# 基于 UHPLC-MS/MS 法测定青海产黑枸杞中六种绿原酸单体含量

高梦笛，王凤忠，吕海洋，罗旭，幸岑璨

（农业部农产品加工重点实验室，中国农业科学院农产品加工研究所，北京 100193）

**摘要：**黑枸杞中含有丰富的多酚成分，绿原酸类成分是一类重要的酚酸，为测定青海黑枸杞中绿原酸类物质的含量，本研究采用 Folin-Ciocalteu 法测定黑枸杞中总多酚含量，运用 pH 示差法测定其总花青素含量，并利用超高效液相色谱串联质谱（UHPLC-MS/MS）质谱多反应检测方法（MRM）对黑枸杞中结构相似的六种绿原酸单体含量进行了测定。青海黑枸杞中总多酚含量为(4906.5±60.6)×$10^{-2}$ mg GAE/g DW；总花色苷含量为(87.6±34.1)×$10^{-2}$ mg CYG/g DW。通过 UHPLC-MS/MS 测得绿原酸含量最高，为 902.97 μg/g、新绿原酸含量 3.72 μg/g、隐绿原酸含量为 81.78 μg/g、异绿原酸 A 含量为 13.71 μg/g、异绿原酸 B 含量为 1.10 μg/g、异绿原酸 C 含量为 1.80 μg/g。实验结果表明黑枸杞中绿原酸成分种类较多且含量丰富，UHPLC-MS/MS 法分析速度快、重复性好、结果准确，具有较好的线性关系（0.9989~0.9994），平均回收率为 83.00%~103.89%，此方法可用于黑枸杞中绿原酸含量的测定及黑枸杞的品质控制。

**关键词：**黑枸杞；质谱多反应检测；超高效液相色谱串联质谱；绿原酸

**文章篇号：**1673-9078(2017)5-265-269 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.5.042

# Determination of the Content of Six Types of Chlorogenic Acid Compounds in *Lycium ruthenicum* Murr from Qinghai Using UHPLC-MS/MS

**GAO Meng-di, WANG Feng-zhong, LV Hai-yang, LUO Xu, XING Cen-can**

(Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

**Abstract:** *Lycium ruthenicum* Murr is rich in polyphenols, and chlorogenic acids are important phenolic acids. In order to determine the content of chlorogenic acids in *Lycium ruthenicum* Murr grown in Qinghai province, the Folin-Ciocalteu method was used to determine the total polyphenolic content, and the pH differential method was applied to determine the total anthocyanin content. The content of six types of chlorogenic acids with similar structure was determined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass-spectrometry (UHPLC-MS/MS) by multiple reaction monitoring. The total polyphenolic content and the total anthocyanin content of *Lycium ruthenicum* Murr were (4906.5±60.6)×$10^{-2}$ mg GAE/g DW and (87.6±34.1)×$10^{-2}$ mg CYG/g DW, respectively. The UHPLC-MS/MS results showed that the highest chlorogenic acid content was 902.97 μg/g, and the content of neochlorogenic acid, cryptochlorogenic acid, isochlorogenic acid A, isochlorogenic acid B, and isochlorogenic acid C was 3.72 μg/g, 81.78 μg/g, 13.71 μg/g, 1.10 μg/g, and 1.80 μg/g, respectively. The experimental results indicated that *Lycium ruthenicum* Murr contained numerous types of chlorogenic acids at high concentrations. The UHPLC-MS/MS method provided rapid measurement, good reproducibility, accurate results, and a good linear relationship ($R^2$=0.9989~0.9994), and the average recovery was in the range of 83.00%~103.89%. This method can be applied in the determination of chlorogenic acid content and the quality control of *Lycium ruthenicum* Murr.

