

山楂中原花青素的大孔吸附树脂纯化工艺研究

祝 波, 李永强

(吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 吉林 132022)

摘 要: 本文对山楂中原花青素的纯化工艺进行了研究。以6种不同型号树脂进行静态吸附试验, 确定效果最佳的树脂进行纯化研究。考察上样液浓度、吸附速率、解吸液浓度、解吸速率、解吸终点、上柱液pH值六个因素对原花青素吸附率的影响, 得到大孔吸附树脂纯化山楂原花青素的最佳工艺条件为: 吸附速率3 BV/h; 上柱液浓度20.08 μg/mL; 上柱液pH为3; 解吸液浓度95%; 解吸速率1 BV/h; 解吸量为56 mL乙醇。在该工艺条件下山楂原花青素的纯度从7.42%提高到了34.39%。

关键词: 山楂; 原花青素; 大孔吸附树脂; 纯化

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2019)02-0062-06

Purification of Proanthocyanidins from Hawthorn by Macroporous Adsorption Resin

ZHU Bo, LI Yongqiang

(College of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin City 132022, China)

Abstract: The purification process of Proanthocyanidins from hawthorn was studied in this paper. Static adsorption tests were carried out on six different types of resins to determine the best resin for purification. The effects of six factors on the adsorption rate of Hawthorn proanthocyanidins were investigated: concentration of sample solution, adsorption rate, concentration of desorption solution, desorption rate, desorption end point and pH value of column solution. The optimum conditions for purification of Hawthorn proanthocyanidins by macroporous resin were as follows: adsorption rate 3 BV/h; concentration of column solution 20.08 μg/mL; pH=3; concentration of desorption solution 95%; desorption rate 1 BV/h; desorption amount 56 mL ethanol; The purity of Hawthorn proanthocyanidins increased from 7.42% to 34.39%.

Key words: Hawthorn; Proanthocyanidins; Macroporous adsorption resin; Purification

山楂(*Crataegus pinnatifida*)为蔷薇科山楂属植物, 我国传统药食同源中药材, 主要分布于山西、河北、山东、辽宁、河南等地, 盛产于山东泰沂山区^[1]。山楂含有丰富的维生素、山楂酸、柠檬酸、黄酮类、原花青素等多种有效成分, 有消食化积, 抗氧化, 降低血脂和减轻动脉硬化等多种疗效, 常食可预防心血管疾病^[2-7]。原花青素(Procyanidins)是一种重要的食物多酚, 广泛存在于多种植物中, 是山楂中重要的活性成分之一。目前, 国内外大量研究表明: 山楂中的原花青素具有抗

氧化, 清除自由基, 降血脂, 抗动脉粥样硬化作用^[8-10], 对皮肤具有保护、抗辐射、抗菌的功效^[11], 甚至对神经系统疾病也有一定的治疗作用^[12]。

大孔吸附树脂是一种具有多孔立体结构人工合成的聚合物吸附剂, 是依靠它和被吸附的分子之间的范德华引力, 通过它巨大的比表面进行物理吸附而工作的。在实际应用中对一些与其骨架结构相近的分子如芳香族环状化合物尤其具有很强的吸附能力。本文对6种不同型号的大孔吸附树脂进行了山楂原花青素纯化实验, 通过对影响大孔吸附树脂吸附及解吸各种因素进行系统研究。

1 试验材料

1.1 材料与试剂

山楂购自超市; 乙醇、氢氧化钠、盐酸、石油

收稿日期: 2018-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(21605056)

作者简介: 祝 波(1976-), 女, 实验师, 主要从事有机化学合成及天然产物提取研究。

醚、乙酸乙酯、磷酸、甲醇、乙腈购自天津市永大化学试剂有限公司;大孔吸附树脂:LSA-21、LX-1、LSA-10、HPD100、D101、AB-8,购自西安蓝晓科技有限公司;玻璃层析柱 20 mm×300 mm(带砂芯,有聚四氟活塞);试验用水为蒸馏水。

1.2 试验仪器

SHZ-DIII 型循环水式真空泵,巩义市子华仪器有限公司;JA3003A 型电子天平,上海精天电子仪器有限公司;FA2004A 型电子分析天平,上海精密科学仪器有限公司;W5-100SP 型恒温浴锅,余姚新波仪表公司;RT-08 型多功能粉碎机,上海亚荣生化仪器厂;CS101-AB 型电热鼓风干燥箱,中国重庆试验设备厂;LC-20AT 型高效液相色谱仪,岛津有限公司;RE-52AA 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。

