

# 平榛叶中黄酮类化合物成分的研究

赵明慧, 姜子涛, 刘韬, 李荣

(天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津市食品生物技术重点实验室, 天津 300134)

**摘要:** 利用高效液相色谱电喷雾离子化串联二级质谱 (HPLC-ESI-MS/MS) 技术, 根据保留时间、母离子和二级质谱碎片与标准品或参考文献比对, 对平榛叶黄酮成分进行了定性分析; 通过多反应监控模式 (MRM) 对平榛叶黄酮成分进行了定量分析。共从中鉴定出 12 种化合物, 其中 11 种为首次从平榛叶中发现, 分别为表儿茶素 ( $41.45 \pm 1.87 \mu\text{g/g}$ , 干叶)、绿原酸 (3-咖啡酰奎宁酸,  $389.00 \pm 17.15 \mu\text{g/g}$ )、丁香亭-3-O-葡萄糖苷 ( $6169.78 \pm 209.73 \mu\text{g/g}$ )、丹酚酸 C ( $443.37 \pm 21.07 \mu\text{g/g}$ )、金圣草黄素-6-C-葡萄糖苷 ( $206.81 \pm 10.07 \mu\text{g/g}$ )、金丝桃苷 (槲皮素-3-O-半乳糖苷,  $154.44 \pm 7.63 \mu\text{g/g}$ )、槲皮苷 (槲皮素-3-O-鼠李糖苷,  $937.15 \pm 40.86 \mu\text{g/g}$ )、西伯利亚落叶松黄酮-3-O-半乳糖苷 ( $17.27 \pm 0.82 \mu\text{g/g}$ )、锦葵色素-3-O-葡萄糖苷 ( $202.74 \pm 10.04 \mu\text{g/g}$ )、西伯利亚落叶松黄酮-3-O-葡萄糖苷 ( $101.27 \pm 4.99 \mu\text{g/g}$ ) 和山奈酚-3-O-鼠李糖苷 ( $112.37 \pm 4.77 \mu\text{g/g}$ )。

**关键词:** 平榛叶; 黄酮; HPLC-ESI-MS/MS; 成分

文章编号: 1673-9078(2014)12-235-240

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.040

## A Study of Flavonoids from the Leaves of *Corylus heterophylla* Fisch.

ZHAO Ming-hui, JIANG Zi-tao, LIU Tao, LI Rong

(Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

**Abstract:** Qualitative analysis of flavonoids in the leaves of *Corylus heterophylla* Fisch. was performed using high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-ESI-MS/MS). Compounds were identified by comparison of retention times, parent ions, and secondary ion fragments. Quantitative analysis of the flavonoids was performed using HPLC-ESI-MS/MS in the multiple reactions monitoring (MRM) mode. The results showed that 12 compounds were found in the leaves of *C. heterophylla*, and 11 compounds were reported for the first time, namely epicatechin ( $41.45 \pm 1.87 \mu\text{g/g}$  dry weight), chlorogenic acid (3-caffeoylquinic acid,  $389.00 \pm 17.15 \mu\text{g/g}$ ), syringetin-3-O-glucoside ( $6169.78 \pm 209.73 \mu\text{g/g}$ ), salvianolic acid C ( $443.37 \pm 21.07 \mu\text{g/g}$ ), chrysoeriol-6-C-glucoside ( $206.81 \pm 10.07 \mu\text{g/g}$ ), hyperoside (quercetin-3-O-galactoside,  $154.44 \pm 7.63 \mu\text{g/g}$ ), quercitrin (quercetin-3-O-rhamnoside,  $937.15 \pm 40.86 \mu\text{g/g}$ ), laricitrin-3-O-galactoside ( $17.27 \pm 0.82 \mu\text{g/g}$ ), malvidin-3-O-glucoside ( $202.74 \pm 10.04 \mu\text{g/g}$ ), laricitrin-3-O-glucoside ( $101.27 \pm 4.99 \mu\text{g/g}$ ), and kaempferol-3-O-rhamnoside ( $112.37 \pm 4.77 \mu\text{g/g}$ ).

