

分析测试

高效液相色谱-电喷雾质谱分析 高粱中多酚种类

刘文义, 那平, 潘玉福, 乔斌*
(天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要:建立了高效液相色谱-电喷雾-四级杆飞行时间质谱(HPLC-ESI-Q-TOF)分析高粱多酚的方法。色谱条件为:流动相A为体积分数为0.1%甲酸的H₂O,流动相B为体积分数为0.1%甲酸的乙腈,流动相梯度A 0~20 min 85%~40%、20~23 min 40%~10%、23~28 min 10%~10%、28~30 min 10%~85%、30~37 min 85%~85%;流速0.2 mL/min,进样量5 μL,柱温30℃。质谱条件为:负离子模式下,毛细管电压2.6 kV,干燥气温度180℃,干燥气流量6 L/min,辅助气压力0.08 MPa,质荷比采集范围100~1 200 m/z,碰撞能量为35 eV。对5种高粱所含的多酚类物质进行分析,共鉴定出20种高粱多酚,包括10种酚酸类物质、3种原花青素、7种酚酸类衍生物。

关键词:液相色谱-电喷雾质谱法;条件优化;负离子模式;高粱;酚酸;原花青素

中图分类号:O656.22

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0235-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.048

Analysis of polyphenols in sorghum by high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry

LIU Wen-yi, NA Ping, PAN Yu-fu, QIAO Bin*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography-electrospray-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (HPLC-ESI-Q-TOF) method is established for the analysis of sorghum polyphenols. Chromatographic conditions are as follows: mobile phase A is 0.1% formic acid in H₂O, mobile phase B is 0.1% formic acid in acetonitrile, mobile phase gradient A is 0-20 min 85%-40%; 20-23 min 40%-10%; 23-28 min 10%-10%; 28-30 min 10%-85%; 30-37 min 85%-85%; flow rate is 0.2 mL·min⁻¹, injection volume is 5 μL, and column temperature is at 30℃. Mass spectrometry conditions are as follows: under negative ion mode, capillary voltage is 2.6 kV, drying gas temperature is at 180℃, drying gas flow rate is 6 L·min⁻¹, auxiliary gas pressure is 0.08 MPa, mass-to-charge ratio collection ranges from 100 m·z⁻¹ to 1,200 m·z⁻¹, and collision energy is 35 eV. After analyzing 5 kinds of sorghum, 20 kinds of sorghum polyphenols are identified, including ten kinds of phenolic acids, three kinds of proanthocyanidins, and seven kinds of phenolic acid derivatives.

Key words: liquid chromatography-electrospray mass spectrometry method; condition optimization; negative ion mode; sorghum; phenolic acid; proanthocyanidins

高粱在世界粮食作物中占有重要的地位,结子率高,是一种很好的经济作物^[1],而且高粱对环境的抗性以及适应性较强,例如抗旱性、耐盐碱性、耐寒性和耐高温性^[2-3]。近年来,发达国家消费高粱等高品质谷物的人数正在缓慢而稳定地增加,这主要是由于高粱等谷物的无麸质特性以及含有大量的植物多酚^[4]。

高粱是酚类化合物特别是酚酸和类黄酮的丰富多样的来源^[5],主要包括花青素、原花青素以及酚

酸类物质。近年来,人们对多酚类物质的研究越来越深入,众多的研究表明,多酚类物质不仅在清除自由基、抗氧化等方面有很好的作用^[6-8],还具有缓解眼疲劳^[9]、防止肝脏病变^[10]、抗癌、预防心脑血管疾病^[11-13]、抗糖尿病^[14]等作用。现有的流行病学证据表明,高粱类食物相较其他谷物类在减小癌症患病率方面有明显的效果^[15]。Mazewski等^[16]研究富含花青素植物提取物的化学成分对结肠癌细胞增殖的影响,发现高粱等谷物类含有的花青素-3-葡萄

收稿日期:2020-07-17;修回日期:2021-03-14

基金项目:国家自然科学基金项目(21511130020)

