

豆奶甲醇提取物中抗氧化活性物质的鉴定

张华¹, SUMNER Lloyd², LEI Zhen-tian², HUHMAN David², WATSON Bonnie², 付福友³, 于杰^{1,4}

(1. 西南大学园艺园林学院, 重庆北碚 400715) (2. The Samuel Roberts Noble Foundation, 俄克拉荷马州阿德莫尔市, 73401) (3. 加拿大农业与农业食品部, 萨斯卡通, SK, S7N 0X2)
(4. 南方山地园艺教育部重点实验室, 重庆北碚 400715)

摘要: 本文主要在研究了豆奶甲醇提取物有无抗氧化活性的基础上, 分析鉴定了其可能存在的抗氧化物质, 为相关研究提供理论依据。测定抗氧化能力的方法包括 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl radical, DPPH)法和铁离子还原能力(Ferric reducing antioxidant power, FRAP)法。比色法测定总酚含量和总黄酮含量。通过超高效液相-四极杆飞行时间串联质谱(Ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight-mass spectrometry, UHPLC-QTOF-MS)测定豆奶甲醇提取液中活性成分的种类和含量。实验表明, 豆奶甲醇提取液具有一定的抗氧化性, 且 DPPH 法和 FRAP 法测定豆奶抗氧化值不存在显著性差异。豆奶甲醇提取物的总酚含量($285.77 \pm 2.93 \mu\text{g/mL}$)远高于总黄酮含量($11.27 \pm 0.51 \mu\text{g/mL}$)。鉴定出 5 种化合物, 其中只有 6,7,4'-三羟基黄酮和 Rha-Ara-GlcA-SoyB 与抗氧化值存在正相关性。异黄酮和大豆甾元两种异黄酮与抗氧化值存在着负相关, 6,7,4'-三羟基黄酮可能是主要的抗氧化物质。

关键词: 豆奶; 抗氧化性; DPPH 法; FRAP 法; 总酚含量; 总黄酮含量

文章编号: 1673-9078(2013)8-1999-2003

Identification of Antioxidants in Methanol Extracts from Soymilk

ZHANG Hua¹, SUMNER Lloyd², LEI Zhen-tian², HUHMAN David², WATSON Bonnie², FU Fu-you³, YU Jie^{1,4}

(1.College of Horticulture and Landscape Architecture, Southwest University, Chongqing 400716, China)

(2.The Samuel Roberts Noble Foundation, Ardmore, OK 73401, USA)

(3.Agriculture and Agri-Food Canada, Saskatoon, SK S7N 0X2, Canada)

(4.Key Laboratory of Horticulture for Southern Mountainous Regions, Ministry of Education, Chongqing 400715, China)

Abstract: The paper mainly investigated the antioxidative capacity of the soymilk methanol extracts and analyzed the possible existing antioxidants. DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl radical) method and FRAP (Ferric reducing antioxidant power) method were used to analyze the antioxidative capacity of soymilk methanol extracts. The total contents of phenolics and total flavonoids were identified by colorimetric method. The kinds and contents of bioactivities of flavonoids were identified by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight-mass spectrometry (UHPLC-QTOF-MS). The results showed that the methanol extracts of soymilk owned antioxidative activity. The antioxidative values showed no difference between DPPH and FRAP methods. Total phenolics content ($285.77 \pm 2.93 \mu\text{g/mL}$) was higher than total flavonoids content ($11.27 \pm 0.51 \mu\text{g/mL}$) in soymilk methanol extract. The compounds were identified and quantified by UHPLC-QTOF-MS. Among five bioactivities identified, 6,7,4'-Trihydroxyflavone and Rha-Ara-GlcA-SoyB showed positive correlation with their antioxidant values. However, genistein and daidzein perform negative correlation with antioxidant values. 6,7,4'-Trihydroxyflavone may be the main compound attributing to antioxidation of the commercial soymilk.