**Key words:** *Lycium ruthenicum* Murr; mass spectrometry multiple reaction monitoring; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass-spectrometry; chlorogenic acids

收稿日期：2016-06-21

基金项目：中国农业科学院创新工程项目（1251416101535）；国家星火计划项目（2014GA125001）

作者简介：高梦笛（1993-），女，研究生，研究方向：功能食品与生物活性物质；通讯作者：王凤忠（1972-），男，博士，研究员，研究方向：功能食品与生物活性物质；幸岑璨（1986-），女，博士，助理研究员，研究方向：功能食品与生物活性物质

黑枸杞（*Lycium ruthenicum* Murr），又名黑果枸杞，茄科枸杞属，是一种多年生草本植物，主要分布于我国西北、西南、华中、华南和华东各省，并且各地均有栽培。黑枸杞作为一种药食同源的滋补品，一直有着“抗衰老之王”、“软黄金”的美誉。黑枸杞中的花色苷成分成为近年来研究的热点，花色苷成分被证明具有较好抗氧化活性[1,2]。Wu 等人系统研究分析了黑枸杞中主要组成的酚类物质，在黑枸杞中发现了种类丰富的绿原酸类化合物[3]。绿原酸类成分是一种广泛分布于植物中的多酚类化合物，是许多中药材的重要功效成分，但其在黑枸杞中的组成与含量的研究鲜见文献报道。

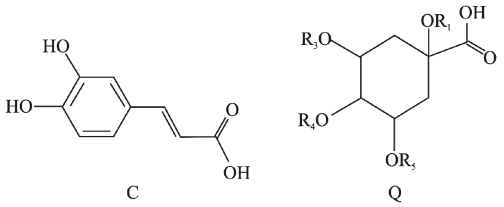



图 1 咖啡酸和奎宁酸结构式

**Fig.1 Chemical structures of caffeoylquinic acid and quinic acid**

注：C 表示咖啡酸；Q 表示奎宁酸。

表 1 黑枸杞中主要存在单咖啡酰奎尼酸和二咖啡酰奎宁酸

**Table 1 Main monomeric and dimeric caffeoylquinic acids in *Lycium ruthenicum* Murr**

| 名称与结构 | $R_1$ | $R_3$ | $R_4$ | $R_5$ |
|---|---|---|---|---|
| 1-O-咖啡酰奎宁酸 | C | H | H | H |
| 绿原酸（3-O-咖啡酰奎宁酸） | H | C | H | H |
| 隐绿原酸（4-O-咖啡酰奎宁酸） | H | H | H | C |
| 新绿原酸（5- O-咖啡酰奎宁酸） | H | H | C | H |
| 1,3-二咖啡酰奎宁酸 | C | C | H | H |
| 1,4-二咖啡酰奎宁酸 | C | H | C | H |
| 1,5-二咖啡酰奎宁酸 | C | H | H | C |
| 异绿原酸 B（3,4-二咖啡酰奎宁酸） | H | C | C | H |
| 异绿原酸 A（3,5-二咖啡酰奎宁酸） | H | C | H | C |
| 异绿原酸 C（4,5-二咖啡酰奎宁酸） | H | H | C | C |

绿原酸类化合物（*Chlorogenic acids*）具有较强的清除自由基、抗焦虑、抑菌等活性[4,5]，主要为咖啡酸、香豆酸、福林酸与奎宁酸形成的缩合型酚酸，由于酯化的部位及酸酐种类和数量的不同使得绿原酸类物质形成了多样的化学结构（见图 1 和表 1）。其中最常见的为 3-O-咖啡酰奎宁酸（*Chlorogenic acids*，即 3-O-咖啡酰奎宁酸），俗称绿原酸，此外还有新绿原酸（*Neochlorogenicacid*，即 5-O-咖啡酰奎宁酸）、隐绿原酸（*Cryptochlorogenic acid*，即 4-O-咖啡酰奎宁酸）、异绿原酸 A（*Isochlorogenic acid A*，即 3,5-二咖啡酰奎宁酸）、异绿原酸 B（*Isochlorogenic acid B*，即 3,4-二咖啡酰奎宁酸）和异绿原酸 C（*Isochlorogenic acid C*，即 4,5-二咖啡酰奎宁酸）等，具体结构式见表 1 所示。绿原酸类成分根据结构的不同表现出不同功能活性：1,5-二咖啡酰奎宁酸是一种新结构类型的抗乙型肝炎病毒和艾滋病病毒的化合物；从狭叶紫锥花根的乙酸乙酯提 取物中发现的 3,5-二咖啡酰奎尼酸有较强的抑制透明质酸酶活性的作用，3,5-二咖啡酰奎宁酸甲酯等有很好的神经保护活性；异绿原酸 A 对大肠杆菌均有较好的抑制作用[6~8]。

