

# 固相萃取净化 HPLC 法同时检测荔枝皮中的几种原花青素

覃国新<sup>1</sup>, 李慧玲<sup>1</sup>, 何洁<sup>1</sup>, 周其峰<sup>1</sup>, 劳水兵<sup>1</sup>, 闫飞燕<sup>1</sup>, 王静<sup>2</sup>, 金茂俊<sup>2</sup>, 程亮<sup>1</sup>, 韦宇宁<sup>1</sup>, 王海军<sup>1</sup>, 陈泳铖<sup>1</sup>

(1. 广西壮族自治区农业科学院农产品质量安全与检测技术研究所, 农业部甘蔗品质监督检验测试中心(南宁), 广西南宁 530007) (2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业部农产品质量安全重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 本研究建立了荔枝皮中儿茶素(C)、表儿茶素(EC)、没食子酸(GA)、原花青素 B<sub>2</sub>(PCB<sub>2</sub>)、原花青素 B<sub>4</sub>(PCB<sub>4</sub>)和原花青素 A<sub>2</sub>(PCA<sub>2</sub>)含量的测定方法。样品经 85%乙醇水溶液提取, Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化, 高效液相色谱(HPLC)同时进行检测。色谱柱为 Thermo Syncronis C<sub>18</sub>(250×4.6 mm, 5 μm), 以甲醇和 1%冰乙酸溶液为流动相, 梯度洗脱, 流速 1.0 mL/min, 柱温 35 °C, 检测波长 280 nm。儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>和原花青素 A<sub>2</sub>在 0.5~100 mg/L 范围内与峰面积呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.9998。平均添加回收率为 83.00%~102.00%, 相对标准偏差(RSD)在 0.48%~0.83%之间。儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>和原花青素 A<sub>2</sub>在荔枝皮中检出限分别为 0.52、0.55、0.35、0.45、0.95 和 0.65 mg/kg, 定量限分别为 1.26、1.64、0.95、1.35、2.80 和 1.45 mg/kg。该方法简便、快速、准确, 重复性好, 可用于荔枝皮中 C、EC、GA、PCB<sub>2</sub>、PCB<sub>4</sub>、PCA<sub>2</sub>的含量同时定量测定。

**关键词:** 荔枝皮; 儿茶素; 表儿茶素; 没食子酸; 原花青素 B<sub>2</sub>; 原花青素 B<sub>4</sub>; 原花青素 A<sub>2</sub>; 高效液相色谱法

文章编号: 1673-9078(2021)07-310-314

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.0950

## Determination of Several Procyanidins in Litchi Pericarp by HPLC with Pass-through Extraction

QIN Guo-xin<sup>1</sup>, LI Hui-ling<sup>1</sup>, HE Jie<sup>1</sup>, ZHOU Qi-feng<sup>1</sup>, LAO Shui-bing<sup>1</sup>, YAN Fei-yan<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>, JIN Mao-jun<sup>2</sup>, CHENG Liang<sup>1</sup>, WEI Yu-ning<sup>1</sup>, WANG Hai-jun<sup>1</sup>, CHEN Yong-xian<sup>1</sup>

(1. Institute for Agricultural Product Quality Safety and Testing Technology, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Quality Inspection and Test Center for Sugarcane and Its Product, China Ministry of Agriculture (Nanning), Nanning 530007, China) (2. Key Laboratory for Agro-Product Quality and Safety, Ministry of Agriculture, Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** A method was established in this study for determining the contents of catechin (C), epicatechin (EC), gallic acid (GA), procyanidin B<sub>2</sub>(PCB<sub>2</sub>), procyanidin B<sub>4</sub>(PCB<sub>4</sub>) and procyanidin A<sub>2</sub>(PCA<sub>2</sub>) in litchi pericarp. The samples were extracted with 85% aqueous ethanolic solution and purified by Oasis PRiME HLB solid-phase extraction column, and analyzed by HPLC. The chromatographic column was thermo Syncronis C<sub>18</sub>(250×4.6 mm, 5 μm), with methanol and 1% glacial acetic acid as the mobile phase in gradient elution at a flow rate of 1.0 mL/min, column temperature at 35 °C and detection wavelength at 280 nm. The separation was carried out using consisting of. In the range