作者简介:刘文义(1993-),男,硕士,研究方向为天然产物分析研究,liuwenyi_tju@163.com;乔斌(1978-),男,博士,高级工程师,研究方向为有机质谱分析,通讯联系人,jobin@tju.edu.cn。

糖苷是抑制激酶活性的最强的花青素,对于结肠癌细胞的分裂增殖具有很好的抑制效果。Apea-Bah 等^[17]使用高粱提取物生产了一种富含单宁的饮料,他们指出单宁高粱配方有可能用于肥胖或糖尿病患者的饮食,因为有很强的饱腹感,延长消化时间,降低葡萄糖的吸收率。据报道,高粱酚类化合物可激活许多内源性抗氧化剂和解毒酶,例如醌氧化还原酶和谷胱甘肽还原酶^[18]。目前的研究主要集中在高粱的生物活性上,对高粱中多酚物质的具体种类的研究相对较少。

液质联用技术是将液相色谱作为分离系统,质谱作为检测系统的色谱-质谱联用技术^[19]。电喷雾质谱(ESI-MS)是一种大气压电离技术,易于与液相色谱联用。这种软离子化技术产生准分子离子,优点是碎片少,可以直接根据产生的分子离子进行定性^[20]。牛鹏飞等^[21]利用 HPLC-MS 分析了橡子淀粉中所含的鞣花酸、槲皮素类物质;魏园园等^[22]利用高效液相色谱确定了橡子仁中 6 种水解单宁。徐丽曼等^[23]使用电子喷雾离子化质谱对 2 种色谱柱纯化的高粱样品进行分析。鉴定出的 2 种原花青素单体以及由单体构成的原花青素,包括二聚体到六聚体,还有 8 种三聚体。高粱中含有丰富的小分子酚类物质,对高粱中酚类物质的精确定性是高粱制品功能性研究的重要基础,本文中采用液相色谱-电喷雾-高分辨四级杆飞行时间质谱(HPLC-ESI-MS)对高粱中多酚类物质进行定性分析,以获得高粱中酚类物质的组成。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

高粱品种包括徐州 1 号(1)、通杂 136(2)、黑高粱(3)、冀梁 2 号(4)、通杂 108(5),5 种样品均由山西省农业科学院高粱研究所提供;没食子酸、鞣花酸标准品,上海源叶生物科技有限公司;乙醇(分析纯),天津市康科德科科技有限公司;甲酸(色谱纯),东京化成工业株式会社;乙腈(色谱纯),德国默克密理博公司。

1.2 仪器与设备

GL-21M 大容量高速冷冻离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;1200 快速液相色谱,美国安捷伦公司;MicroTOF-Q II 电喷雾-四级杆-飞行时间质谱,美国布鲁克道尔顿公司;RE-2000B 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;DGG-101-1 烘箱,天津市

天宇实验仪器有限公司;BS124S 万分之一分析天平,德国赛多利斯公司;Milli-Q Reference 超纯水机,德国默克密理博公司;AS10200ADT 超声波清洗机,天津奥特赛恩斯仪器有限公司。

1.3 样品处理

分别称取 5 种高粱品种各 10 g 提取多酚,提取剂为 40%丙酮 400 mL,在 50℃水浴下冷凝回流萃取 120 min。提取结束后将提取液离心,取上清液进入旋转蒸发器蒸发至 50 mL,4℃冷柜保藏,进行 HPLC-MS 质谱分析。

1.4 样品分析

采用 HPLC-ESI-TOF/MS 方法。

1.4.1 色谱条件

色谱柱:Venusil ASB C18 反相柱(5 μm ,150 mm \times 2.1 mm)。流动相:流动相 A 为 H₂O(体积分数 0.1%甲酸),流动相 B 为乙腈(体积分数 0.1%甲酸)。线性梯度洗脱程序流动相 A 0~20 min 85%~40%;20~23 min 40%~10%;23~28 min 10%~10%;28~30 min 10%~85%;30~37 min 85%~85%。流速 0.2 mL/min,进样量 5 μL ,柱温 30℃。