本研究以青海诺木洪产黑枸杞为实验材料，测定了黑枸杞中总多酚和总花色苷含量，并用液相色谱-质谱联用仪 Agilent LC-QQQ6495、MRM 方法对黑枸杞中 6 种绿原酸单体：绿原酸(3-O-caffeoylquinic acid)、新绿原酸（5-O-Caffeoylquinic acid)、隐绿原酸（4-O-caffeoylquinic acid）、异绿原酸 A(3,5-di-O-caffeoylquinic acid)、异绿原酸 B（3,4-di-O-caffeoylquinic acid）和异绿原酸 C（4,5-di-O-caffeoylquinic acid）的含量进行了测定，本测定方法准确可靠，重现性好。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品

新鲜成熟的黑枸杞果实采自青海省诺木洪乡。

#### 1.1.2 试剂

甲醇(色谱纯)美国 Fisher 公司；乙腈(色谱纯)美国 Fisher 公司；甲酸(色谱纯)美国 Fisher 公司。标准品：绿原酸(纯度>99%)上海福田生物技术有限公司；新绿原酸(纯度>99%)上海福田生物技术有限公司；隐绿原酸(纯度>99%)上海福田生物技术有限公司；异绿原酸 A(纯度>98%)上海福田生物技术有限公司；异绿原酸 B(纯度>99%)上海福田生物技术有限公司；异绿原酸 C(纯度>99%)上海福田生物技术有限公司。

#### 1.1.3 主要仪器设备

电子天平 YQ116-01，梅特勒-托利多公司；酶标仪 spectra MAX190，Molecular device 公司；KQ-600DV 超声波清洗仪，昆山市超声仪器有限公司；紫外分光光度计 WFZ UV-4802s，尤尼科（上海）仪器有限公司；液相色谱-质谱联用仪 Agilent LC-QQQ 6495，美国安捷伦科技有限公司；Poroshell 120 EC-C18 色谱柱(50 mm×2.1 mm，2.7 μm)美国安捷伦科技有限公司；

配制试剂所用的水为经美国密里博公司的 Milli-QAdvantage 超纯水仪处理过的超纯水。

## 1.2 方法

### 1.2.1 总多酚含量测定

干燥的黑枸杞样品打碎，过 60 目筛，称取 10 g 粉末于烧杯中，加入 200 mL、70%甲醇，室温下功率 50 W 超声提取 45 min，1000 g 离心 20 min（Heraeus Sepatech Labofuge 200，Thermo Fisher，MA）。然后收集上清液，过滤，于 40 ℃减压蒸馏，最后冻干得到黑枸杞多酚提取物。总多酚含量参照 Wu 等的测定方法[9]。在 96 孔酶标板中依次加入 25 μL 没食子酸标准溶液（50、100、200、300、500 μg/mL）或黑枸杞多酚提取物溶液，分别与 125 μL 福林酚试剂混合均匀，室温反应 10 min。之后加入 125 μL、7.5%的碳酸钠溶液，静置 30 min 后用酶标仪检测 765 nm 下的吸光度。所有反应均在 22 ℃室温条件下进行。用没食子酸标准溶液做标准曲线计算黑枸杞提取物样品溶液中总多酚含量。结果表示为 100 g 干重所含相当没食子酸的毫克数（$\times10^{-2}$mg GAE/g DW）。

### 1.2.2 总花色苷含量测定

总花色苷提取及测定方法参照林耀盛[10]的方法，黑枸杞样品经粉粹，过 60 目筛后，准确称取 0.1 g 用 10 mL、65%的酸性乙醇（含 0.1%盐酸）超声提取 30 min，共提取 3 次，然后将 3 次提取液混合抽滤，45 ℃减压浓缩下回收乙醇，用蒸馏水定容到 100 mL，摇匀，备测。

分别用 pH 1.0 缓冲浴液(25 mmol/L KCl，用浓 HCl 调 pH 至 1.0)和 pH 4.5 的缓冲溶液(400 mmo1/L NaAc，用浓 HCl 调 pH 至 4.5)按照相同的稀释倍数将提取液进行稀释。测定两种稀释后的溶液在 520 nm 和 700 nm 的吸光度值。按如下公式计算黑枸杞中总花色苷当量：

$$Y=\frac{A\times M_W\times DF\times 1000}{\varepsilon}\quad\#$$

式中，A：吸光值；DF：稀释倍数；$M_W$：矢车菊素-3-O-葡萄糖苷相对分子质量，449.2；ε：矢车菊素-3-O-葡萄糖苷的消光系数，为 26990；$A=(A_{520}-A_{700})$ pH 1.0-$(A_{520}-A_{700})$pH 4.5。