**Key words:** leaves of *Corylus heterophylla* Fisch.; flavonoids; high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry; components

液相色谱-质谱联用 (Liquid Chromatography-Mass Spectrometer, LC-MS) 技术是一项近几年来发展起来的有机物分离分析方法, 它利用 HPLC 先将待测有机混合物中的各组分分离开, 然后用 MS 对分开的各有机物逐个进行分析, 以得到各有机物的相对分子量、结构和目标组分浓度的信息。与其他分析方法相比, LC-MS 法可以直接分析大分子化合物 (蛋白质、肽类、多糖等)、高沸点化合物和极性化合物, 应用范围广, 收稿日期: 2014-06-04

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目 (120029); 天津市高校科技发展基金计划项目 (20110608) 资助

作者简介: 赵明慧 (1988-), 女, 硕士, 研究方向: 食品添加剂

通讯作者: 姜子涛 (1956-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 食品添加剂

因此在天然产物鉴定、药物分析、有机物分析、食品检测和环境监测等领域具有广阔的发展前景。目前, LC-MS 法定性、定量分析多酚类化合物、黄酮类化合物成分的报道很多, 并且随着各种离子化技术的不断发展, 液相色谱-质谱联用技术必将发挥越来越重要的作用。

平榛 (*Corylus heterophylla* Fisch.) 为桦木科 (Betulaceae) 榛属植物, 俗名榛子、东北大榛子、胡榛子等。在我国东北、华北、陕西、河南、山东等地均有分布。平榛为野生坚果之一, 素有坚果之王的美称。其果仁富含脂肪 (大多为不饱和脂肪酸)、蛋白质、氨基酸和糖类外, 胡萝卜素、维生素 B1、维生素 B2 和维生素 E 含量也很丰富。榛子中人体所需的 8 种氨

基酸样样俱全,其含量远远高过核桃。榛子中各种微量元素如钙、磷和铁的含量也高于其他坚果。目前,国内外学者对平榛叶的化学成分进行了一些研究,薛建飞<sup>[1]</sup>采用浓度为85%的乙醇溶液为溶剂从榛子叶中提取分离出32个化合物,其中9个为黄酮类化合物,分别是山奈酚、山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖芹糖苷、7-羟基二氢黄酮-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、7,4'-二羟基二氢黄酮、7-羟基二氢黄酮-4'-O-β-D-葡萄糖芹糖苷、2,4-二羟基查耳酮-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、2,4-二羟基查耳酮-4'-O-β-D-葡萄糖果糖苷和2,4,4'-三羟基查耳酮。金哲雄、王立等<sup>[2-4]</sup>从平榛叶中分离出槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷酸和14种鞣质类化合物。但目前关于平榛叶黄酮成分的系统鉴定和定量分析未见报道。本文旨在利用高效液相色谱电喷雾离子化串联二级质谱(HPLC-ESI-MS/MS)技术对平榛叶黄酮进行定性定量研究,从而为平榛叶的进一步开发利用提供了理论依据。

## 1 材料与仪器

### 1.1 实验材料与试剂

平榛叶:2012年采自天津市蓟县,洗净60℃烘干后,粉碎至40目备用;D101型大孔吸附树脂,南开大学化工厂;表儿茶素、金丝桃苷、槲皮苷标准品(色谱纯),上海顺勃有限公司;绿原酸(色谱纯),成都德天生物科技有限公司;槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸(色谱纯),天津一方科技有限公司;甲醇(色谱纯),德国Merck公司;甲酸(色谱纯),美国Tedia公司;水,广州屈臣氏食品饮料有限公司。