1.4.2 质谱条件

负离子模式:质谱扫描使用电喷雾(ESI)离子源,负离子扫描方式;毛细管电压 2.6 kV,干燥气温度 180℃,干燥气流量 6 L/min,辅助气压力 0.08 MPa,干燥气和辅助气均为高纯氮气(体积分数>99.999%);采用甲酸钠标准溶液进行在线校正,质荷比采集范围 100~1 200 m/z ;对离子强度>3 000 的离子进行自动 MS/MS 扫描,碰撞气为高纯氩气(体积分数>99.999%),碰撞能量为 35 eV

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

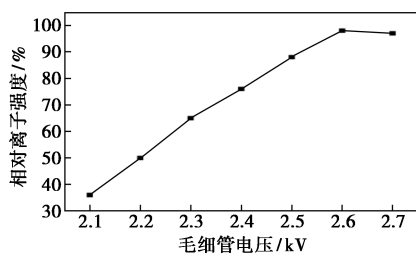
本实验采用了甲醇-水、甲醇-0.1%甲酸水溶液、乙腈-水、乙腈-0.1%甲酸水溶液、0.1%甲酸乙腈-0.1%甲酸水溶液共 5 种流动相组合对没食子酸、鞣花酸标准品进行仪器分析,比较 2 种化合物的出峰时间、分离度、峰形及峰宽、灵敏度等。结果显示,与采用乙腈作流动相相比,甲醇作为流动相时,出峰时间有较大的延迟,响应低,峰宽较大。与乙腈-水作流动相相比较,0.1%乙腈-0.1%甲酸水溶液作流动相时峰型对称性好(见表 1),所以采用 0.1%乙腈-0.1%甲酸水溶液作流动相。

表1 色谱条件优化

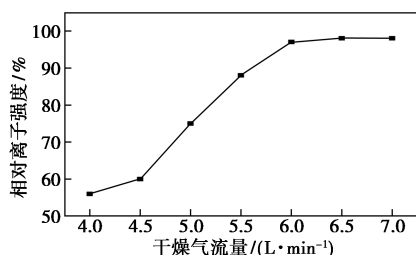
序号	流动相	梯度	流速/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	进样量/ μL	结果
1	甲醇-水	A 0~25 min 90%~45%; 25~30 min 45%~10%; 30~34 min 10%~10%; 34~35 min 10%~90%	0.2	5	目标化合物响应低, 峰宽较大
2	乙腈-水	A 0~25 min 90%~45%; 25~30 min 45%~10%; 30~34 min 10%~10%; 34~35 min 10%~90%	0.2	5	峰前延严重, 对称性不好
3	乙腈-0.1%甲酸水溶液	A 0~20 min 85%~40%; 20~23 min 40%~10%; 23~28 min 10%~10%; 28~30 min 10%~85%	0.2	5	峰对称性不好, 峰宽较大
4	乙腈-0.1%甲酸水溶液	A 0~25 min 90%~45%; 25~30 min 45%~10%; 30~34 min 10%~10%; 34~35 min 10%~90%	0.3	5	峰拖尾严重
5	0.1%甲酸乙腈-0.1%甲酸水溶液	A 0~25 min 90%~45%; 25~30 min 45%~10%; 30~34 min 10%~10%; 34~35 min 10%~90%	0.2	5	峰型良好, 响应值高, 有少量杂质峰
6	0.1%甲酸乙腈-0.1%甲酸水溶液	A 0~25 min 90%~45%; 25~30 min 45%~10%; 30~34 min 10%~10%; 34~35 min 10%~90%	0.2	10	峰型对称性不好, 响应值高