Key words: soymilk; antioxidant; DPPH method; FRAP method; total phenolics content; total flavonoids content

人体许多慢性疾病的发生与人体自由基过度产生密不可分, 所以清除自由基研究一直是世界范围内科学研究的热点。许多研究表明酚类化合物, 黄酮类化

收稿日期: 2013-04-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31171930); 中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2013A014); 西南大学博士启动基金项目(SWU112016)

作者简介: 张华(1982-), 女, 博士, 果品营养与安全

通讯作者: 于杰(1978-), 男, 博士, 副教授, 主要从事植物鉴定研究

合物是重要的抗氧化生物活性物质^[1]。豆奶是一种以大豆为主要生产原料的饮品, 因其营养价值高及口味醇香等原因, 深受欧美消费者喜爱。现代研究分析表明, 豆制品中含有丰富的黄酮类化合物^[2], 尤其是丰富的异黄酮, 这一点赋予大豆及其制品特别的重要性。大豆异黄酮对于预防癌症、骨质疏松症、动脉硬化症和妇女更年期综合症都起到重要的作用^[3]。关于酚类物质和黄酮类化合物的抗氧化机理, 现代研究表明主

要分为两大类：一类是络合具有促进氧化作用的金属离子，另一类是清除自由基。黄酮类化合物将氢供给脂类化合物自由基，自身转变成酚基自由基。酚基自由基的稳定性降低了自动氧化链反应的传递速度，从而抑制脂类进一步被氧化^[4]。测定抗氧化性的方法很多，其中 DPPH 法和 FRAP 法是较常用的实验方法。UHPLC-QTOF-MS 现代分析技术，具有很好的分离鉴定生物活性物质的能力^[5]。研究抗氧化性与抗氧化物质之间的关系，一直是抗氧化研究领域主要内容之一，但是关于商业豆奶抗氧化研究报道不是很深入和系统性，关于其可能的抗氧化物质说法亦说法不一。本文主要对豆奶甲醇提取液的抗氧化性进行测定，以及总酚和总黄酮测定，同时利用现代先进分析技术鉴定其主要的生物活性物质，以及分析其与抗氧化性可能存在的关系，鉴定出豆奶中主要的抗氧化物质。旨在为豆奶抗氧化性相关研究提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料及试剂

豆奶饮品(品牌: Great value, Original Soymilk Organic, Ultra-Pasteurized, xx 厂家)购买自沃尔玛超市, 4 °C 冰箱保存, 避光。

甲醇(HPLC 级)、乙腈(HPLC 级)、超纯水(HPLC 级) 美国 Honeywell 公司; 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼、三水乙酸钠、冰醋酸、三吡啶三吡嗪(2,4,6-Tripyridyl-s-triazine, TPTZ)、三氯化铁、六水氯化铝、抗坏血酸(维生素 C, Vc)、福林酚试剂、7-羟基香豆素美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 仪器与设备

Thermo Scientific Sorvall® Legend RT 型台式低温离心机美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 岛津 UV2401PC 型紫外-可见分光光度计日本岛津公司; Waters ACQUITY UPLC-MICRASS® Q-Tof PREMIERTM 飞行时间质谱仪(Waters, Millford, MA, 英国), 配有 ESI 电离源接口和 Lock-spray 接口; Milli-Q 去离子水发生器美国 Milli-Q 纯水系统。

1.3 实验方法

1.3.1 实验样品制备

取豆奶 1 mL 加入 8 mL 的无水甲醇, 在 4 °C 条件下, 以 3100 r/min 离心 30 min。取 3 mL 上清液为试验样品。每个样品 4 个重复。

UHPLC-QTOF-MS 样品的制备。取 500 μL 的甲

醇提取液, 加入到 1.5 mL 样品瓶, 再加入 500 μL 80% 甲醇(7-羟基香豆素为内标化合物, 浓度为 0.036 mg/mL), 震荡 30 s, 超声 30 s, 在摇床上缓慢提取 2 h。最后 4 °C 条件下, 3100 r/min 离心 30 min, 取上清液 50 μL 用于 UHPLC-QTOF-MS 分析检测。

1.3.2 DPPH 法测定抗氧化性

参照 Gyamfi 等人的测试方法^[6]。准确吸取 50 μL 提取物, 加入 450 μL Tris-HCl 缓冲溶液(50 mM, pH 7.4), 混匀之后加入 1.0 mL 0.1 mM DPPH 甲醇溶液。将混合好的待测溶液, 充分混匀, 室温下避光静置 30 min。测定 517 nm 处样品吸光值, 吸光值越低, 表明样品抗自由基能力越强。Vc 水溶液为标样作标准曲线, 得到吸光度(y) Vc 含量(x)之间的回归方程。样品清除 DPPH· 自由基抗氧化能力用 VCEAC(Vitamin C equivalent antioxidant capacity) 来表示, 单位采用 μg/mL。每个样品重复 4 次。