### 1.2 主要仪器

Agilent G6410A LC-MSD QQQ LC-MS/MS,美国Agilent公司;色谱柱,Agilent Zorbax SB-C18(250×4.6 mm, 5 μm); MAS-1微波快速制样系统,上海新仪微波化学科技有限公司;RE-52AA型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;LGJ-10冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;AUW120D十万分之一天平,日本岛津公司。

## 2 实验方法

### 2.1 样品液的制备

根据本课题组前期微波法提取平榛叶黄酮的研究结果<sup>[5]</sup>,利用最优化条件从平榛叶中微波提取出黄酮

类化合物,并利用D-101型大孔吸附树脂对提取的黄酮溶液进行纯化,纯化液再经冷冻干燥后即得到平榛叶黄酮纯化干燥粉末。平榛叶黄酮纯化干燥粉末得率约为4.2%。

准确称取纯化后的平榛叶黄酮干燥粉末0.0250 g,用50%的甲醇溶液溶解并定容至25 mL容量瓶中,即得到1 mg/mL的平榛叶黄酮储备液。然后将储备液用50%的甲醇溶液稀释至100 μg/mL,用0.22 μm的有机微孔滤膜过滤,得到的滤液作为HPLC-MS/MS分析的样品液。

### 2.2 标准品溶液的配制

用十万分之一天平准确称取表儿茶素、绿原酸、槲皮苷、金丝桃苷和槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸标准品各0.0010 g,用5 mL甲醇完全溶解后,即得浓度为200 μg/mL的各标准品储备液。

用甲醇-水溶液将储备液分别稀释为不同浓度的标准品溶液,用0.22 μm有机微孔膜过滤后备用。

### 2.3 HPLC-MS/MS 分析条件

所有分析均在Zorbax SB-C18色谱柱上完成,柱温为30℃,流动相为0.1:99.9(V/V)甲酸/甲醇(A)溶液和0.1:99.9(V/V)甲酸/水(B)溶液,梯度洗脱条件为0~10 min:50%~72%A;10~25 min:72%~72%A。流动相流速为0.3 mL/min,进样量为5 μL。

离子源的工作条件:毛细管电压为4 kV,离子源温度为350℃,雾化气和碰撞气为气流速10 L/min的高纯度干燥氮气(纯度>99%),雾化气压力为35 psi,电喷雾ESI负离子模式。

#### 2.3.1 定性分析

所有化合物均利用HPLC-ESI-MS/MS进行鉴定。对于已有标准品的化合物,是根据其保留时间和二级质谱碎片与标准品的对比进行确定的,其他化合物均是根据其母离子和二级质谱碎片与相关参考文献对比进行确定的。

#### 2.3.2 定量分析

所有化合物均通过多重反应监测(MRM)模式监控特定子离子进行定量分析。对于已有标准品的化合物,其含量采用外标法进行确定,其他化合物的含量则采用内标法进行确定。在使用外标法定量时,以标准品浓度为横坐标,相应浓度峰面积为纵坐标建立标准曲线。在使用内标法定量时,是通过待测成分与内标物峰面积相比确定含量的。