结果表示为每 100 g 黑枸杞中所含花色苷的毫克数。

### 1.2.3 6 种绿原酸含量测定

绿原酸提取：参考韩永成等[11]的提取方法并做改动。黑枸杞样品经粉粹，过 60 目筛后，精密称取黑枸杞粉末 1 g，置于具塞瓶 25 mL 锥形瓶中，加入 70%甲醇 8 mL，超声（功率 125 W，频率 35 kHz）提取两次，每次 15 min。放冷，抽滤，用 70%甲醇洗涤滤纸，合并滤液，置于 10 mL 锥形瓶中定容，作为原液，临用时根据需要稀释后过膜。

对照品溶液配制：精密称取绿原酸、新绿原酸、隐绿原酸、异绿原酸 A、异绿原酸 B、异绿原酸 C 对照品 20 mg 置于 50 mL 容量瓶中，配制成 0.4‰高标溶液（70%的甲醇溶解）。将异绿原酸 A，异绿原酸 B，异绿原酸 C 各吸取 6.25 mL 置于 100 mL 容量瓶中精确定量配成 0.025‰的异绿原酸混标溶液（70%的甲醇溶解）。以相同方法将绿原酸，新绿原酸，隐绿原酸配制成 0.025‰的绿原酸混标溶液（70%的甲醇溶解）。

MRM 方法测定黑枸杞中 6 种绿原酸单体含量。

色谱条件：色谱柱：Poroshell 120 EC-C18 色谱柱(50 mm×2.1 mm，2.7 μm)；柱温：25 ℃；流速：0.3 mL/min；进样体积 0.5 μL；A 液：乙腈，B 液：0.1%甲酸水溶液；绿原酸混标溶液洗脱程序如表 2 条件 A 所示；异绿原酸混标溶液洗脱程序如表 2 条件 B 所示。

表 2 洗脱程序

Table 2 Elution program

| 条件 A | | | 条件 B | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 时间/min | A 液/% | B/% | 时间/min | A 液/% | B/% |
| 0 | 5 | 95 | 0 | 5 | 95 |
| 8 | 25 | 75 | 12 | 22 | 78 |
| 8.5 | 100 | 0 | 12.5 | 100 | 0 |
| 9.5 | 100 | 0 | 13.5 | 100 | 0 |
| 10 | 5 | 95 | 14 | 5 | 95 |
| 12 | 5 | 95 | 15 | 5 | 95 |

注：条件 A 表示绿原酸混标溶液洗脱程序；条件 B 表示异绿原酸混标溶液洗脱程序。

表 3 质谱条件

Table 3 Mass spectrometry conditions

| 名称 | 母离子 | 检测子离子 | 碰撞能/eV |
|---|---|---|---|
| 异绿原酸 A | 515.1 | 353.1 | 30 |
| | 515.1 | 191.1 | 30 |
| 异绿原酸 B | 515.1 | 353.1 | 30 |
| | 515.1 | 191.1 | 30 |
| 异绿原酸 C | 515.1 | 353.1 | 30 |
| | 515.1 | 191.1 | 30 |
| 绿原酸 | 353.1 | 191.1 | 35 |
| | 353.1 | 133.0 | 35 |
| 新绿原酸 | 353.1 | 191.1 | 35 |
| | 353.1 | 133.0 | 35 |
| 隐绿原酸 | 353.1 | 191.1 | 35 |
| | 353.1 | 133.0 | 35 |