引文格式:

覃国新,李慧玲,何洁,等.固相萃取净化 HPLC 法同时测定荔枝皮中的几种原花青素[J].现代食品科技,2021,37(7):310-314,+73

QIN Guo-xin, LI Hui-ling, HE Jie, et al. Determination of several procyanidins in Litchi pericarp by HPLC with pass-through extraction [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 310-314, +73

收稿日期: 2020-10-16

基金项目: 广西自然科学基金面上项目(2020GXNSFAA159073); 广西科技重大专项(桂科 AAXXX)(桂科 AA17204043-2); 科技先锋队“强农富民”“六个一”专项行动(桂农科 JZ202020); 广西农业科学院基本科研业务专项资助项目(桂农科 2021YT139、桂农科 2021YT138)

作者简介: 覃国新(1982-), 男, 工程师, 研究方向: 分析化学

of 0.5~100 mg/L, the concentrations of catechin, epicatechin, gallic acid, procyanidin B<sub>2</sub>, procyanidin B<sub>4</sub> and procyanidin A<sub>2</sub> had a good linear relationship with the peak areas with coefficients all higher than 0.9998. The average spiking recovery rates were 83.00%~102.00%, with relative standard deviations (RSD) between 0.48% and 0.83 %. The limits of detection (LOD,  $S/N=3$ ) were 0.52, 0.55, 0.35, 0.45, 0.95 and 0.65 mg/kg, and the limits of quantification (LOQ,  $S/N=10$ ) were 1.26, 1.64, 0.95, 1.35, 2.80 and 1.45 mg/kg for catechin, epicatechin, gallic acid, procyanidin B<sub>2</sub>, procyanidin B<sub>4</sub> and procyanidin A<sub>2</sub>, respectively. This method is simple, rapid, accurate, reproducible, and can be used for the simultaneous quantitative determination of catechin, epicatechin, gallic acid, procyanidin B<sub>2</sub>, procyanidin B<sub>4</sub> and procyanidin A<sub>2</sub> in litchi pericarp.

**Key words:** litchi pericarp; catechin; epicatechin; gallic acid; procyanidin B<sub>2</sub>; procyanidin B<sub>4</sub>; procyanidin A<sub>2</sub>; high performance liquid chromatography (HPLC)

原花青素 (procyanidins, PC) 是一类天然多酚类化合物, 是由儿茶素 (catechin, C)、表儿茶素 (epicatechin, EC) 和没食子酸 (gallic acid, GA) 等单体聚合而成的低聚和高聚体组成的混合物<sup>[1,2]</sup>。其中, 由 2~4 个单体聚合而成的叫低聚 PC, 由 5 个以上单体聚合而成的叫高聚 PC; 二聚体中, 根据 2 个单体的连接方式不同分成两种类型, 一种是通过 C-C 键和 C-O-C 连接的 A 型, 另一种是通过 C-C 键连接而成的 B 型<sup>[3,4]</sup>。研究表明, 低聚原花青素的生物活性最强, 如原花青素 B<sub>2</sub> (procyanidin B<sub>2</sub>, PCB<sub>2</sub>) 是具有抗高血压、抗肿瘤等活性的二聚体<sup>[5-7]</sup>; 原花青素 A<sub>2</sub> (procyanidin A<sub>2</sub>, PCA<sub>2</sub>) 在肠道菌群代谢物抗氧化活性中发挥着重要作用<sup>[8]</sup>。原花青素的单体也具有多种生物活性功能, 如儿茶素具有防治心血管疾病、预防肿瘤等多种功能; 表儿茶素不仅对心脑血管有防治作用, 而且在预防肿瘤和抗氧化性方面作用显著<sup>[9]</sup>。因其具有低毒、抗氧化能力强和易溶于极性溶剂等特点, 原花青素已被广泛用于医药、保健品、食品及化妆品等领域<sup>[10-12]</sup>。