$$\text{清除率}/\% = \frac{A_i - A_j}{A_i} \times 100\%$$

注: A_i 为加空白甲醇的 DPPH· 吸光度; A_j 为加样品反应后的 DPPH· 吸光度。

1.3.3 FRAP 法测定抗氧化能力

参照 Benzie^[7] 的方法。取 100 μL 的提取物, 加入 3 mL 已经预先混合的 FRAP 反应试剂(10 体积 0.1 mol/L 醋酸缓冲液(pH 3.6): 1 体积 10 mmol/L TPTZ 溶于 40 mmol/L 盐酸): 1 体积 20 mmol/L 三氯化铁)。震荡 30 s, 超声 30 s, 反应 10 min, 混合均匀在 593 nm 下测定吸光度。Vc 水溶液为标样作标准曲线, 得到吸光度(y) 与 Vc 含量(x)之间的回归方程。样品还原三价铁离子抗氧化能力用 VCEAC(Vitamin C equivalent antioxidant capacity) 来表示, 单位采用 μg/mL。每个样品重复 4 次。

1.3.4 总酚含量的测定

参照 Slinkard K 等^[8] 的方法。取 500 μL 提取物加入 6.0 mL 的蒸馏水中, 加入 1.0 mL 福林酚试剂。1 min 后, 加入 2 mL 15% 碳酸钠溶液, 加蒸馏水定容至 10 mL。充分混匀, 在室温下, 避光放置 2 h, 在 760 nm 下测吸光度。以阿魏酸甲醇溶液做标准曲线, 得到吸光度(y) 与阿魏酸含量(x) 之间回归方程, 样品的总酚含量换算为每毫升样品中的含量(μg/mL)。每个样品 4 个重复。

1.3.5 总黄酮含量的测定

参照 Eberhardt 等^[9] 的方法。准确吸取 0.25 mL 提取物, 加入 1.25 mL 的蒸馏水, 加入 75 μL 的亚硝酸钠溶液混匀。6 min 之后加入 150 μL 10% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液静置 5 min。之后加入 0.5 mL 1 M NaOH 溶液。最

终加蒸馏水至 3.0 mL, 混合均匀。在 510 nm 处测定吸光度。以芦丁甲醇溶液做标准曲线, 得到吸光度(y)与芦丁含量(x)之间回归方程。样品中总黄酮的含量换算为每毫升样品中芦丁的含量 ($\mu\text{g/mL}$)。每个样品 4 个重复。

1.3.6 色谱条件

参照 Brechenmacher 等^[10]实验方法采用 Waters 超高效液相色谱(UPLC)。色谱柱: UPLC BEH C18 柱(2.1 mm×150 mm, 1.7 μm) (Waters Acquity) 柱温为 60 $^{\circ}\text{C}$; 自动进样器温度: 4 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积 5 μL ; 流动相: 0.1% 醋酸水溶液(A)-乙腈(B); 流速: 0.56 mL/min; 洗脱程序: 0min~30 min, 5~70% B; 30 min~33 min, 70~95% B; 33 min~36.1 min, 95% B; 36.1 min~39 min, 95% A。

1.3.7 质谱条件

UHPLC-MS 接口为电喷雾离子化源(ESI), 负离子模式; 去溶剂气体流 850 L/h (350 $^{\circ}\text{C}$); 锥孔气体流速 50 L/h (120 $^{\circ}\text{C}$); 质量扫描范围 50~2000 m/z。质量锁定(Lock Mass)参照溶液为蜜三糖(Raffinose, [M-H]-503.1612)。蜜三糖浓度为 50 fmol/mL, 流速 0.2 mL/h。

1.3.8 数据的统计与分析

UHPLC-QTOF-MS 数据通过 AMDIS 软件, MET-IDEA 软件, LC/MSD Trap 5.2 软件, 以及结合实验室自建生物活性物质数据库对色谱质谱数据进行分析。通过 Origin 7.5 软件进行做图分析。Microsoft Excel 软件及 SPSS 软件对实验数据进行分析。

2 结果与讨论

2.1 豆奶甲醇提取物抗氧化性测定

表 1 豆奶甲醇提取液抗氧化性测定

Table 1 Antioxidation of soymilk in methanol extracts

样品名称	DPPH 抑制力 ($\mu\text{g/mL}$)	FRAP 还原力 ($\mu\text{g/mL}$)
豆奶甲醇提取液	252.71±11.70	224.33±3.76