质谱条件：离子源：电喷雾电离源（ESI）；扫描方式：多反应监测（MRM），负离子模式；离子源温

度：230 ℃；氮气吹扫流速：15 L/min；氮气吹扫温度：200 ℃；喷雾电压：1500 V；毛细管电压 3000 V；其他质谱条件见表 3。

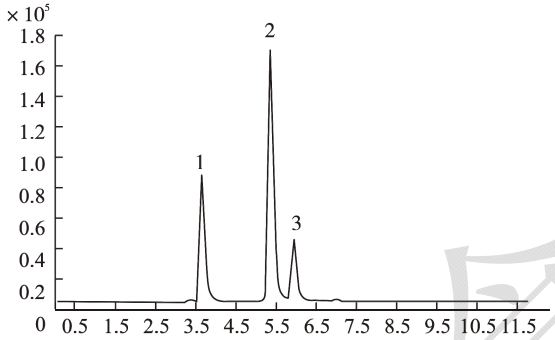
## 2 结果与讨论

### 2.1 黑枸杞的总多酚和总花色苷测定

黑枸杞总多酚含量为(4906.5±60.6)×10$^{-2}$ mg GAE/g DW，高于蓝莓中总多酚含量(1622~3457)×10$^{-2}$ mg GAE/g DW[12]。总花色苷含量为(787.6±34.1)×10$^{-2}$ mg CYG/g DW，比蓝莓中总花色苷含量的高大约 2~5 倍(140~318)×10$^{-2}$ mg CYG/g DW[12]。从结果不难看出，黑枸杞中富含多酚及花色苷成分，可能是其抗氧化活性的主要来源。

### 2.2 黑枸杞中 6 种绿原酸含量

#### 2.2.1 标准曲线、检出限及精密度实验



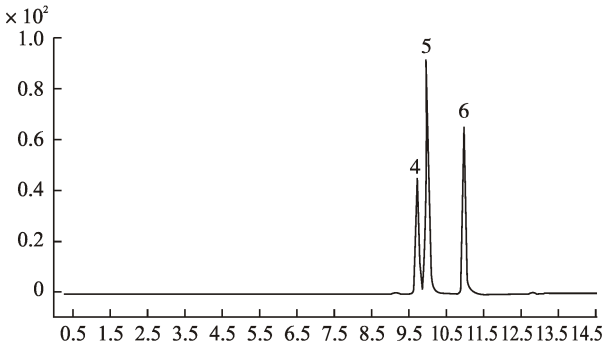




图 2 标准品色谱图

**Fig.2 Standard substance chromatograms**

注：1 表示新绿原酸；2 表示绿原酸；3 表示隐绿原酸；4 表示异绿原酸 B；5 表示异绿原酸 A；6 表示异绿原酸 C。

按照 1.2.3 中方法配制出异绿原酸混标溶液以及绿原酸混标溶液，并用 70%甲醇水溶液将异绿原酸混标溶液稀释成 25、12.5、6.25、1、0.1、0.05 μg/mL 系列梯度混合溶液。将绿原酸混标溶液稀释至 25、12.5、6.25、3.125、0.3125、0.15625 μg/mL 系列梯度混合溶液。线性范围和检出限如表 4 所示。

以对照品峰面积对其浓度进行线性回归，质量浓度（mg/L）为横坐标，峰面积为纵坐标制作标准曲线，结果显示，$R^2$ 均在 0.9994~0.9998 之间，线性关系良好，适用于定量分析。在选定条件下，按照信噪比≥3(S/N=3)对最低检测限进行测定，如表 4 所示，说明该方法具有较好灵敏度。

表 4 线性范围

**Table 4 Linear ranges**

| 化合物 | 线性范围/(μg/mL) | 线性方程 | $R^2$ | 检出限/(μg/mL) |
|---|---|---|---|---|
| 异绿原酸 A | 0.05~25.00 | Y=18680X+3847 | 0.9994 | 0.045 |
| 异绿原酸 B | 0.05~12.50 | Y=9839X+63.41 | 0.9996 | 0.120 |
| 异绿原酸 C | 0.05~25.00 | Y=13622X+3393 | 0.9995 | 0.070 |
| 绿原酸 | 0.31~25.00 | Y=41821X+13186 | 0.9998 | 0.025 |
| 新绿原酸 | 0.31~25.00 | Y=19693X+5706 | 0.9998 | 0.040 |
| 隐绿原酸 | 0.312~25.00 | Y=11127X+2811 | 0.9989 | 0.060 |