荔枝属于无患子科常绿植物所结的果实, 是我国亚热带特色水果之一, 其工业化生产中主要以鲜果、罐头、干果和干制品为主, 荔枝皮作为其副产品并没有得到合理有效的开发及利用, 而通常将其当做废弃物丢弃, 因此, 以荔枝皮为原料提取原花青素, 属于废物资源再利用。荔枝皮富含原花青素<sup>[13-15]</sup>, 其含量测定方法主要有铁盐催化比色法、香草醛法、紫外分光光度法等<sup>[16,17]</sup>。然而, 以上方法测定的是原花青素单体及其多聚体的总量, 且受干扰性较强, 重复性较差, 样品前处理操作较繁琐。采用固相萃取净化以简化繁琐的样品前处理应用于色谱分析已相关文献报道<sup>[18]</sup>; 高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 法具有选择性好、分离效率高、测定相对准确等特点, 已有文献报道用 HPLC 测定原花青素的主要单体和低聚物含量<sup>[19-21]</sup>, 目前未见采用固相萃取净化 HPLC 法同时测定荔枝皮原花青素

中儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub> 和原花青素 A<sub>2</sub> 的相关报道, 因此, 本实验采用固相萃取净化 HPLC 法, 对荔枝皮中原花青素主要单体和重要低聚物的含量进行了研究, 该方法简便, 快速, 准确, 可为深入挖掘我国丰富的荔枝资源副产品的开发和利用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

荔枝皮市售荔枝 (品种妃子笑)。

儿茶素对照品 (纯度 98.5%)、表儿茶素对照品 (纯度 98.8%)、没食子酸对照品 (纯度 95.9%)、原花青素 B<sub>2</sub> 对照品 (纯度 98.9%)、原花青素 B<sub>4</sub> 对照品 (纯度 95.0%)、原花青素 A<sub>2</sub> 对照品 (纯度 96.5%), 上海诗丹德标准技术服务有限公司; 甲醇、乙醇、冰乙酸 (均为色谱纯试剂), 赛默飞世尔 (中国) 科技有限公司; 水为自制蒸馏水; 其余试剂为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

Waters 2695 高效液相色谱仪配置二级管阵列检测器, 美国 waters 公司; 色谱柱 Thermo Synchronis C<sub>18</sub> (250×4.6 mm, 5 μm); 0.22 μm 有机相微孔滤膜, 美国 waters 公司; DS-1 型高速组织捣碎机, 上海标模仪器厂; Oasis PRiME HLB 固相萃取柱 (3 cc, 150 mg, 2 mL, 部件号 186008717, 使用前无需活化), 沃特世科技 (上海) 有限公司。

### 1.3 实验条件

#### 1.3.1 色谱条件

色谱柱为 Thermo Synchronis C<sub>18</sub> (250×4.6 mm, 5 μm); 柱温 35 °C, 流速 1.0 mL/min, 进样量 5.0 μL。流动相 A: 甲醇; 流动相 B: 1.0% 冰乙酸溶液。梯度洗脱程序为: 0~2.0 min, 10%~15% A; 2.0~8.5 min, 15%~30% A; 8.5~12.0 min, 30%~85% A; 12.0~14.0

min, 85%~10% A; 14.0~16.0 min, 10% A。

### 1.3.2 对照品溶液的制备

分别精密称取儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 对照品, 置于 10 mL 棕色容量瓶中, 用色谱纯甲醇溶解定容, 摇匀, 配制成质量浓度为 1000 mg/L 的对照品储备液, 于冰箱中冷藏保存备用。