由表 1 可知, 利用 DPPH 法测定抗氧化值, 豆奶甲醇提取物达到 252.71±11.7 $\mu\text{g/mL}$ 。利用 FRAP 法测得豆奶甲醇提取物的抗氧化值达到 224.33±3.76 $\mu\text{g/mL}$ 。两种方法测定结果, 不存在显著性差异 ($P>0.05$)。

2.2 豆奶甲醇提取物中总酚和总黄酮含量的测定

表 2 豆奶甲醇提取液中的总酚和总黄酮含量

Table 2 Total phenolics and total flavonoids content in extracts of soymilk

样品名称	总酚含量 ($\mu\text{g/mL}$)	总黄酮含量 ($\mu\text{g/mL}$)
豆奶甲醇提取物	285.77±2.93	11.27±0.51

由表 2 可知, 豆奶的总酚和总黄酮含量分别为 285.77±2.93 $\mu\text{g/mL}$ 和 11.27±0.51 $\mu\text{g/mL}$, 前者含量远远大于后者的含量, 总酚含量大约是总黄酮含量的 2 倍(见表 2)。两者存在着极显著差异 ($P<0.01$)。

2.3 UHPLC-QTOF-MS 法分析豆奶甲醇提取液中生物活性物质的种类和含量

表 3 UPLC-QTOF-MS 鉴定豆奶甲醇提取液中生物活性物质

Table 3 Compounds' identification in methanol extracts of soymilk by UPLC-QTOF-MS

峰号	化合物名称	化学分子式	相对分子 量/(g/mol)	理论分子 离子峰/(m/z)	实际分子 离子峰/(m/z)	理论保留 时间/min	实际保留 时间/min
1	7-羟基香豆素	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$	162.14	161.02	161.00	4.25	4.30
2	金雀异黄素	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$	270.24	269.04	269.00	5.96	5.90
3	大豆甙元	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$	254.24	253.05	253.10	6.38	6.40
4	6,7,4'-三羟基黄酮	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$	270.24	269.04	269.00	7.30	7.70
5	Ara-Rha-GlcA-Bayogenin/ Quercetin 3-[rhamnosyl-(1->2)-alpha-L-arabinopyranoside]	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{15}$	580.49	941.51	941.50	17.88	17.40
6	Rha-Ara-GlcA-SoyB/1,2-Dihydrodehydroguaiaretic acid	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$	326.39	911.50	911.50	18.30	17.90

经过 UHPLC-QTOF-MS 对豆奶水和甲醇提取物分析, 经 LC/MSD Trap 5.2 软件得到豆奶提取物总离子流图和质谱图。利用 AMDIS 软件, MET-IDEA 软件以及标准化合物数据库信息, 以内标法(7-羟基香豆素为内标化合物)对鉴定出的化合物进行定性和定

量计算^[11]。从图 1、图 2、表 3 及表 4 中可以看出, 豆奶中大约有 30 多个峰被检测到。最终被确定的化合物为 7-羟基香豆素(1 号峰, 内标化合物), 金雀异黄素(2 号峰)、大豆甙元(3 号峰)、6,7,4'-三羟基黄酮(4 号峰), Ara-Rha-GlcA-Bayogenin(5 号峰),

Rha-Ara-GlcA-SoyB (6号峰)。具体数据分析过程, 参见文献^[12-13]。

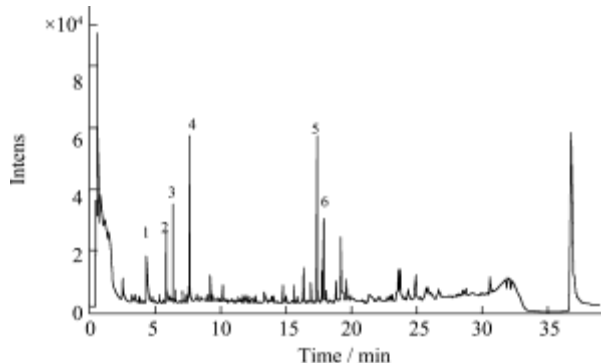


图1 豆奶甲醇提取液总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of methanol extracts of soymilk

注: 1.7-羟基香豆素; 2.金雀异黄素; 3.大豆甙元; 4.6,7,4'-三羟基黄酮; 5.Ara-Rha-GlcA-Bayogenin; 6.Rha-Ara-GlcA-SoyB。

由表4可知, 豆奶中主要检测出的生物活性物质包括金雀异黄素, 大豆甙元, 6,7,4'-三羟基黄酮, Ara-Rha-GlcA-Bayogenin 和 Rha-Ara-GlcA-SoyB 共5种生物活性物质。各种化合物含量存在显著性差异 ($P < 0.05$)。其中 6,7,4'-三羟基黄酮 (785.07 ± 58.93