2.2 质谱条件优化

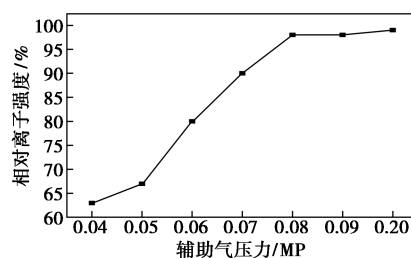
实验中配制 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的没食子酸标准品, 采用进样器直接进样的方式, 记录离子强度, 通过调整毛细管电压、干燥气流量、辅助气压力的大小, 记录峰响应信号, 计算离子相对强度。通过实验分别对毛细管电压、干燥气流量、辅助气压力进行优化, 得到最佳的质谱参数: 质谱扫描使用电喷雾 (ESI) 离子源, 负离子扫描方式; 毛细管电压 2.6 kV , 干燥气温度 180°C , 干燥气流量 $6 \text{ L}/\text{min}$, 辅助气压力 0.08 MPa , 干燥气和辅助气均为高纯氮气 (体积分数 $>99.999\%$), 优化质谱参数如图 1 所示。



(a) 毛细管电压优化



(b) 干燥气流量优化



(c) 辅助气压力优化

图1 质谱条件优化图

2.3 不同品种高粱原花青素和酚酸类物质分析

在负离子扫描模式下, 采用高效液相色谱-质谱的方法对 5 组高粱外种皮提取物中的花青素类物质和酚类物质进行分析, 根据 5 组高粱样品提取物的质谱图和二级质谱图检测到高粱中可能存在多酚类物质共 20 种。这些物质大部分可以在出峰情况较好的 5 号样品中找到 (如图 2)。对这 19 个峰的碎片离子信息进行分析讨论如下。

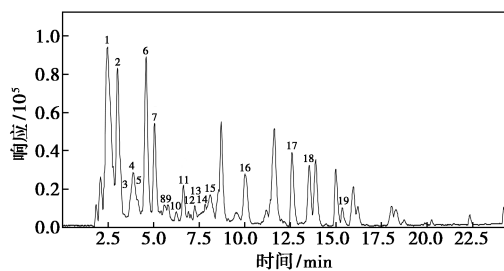


图2 5号高粱样品提取物的高效液相色谱图

峰 1 产生保留时间为 2.701 min , m/z 223.0652

的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 223.065 2,产生的离子碎片为 179.035 2,综合保留时间与质荷比,结合文献[24]判断该化合物为芥子酸,分子质量为 223.060 1。

峰 2 产生保留时间为 3.013 min, m/z 865.198 1 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 865.198 1。在 MS2 中产生 m/z 577.128 4、289.066 4 的碎片离子,前者为带 1 个单位负电荷原花青素 B1,后者为带 1 个单位负电荷的儿茶素,判断该化合物为黄烷-3-醇,分子式为 $C_{45}H_{38}O_{18}$ 。

峰 3 对应的保留时间为 3.214 min,在相应的时间质谱上可以发现 m/z 481.065 3 的准分子离子峰,在 MS2 中产生 m/z 为 301.035 8 的碎片离子, m/z 301.035 8 的碎片离子是分子离子峰 481 失去 $C_6H_{12}O_6$ 所形成的 $[M-180-H]$ 碎片峰,可以判断化合物是葡糖苷衍生物,结合保留时间与文献[25]论证。推测该化合物为鞣花酰基葡萄糖,分子式为 $C_{20}H_{18}O_{14}$ 。

峰 4 对应的保留时间为 3.921 min,在时间质谱上可以检测到 m/z 577.137 6 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 577.137 6,在 MS2 中产生主要的碎片离子有 m/z 425.078 8、289.063 6,其中 m/z 425.078 8 的碎片离子是分子离子峰失去 $C_8H_8O_3$ [$M-152-H$] 所得,后者是带 1 个负电荷的儿茶素离子,综合查到的文献^[26]信息,判断该化合物可能为谷类作物中广泛存在的花青素 B1,分子质量为 578.141 9。

峰 5 产生保留时间为 4.302 min, m/z 153.019 9 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 153.019 9, m/z 271 在 MS2 中产生 m/z 109.023 2、96.018 0、72.627 2 的离子碎片,其中 m/z 109.023 2 的碎片离子是分子离子峰失去 CO_2 所形成的 $[M-44-H]$ 碎片峰,推测其为植物中广泛存在的龙胆酸^[27],分子式为 $C_7H_6O_4$ 。