### 1.3.3 样品溶液的制备

采集新鲜荔枝, 取其果皮, 经组织捣碎机捣碎, 混匀, 真空包装得到荔枝皮原料, 置于 0~4 °C 冰箱中备用。准确称取上述制备好的荔枝皮原料 5.0 g 于 100 mL 塑料离心管中, 加入 50 mL 85% 乙醇水溶液, 放入 30 °C 超声波清洗仪中超声提取 30 min, 然后, 4000 r/min 离心 5 min, 上层提取液转移至圆底烧瓶中, 将残渣重复上述操作提取, 合并 2 次提取液, 在旋转蒸发器中蒸至近干, 用甲醇溶解并定容至 10 mL 容量瓶中, 供 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化。

将 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(无需活化) 安装到预先清洁过的锥形瓶上, 取 2 mL 上述溶液通过 Oasis PRiME HLB 柱并收集全部滤液, 得到样品溶液, 过 0.22 μm 有机微孔滤膜, 供 HPLC 测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 提取溶剂的选择

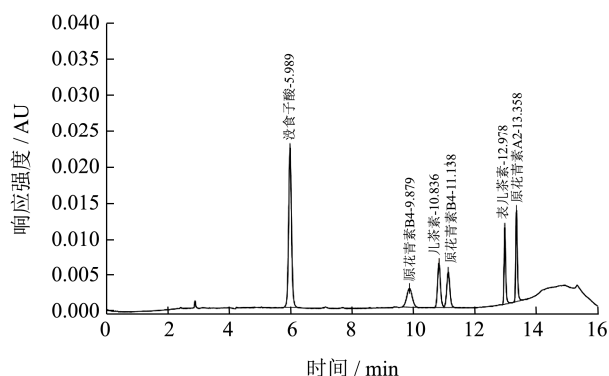


图1 儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 对照品 (10.0 mg/L) 的色谱图

Fig.1 HPLC chromatograms of catechin, epicatechin, gallic acid, procyanidin B<sub>2</sub>, procyanidin B<sub>4</sub>, procyanidin A<sub>2</sub> standard (10.0 mg/L)

实验考察了甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂提取待测物中的原花青素, 并通过 HPLC 法对不同提取溶剂所得提取液中原花青素 A<sub>2</sub> 含量的测定来比较提取效果。按照料液比为 1:20 加入浓度为 85% (V/V) 的甲醇、乙醇和丙酮水溶液, 按照 1.3.3 的方法进行提取, 按 1.3.1 条件进行 HPLC 分析。实验结果发现, 3 种溶

剂的提取效果相差较小, 但由于甲醇和丙酮的毒性均比乙醇高, 鉴于质量安全考虑, 本实验选择乙醇作为最佳提取溶剂。且按照 1.3.1 色谱条件分析, 所得色谱图如图 1 和图 2 所示, 图 1 和图 2 分别为标准品与荔枝皮基质加标的液相色谱图, 从图中可以看出儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 能达到很好的分离效果。

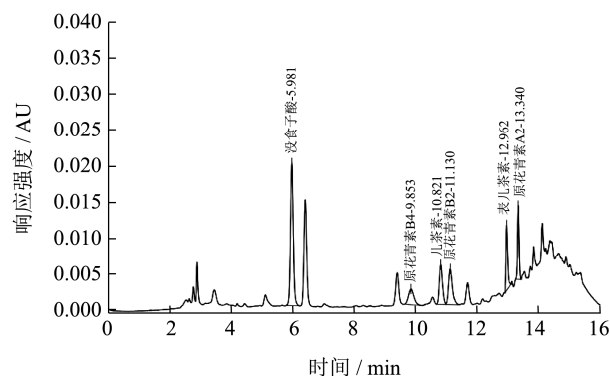


图2 荔枝皮基质加标(加标水平 10.0 mg/kg) 色谱图

Fig.2 HPLC chromatograms of litchi pericarp spiked at 10.0 mg/kg level

### 2.2 方法线性关系、检测限和定量限

表 1 儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub> 和原花青素 A<sub>2</sub> 的线性方程、相关系数