2 试验方法

2.1 树脂的预处理

大孔吸附树脂的预处理:取 LSA-21、LX-1、LSA-10、HPD100、D101、AB-8 6 种树脂各 20 g 加入柱中,大孔吸附树脂用 95% 乙醇浸泡 24 h 后装柱,按以下步骤处理:2 倍体积 95% 乙醇淋洗并浸泡 4 h,续用 95% 乙醇淋洗至流出液加水不呈白色混浊,水洗净乙醇;2 倍体积的 5% HCl 淋洗并浸泡 4 h,水洗至中性;2 倍体积的 2% NaOH 溶液淋洗并浸泡 4 h,水洗至中性。

2.2 原花青素的提取

将新鲜山楂果实除籽后切成片状,用烘箱干燥。将干燥后的原料用植物粉碎机粉碎,过 20 目筛。称取 50 g 经预处理过的山楂,按 1:15(g:mL)的料液比加人体积分数为 70% 的乙醇溶液 750 mL,80℃下提取 2 h,提取 2 次,得到山楂原花青素乙醇粗提液^[13-14]。

2.3 原花青素的纯化

将两次所得的山楂原花青素乙醇粗提液合并,加入 95% 乙醇至乙醇浓度达到 80%,醇沉去除糖分和蛋白质,抽滤,所得滤液在 55℃ 条件下旋

蒸,除去乙醇。将旋蒸所得滤液加入 3 倍浓缩体积的石油醚进行萃取,下层溶液再用 2 倍体积的乙酸乙酯萃取,将下层溶液中乙酸乙酯挥发掉。取已经处理好的树脂 15 g(其体积约为 28 mL),湿法上柱,加入原花青素溶液 56 mL,以 3 BV/h 的流速进行吸附后,收集吸附液并记录体积。再用 50% 乙醇 70 mL 以 3 BV/h 的流速洗脱,收集洗脱液并记录体积,以测定吸附率及解吸率。

2.4 原花青素含量的测定

2.4.1 高效液相色谱的测试条件

依照相关文献报道^[15],确定色谱测试条件为:色谱柱:SpursilTMC18-EP 5 μm;波长:280 nm;柱温:30℃;流动相:0.1% 磷酸水:乙腈=85:15;柱压:12.1 Mpa;进样量:10 μL。

2.4.2 原花青素 B₂ 标准品色谱图

按照上述高效液相色谱条件对原花青素 B₂ 标准品进行测试,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 10 min 左右时间时,呈现单一的色谱峰,确定为原花青素 B₂ 的保留时间为 10 min。

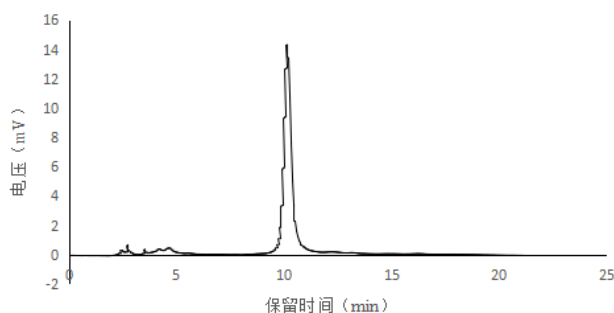


图1 原花青素 B₂ 标准品色谱图

3 结果与讨论

3.1 静态吸附及静态解吸的考察

利用大孔树脂的静态吸附与解吸试验,考察 6 种树脂对山楂原花青素的吸附影响。

取抽滤至干燥的 6 种已经预处理好的树脂各 4 g,加入 100 mL 具塞三角瓶中,加样品液 30 mL。室温吸附,每 10 min 振摇 1 次约 30 s,持续振摇 24

表1 6种树脂对山楂原花青素的静态吸附与解吸

树脂种类	吸附峰面积	解吸峰面积	C ₀ (μg/mL)	C ₁ (μg/mL)	C ₂ (μg/mL)	吸附率(%)	解吸率(%)
D-101	1 056.803	31 825.416	17.28	3.30	9.53	80.90	68.17
LSA-21	3 585.250	18 457.016	17.28	3.81	6.82	77.95	50.63
LX-1	7 802.300	28 352.154	17.28	4.66	8.82	73.03	69.89
HPD-100	6 134.087	38 705.430	17.28	4.33	10.92	74.94	84.32
AB-8	2 550.941	29 883.594	17.28	3.60	9.13	79.17	66.74
LSA-10	4 599.400	19 794.971	17.28	4.02	7.09	76.74	53.47

h。分别取树脂吸附后的滤液 10μL,用液相测其峰面积,并计算各树脂对山楂原花青素的吸附率。将静态吸附的树脂抽滤至干,室温条件下,加入 30 mL 95% 乙醇解吸,每 10 min 振摇 1 次约 30 s,持续振摇 24 h。过滤,分别取各解吸液 1μL,测其峰面积,计算各种树脂对山楂原花青素的解吸率(见表 1)。

各指标的计算方法:

吸附率(%)=(C₀-C₁)/C₀×100%(1)

解吸率(%)=V₂C₂/V₁(C₀-C₁)×100%(2)