峰 6 产生 m/z 289.073 1 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 289.073 1,相应的保留时间为 4.604 min,在 MS2 中产生的离子碎片主要有 m/z 109.030 4、203.065 3,进一步分析碎片 109.030 4 为分子离子峰 289 失去 $C_6H_{12}O_6$ 所得到的 $[M-180-H]$ 碎片峰,结合保留时间与查到的文献信息^[25],推断该化合物为儿茶素,分子质量为 289.070 7。

峰 7 对应的保留时间为 4.724 min,相应的时间质谱上可以发现 m/z 为 193.049 5 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 193.049 5,在 MS2 中产生 m/z

148.015 5、105.035 0 的离子碎片,其中 m/z 105.035 0 为分子离子峰 193 失去 $C_4H_8O_2$ 得到的 $[M-88-H]$ 碎片峰。因此,通过分子质量、二级碎片信息结合文献[27],推测峰 13 产生的主要物质为阿魏酸。

峰 8 对应的离子峰的保留时间为 5.703 min,准分子离子峰的 m/z 为 137.025 5,即 $[M-H]^-$ 为 137.025 5,在 MS2 中产生 m/z 136.011 1、109.019 9、49.912 1 的碎片离子, m/z 109.019 9 为分子离子峰 137 失去 CO 所得的 $[M-28-H]$ 碎片峰,综合保留时间和分子质量,推断该化合物为水杨酸。

峰 9 对应的保留时间是 5.813 min,产生 m/z 为 179.035 3 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 179.035 3,精确分子质量为 179.033 4,推测其分子式为 $C_9H_8O_4$,在 MS2 中产生 m/z 135.044 2、107.046 3、144.565 0 的碎片离子,前者为分子离子峰 179 失去 CO_2 所得的 $[M-130-H]$ 碎片峰,结合文献[28],判断其为植物中广泛存在的咖啡酸。

峰 10 产生保留时间为 6.108 min, m/z 469.192 5 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 469.192 5,在 MS2 中产生 m/z 145.085 1、271.056 5 的碎片离子,其中 m/z 271.056 5 由分子离子峰 469 失去 1 分子丁香酸 $C_9H_{10}O_5$ 所得的 $[M-198-H]$ 碎片峰,结合文献[28]可以推断该分子片段为椴木酸双内酯,分子式为 $C_{21}H_{10}O_{13}$ 。

峰 11 和峰 15 所对应的保留时间分别为 6.632、7.814 min,在相应的质谱图上均可以发现 m/z 为 163.039 准分子离子峰,分子离子峰对应的 $[M-H]^-$ 为 163.039,结合保留时间与文献[28]推断相应化合物分别为同分异构体的邻香豆酸和对香豆酸,分子质量为 $C_9H_8O_3$ 。

峰 12 产生保留时间 6.918 min, m/z 433.052 1 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 433.052 1。在 MS2 中产生 m/z 271.061 4、151.003 7 的碎片离子,其中 m/z 271.061 4 为分子离子峰 433 失去葡糖苷得到 $[M-162-H]$ 碎片峰,结合文献与离子的质荷比推断该化合物为鞣花酸-戊糖,分子质量为 434.047 8。

峰 13 产生保留时间为 7.008 min, m/z 463.068 9 的准分子离子峰,即 $[M-H]^-$ 为 463.068 9。在 MS2 中产生 m/z 301.041 7、150.999 7 的碎片离子, m/z 301.041 7 为分子离子峰 463 失去葡糖苷所形成的 $[M-162-H]$ 碎片峰,综合文献资料判断该化合物为鞣花酸-己糖,分子式为 $C_{20}H_{16}O_{13}$ 。

