

高效液相色谱法测定山楂叶中的 9种酚类成分

杨晓博¹,王荣芳¹,贾亚楠¹,毕振良²,陆凤琴²,崔同^{1,*}

(1.河北农业大学食品科技学院,河北保定 071000;

2.兴隆县林业局,河北承德 067000)

摘要:利用反相高效液相色谱法同时测定山楂叶中的9种酚类成分。结果表明,9种酚类成分在2~500 μg/mL之间呈良好的线性关系,r介于0.9995~0.9999。加标回收率为93.7%~110.2%,相对标准偏差在0.69%~4.58%之间。对29个品种的山楂叶进行测定,9种酚类成分的平均含量由低到高依次为:异槲皮苷、金丝桃苷、原花青素 C1、原花青素 D1、表儿茶素、原花青素 B2、绿原酸、红果酸、牡荆素鼠李糖苷。其中黄酮和酚酸含量较高,达15 mg/g D.W左右,原花青素类成分含量达6 mg/g D.W。该方法具有简便、准确的优点。

关键词:高效液相色谱法,山楂叶,原花青素,红果酸,黄酮

Determination of nine phenolic components in the leaves of Chinese hawthorn by HPLC

YANG Xiao-bo¹, WANG Rong-fang¹, JIA Ya-nan¹, BI Zhen-liang², LU Feng-qin², CUI Tong^{1,*}

(1.College of Food Science and Technology, Agriculture University of Hebei, Baoding 071000, China;

2.Forestry Bureau of Xinglong County, Chengde 067000, China)

Abstract:Nine phenolic components in the leaves of Chinese hawthorn were determined by RP-HPLC simultaneously. The results indicated that the linearity ranges of nine compounds were between 2~500 μg/mL and the correlation coefficient (r) were between 0.9995~0.9999. The recovery was 93.7%~110.2%. The relative standard deviations were between 0.69%~4.58%. The average content of nine phenolic components from low to high were isoquercitrin, hyperoside, procyanidin C1, procyanidins D1, epicatechin, proanthocyanidin B2, chlorogenic acid, eucomic acids, vitexin-2''-O-rhamnoside. Among them, the content of flavonoids and phenolic acids was higher than 15 mg/g D.W and the content of proanthocyanidins was up to 6 mg/g D.W. The method of HPLC was simple and accurate.

Key words:high performance liquid chromatography; Chinese hawthorn leaves; procyanidins; eucomic acids; flavonoids

中图分类号:TS255.7

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2017)10-0062-05

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2017.10.004

山楂 (*Crataegus pinnatifida* Bge. var. *major* N.E. Br.)为蔷薇科山楂属植物。山楂及山楂叶作为中药材早在《本草经集注》和东晋葛洪的《肘后备急方》^[1]中便有记载。山楂叶的现代药学研究起源于上世纪80年代前后联邦德国开展的系统研究,并开发出一种用于NYHA I~II级心脏病治疗的标准化山楂提取物^[2]。上世纪末中国学者也曾以同属的中国山楂叶为原料,开发出山楂叶黄酮药物,并被《中国药典》所收录^[3]。目前,还有多名学者利用山楂提取物做NYHA I~II级心脏病的临床研究^[4]。山楂叶中不仅含有黄酮类成分,而且还含有原花青素和酚酸等酚类成分^[5-7]。

近年来,部分学者曾采用HPLC法分别对山楂叶中的绿原酸、牡荆素葡萄糖苷、牡荆素鼠李糖苷、金丝桃苷和槲皮素等成分进行了分析^[8-10],但未涉及原花青素等成分。欧洲学者曾开发出山楂叶中原花青素分析方法^[11],但却不能同时分析黄酮。许文^[12]等采用UPLC-MS/MS对三叶青中黄酮、原花青素成分进行同时检测,但该方法对仪器要求较高,不利于广泛应用。本研究拟在前期学者研究^[13-14]的基础上开发一种用于同时测定山楂叶中的原花青素、黄酮和酚酸等9种主要酚类成分的检测方法,并对29个不同品种的山楂叶样品进行了测定,为山楂叶及相关产品的质量控制在提供参考。

收稿日期:2016-11-28

作者简介:杨晓博(1993-),女,在读硕士研究生,研究方向:农产品加工及贮藏工程,E-mail:15031258295@163.com。

* 通讯作者:崔同(1956-),男,博士,教授,研究方向:天然产物活性成分分析,E-mail:cuitong98@aliyun.com。

基金项目:河北省自然科学基金(C2015204187)。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