Table 1 Linear equations and correlation coefficients for the determination of catechin, epicatechin, gallic acid, procyanidin

| 化合物                 | 线性范围/(mg/L) | 标准曲线              | 相关系数/r |
|---------------------|-------------|-------------------|--------|
| 儿茶素                 | 0.5~100     | Y=3899.9X-783.2   | 0.9999 |
| 表儿茶素                | 0.5~100     | Y=3748.0X-686.8   | 0.9999 |
| 没食子酸                | 0.5~100     | Y=3288.3X-3834.7  | 0.9998 |
| 原花青素 B <sub>2</sub> | 0.5~100     | Y=3443.7X-1467.7  | 0.9999 |
| 原花青素 B <sub>4</sub> | 1.0~100     | Y=13802.0X-3104.3 | 0.9999 |
| 原花青素 A <sub>2</sub> | 0.5~100     | Y=4627.9X-850.2   | 0.9999 |

分别准确移取 6 种对照品储备液, 用甲醇配制成浓度为 100 mg/L 的标准中间混合溶液; 并用甲醇逐级稀释标准中间混合溶液, 配制得到 0.5、1、5、10、50 和 100 mg/L 系列的标准工作液。按 1.3.1 项色谱条件进行 HPLC 测定。以峰面积 (Y) 与对照品质量浓度 (X, mg/L) 进行线性回归, 绘制标准曲线。结果儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 的线性方程见表 1, 相关系数均大于 0.9998, 6 种化合物在 0.5~100.0 mg/L 范围内具有良好的线性关系。如图 1 和图 2 所示, 以 3 倍信噪比所对应待测物浓度来确定化合物的检出限 (LOD), 以 10

倍信噪比所对应的待测物浓度确定化合物的定量限 (LOQ), 本方法儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 的样品检出限分别为 0.52、0.55、0.35、0.45、0.95 和 0.65 mg/kg, 定量限分别为 1.26、1.64、0.95、1.35、2.80 和 1.45 mg/kg。

### 2.3 精密度实验

取同一浓度 (10 mg/L) 对照品工作液, 按 5.0 μL 进样量, 在 HPLC 上连续进样 6 次, 按 1.3.1 节色谱条件进行测定, 儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 峰面积的 RSD 分别为 0.45%、0.35%、0.62%、0.55%、0.95% 和 0.75%, 结果表明, 本研究测定方法的精密度良好。

### 2.4 稳定性实验

取同一加标的供试品溶液, 分别于 0、2、4、8、12 h 进样, 按 1.3.1 节色谱条件进行测定, 测定儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 峰面积的 RSD 分别为 0.86%、0.75%、0.64%、

0.78%、0.98% 和 0.69%, 这表明供试品溶液在 12 h 内稳定性良好。

### 2.5 重复性实验

取 1.3.3 制备好的荔枝皮原料 6 份, 每份 10.0 g, 按 1.3.3 节方法提取样品溶液, 按 1.3.1 节色谱条件重复测定, 求得儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 的 RSD 值分别为 1.02%、0.97%、1.24%、1.18%、1.28% 和 1.31%。结果表明, 本研究的方法重复性良好。

### 2.6 回收率实验

精密称取 6 份荔枝皮原料, 每份 5.0 g, 分别加入混合标准溶液, 按 1.3.3 节方法制备样品溶液, 按 1.3.1 节色谱条件进行测定, 结果见表 2。计算得到儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub>、原花青素 A<sub>2</sub> 的平均回收率在 83.00%~102.00% 之间, RSD 在 0.48%~0.83% 之间。说明本研究建立的儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub> 和原花青素 A<sub>2</sub> 测定方法准确度高。