## 3 结果与讨论

### 3.1 平榛叶黄酮和标准品溶液的总离子流图

根据方法 2.3.1, 在全扫描模式 (Full Scan) 下对纯化后的平榛叶黄酮溶液和标准品溶液进行分析, 得到总离子流图, 结果如图 1 所示。

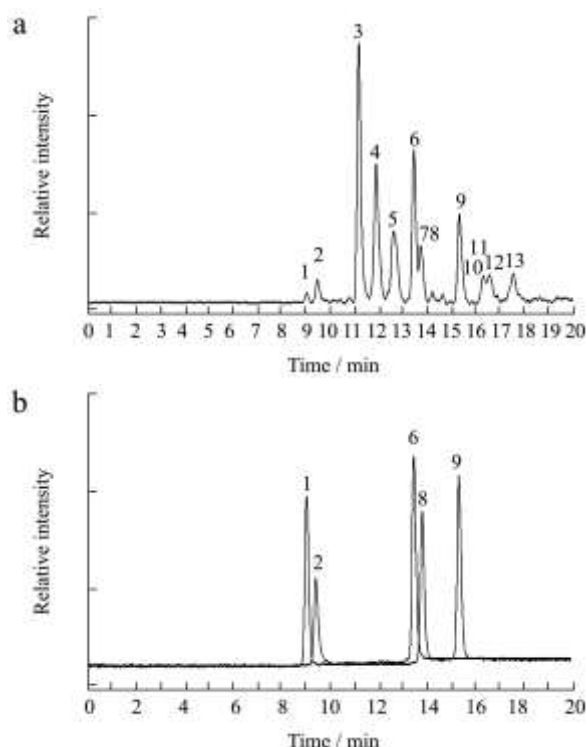


图 1 平榛叶黄酮 (a) 和标准品的总离子流图 (b)

Fig.1 Total ion chromatograms of purified flavonoids from the leaves of *Corylus heterophylla* Fisch. (a) and standards (b)

由图 1 可知, 在相同的分析条件下, 平榛叶黄酮溶液中的 1、2、6、8 和 9 号化合物 (分子离子  $m/z$

分别为 289、353、477、463 和 447) 与 5 种标准品的保留时间和分子离子  $m/z$  一致, 可初步判断这 5 种物质分别为表儿茶素、绿原酸、槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸、金丝桃苷和槲皮苷。

### 3.2 平榛叶黄酮的质谱分析

根据 3.1 平榛叶黄酮总离子流图的结果, 对确定的各分子离子和 5 种标准品进行二级质谱扫描, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 平榛叶黄酮中 1、2、6、8 和 9 号化合物的二级质谱碎片离子与相应的 5 种标准品的碎片离子基本一致, 结合保留时间和总离子流图扫描的结果, 可确定这 5 种物质分别为表儿茶素、绿原酸、槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸、金丝桃苷和槲皮苷。

二级质谱可以提供化合物分子的裂解模式和碎片离子, 通过与已有文献的对比, 能够用来对未知化合物进行结构鉴定, 且这种方法具有较高的精确度<sup>[6]</sup>。因此, 我们根据二级质谱碎片 (表 1) 结合分子离子和化合物在色谱柱的洗脱顺序与相关文献进行比对, 对平榛叶黄酮样品液中的 7 种成分进行了鉴定。

峰 3 在负离子模式下的分子离子峰为  $m/z$  507.3, 且在碰撞实验中产生了两个碎片离子, 分别为  $m/z$  327.0 和  $m/z$  345.2。其中, 碎片离子  $m/z$  345.2 为分子离子失去一分子葡萄糖苷产生的, 碎片离子  $m/z$  327.0 为  $m/z$  345.2 进一步丢失一分子水产生的, 根据文献<sup>[7]</sup>, 可初步推断峰 3 为丁香亭-3-O-葡萄糖苷, 其裂解途径如图 2 所示。

表 1 平榛叶黄酮成分的鉴定

Table 1 Tentative identification of flavonoids in the leaves of *Corylus heterophylla* Fisch.

peak	Rt/min	[M-H] <sup>-</sup> /(m/z)	MS <sup>2</sup> /(m/z)	tentative identification
1	9.033	289	123.1	表儿茶素
2	9.462	353	190.9, 84.8	绿原酸
3	11.186	507	327.0, 345.2	丁香亭-3-O-葡萄糖苷
4	11.889	477	326.9, 205.1, 120.8	unknown
5	12.592	491	311.0	丹酚酸 C
6	13.457	477	300.9, 178.8, 150.7	槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸
7	13.722	461	311.0	金圣草黄素-6-C-葡萄糖苷
8	13.805	463	300.0, 270.3, 150.7	金丝桃苷
9	15.388	447	299.8, 270.8, 151.1	槲皮苷
10	16.233	493	331.0	西伯利亚落叶松黄酮-3-O-半乳糖苷
11	16.328	491	328.9	锦葵色素-3-O-葡萄糖苷
12	16.468	493	331.1	西伯利亚落叶松黄酮-3-O-葡萄糖苷
13	17.377	431	285.0	山奈酚-3-O-鼠李糖苷