山楂叶 共 29 个品种(大旺、豫北红、集安紫肉、大货、窄口、小糖球、伏里红、大糖球、丰收红、敞口、秋金星、大黄绵楂、辽红、大绵球、甜水、安泽大果、西丰红、涑水大金星、锦红、自根系、磨盘、9039、绵红、兴隆二号、兴隆三号、兴隆紫肉、小金星、雾灵红、燕瓢红),均采自河北省兴隆县山楂资源圃,采样时间为 2015 年 5 月 27 日,采样后冷冻干燥,保存于真空干燥器中备用;标准对照品:表儿茶素、绿原酸 购于美国 Sigma 公司;金丝桃苷、异槲皮苷、牡荆素鼠李糖苷 购于上海源叶生物科技有限公司;原花青素 B2、原花青素 C1、原花青素 D1 以及红果酸 均由本实验室从山楂果实中分离提纯^[14],采用电喷雾质谱、NMR 法以及硫解-HPLC 法对上述化合物进行结构鉴定,与相关参考文献对比得到证实^[13],通过峰面积归一化法测得其纯度均在 95% 以上;纯净水 杭州娃哈哈集团有限公司;乙腈、甲醇 Honeywell Burdick & Jackson 公司,色谱纯;其余试剂 为分析纯。

Agilent-1200 型高效液相色谱仪 由在线脱气机,低压四元梯度泵,光电二极管阵列检测器以及 Agilent Chemstation 色谱工作站组成,Agilent 公司;CO-3010 柱恒温控制箱 天津美瑞泰克科技有限公司;KQ-5200E 型数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 称取山楂叶样品 0.5 g 于研钵中,滴入 3 滴 80% 磷酸并分次加入 15 mL 纯净水研磨均匀,用 95% 乙醇转移至 50 mL 容量瓶中,超声波提取 11 min,用 95% 乙醇定容,静置,取上清液离心(4000 r/min, 5 min),经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,待 HPLC 分析。

1.2.2 HPLC 分析条件的选择 分别选用 3 种色谱柱:Hypersil BDS C₁₈(250 mm \times 4.6 mm id, 5 μm)、Hypersil BDS C₁₈(200 mm \times 4.6 mm id, 5 μm)和 Sino Chrom ODS C₁₈(200 mm \times 4.6 mm id, 5 μm),3 种流动相(甲醇-0.05% 甲酸、乙腈-0.05% 甲酸、甲醇-乙腈-0.05% 甲酸)及不同的梯度洗脱程序进行实验。

1.2.3 HPLC 分析条件 色谱柱 Hypersil BDS C₁₈(250 mm \times 4.6 mm id, 5 μm);流动相 A:甲醇/乙腈 = 1:2 含 500 $\mu\text{L/L}$ 甲酸;流动相 B:500 $\mu\text{L/L}$ 甲酸水溶液;梯度洗脱程序:0 ~ 26 min, 8% ~ 20% A; 26 ~ 30 min, 20% ~ 50% A; 30 ~ 35 min, 50% A; 35 ~ 37 min, 50% A; 37 min ~ 47 min, 8% A; 流速:0.8 mL/min;柱温 45 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL ;DAD 检测器,检测波长:原花青素 B2、原花青素 C1、原花青素 D1、红果酸为 280 nm,绿原酸、牡荆素鼠李糖苷、金丝桃苷、异槲皮苷为 350 nm,外标峰面积法进行定量分析。

1.2.4 标准曲线的绘制 将绿原酸、红果酸、表儿茶素、原花青素 B2、原花青素 C1、原花青素 D1、牡荆素鼠李糖苷、金丝桃苷及异槲皮苷标准对照品溶于甲醇中,配制成 0.5 mg/mL 的混合标准对照品储备液,用甲醇稀释成不同浓度的标准液,进样分析后绘制

标准曲线。

2 结果与分析

2.1 色谱柱的比较

对于同样规格的 ODS 和 BDS 柱,BDS 柱分离的色谱峰型和分离度较 ODS 柱好;较长的色谱柱塔板数高,使原花青素 B2、原花青素 C1、原花青素 D1 与其他杂峰分离良好,故确定 Hypersil BDS C₁₈(250 mm \times 4.6 mm id, 5 μm)为本实验的色谱柱。