峰 14 对应的保留时间为 7.125 min,在相应的时间质谱上可以发现 m/z 447.093 8 的准分子离子峰,在 MS2 中产生 m/z 为 285.043 7、165.057 5 的碎片离子,其中 m/z 285.043 7 的碎片离子是分子离子峰 447 失去 1 葡萄糖苷 $C_6H_{10}O_5$ 所得的[M-162-H]碎片峰,可以判断化合物是葡萄糖苷衍生物,结合保留时间与文献论证推测该化合物为芹鞣花酸-脱氧己糖,分子质量为 448.063 6。

峰 16 所对应的保留时间为 10.012 min,在相应的质谱图上可以发现 m/z 分别为 301.070 9、169.086 9 准分子离子峰。其中 m/z 301.070 9 的分子离子峰对应的[M-H]⁻为 301.070 9,在 MS2 中产生 m/z 257.015 6、129.043 5、185.032 8、229.024 2 的碎片离子。其中 m/z 257.015 6 的碎片离子可能是 301 失去 1 分子 CO_2 得到的[M-44-H]碎片峰; m/z 229.024 2 的碎片离子是 301 离子失去 1 分子 CO_2 和 1 分子 CO 得到的[M-72-H]碎片峰; m/z 185.032 8 的碎片离子则是 301 失去 2 分子 CO_2 和 1 分子 CO 得到的[M-116-H]碎片峰。通过分子质量、二级碎片信息结合文献资料,推断该物质为鞣花酸,分子式为 $C_{14}H_6O_8$ 。此外, m/z 169.016 9 分子离子峰对应的[M-H]⁻为 169.016 9,在 MS2 中产生 m/z 125.046 2 的碎片离子,为离子 m/z 169.016 9 失去 CO_2 所得的[M-44-H]碎片峰,结合保留时间与文献资料推断该化合物为没食子酸,分子质量为 169.0132。

峰 17 对应的保留时间为 12.612 min,在时间质谱上可以检测到 m/z 197.017 5 的准分子离子峰,即[M-H]⁻为 197.017 5,根据碎片信息与分子离子峰推测分子式为 $C_9H_{10}O_5$,精确分子质量为 198.052 3,综合查到的文献信息,判断该化合物可能为植物中常见的酚酸类物质丁香酸。

峰 18 产生保留时间 12.923 min, m/z 301.033 6 的准分子离子峰,即[M-H]⁻为 301.033 6,在 MS2 中产生 m/z 151.003 1、178.996 7 的离子碎片,结合保留时间可以推测其为槲皮素物质,分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$,精确分子质量为 302.042 1。

峰 19 对应的保留时间为 15.214 min,在时间质谱上可以检测到 m/z 331.048 5 的准分子离子峰,即[M-H]⁻为 331.048 5,在 MS2 中产生主要的碎片离子有 m/z 299.017 2、272.480 3,其中 m/z 299.017 2 是离子 331 失去 O_2 得到[M-32-H]碎片峰,根据碎片信息与分子离子峰,判断该化合物为没食子酰基

葡萄糖。

3 结论

建立了高粱多酚的高效液相色谱-电喷雾-四级杆飞行时间质谱的检测方法,优化了色谱、质谱条件。色谱条件为:流动相 A 为 H_2O (体积分数 0.1% 甲酸),流动相 B 为乙腈(体积分数 0.1% 甲酸)。线性梯度洗脱程序:流动相 A 0~20 min 85%~40%;20~23 min 40%~10%;23~28 min 10%~10%;28~30 min 10%~85%;30~37 min 85%~85%。流速 0.2 mL/min,进样量 5 μ L,柱温 30 $^{\circ}C$ 。质谱条件为:毛细管电压 2.6 kV,干燥气温度 180 $^{\circ}C$,干燥气流量 6 L/min,辅助气压力 0.08 MPa,质荷比采集范围 100~1 200 m/z ;对离子强度>3 000 的离子进行自动 MS/MS 扫描,碰撞气为高纯氩气(体积分数 >99.999%),碰撞能量为 35 eV。