#### 2.2.2 精密度及样品加标回收率实验

表 5 加标回收率

**Table 5 Chlorogenic acid recovery rates**

| | 称取量/g | 平均含量/μg | 加标量/μg | 测得量/μg | 平均回收率/% | RSD/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 异绿原酸 A | 0.500 | 6.89 | 5 | 11.49 | 92.08% | 2.11 |
| 异绿原酸 B | 0.500 | 0.60 | 5 | 4.75 | 83.00% | 1.82 |
| 异绿原酸 C | 0.500 | 1.00 | 5 | 6.15 | 103.00% | 2.71 |
| 绿原酸 | 0.500 | 450.39 | 5 | 455.39 | 100.00% | 1.21 |
| 新绿原酸 | 0.500 | 1.86 | 5 | 6.70 | 96.81% | 1.03 |
| 隐绿原酸 | 0.500 | 40.89 | 5 | 46.08 | 103.89% | 2.51 |

精密度实验：取 2.4 混合标准品溶液，以 0.5 μL 进样量连续进样 6 次，计算得绿原酸、新绿原酸、隐绿原酸、异绿原酸 A、异绿原酸 B、异绿原酸 C 峰面积的 RSD 分别为 0.11%、0.10%、0.15%、0.22%、0.11%和 0.13%。

回收率实验：样品加标回收实验参照许高燕[13]的方法，取同一黑枸杞样品粉末 2 份，一份作为对照，另一份加入 5 μg（如表 5 所示）6 种绿原酸的单标溶液，按照 2.4 中方法提取并进行 UHPLC-MS/MS 分析，重复三次。实验结果表明：MRM 方法测定黑枸杞中绿原酸含量，可操作性强，方法准确可靠，回收率高达 83.00%~103.89%。结果显示，本法具有较好的重复性与灵敏度，适用于定量分析，该处理样品的方法具有较高的回收率。

### 2.2.3 黑枸杞中 6 种绿原酸测定

表 6 种绿原酸含量

**Table 6 Content of six chlorogenic acids**

| | 含量/μg | RSD/% |
|---|---|---|
| 异绿原酸 A | 13.71 | 1.50 |
| 异绿原酸 B | 1.10 | 1.50 |
| 异绿原酸 C | 1.80 | 0.80 |
| 绿原酸 | 902.97 | 2.00 |
| 新绿原酸 | 3.72 | 2.40 |
| 隐绿原酸 | 81.78 | 1.90 |

分别准确称取黑枸杞粉末三份，用 MRM 法测定了其绿原酸的种类及含量，具体结果如表 6 所示。结果表明黑枸杞中含有常见的 6 种绿原酸，其中绿原酸（3-O-咖啡酰奎宁酸）含量最高，约为 0.9 mg/g，高于文献报道中宁夏枸杞的绿原酸含量 0.101~0.156 mg/g[14]。异绿原酸成分中，异绿原酸 A(3,5-二咖啡酰奎宁酸)含量最高，约为 13.71 μg/g。另外，其他种类的绿原酸均可检出，但含量低于绿原酸（3-O-咖啡酰奎宁酸），分别为隐绿原酸（4-O-咖啡酰奎宁酸）81.78 μg/g、新绿原酸（5-O-咖啡酰奎宁酸）3.72 μg/g、异绿原酸 C（4,5-二咖啡酰奎宁酸）1.80 μg/g 以及异绿原酸 B（3,4-二咖啡酰奎宁酸）1.10 μg/g。

## 3 结论

本文利用 UPLC-MS/MS 在黑枸杞中测定了 6 种绿原酸单体含量，发现黑枸杞中传统结构的绿原酸，即 3-O-咖啡酰奎宁酸的含量最高，约为 0.9 mg/g，另外 5 种绿原酸均可检出，说明黑枸杞中绿原酸类成分种类多样，含量丰富。本文基于 UPLC-MS/MS 技术建立的检测黑枸杞中 6 种绿原酸的分析方法，前处理简单、灵敏度高、分析速度快、结果准确，为全面认识黑枸杞中绿原酸组成，开展黑枸杞营养评价奠定了必要的理论基础。同时绿原酸作为黑枸杞中目前发现的含量最高的酚酸，通过该分析方法检测绿原酸类化合物的含量，可以作为黑枸杞质量评价的一个方法。

## 参考文献


[1] Jie Zheng, Chen-xu Ding, Liang-sheng Wang. Anthocyanins composition and antioxidant activity of wild *Lycium ruthenicum* Murr. from Qinghai-tibet plateau [J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 859-865