$\mu\text{g/mL}$) 和 Ara-Rha-GlcA-Bayogenin (656.34 ± 32.47^b) 含量较高, 金雀异黄素含量最低 (159.17 ± 5.73 $\mu\text{g/mL}$)。

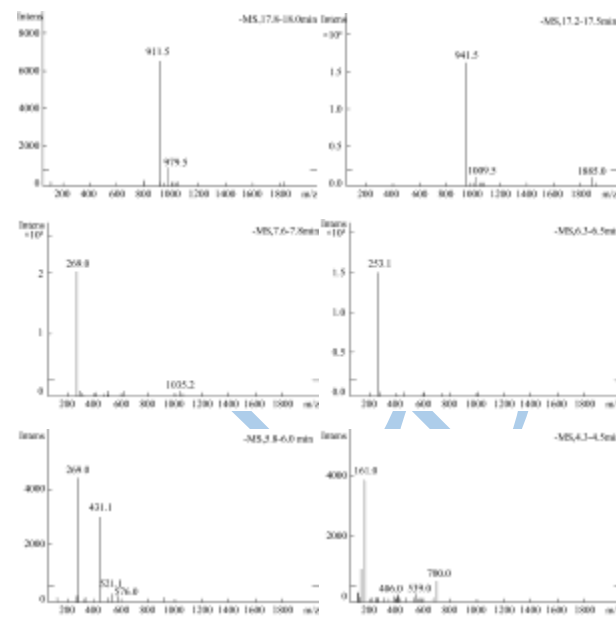


图2 豆奶甲醇提取液被鉴定化合物峰质谱图

Fig.2 Mass spectrum of six compounds identified in methanol extracts of soymilk

表4 豆奶甲醇提取物活性物质种类及含量(平均值 \pm 标准偏差, 4个重复)

Table 4 Kinds and content of bioactivities in soymilk methanol extracts

样品名称	金雀异黄素 ($\mu\text{g/mL}$)	大豆甙元 ($\mu\text{g/mL}$)	6,7,4'-三羟基黄酮 ($\mu\text{g/mL}$)	Ara-Rha-GlcA-Bayogenin ($\mu\text{g/mL}$)	Rha-Ara-GlcA-SoyB ($\mu\text{g/mL}$)
豆奶甲醇提取物	159.17 ± 5.73^c	455.35 ± 20.57^c	785.07 ± 58.93^a	656.34 ± 32.47^b	326.36 ± 21.82^d

注: 小写字母代表显著性差异。

2.4 相关性分析

表5 豆奶抗氧化性与生物活性物质种类和含量相关性分析

Table 5 Correlation analysis between antioxidation and content

kinds of bioactivities in soymilk

	清除 DPPH 自 由基的能力	FRAP 铁离 子还原力法
清除 DPPH 自由基的能力	××	××
FRAP 法还原力	0.48	××
总酚含量	0.19	-0.57
总黄酮含量	-0.72	-0.90
金雀异黄素	-0.93	-0.16
大豆甙元	-0.82	0.46
6,7,4'-三羟基黄酮	0.52	0.93
Ara-Rha-GlcA-Bayogenin	-0.74	-0.86
Rha-Ara-GlcA-SoyB	0.01	0.40

由表5可知, 总酚含量与 FRAP 法存在着负相关, 总黄酮含量和抗氧化性呈现负相关。金雀异黄素, 大

豆甙元和 Ara-Rha-GlcA-Bayogenin 也基本与抗氧化性呈现负相关, 但 6,7,4'-三羟基黄酮和 Rha-Ara-GlcA-SoyB 与两种抗氧化值存在着正相关, 其中 6, 7, 4'-三羟基黄酮含量与 FRAP 法测定抗氧化值相关性达到 0.93。

3 结论

3.1 豆奶饮品因其含有丰富的营养物质及生物活性物质, 成为科学研究的热点。但是关于其抗氧化活性的有无及影响其抗氧化物质的种类的研究, 说法不一。本文在传统抗氧化研究技术的基础上, 结合现代 HPLC-QTOF-MS

3.2 先进分析技术, 深入研究了豆奶中主要存在的生物活性物质, 及分析可能存在的抗氧化物质。整个实验过比较了两种常规体外抗氧化测定方法的异同, 测定了主要的生物活性物质总酚和总黄酮的含量。以及鉴定出 5 种生物活性物质, 并对整个抗氧化测定值和生物活性物质含量进行相关性分析。由抗氧化测定值