采用液相-电喷雾质谱对 5 组不同高粱品种的外种皮提取液进行检测,通过对结果进行分析,鉴定出 20 种多酚类物质。其中在所有的样品中都检测到了水杨酸和咖啡酸 2 种酚酸类物质,另外没食子酸、阿魏酸、没食子酸、鞣花酸以及相关衍生物没食子酰基葡萄糖、鞣花酸-戊糖、鞣花酸-脱氧己糖和鞣花酰基葡萄糖等衍生物在多数高粱样品中都被检测到,证实了高粱中含有大量的多酚类物质。

参考文献

- [1] 李春宏.酿酒高粱在江苏的发展前景与展望[J].大麦与谷类科学,2019,(4):1-4.
- [2] Johnson G J B J.Phenolic profile and content of sorghum grains under different irrigation managements[J].Food Research International,2017,97:347-349.
- [3] Shen S,Huang R,Li C,*et al*.Phenolic compositions and antioxidant activities differ significantly among sorghum grains with different applications[J].Molecules,2018,23(5):1203-1207.
- [4] Taylor J R N,Schober T J,Bean S R.Novel food and non-food uses for sorghum and millets[J].Journal of Cereal Science,2006,44(3):252-271.
- [5] Althwab S,Carr T P,Weller C L,*et al*.Advances in grain sorghum and its co-products as a human health promoting dietary system[J].Food Research International,2015,77:349-359.
- [6] 郭丽,王鹏,刘东琦,等.花青素对透明质酸-胶原蛋白复合物抗氧化活性的影响[J].食品工业,2019,40(11):194-199.
- [7] 侯锐,陈琦,李少伟,等.花青素及其生物活性的研究进展[J].现代生物医学进展,2015,15(28):5590-5592.
- [8] 王珊珊,陈健,孙爱东,等.蓝莓花青素的提取及抗氧化性的研

- 究[J].北京林业大学学报,2011,3(2):126-129.
- [9] 马越,王丹,张超,等.花青素饮料缓解视疲劳作用的人体试验观察[J].中国食品学报,2015,15(8):42-46.
- [10] 李玉白,黄红焰.花青素协同葡萄糖醛酸对辐射大鼠肝功能的影响[J].中国医科大学学报,2013,42(11):1025-1027.
- [11] 崔建,李晓岩.花青素抗肿瘤作用机制研究进展[J].食品科学,2014,35(13):310-315.
- [12] 钟兰兰,屠迪,杨亚,等.花青素生理功能研究进展及其应用前景[J].生物技术进展,2013,3(5):346-352.
- [13] 韩彬,罗丽萍,陈祥燕,等.花青素抑制肿瘤转移研究进展[J].成都医学院学报,2013,8(1):107-110.
- [14] 韦艳双,田密霞,张美娇,等.蓝莓花青素对糖尿病小鼠器官抗氧化能力的研究[J].食品与机械,2016,32(6):156-159.
- [15] Awika J M, Rooney L W. Sorghum phytochemicals and their potential impact on human health [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(9):1199-1221.
- [16] Mazewski C, Liang K, Gonzalez De Mejia E. Comparison of the effect of chemical composition of anthocyanin-rich plant extracts on colon cancer cell proliferation and their potential mechanism of action using in vitro, in silico, and biochemical assays [J]. *Food Chemistry*, 2018, 242:378-388.
- [17] Apea-Bah F B, Minnaar A, Bester M J, et al. Sorghum-cowpea composite porridge as a functional food, Part II: Antioxidant properties as affected by simulated in vitro gastrointestinal digestion [J]. *Food Chemistry*, 2016, 197:307-315.
- [18] Joseph M Awika, Lloyd W Rooney. Sorghum phytochemicals and their potential impact on human health [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65:1199-1221.
- [19] 沈思捷,文殷.液质联用技术在水质检测中的应用研究进展[J].中国资源综合利用,2018,36(12):78-84.
- [20] 高乃群,曹玉华,陶冠军.锁阳原花青素的 HPLC-MS 分析[J].现代化工,2010,30(10):91-93.
- [21] 牛鹏飞,石晓晴,李林强.椴子淀粉基本理化特性和多酚类物质组成分析[J].中国粮油学报,2018,33(10):34-39.
- [22] 魏园园,刘琪,梁宗瑶,等.栓皮椴子果仁多酚抗氧化与抑菌活性研究[J].食品工业科技,2019,40(20):42-48.
- [23] 徐丽媛,黄曼,涂世,等.高粱原花青素的 ESI-MS 分及其低聚体的 RP-HPLC-MS/MS 法分离鉴定 [J]. 食品科学, 2011, 32(20):221-225.
- [24] 刘琴,吴梨,石嘉怪,等.油菜籽多酚的分布及加工过程对菜籽多酚含量的影响[J].食品科学,2010,31(19):33-37.
- [25] 王克建,杜明,胡小松,等.核桃仁中多酚类物质的液相/电喷雾质谱分析[J].分析化学,2009,37(6):867-872.
- [26] Wu G, Bennett S J, Bornman J F, et al. Phenolic profile and content of sorghum grains under different irrigation managements [J]. *Food Research International*, 2017, 97:347-355.
- [27] Shen S, Huang R, Li C, et al. Phenolic compositions and antioxidant activities differ significantly among sorghum grains with different applications [J]. *Molecules*, 2018, 23(5):1203-1208.
- [28] Khan I, Rahman H, Abd El-Salam N M, et al. Punica granatum peel extracts: HPLC fractionation and LC MS analysis to quest compounds having activity against multidrug resistant bacteria [J]. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 2017, 17(1):247-249. ■