2.2 流动相的选择

用甲醇-0.05% 甲酸为流动相时,采用 40% 的甲醇,10 种多酚成分不能很好的分开,当甲醇降到 25% 时,原花青素 B5 的保留时间较长。采用乙腈-0.05% 甲酸为流动相,当乙腈溶液为 20% 时,原花青素 B5 出峰时间较早,但其余的成分不能很好分开,当降低乙腈为 12% 时,其余成分能够很好分开。当采用甲醇-乙腈-0.05% 甲酸作为流动相时,为了节约时间,采用梯度洗脱的方式,以甲醇和乙腈 1:2(v/v)作 A 液,水为 B 液。当样品采用 1.2.3 的 HPLC 分析条件时,目标化合物之间分离效果较好,且基线平稳。9 种酚类成分对照品和山楂叶样品的色谱图见图 1。由图 1 看出,在选定的分析条件下,样品中的 9 种多酚与其他杂峰在 47 min 内实现了良好分离。

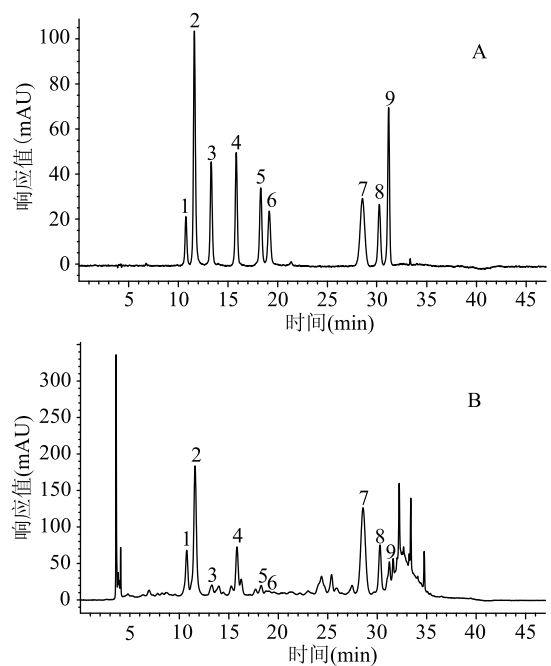


图 1 9 种山楂酚类成分对照品(A)

和山楂叶样品(B)的 HPLC 图

Fig.1 HPLC profile of nine phenolic references(A) and Chinese hawthorn leaves sample(B)

注:1-红果酸,2-绿原酸,3-原花青素 B2, 4-表儿茶素,5-原花青素 C1,6-原花青素 D1, 7-牡荆素鼠李糖苷,8-金丝桃苷,9-异槲皮苷。

2.3 HPLC 方法评价

2.3.1 精密度实验 准确吸取 0.5 mg/mL 混合对照品,按 1.2.3 中的色谱条件连续进样 5 次,对各个色谱峰的峰面积进行统计,结果见表 1,相对标准偏差

表1 方法精密度的评价
Table 1 Evaluation of the precision

成分	红果酸	原花青素 B2	表儿茶素	原花青素 C1	原花青素 D1	绿原酸	牡荆素 鼠李糖苷	金丝桃苷	异槲皮苷
RSD(%)	1.80	1.31	0.94	1.01	1.85	1.96	0.80	1.00	0.83

表2 对照品的回归方程、相关系数、线性范围及最低检出限
Table 2 The regression equation, correlation coefficient, linear range and the minimum detection limit

成分	回归方程	相关系数	线性范围(μg/mL)	最低检出限(μg/mL)
红果酸	Y = 1.1981X - 3.6136	0.9995	2~500	1.5
原花青素 B2	Y = 3.6745X + 20.3	0.9996	2~500	1.0
表儿茶素	Y = 3.8049X + 27.190	0.9998	2~500	1.0
绿原酸	Y = 8.150X + 29.610	0.9997	2~500	1.0
牡荆素鼠李糖苷	Y = 9.641X + 20.789	0.9999	2~500	1.0
原花青素 C1	Y = 6.1326X - 14.570	0.9998	2~500	1.5
原花青素 D1	Y = 4.9856X - 2.5692	0.9999	2~500	1.5
异槲皮苷	Y = 3.0048X - 9.88042	0.9996	2~500	1.5
金丝桃苷	Y = 1.5974X - 5.2478	0.9997	2~500	1.5