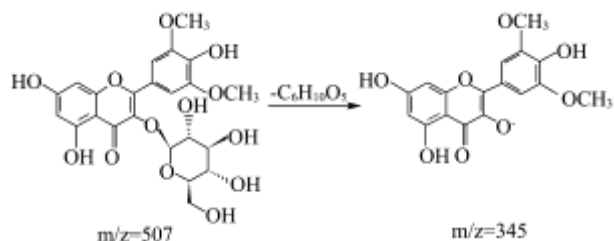


图2 丁香亭-3-O-葡萄糖苷的裂解途径

Fig.2 MS<sup>2</sup> fragmentation pattern of syringetin-3-O-glucoside

峰5在负离子模式下的分子离子峰为  $m/z$  491.4, 且其二级碎片离子为  $m/z$  311.0, 碎片离子  $m/z$  311.0 为丹酚酸C失去一个  $m/z$  180 片段产生的, 根据文献<sup>[8,9]</sup>, 峰5被推断为丹酚酸C, 其裂解途径如图3所示。

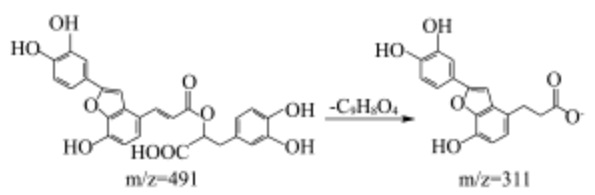


图3 丹酚酸的裂解途径

Fig.3 MS<sup>2</sup> fragmentation pattern of salvianolic acid C

峰7被推断为金圣草黄素-葡萄糖苷<sup>[10]</sup>, 其在总离子流图和二级质谱扫描中的母离子和碎片离子分别为  $m/z$  461.3 和  $m/z$  311.0。其中, 碎片离子  $m/z$  311.0 为母离子失去一个  $m/z$  150 片段产生的, 根据 Moheb<sup>[11]</sup> 等人的报道, 可初步判断峰7为金圣草黄素-6-C-葡萄糖苷, 其裂解途径如图4所示。

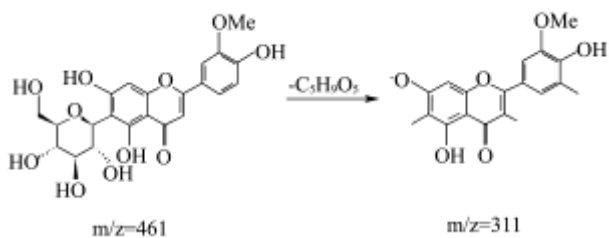


图4 金圣草黄素-6-C-葡萄糖苷的裂解途径

Fig.4 MS<sup>2</sup> fragmentation pattern of chrysoeriol-6-C-glucoside

在负离子模式下, 峰10和峰12的分子离子峰均为  $m/z$  493.3, 且在碰撞实验中它们均产生了  $m/z$  为 331.0 的碎片。碎片离子  $m/z$  331.0 ( $[M-H-162]$ ) 为西伯利亚落叶松黄酮的特征离子, 且这个碎片的产生说明准分子离子峰  $m/z$  493.3 中存在一个糖苷配基, 根据文献<sup>[12]</sup>, 可将峰10和峰12分别推断为西伯利亚落叶松黄酮-3-O-半乳糖苷和西伯利亚落叶松黄酮-3-O-葡萄糖苷, 其裂解途径如图5所示。

在负离子模式下, 峰11的分子离子峰为  $m/z$  490.9, 且其二级质谱图提供了一个特征碎片离子为  $m/z$  328.9, 这说明在碰撞实验中, 准分子离子峰  $m/z$  490.9 失去了一个  $m/z$  162 的片段, 初步推断这个失去