科莱恩在华扩建, 沧州高端添加剂合资工厂开业

4月12日,由科莱恩与北京天罡助剂有限责任公司(简称“天罡”)合资组建的加工和光稳定剂新工厂投产,新工厂位于河北沧州临港经济技术开发区。加工和光稳定剂是典型的防止塑料降解的添加剂,尤其适用于减少由于暴露在光、热和空气等环境下引起的降解。

通过建立合资工厂,科莱恩与天罡将以更强的实力延续其成功合作,更好地满足中国汽车、纺织和涂料等增长性行业对高端加工和光稳定剂不断增长的需求。

“通过这座一流的新设施,我们加强了支持中国客户的能力。该工厂生产的高端稳定剂将满足中国客户对于可持续解决方案的需求。通过与实力雄厚的本土合作伙伴天罡联手,扩大本土生产能力,满足本土需求,科莱恩才能真正在本地市场保持领先地位。”科莱恩首席执行官康睿德(Conrad Keijzer)表示。

“作为高端添加剂解决方案的引领者,我们很高兴能够扩大生产设施的覆盖,加快本地对高性能、可持续的解决方案的可及性。通过一家一流的中国生产工厂,实现科莱恩和天罡的强强联手,让我们更加贴近客

户,这具有非凡的意义。我们也将以优质且可持续的产品,加强支持客户应对具体而多变的挑战的能力。”科莱恩添加剂业务单元全球总裁布莱吉(Francois Bleger)表示。

天罡执行董事刘罡先生表示:“合资工厂的正式开业标志着北京天罡和瑞士科莱恩的合作又取得了一个重要里程碑。基于合作双方的专业实力,工厂将提供世界一流的优质产品和卓越服务,满足亚洲区域对高端添加剂解决方案日益增长的需求。”

中国是科莱恩的重要增长市场,科莱恩致力于进一步提高在中国本土的生产和研发能力。除了这家新开的沧州工厂,上海的科莱恩一体化园区近日也已投入运营,其中包括专注于研发的科莱恩中国创新中心。此外,科莱恩去年宣布在浙江省嘉兴市新建一座 Catofin™ 催化剂生产工厂,并考虑在不久的将来启动进一步扩建。结合中国战略的其他举措,这些扩建将推动科莱恩核心业务的在华销售额超过目前的 4.02 亿瑞士法郎(约为集团持续经营业务销售额的 10%)的水平。(何玮)