(RSD) 在 0.80% ~ 1.96% 之间, 表明该方法精密度良好。

2.3.2 方法的回归方程、线性范围和最低检出限 按1.2.4 步骤配制混合标准对照品溶液, 对各个标准对照品的峰面积进行统计, 经过计算得到回归方程、相关系数和线性范围。以 3 倍信噪比得到最低检出限。结果列于表 2。结果表明, 响应值与进样量之间具有良好线性相关性, 相关系数介于 0.9995~0.9999 之间, 最低检出限范围为 1.0~1.5 μg/mL, 可以满足常规样品的定量分析。

2.3.3 加标回收率 在山楂叶样品中加入准确称取的 9 种酚类物质的标准品, 按 1.2.1 所述对样品进行处理, 平行 5 份, 用 1.2.3 所述的色谱条件对未加标样品和已加标样品进行测定, 通过统计峰面积, 计算出各组成分的加标回收率, 结果见表 3。结果表明, 9 种酚类的加标回收率介于 93.7% ~ 110.2%, RSD 为 0.69% ~ 4.58%, 回收率均较高, 可满足常规定量分析需要。

2.4 不同品种山楂叶中 9 种酚类成分的含量测定

采用 1.2.3 所述方法对 5 月采集并冻干后的 29

表3 九种酚类的加标回收率
Table 3 Recoveries of nine phenolic compounds

成分	加入量 (mg/g)	回收率 (%)	RSD (%)
红果酸	5.60	96.2	1.53
绿原酸	2.71	108.1	0.89
原花青素 B2	1.30	100.6	0.69
表儿茶素	2.87	93.7	1.87
牡荆素鼠李糖苷	9.78	110.2	1.17
原花青素 C1	0.65	95.6	0.71
原花青素 D1	0.72	98.7	1.51
金丝桃苷	0.26	96.4	3.52
异槲皮苷	0.07	99.0	4.58

种山楂叶中 9 种酚类成分的含量进行分析检测, 结果见表 4。

由表 4 可以看出, 在 29 个不同品种的山楂叶中均检出了红果酸、原花青素 B2、表儿茶素、原花青素

表4 不同山楂叶中 9 种酚类成分的含量测定结果(mg/g D.W)

Table 4 Determination results of 9 phenolic compounds in hawthorn leaves among different cultivars(mg/g D.W)

品种	红果酸	原花青素 B2	表儿茶素	原花青素 C1	原花青素 D1
大旺	13.2 ± 0.04	2.24 ± 0.04	2.48 ± 0.19	2.39 ± 0.10	1.98 ± 0.19
豫北红	6.29 ± 0.35	0.78 ± 0.04	0.14 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.77 ± 0.03
集安紫肉	13.3 ± 0.23	2.14 ± 0.10	1.90 ± 0.13	1.44 ± 0.06	1.18 ± 0.11
大货	14.5 ± 0.26	1.95 ± 0.05	1.63 ± 0.11	1.00 ± 0.07	1.03 ± 0.03
窄口	12.9 ± 0.22	2.26 ± 0.12	3.7 ± 0.05	2.22 ± 0.10	1.93 ± 0.11
小糖球	8.05 ± 0.22	1.20 ± 0.06	0.69 ± 0.03	1.20 ± 0.03	1.66 ± 0.15
伏里红	13.7 ± 0.17	1.71 ± 0.03	1.95 ± 0.07	1.31 ± 0.13	1.92 ± 0.12
大糖球	13.8 ± 1.30	2.13 ± 0.19	2.81 ± 0.28	1.71 ± 0.15	1.62 ± 0.16
丰收红	13.4 ± 0.10	1.38 ± 0.05	2.51 ± 0.22	1.46 ± 0.13	0.99 ± 0.12
敞口	12.7 ± 0.50	2.07 ± 0.05	2.96 ± 0.17	1.99 ± 0.02	1.62 ± 0.13
秋金星	12.8 ± 0.65	1.39 ± 0.15	1.46 ± 0.13	0.95 ± 0.10	1.32 ± 0.11
大黄绵楂	9.89 ± 0.53	1.25 ± 0.03	0.59 ± 0.03	0.93 ± 0.06	1.19 ± 0.10
辽红	13.4 ± 0.50	1.60 ± 0.12	2.20 ± 0.32	1.33 ± 0.16	1.48 ± 0.14