其中:

C₀为起始样品液中原花青素浓度,μg/mL;

C₁为吸附后溶液中原花青素浓度,μg/mL;

C₂为解吸液中原花青素浓度,μg/mL;

V₁为样品液体积,mL;

V₂为解吸液体积,mL。

吸附率、解吸率相对较高的树脂为 D101,故直接选择 D101 型树脂进一步进行工艺优化研究。

3.2 D101 型树脂工艺优化研究

3.2.1 泄漏点的考察

取已经处理好的 D101 型树脂 15 g(其体积约为 28 mL),湿法上柱,加入定容到 1 000 mL 原花青素溶液 140 mL,待静置半小时使其吸附完全后,控制其流速为 3 BV/h,进行流液。开始时以 14 mL/份 收集吸附液,收集 5 份后,以 7 mL/份 收集吸附液共收集 10 份。持续收集至吸附液颜色

明显加深,目测其吸附率较低为止。然后将每份吸附液取 1 mL 待测液相,计算其吸附率。结果如图 2 所示。

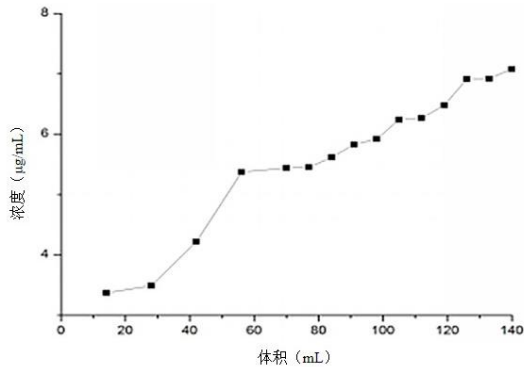


图2 泄露点的考察

故在相同花青素浓度和树脂质量固定的情况下,确定其最佳上样体积所需的原花青素的量为 16.45μg 左右。

3.2.2 吸附浓度的考察

取处理好的 D101 型大孔树脂 5 份,各 15 g,湿法装柱,分别加入原花青素溶液 56 mL 以及稀释为原溶液的 1、2、3、4 倍的样品液。先以 3 BV/h 的流速进行吸附后,分别收集吸附液并记录体积 V₂,取 1 mL,测其峰面积,确定最佳上柱液浓度,结果见表 2。

表 2 上柱药液浓度的考察

稀释倍数	0	1	2	3	4
上样液体积 V ₁ (mL)	56	112	168	224	280
流出液体积 V ₂ (mL)	54	111	167	223	280
上样液浓度 C ₁ (μg/mL)	20.80	10.40	6.93	5.2	4.16
流出液浓度 C ₂ (μg/mL)	3.34	3.28	3.22	3.21	3.20
动态吸附量(μg/g)	65.63	53.38	41.77	30.08	17.92

从表 2 可以看出,稀释倍数越小即上柱药液浓度越高,动态吸附量越高,可以选择稀释 0 倍的药液浓度即浓度在 20.80μg/mL 左右。

3.2.3 吸附速率的考察

取处理好的 D101 型大孔树脂 5 份,各 15 g(相

当于 28 mL),湿法装柱,分别加入样品液各 56 mL,分别以 1、2、3、4、5 BV/h 的流速进行吸附后,分别收集吸附液并记录体积 V₂,取 1 mL,测其峰面积,计算动态吸附量,结果见表 3。

表 3 吸附速率的考察

吸附速率(BV/h)	1	2	3	4	5
上样液体积 V ₁ (mL)	56	56	56	56	56
吸附液体积 V ₂ (mL)	55	56	55	55	54
峰面积	1 250.200	1 012.500	1 492.000	2 936.709	6 527.811
上样液浓度 C ₁ (μg/mL)	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97

续表 3

吸附速率 (BV/h)	1	2	3	4	5
吸附液浓度 C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	3.34	3.29	3.39	3.68	4.41
动态吸附量 ($\mu\text{g/g}$)	39.90	39.87	39.72	38.66	36.28
吸附率 (%)	76.09	76.44	75.73	73.66	68.42

从表 3 可以看出,随着吸附速率变高,吸附率降低,由于 1 BV/h、2 BV/h、3 BV/h 流速动态吸附量比较接近,而 3 BV/h 节约时间,所以吸附速率选择 3 BV/h。

3.2.4 上样液 pH 值的考察

取处理好的 D101 型大孔树脂 5 份,各 15 g(相

当于 28 mL),湿法装柱,分别加入原花青素样品液各 56 mL,以 1 mol/L 的 HCl 与 NaOH 溶液调节溶液的 pH 分别至 1、2、3、4、5、6、7。以 3 BV/h 的流速进行吸附后,分别收集吸附液并记录体积 V_2 ,取 1 mL,测其峰面积,计算动态吸附量,结果见表 4。