的片段为葡萄糖苷, 根据文献<sup>[13]</sup>的报道, 峰11为锦葵色素-3-O-葡萄糖苷, 其裂解途径如图6所示。

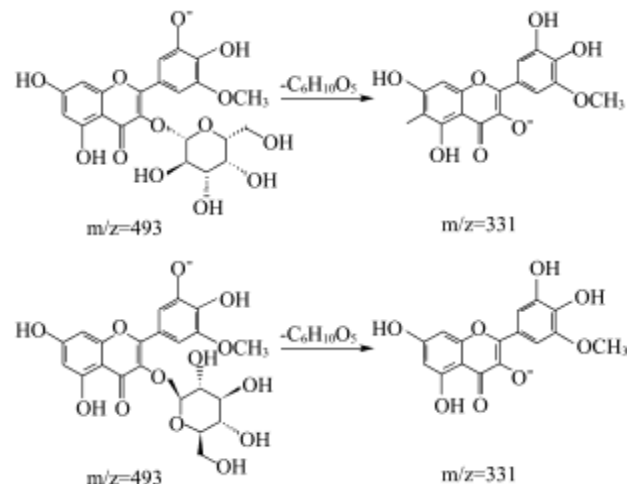


图5 西伯利亚落叶松黄酮-3-O-半乳糖苷和西伯利亚落叶松黄酮-3-O-葡萄糖苷的裂解途径

Fig.5 MS<sup>2</sup> fragmentation patterns of lonicera-3-O-galactoside and lonicera-3-O-glucoside

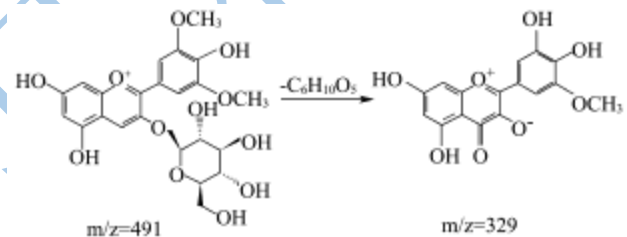


图6 锦葵色素-3-O-葡萄糖苷的裂解途径

Fig.6 MS<sup>2</sup> fragmentation pattern of malvidin-3-O-glucoside

峰13在总离子流图中的分子离子峰为  $m/z$  431.1, 且在其二级质谱图中得到了母离子失去一分子鼠李糖苷后产生的子离子碎片  $m/z$  285.0, 根据文献<sup>[14]</sup>, 峰13被鉴定为山奈酚-3-O-鼠李糖苷, 其裂解途径如图7所示。

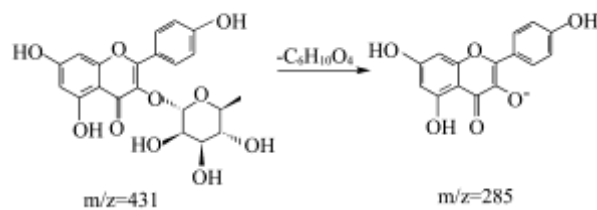


图7 山奈酚-3-O-鼠李糖苷的裂解途径

Fig.7 MS<sup>2</sup> fragmentation pattern of rhamnetin-3-O-rhamnoside

峰4的分子离子峰为  $m/z$  477.1, 且在二级质谱中产生了三个碎片离子, 分别为  $m/z$  326.9、 $m/z$  205.1 和  $m/z$  120.8。目前尚未发现有关该化合物的报道, 有待进一步的研究。

### 3.3 定量分析

根据方法 2.3.2, 采用 MRM 模式建立了 5 种标准

品的线性回归方程, 并对平榛叶中各成分的含量进行了确定, 结果见表 2 所示。

表 2 平榛叶黄酮成分的含量

Table 2 Contents of compounds in the leaves of *Corylus heterophylla* Fisch.