续表

品种	红果酸	原花青素 B2	表儿茶素	原花青素 C1	原花青素 D1
大绵球	3.97 ± 0.38	0.78 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.76 ± 0.08
甜水	13.5 ± 0.53	1.78 ± 0.12	1.70 ± 0.13	1.24 ± 0.13	1.39 ± 0.11
安泽大果	6.88 ± 0.69	0.92 ± 0.10	0.18 ± 0.03	0.41 ± 0.04	0.73 ± 0.04
西丰红	3.74 ± 0.28	0.60 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.91 ± 0.09
涑水大金星	10.7 ± 0.27	1.30 ± 0.06	0.80 ± 0.05	0.94 ± 0.04	1.49 ± 0.11
锦红	11.6 ± 0.70	1.54 ± 0.13	1.61 ± 0.08	1.20 ± 0.11	1.50 ± 0.03
自根系	15.0 ± 0.60	2.32 ± 0.12	3.64 ± 0.03	2.31 ± 0.05	1.67 ± 0.10
磨盘	14.2 ± 1.02	1.74 ± 0.12	1.70 ± 0.13	1.31 ± 0.11	1.98 ± 0.18
9039	13.4 ± 0.27	1.90 ± 0.04	2.13 ± 0.03	1.47 ± 0.09	1.48 ± 0.10
绵红	13.9 ± 1.32	2.50 ± 0.23	2.59 ± 0.19	2.10 ± 0.13	2.24 ± 0.10
兴隆二号	9.48 ± 0.46	1.13 ± 0.06	0.72 ± 0.05	0.83 ± 0.07	1.30 ± 0.12
兴隆三号	13.6 ± 0.37	1.80 ± 0.15	1.76 ± 0.13	1.39 ± 0.04	1.35 ± 0.06
兴隆紫肉	13.4 ± 0.39	1.70 ± 0.04	1.20 ± 0.07	1.39 ± 0.04	1.21 ± 0.10
小金星	8.26 ± 0.30	1.25 ± 0.01	0.68 ± 0.05	1.23 ± 0.11	1.21 ± 0.10
雾灵红	12.3 ± 0.13	2.02 ± 0.05	1.19 ± 0.10	2.23 ± 0.06	2.27 ± 0.05
燕瓢红	17.3 ± 0.64	1.72 ± 0.07	1.46 ± 0.17	1.10 ± 0.07	1.58 ± 0.12
平均	11.6 ± 3.23	1.63 ± 0.50	1.61 ± 1.00	1.29 ± 0.60	1.44 ± 0.41