[2] ZHAO Jin-ge, YAN Qian-qian, XUE Ren-yu, et al. Isolation and identification of colourless caffeoyl compounds in purple sweet potato by HPLC-DAD-ESI/MS and their antioxidant activities [J]. Food Chemistry, 2014, 161(6): 22-26

[3] Tao Wu, Hai-yang Lv, Feng-zhong Wang, et al. Characterization of polyphenols from *Lyciumruthenicum* fruit by UPLC-Q-TOF/MSE and their antioxidant activity in Caco2 cells [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64: 2280-2288

[4] Monteiro M C, Farah A. *Chlorogenic acids* in Brazilian coffea Arabica cultivars from various consecutive crops [J]. Food Chemistry, 2012, 134(1): 611-614

[5] Shao P, Zhang J, Fang Z, et al. Complexing of chlorogenic acid with *β*-cyclodextrins: inclusion effects, antioxidative properties and potential application in grape juice [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41(6): 132-139

[6] 白俊鹏,胡晓龙,蒋晓文,等.牛蒡根中咖啡酸类化学成分及其神经保护活性研究[J].中草药,2015,46(2):163-168
BAI Jun-peng, HU Xiao-long, JIANG Xiao-wen, et al. Caffeic acids from roots of *Arctium lappa* and their neuroprotective activity [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2015, 46(2): 163-168

[7] 周志娥,罗秋水,熊建华,等.绿原酸、异绿原酸 A 对大肠杆菌的抑菌机制[J].食品科技,2014,39(3):228-231
ZHOU Zhi-e, LUO Qiu-shui, XIONG Jian-hua, et al. Antimicrobial mechanisms of 3-O-caffeoyl quinic acid and 3,5-di-O-caffeoyl quinic acid against *Escherichia coli* [J]. Food Science and Technology, 2014, 39(3): 228-231

[8] 耿升,马宇祥,莫海珍,等.绿原酸与卵磷脂复合物的理化性质及其抗氧化活性研究[J].现代食品科技,2015,31(5):124-129
GENG Sheng, MA Yu-xiang, MO Hai-zhen, et al. Physicochemical properties and antioxidant activity of chlorogenic acid-lecithin complex [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(5): 124-129

[9] Tao Wu, Jason L McCallum, Sunan Wang, et al. Evaluation of antioxidant activities and chemical characterisation of staghornsumac fruit (*Rhushirta* L.) [J]. Food Chemistry, 2013, 138(2-3): 1333-1340

[10] 林耀盛,刘学铭,杨荣玲,等.桑椹片中多酚及花青素含量的测定[J].现代食品科技,2013,29(4):890-893
LIN Yao-sheng, LIU Xue-ming, YANG Rong-ling, et al. Determination of polyphenols and anthocyanins contents in mulberry tablet [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(4): 890-893

[11] 韩永成,刘伟,陈宁,等.UHPLC 法同时测定金银花中 6 种有效成分的含量[J].天然产物研究与开发,2015,27:89-93
HAN Yong-cheng, LIU Wei, CHEN Ning, et al. Simultaneous determination of six compounds in lonicera japonica thunb by UHPLC [J]. Natural Product Research and Development, 2015, 27: 89-93

[12] Paula Becker Pertuzatti, Milene Teixeira Barcia, Daniele Rodrigues, et al. Antioxidant activity of hydrophilic and lipophilic extracts of Brazilian blueberries [J]. Food Chemistry, 2014, 164(3): 81-88

[13] 许高燕,刘莹雯,银董红.高效液相色谱-串联质谱法同时测定水溶性迷迭香提取物中迷迭香酸、阿魏酸和咖啡酸的含量[J].分析科学学报,2006,22(5):567-569
XU Gao-yan, LIU Ying-wen, YIN Dong-hong. Simultaneous determination of *Rosmarinic Acid*, *Caffeic Acid* and *Ferulic Acid* in Water- soluble extract of rosemary by LC/MS/MS [J]. Journal of Analytical Science, 2006, 22(5): 567-569

[14] 杨文,廖国玲.RP-HPLC 法测定不同产地枸杞中绿原酸含量[J].中国现代药物应用,2008,2(1):51-53
YANG Wen, LIAO Guo-ling. Determination of *Chlorogenic Aicd* and *Lycium ruthenicum* Murr. from differet habitats by HPLC [J]. Chinese Journal of Modern Drug Application, 2008, 2(1): 51-53

现代食品科技