No.	compound	线性范围( $\mu\text{g/mL}$ )	标准曲线	$R^2$	含量( $\mu\text{g/g}$ , 干叶)
1	表儿茶素	1.0~16.0	$y=4.889 \times 10^3 x + 611.5$	0.9971	$41.45 \pm 1.87$
2	绿原酸	1.0~16.0	$y=9.236 \times 10^3 x + 3661$	0.9992	$389.00 \pm 17.15$
3	丁香亭-3-O-葡萄糖苷	-	-	-	$6169.78 \pm 209.73^a$
4	丹酚酸 C	-	-	-	$443.37 \pm 21.07^b$
5	槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸	6.0~12.0	$y=7.4447 \times 10^4 x + 11428$	0.9973	$3456.11 \pm 89.14$
6	金圣草黄素-6-C-葡萄糖苷	-	-	-	$206.81 \pm 10.07^b$
7	金丝桃苷	1.0~16.0	$y=9.3913 \times 10^4 x + 56823$	0.9986	$154.44 \pm 7.63$
8	槲皮苷	1.0~16.0	$y=5.1386 \times 10^4 x + 16151$	0.9978	$937.15 \pm 40.86$
9	西伯利亚落叶松黄酮-3-O-半乳糖苷	-	-	-	$17.27 \pm 0.82^b$
10	锦葵色素-3-O-葡萄糖苷	-	-	-	$202.74 \pm 10.04^b$
11	西伯利亚落叶松黄酮-3-O-葡萄糖苷	-	-	-	$101.27 \pm 4.99^b$
12	山奈酚-3-O-鼠李糖苷	-	-	-	$112.37 \pm 4.77^c$

注: a内标物为槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸; b内标物为金丝桃苷; c内标物为槲皮苷。

由表 2 可知, 平榛叶溶液中共有 5 种成分采用外标法进行定量, 7 种成分采用内标法进行定量。且在建立线性方程时, 5 种标准品的浓度和峰面积之间均具有良好的线性关系 ( $R^2$  在 0.9971~0.9992 之间)。此外, 在平榛叶中含量较高的三种成分分别为丁香亭-3-O-葡萄糖苷 ( $6169.78 \pm 209.73 \mu\text{g/g}$ , 干叶)、槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸 ( $3456.11 \pm 89.14 \mu\text{g/g}$ ) 和槲皮苷 ( $937.15 \pm 40.86 \mu\text{g/g}$ )。

### 4 结论

本文利用 HPLC-ESI-MS/MS 技术对平榛叶黄酮的成分进行了定性定量分析, 共从中鉴定出 12 种化合物, 其中 11 种 (2 种酚类化合物、9 种黄酮类化合物) 为首次从平榛叶中发现, 分别为表儿茶素 ( $41.45 \pm 1.87 \mu\text{g/g}$ )、绿原酸 ( $389.00 \pm 17.15 \mu\text{g/g}$ )、丁香亭-3-O-葡萄糖苷 ( $6169.78 \pm 209.73 \mu\text{g/g}$ )、丹酚酸 C ( $443.37 \pm 21.07 \mu\text{g/g}$ )、金圣草黄素-6-C-葡萄糖苷 ( $206.81 \pm 10.07 \mu\text{g/g}$ )、金丝桃苷 ( $154.44 \pm 7.63 \mu\text{g/g}$ )、槲皮苷 ( $937.15 \pm 40.86 \mu\text{g/g}$ )、西伯利亚落叶松黄酮-3-O-半乳糖苷 ( $17.27 \pm 0.82 \mu\text{g/g}$ )、锦葵色素-3-O-葡萄糖苷 ( $202.74 \pm 10.04 \mu\text{g/g}$ )、西伯利亚落叶松黄酮-3-O-葡萄糖苷 ( $101.27 \pm 4.99 \mu\text{g/g}$ ) 和山奈酚-3-O-鼠李糖苷 ( $112.37 \pm 4.77 \mu\text{g/g}$ )。实验结果表明, 建立的 HPLC-ESI-MS/MS 方法对于分析平榛叶黄酮成分具有可行性, 为进一步研究平榛叶中的化学成分奠定了基础。

