019, 19(4): 235–248.
- [65] ZHOU J, YI H, ZHAO ZX, *et al.* Simultaneous qualitative and quantitative evaluation of *Ilex kudingcha* C. J. tseng by using UPLC and UHPLC-qTOF-MS/MS [J]. J Pharm Biomed Anal, 2018, 155: 15–26.
- [66] LIANG X, ZHANG L, ZHANG X, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of traditional Chinese medicine Niu Huang Jie Du Pill using ultra performance liquid chromatography coupled with tunable UV detector and rapid resolution liquid chromatography coupled with time-of-flight tandem mass spectrometry [J]. J Pharmaceut Biomed, 2010, 51(3): 565–571.
- [67] YU H, WANG C, DENG ST, *et al.* Optimization of ultrasonic-assisted extraction and UPLC-TOF/MS analysis of limonoids from lemon seed [J]. Lwt-Food Sci Technol, 2017, 84: 135–142.
- [68] BAI Y, ZHENG Y, PANG W, *et al.* Identification and comparison of constituents of *Aurantii fructus* and *Aurantii fructus* immaturus by UFLC-DAD-triple TOF-MS/MS [J]. Molecules, 2018, 23(4): 803.
- [69] XING TT, ZHAO XJ, ZHANG YD, *et al.* Fast separation and sensitive quantitation of polymethoxylated flavonoids in the peels of citrus using UPLC-Q-TOF-MS [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(12): 2615–2627.
- [70] 吕海洋. 枸杞多酚的结构鉴定及抗氧化活性评价[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
- LV HY. Structure identification and antioxidant activities of polyphenols from different varieties of Chinese wolfberries [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [71] 庞雯辉, 赵希娟, 陈西, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间高分辨质谱法快速筛查柠檬果实中的生物活性成分[J]. 食品与发酵工业, 2020, 47(4): 222–230, 235–237.
- PANG WH, ZHAO XJ, CHEN X, *et al.* Ultra-performance liquid chromatography quadrupole-time-of-flight high-resolution mass spectrometry method for rapid screening of bioactive compounds in lemon fruits [J]. Food Ferment Ind, 2020, 47(4): 222–230, 235–237.
- [72] 贺光云, 侯雪, 韩梅, 等. 13 种多酚类异构体的超高效液相色谱-四级杆串联飞行时间质谱分析[J]. 合成化学, 2020, (10): 63–71.
- HE GY, HOU X, HAN M, *et al.* Analysis of 13 polyphenol isomers by UPLC-QTOF mass spectrometry [J]. Chin J Synthetic Chem, 2016, 10(10): 63–71.

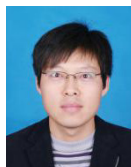
(责任编辑: 郑丽)

作者简介



马雪, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。

E-mail: Mx1838418725@163.com



赵多勇, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与食品安全。

E-mail: luckydyz@163.com