品种	绿原酸	牡荆素鼠李糖苷	金丝桃苷	异槲皮苷
大旺	2.60 ± 0.17	11.2 ± 0.18	0.38 ± 0.01	0.07 ± 0.01
豫北红	0.95 ± 0.09	16.7 ± 0.06	0.30 ± 0.02	0.11 ± 0.01
集安紫肉	3.06 ± 0.07	19.7 ± 0.35	0.57 ± 0.01	0.19 ± 0.02
大货	4.01 ± 0.09	14.2 ± 0.33	0.25 ± 0.01	0.05 ± 0.01
窄口	6.46 ± 0.20	17.0 ± 0.45	0.74 ± 0.01	0.17 ± 0.01
小糖球	1.83 ± 0.13	14.0 ± 0.65	0.55 ± 0.04	0.19 ± 0.01
伏里红	4.48 ± 0.13	15.6 ± 0.22	0.36 ± 0.01	0.03 ± 0.01
大糖球	5.04 ± 0.35	16.1 ± 1.57	0.51 ± 0.05	0.11 ± 0.01
丰收红	1.83 ± 0.10	4.64 ± 0.07	0.16 ± 0.01	0.03 ± 0.01
敞口	3.52 ± 0.13	11.1 ± 0.45	0.67 ± 0.04	0.21 ± 0.01
秋金星	1.80 ± 0.16	13.1 ± 1.11	1.25 ± 0.13	0.28 ± 0.01
大黄绵楂	1.17 ± 0.06	14.0 ± 0.86	0.36 ± 0.03	0.09 ± 0.01
辽红	4.13 ± 0.29	15.8 ± 0.11	0.53 ± 0.01	0.13 ± 0.01
大绵球	0.45 ± 0.07	6.57 ± 0.84	痕量 a	痕量 a
甜水	3.25 ± 0.14	13.1 ± 0.16	0.30 ± 0.01	0.10 ± 0.01
安泽大果	0.93 ± 0.09	20.7 ± 1.23	0.43 ± 0.04	0.11 ± 0.01
西丰红	0.51 ± 0.02	16.0 ± 0.29	0.24 ± 0.01	0.06 ± 0.01
涑水大金星	2.37 ± 0.17	16.0 ± 0.41	0.16 ± 0.01	0.02 ± 0.01
锦红	3.62 ± 0.14	12.1 ± 0.38	0.41 ± 0.03	0.11 ± 0.01
自根系	5.76 ± 0.02	12.9 ± 0.26	0.88 ± 0.03	0.28 ± 0.01
磨盘	3.71 ± 0.33	20.9 ± 0.95	0.55 ± 0.04	0.09 ± 0.01
9039	3.89 ± 0.14	14.8 ± 0.19	0.41 ± 0.02	0.08 ± 0.01
绵红	3.63 ± 0.34	24.9 ± 2.10	0.72 ± 0.05	0.23 ± 0.02
兴隆二号	2.44 ± 0.06	16.4 ± 0.12	0.44 ± 0.01	0.06 ± 0.01
兴隆三号	3.96 ± 0.17	19.3 ± 0.23	0.36 ± 0.03	0.06 ± 0.01
兴隆紫肉	4.03 ± 0.16	17.7 ± 0.30	0.42 ± 0.01	0.11 ± 0.01
小金星	2.45 ± 0.11	15.1 ± 0.08	0.48 ± 0.02	0.06 ± 0.01
雾灵红	2.53 ± 0.08	6.05 ± 0.16	2.55 ± 0.07	0.54 ± 0.04
燕瓢红	4.16 ± 0.30	17.6 ± 0.33	0.41 ± 0.01	0.11 ± 0.01
平均	3.05 ± 1.49	14.9 ± 4.33	0.53 ± 0.45	0.13 ± 0.11

注:a.含量低于检测限。

C1、原花青素 D1、绿原酸、牡荆素鼠李糖苷 7 种酚类成分。金丝桃苷和异槲皮苷等氧苷黄酮的含量较低,平均值为 0.53 mg/g D.W 和 0.13 mg/g D.W,其中大绵球中 金丝桃苷和异槲皮苷的含量均低于检出限。根据检测的结果得出碳苷黄酮(牡荆素鼠李糖苷)/氧苷黄酮(C/O)比为 22.6,山楂叶中红果酸的含量高于绿原酸,与文献报道^[5]的结果相似。山楂叶中表儿茶素的含量较高,平均为 1.61 mg/g D.W,这些结果与文献报道^[15]一致。山楂叶中的 9 种酚类成分的含量由低到高依次为:异槲皮苷、金丝桃苷、原花青素 C1、原花青素 D1、表儿茶素、原花青素 B2、绿原酸、红果酸、牡荆素鼠李糖苷。山楂叶中的黄酮类即金丝桃苷、异槲皮苷、牡荆素鼠李糖苷的平均总含量达 15 mg/g D.W 左右和酚酸类即绿原酸、红果酸的平均总含量达 15 mg/g D.W 左右,原花青素类成分原花青素 B2、原花青素 C1、原花青素 D1 平均总含量达 6 mg/g D.W。

3 结论

建立了一种用于检测山楂叶中 9 种酚类成分的反相高效液相色谱法,在优化的色谱条件下,9 种酚类成分在 47 min 内实现了良好分离,且该方法灵敏度高、准确性好及重复性较好,可用于山楂叶中酚类成分定量分析。采用建立的方法对 29 种不同品种山楂叶中 9 种酚类成分的含量进行了分析,结果表明,山楂叶中的多酚类成分以黄酮和酚酸类成分为主,不同品种中的 9 种酚类成分含量有所不同。

参考文献

- [1] 宋立人,洪恂,丁绪亮,等.现代中药学大辞典[M].上册.北京:人民卫生出版社,2001:165-168.
- [2] Wagner H. Phytomedicine research in Germany [J]. Environ Health Perspect, 1999, 107(10): 779-781.
- [3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典一部[S].北京:化学工业出版社,2005:575-576.
- [4] 李挺,张莉,齐刚.350 山楂鲜果标准提取物治疗 NYHA II