### 参考文献

- [1] 薛建飞. 平榛叶化学成分及其生物活性的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009  
XUE Jian-fei. Studies on chemical constituents and pharmacological activities of the leaf of *Corylus heterophylla* Fisch [D]. Changchun: Jilin University, 2009
- [2] 金哲雄, 张秀娟. 榛子叶鞣质类化学成分研究[J]. 中草药, 2001, 32(3): 193-195  
JIN Zhe-xiong, ZHANG Xiu-juan. Studies on tannin components in hazel leaves of *Corylus heterophylla* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2001, 32(3): 193-195
- [3] 王立, 金哲雄. 平榛鞣质成分研究(III)[J]. 中草药, 2006, 37(6): 810-812  
WANG Li, JIN Zhe-xiong. Tannins from *Corylus heterophylla*(III) [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2006, 37(6): 810-812
- [4] 王立, 金哲雄, 任君刚. 榛子叶化学成分研究(II)[J]. 2004, 35(6): 606-608  
WANG Li, JIN Zhe-xiong, REN Jun-gang. Studies on components in leaves of *Corylus heterophylla*(II) [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2004, 35(6): 606-608.
- [5] 赵明慧, 姜子涛, 李荣. 榛子叶中黄酮类化合物微波提取及纯化的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 19: 196-200  
ZHAO Ming-hui, JIANG Zi-tao, LI Rong. Study on microwave-assisted extraction and purification by

- macroporous resin of flavonoids from *Corylus heterophylla* leaves [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 19: 196-200
- [6] Finco F D B A, Kammerer D R, Carle R, et al. Antioxidant activity and characterization of phenolic compounds from *Bacaba* (*Oenocarpus bacaba* Mart.) fruit by HPLC-DAD-MSn [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2012, 60: 7665-7673
- [7] Calani L, Beghe D, Mena P, et al. Ultra-HPLC-MS<sup>n</sup> (Poly) phenolic profiling and chemometric analysis of juices from ancient *Punica granatum* L. cultivars: A Nontargeted Approach [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2013, 61: 5600-5609
- [8] 燕玉婷,赖长江生,李萍,等.丹酚酸 C 在大鼠体内的代谢产物[J].*中国医科大学学报*,2013,44(5):442-446  
YAN Yu-ting, LAI Chang-jiangsheng, LI Ping, et al. Metabolites of salvianolic acid C in rats in vivo [J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 2013, 44(5): 442-446
- [9] Zeng G, Xiao H, Liu J, et al. Identification of phenolic constituents in radix *Salvia miltiorrhizae* by liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2006, 20: 499-506
- [10] Palermo M, Colla G, Barbieri G, Fogliano V. Polyphenol metabolite profile of artichoke is modulated by agronomical practices and cooking method [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2013, 61: 7960-7968
- [11] Moheb A, Ibrahim R K, Roy R, et al. Changes in wheat leaf phenolome in response to cold acclimation [J]. *Phytochemistry*, 2011, 72: 2294-2307
- [12] Petkovsek M M, Slatnar A, Stampar F, et al. HPLC-MS<sup>n</sup> identification and quantification of flavonol glycosides in 28 wild and cultivated berry species [J]. *Food Chem.*, 2012, 135: 2138-2146
- [13] Brar H S, Singh Z, Swinny E. Dynamics of anthocyanin and flavonol profiles in the 'Crimson Seedless' grape berry skin during development and ripening [J]. *Sci. Hortic.*, 2008, 117: 349-356
- [14] Qing L S, Xue Y, Zhang J G, et al. Identification of flavonoid glycosides in *Rosa chinensis* flowers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry in combination with <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance [J]. *J. Chromatogr A*, 2012, 1249: 130-137