可知豆奶商业饮品具有一定的抗氧化性。总酚含量和抗氧化值存在正相关,但黄酮类化合物总含量,以及两种异黄酮和一种皂苷元与其抗氧化性存在着负相关。但 6,7,4'-三羟基黄酮以及 Rha-Ara-Glc A-SoyB 与抗氧化存在着正相关。这些物质具备抗氧化的结构特点,即具有酚羟基或者具有羧基。有研究表明酚羟基与自由基结合的化合物,由于羟基中氧原子的 $p\pi$ 共轭效应具有强烈的斥电子作用,使得与活性自由基反应后生成的黄酮自由基更稳定^[4]。本实验未鉴定出酚类物质,有待进一步研究。本文结果表明豆奶中的异黄酮与抗氧化性存在着负相关,6,7,4'-三羟基黄酮可能是主要的抗氧化物质。

参考文献

- [1] Chen L, Ma X B, Liang Y H, et al. Effects of Persimmon Leaf Total Flavonoids Enzyme of Lipoprotein Metabolism and Antioxidation in Hyperlipidemia Rats [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2011, 9(1): 74-77
- [2] Chen K I, Erh M H, Su N W, et al. Soyfoods and soybean products: from traditional use to modern applications [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 96(1): 9-22
- [3] McCUE P, Shetty K. Health Benefits of Soy Isoflavonoids and Strategies for Enhancement: A Review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2004, 44(5): 361-367
- [4] 黄池宝,罗宗铭,宾丽英.黄酮类化合物抗氧化性与其结构关系的研究[J].广东工业大学学报,2000,17(2):71-74
Huang C B, Luo Z M, Bin L Y. Study on the Relation Between Structure and Antioxygenic Activity of Flavonoid [J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2000, 17(2): 71-74
- [5] Su S, Guo J, Duan J. Ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of the bioactive components and their metabolites of ShaofuZhuyu decoction active extract in rat plasma [J]. Journal of Chromatography B, 2010, 878(3-4): 355-362
- [6] Gyamfi M A, Yonamine M, Aniya Y. Free-radical scavenging action of medicinal herbs from Ghana
Thonningia sanguine on experimentally-induced liver injuries [J]. Gen.Pharmacol, 1999, 32: 661-667
- [7] Benzie F F, Strain J J. Ferric Reducing/Antioxidant Power Assay: Direct Measure of Total antioxidant Activity of Biological Fluids and Modified Version for Simultaneous Measurement of Total Antioxidant Power and Ascorbic acid Concentration [J]. Methods in Enzymology, 1999, 299: 15-23
- [8] Slinkard K, Singleton V L. Total phenol analyses: Automation and Comparison with Manual Methods [J]. Am. J. Enol. Vitic, 1997, 28: 49-55
- [9] Eberhardt M V, Lee C Y, Liu R H. Antioxidant activity of fresh apples [J]. Nature, 2000, 405: 903-904
- [10] Brechenmacher L, Lei Z, Libault M. Soybean Metabolites Regulated in Root Hairs in Response to the Symbiotic Bacterium *Bradyrhizobium japonicum* [J]. Plant Physiology, 2010, 153(4): 1808-1822
- [11] 李永香,黄勇,李发生,等.GC/MS 内标法同时测定食品中 31 种有机磷农残的实验方法研究[J].中国卫生检验杂志, 2004,14(16): 677-679
Li Y X, Huang Y, Li F S. Identification of 31 Organophosphorus Pesticide Residues in foods by Internal standard-GC/MS [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2004, 14(16): 677-679
- [12] 秦榜辉,张勇,赵平,等.排污口有机污染物的 GCMS/AMDIS 定性分析[J].海洋环境科学,2009,28: 94-98
Qin B H, Zhang Y, Zhao P, et al. Qualitative determination of organic pollutants in drain outlet by GCMS/AMDIS [J]. Marine Environmental Science, 2009, 28(Supp. 1): 94-98
- [13] Broeckling C D, Reddy I R, Duran A L, et al. MET-IDEA: Data extraction tool for mass spectrometry-based metabolomics [J]. Anal. Chem, 2006, 78(13): 4334-4341
- [14] Kang J, Li Z, Wu T, et al. Anti-oxidant capacities of flavonoid compounds isolated from acai pulp (*Euterpe oleracea* Mart.) [J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 610-617