表 2 6 种化合物在荔枝皮基质中的平均回收率及 RSD

Table 2 Average recoveries and precision of the 6 compounds spiked into litchi pericarp matrices (n=6)

| 化合物                 | 背景值/(mg/kg) | 添加浓度/(mg/kg) | 测定值/(mg/kg) | 平均回收率/% | RSD/% |
|---------------------|-------------|--------------|-------------|---------|-------|
| 儿茶素                 | 5.45        | 5.0          | 9.96        | 90.20   | 0.53  |
| 表儿茶素                | 7.52        | 5.0          | 11.88       | 87.20   | 0.48  |
| 没食子酸                | 2.91        | 5.0          | 8.01        | 102.00  | 0.70  |
| 原花青素 B <sub>2</sub> | 0           | 5.0          | 4.49        | 89.80   | 0.67  |
| 原花青素 B <sub>4</sub> | 0           | 5.0          | 4.60        | 92.00   | 0.83  |
| 原花青素 A <sub>2</sub> | 10.73       | 5.0          | 14.88       | 83.00   | 0.49  |

### 2.7 实际样品测定

从本地农贸市场随机购买 10 份荔枝 (品种妃子笑), 按 1.3.3 节方法提取样品溶液, 按 1.3.1 节色谱条件进行含量测定, 分别测出儿茶素、表儿茶素、没食子酸、和原花青素 A<sub>2</sub>, 且 4 种物质的含量范围分别为 5.01~5.60、7.52~8.90、2.05~3.51、10.73~12.53 mg/kg, 这一结果反映了荔枝皮原花青素主要单体和低聚物中以表儿茶素和原花青素 A<sub>2</sub> 的含量相对较高, 这与文献<sup>[13]</sup>报道相一致。结果显示, 荔枝皮中的原花青素主要以儿茶素、表儿茶素和原花青素 A<sub>2</sub> 的含量最高, 这为我国丰富的荔枝资源副产品的开发和利用提供理论依据。

## 3 结论

本文首次建立了固相萃取净化/高效液相色谱法

同时测定荔枝皮中儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub> 和原花青素 A<sub>2</sub> 的分析方法, 本方法采用新型固相萃取技术, 操作简单快捷, 样品净化液经 HPLC 分离, 外标法定量, 结果准确可靠, 可用于同时测定荔枝皮中儿茶素、表儿茶素、没食子酸、原花青素 B<sub>2</sub>、原花青素 B<sub>4</sub> 和原花青素 A<sub>2</sub> 检测分析。

### 参考文献

- [1] 张慧文, 张玉, 马超美. 原花青素的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 296-304  
ZHANG Hui-wen, ZHANG Yu, MA Chao-mei. Progress in procyanidins research [J]. Food Chemistry, 2015, 36(5): 296-304
- [2] Wakana Kawakami, Ayaka Oshima, Emiko Yanase. Structural characterization of proanthocyanidins from adzuki