(上接第 61 页)

- [5] 谱检测的预处理方法研究[J].光谱学与光谱分析,2013,33(2):359-362.
- [8] 尼珍,胡昌勤,冯芳.近红外光谱分析中光谱预处理方法的作用及其发展[J].药物分析杂志,2008(5):824-829.
- [9] 孙晓荣,刘翠玲,吴静珠,等.基于近红外光谱无损快速检测小麦粉品质的研究[J].北京工商大学学报(自然科学版),2011,29(4):68-70.
- [10] 金华丽,卞科.近红外光谱法检测小麦粉中的水分含量[J].中国粮油学报,2010,25(8):109-112.
- [11] 吴静珠,李慧,王克栋,等.光谱预处理在农产品近红外模型优化中的应用研究[J].农机化研究,2011(3):178-181.
- [12] 中国国家标准化管理委员会.GB/T 5505-2008 粮油检验灰分测定法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [13] 徐一茹,刘翠玲,孙晓荣,等.基于近红外和中红外光谱技术的小麦粉品质检测及掺杂鉴别方法[J].食品科学,2014,12:128-132.

- 期充血性心力衰竭的临床研[J].现代药物与临床,2004,19(6):264-265.
- [5] Gao Z, Jia YN, Cui TY, et al. Quantification of ten polyphenols in the leaves of Chinese hawthorn (*Crataegus pinnatifida* Bge. var. major N.E.Br.) by high performance liquid chromatography [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(18): 10344-10348.
- [6] 李保利,赵凌,申艳红,等.超声波法提取山楂叶中原花青素的条件优化[J].广州化工,2016,11(10):138-140.
- [7] 许红蕾.山楂叶中化学成分的 HPLC-DAD-ESI-MS/MS 鉴定及其 3 个高纯度黄酮苷的制备色谱研究[D].上海:第二军医大学,2008.
- [8] 杜义龙,潘海峰.HPLC 法同时测定承德山里红叶中绿原酸和牡荆素鼠李糖苷的含量[J].山西职工医学院学报,2016,26(1):4-7.
- [9] 潘伟东,杜义龙,赵胜男,等.HPLC 法同时测定承德产山楂叶 4 种成分的含量[J].承德医学院学报,2015,32(4):279-281.
- [10] 王领弟,李艳荣,张晓峰,等.山楂叶指纹图谱研究[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(19):74-78.
- [11] Gabriela ER, Beat OS. Quantitative reversed-phase high-performance liquid chromatography of procyanidins in *Crataegus* leaves and flowers [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 835(1-2):59-65.
- [12] 许文,傅志勤,林婧,等.UPLC-MS/MS 法同时测定三叶青中 10 种黄酮类成分[J].药学学报,2014,49(12):1711-1717.
- [13] Cui T, Li JZ, Kayahara H, et al. Quantification of the polyphenols and triterpene acids in Chinese hawthorn fruit by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(13): 4574-4581.
- [14] 康小虎.山楂原花青素色谱行为及其疏解转换系数研究[D].保定:河北农业大学,2014.
- [15] Liu P, Kallio H, Yang B. Phenolic compounds in hawthorn (*Crataegus grayana*) fruits and leaves and changes during fruit ripening [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(20): 11141-11149.
- [14] 李河,林勤保,郭捷,等.近红外光谱技术及其在液态食品上应用的研究进展[J].食品工业科技,2013,34(11):376-383.
- [15] Daiki Ono, Takeshi Bamba, Yuichi Oku, et al. Application of Fourier transform near-infrared spectroscopy to optimization of green tea steaming process conditions [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2011, 112(3): 247-251.
- [16] FGuy, SPrache, AThomas, et al. Prediction of lamb meat fatty acid composition using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) [J]. Food Chemistry, 2011, 127(3): 1280-1286.
- [17] 金伟,赵红霞,高芝.基于 PLS 建模在近红外光谱分析中的应用展望[J].现代农业科学,2008(11):10-11.
- [18] 周照艳,岳勇,王涛,等.PLS 因子数对定量模型性能稳定性的影响分析[J].计算机工程与设计,2014(5):1788-1791.
- [19] 国家标准化管理委员会.GB 5009.4-2010 食品中灰分的测定[S].北京:中国标准出版社,2010.