- seed coat [J]. Food Chemistry, 2018, 239: 1110-1116
- [3] Machado Kamilla Nunes, Freitas Aline Alves de, Cunha Luzia Helena, et al. A rapid simultaneous determination of methylxanthines and proanthocyanidins in Brazilian guaraná (*Paullinia cupana* Kunth) [J]. Food Chemistry, 2018, 239: 180-188
- [4] Arthur Gadon, Robert Linforth, Stephen E. Harding, et al. Characterisation of high molecular weight hop proanthocyanidins using analytical ultracentrifugation [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 273-278
- [5] Xu Meng, Chen Xiaoling, Huang Zhiqing, et al. Procyanidin B2 promotes skeletal slow-twitch myofiber gene expression through the AMPK signaling pathway in C<sub>2</sub>C<sub>12</sub> myotubes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(5): 1306-1314
- [6] Hong-bo Xiao, Yi-shan Wang, Lin Liang, et al. Procyanidin B2 from lotus seedpod regulate NO/ADMA/DDAH pathway to treat insomnia in rats [J]. Fundamental & Clinical Pharmacology, 2019, 33(5): 549-557
- [7] Jiao Feng, Chengfen Wang, Tong Liu, et al. Procyanidin B2 inhibits the activation of hepatic stellate cells and angiogenesis via the hedgehog pathway during liver fibrosis [J]. Journal of Cellular and Molecular Medicine, 2019, 23(9): 6479-6493
- [8] 杨光美,李桐云,张玉莹,等.原花青素 A2 肠道菌群代谢物及其抗氧化活性[J].食品科学,2018,39(21):155-159  
YANG Guang-mei, LI Tong-yun, ZHANG Yu-ying, et al. Analysis of *in vitro* intestinal microbial metabolites of procyanidin A2 and evaluation of their antioxidant activity [J]. Food Chemistry, 2018, 39(21): 155-159
- [9] Monika Prakash, B V Basavaraj, K N Chidambara Murthy. Biological functions of epicatechin: plant cell to human cell health [J]. Journal of Functional Foods, 2019, 52: 14-24
- [10] 纪秀凤,芦宇,刘海春,等.大孔树脂-聚酰胺分离纯化红树莓籽低聚原花青素及其体外模拟胃、肠消化[J].中国食品学报,2020,20(6):173-180  
JI Xiu-feng, LU Yu, LIU Hai-chun, et al. Separation and purification of oligomeric proanthocyanidins from red raspberry seeds by macroporous adsorption resin and polyamide and its simulated gastrointestinal digestion *in vitro* [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(6): 173-180
- [11] Shao Dongyan, Di Yichao, Lian Ziyang, et al. Grape seed proanthocyanidins suppressed macrophage foam cell formation by miRNA-9 via targeting ACAT1 in THP-1 cells [J]. Food & Function, 2020, 11(2): 1258-1269
- [12] 刘丹,邓建军,张超,等.原花青素防治 II 型糖尿病的研究进展[J].食品科学,2019,40(9):302-308  
LIU Dan, DENG Jian-jun, ZHANG Chao, et al. Recent advances of procyanidins in prevention and control of type II diabetes [J]. Food Chemistry, 2019, 40(9): 302-308
- [13] 周玮婧,隋勇,孙智达,等.荔枝皮原花青素低聚体的定性分析[J].食品科学,2012,33(17):40-43  
ZHOU Wei-jing, SUI Yong, SUN Zhi-da, et al. Qualitative analysis of oligomeric procyanidins from *Litchi chinensis* pericarp [J]. Food Chemistry, 2012, 33(17): 40-43
- [14] 刘新,余小平,游江舟,等.荔枝皮中原花青素提取工艺优化及其黄烷-3-醇 HPLC 分析[J].食品与机械,2012,28(6):154-158  
LIU Xin, YU Xiao-ping, YOU Jiang-zhou, et al. Optimization of conditions on extraction procyanidins and flavan-3-ol of HPLC analysis from litchi pericarp [J]. Food & Machinery, 2012, 28(6): 154-158
- [15] Shuyi Li, Yong Sui, Juan Xiao, et al. Absorption and urinary excretion of A-type procyanidin oligomers from *Litchi chinensis* pericarp in rats by selected ion monitoring liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2013, 138(2-3): 1536-1542
- [16] 石磊,高哲,刘丽南,等.四种原花青素含量测定方法比较[J].食品工业科技,2019,40(15):242-247,253  
SHI Lei, GAO Zhe, LIU Li-nan, et al. Comparison of four methods for quantitation of proanthocyanidin [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(15): 242-247, 253
- [17] 蒋静,王伟华.原花青素含量测定方法考察及应用[J].食品工业,2019,40(4):168-172  
JIANG Jing, WANG Wei-hua. Procyanidins content determination method and application [J]. The Food Industry, 2019, 40(4): 168-172
- [18] 励炯,邱红钰,贾彦博,等.通过式固相萃取净化/UPLC-MS/MS 法测定特殊医学用途配方食品中的 13 种非法添加化学成分[J].分析测试学报,2018,37(3):307-312  
LI Jiong, QIU Hong-yu, JIA Yan-bo, et al. Determination of 13 ingredients illegally added in formulated foods on special medical purposes by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(3): 307-312