表 4 上样液 pH 值的考察

pH 值	1	2	3	4	5	6	7
上样液体积 V_1 (mL)	57	57	57	57	58	58	59
吸附液体积 V_2 (mL)	56	55	56	56	56	57	58
吸附液峰面积	4 543.321	5 124.322	1 919.832	3 089.500	8 310.229	10 261.653	12 772.667
上样液浓度 C_1 ($\mu\text{g/mL}$)	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97
吸附液浓度 C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	3.92	4.12	3.47	3.71	4.77	5.16	5.67
动态吸附量 ($\mu\text{g/g}$)	38.45	37.97	40.13	39.24	36.21	34.41	33.02
吸附率 (%)	72.43	71.54	75.16	73.44	65.86	63.06	59.41

如表 4 所示,pH 为 3 时的动态吸附量最大,故选择上样液的 pH 值为 3。

3.2.5 解吸液浓度的考察

取处理好的 D101 型大孔树脂 5 份,各 15 g(相当于 28 mL),湿法装柱,分别加原花青素样品液各

56 mL,以 3 BV/h 的流速进行吸附后,分别收集吸附液并记录体积 V_2 ,取 1 mL,测其峰面积。再分别用 10%、30%、50%、75%、95% 乙醇各 70 mL 以 2 BV/h 的流速洗脱,分别收集洗脱液并记录体积 V_3 ,取 1 mL,测其峰面积,计算解吸率,结果见表 5。

表 5 解吸液浓度的考察

解吸液浓度	10%	30%	50%	75%	95%
上样液体积 V_1 (mL)	56	56	56	56	56
吸附液体积 V_2 (mL)	55	56	55	55	56
解吸液体积 V_3 (mL)	70	70	70	70	70
上样液峰面积	79 505.117	79 505.117	79 505.117	79 505.117	79 505.117
吸附液峰面积	2 048.000	1 949.100	1 845.500	2 102.000	1 979.200
解吸液峰面积	7 176.600	8 234.900	12 129.760	14 769.002	21 550.154
上样液浓度 C_1 ($\mu\text{g/mL}$)	19.18	19.18	19.18	19.18	19.18
吸附液浓度 C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	3.50	3.48	3.46	3.51	3.48
解吸液浓度 C_3 (mg/mL)	4.54	4.75	5.54	6.07	7.44
解吸率 (%)	36.18	37.81	44.05	48.41	59.23

从解吸率的结果看,最佳解吸液浓度为 95% 乙醇。

3.2.6 解吸液流速的考察

取处理好的 D101 型大孔树脂 5 份,各 15 g(相当于 28 mL),湿法装柱,分别加入原花青素样品

液各 56 mL,以 3 BV/h 的流速进行吸附后,分别收集吸附液并记录体积 V_2 ,取 1 mL,测其峰面积。再用 95% 乙醇各 70 mL 分别以 1、2、3、4、5 BV/h 的流速洗脱,分别收集洗脱液并记录体积 V_3 ,取 1 mL,测其峰面积,计算解吸率,结果见表 6。

表 6 洗脱速率的考察

解吸速率(BV/h)	1	2	3	4	5
上样液体积 V_1 (mL)	56	56	56	56	56
吸附液体积 V_2 (mL)	54	55	55	56	55
解吸液体积 V_3 (mL)	70	70	70	70	70
上样液峰面积	87 828.609	87 828.609	87 828.609	87 828.609	87 828.609
吸附液峰面积	1 957.900	1 712.700	1 714.700	1 998.200	1 980.600
解吸液峰面积	28 164.113	25 320.859	19 761.619	18 954.635	14 699.186
上样液浓度 C_1 ($\mu\text{g/mL}$)	20.86	20.86	20.86	20.86	20.86
吸附液浓度 C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	3.48	3.43	3.43	3.49	3.49
解吸液浓度 C_3 ($\mu\text{g/mL}$)	8.79	8.21	7.08	6.92	6.06
解吸率(%)	63.23	58.87	50.78	49.80	43.61

从解吸率结果看,选择 1 BV/h 为最佳解吸流速。

3.2.7 解吸终点的考察

取处理好的 D101 型大孔树脂 1 份,15 g(相当于 28 mL),湿法装柱,加入原花青素样品液 56

mL,以 3 BV/h 的流速进行吸附后,收集吸附液并记录体积 V_2 ,再用 95% 乙醇 140 mL 以 1 BV/h 的流速洗脱,每隔 0.5 BV 收集洗脱液并记录体积 V_3 ,取 1 mL,测其峰面积,计算其解吸液中原花青素的含量,以确定是否达到解吸终点,结果见表 7。

表 7 洗脱终点的考察

编号	解吸液体积(mL)	解吸液用量(mL)	峰面积	解吸液浓度 C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	解吸液所含原花青素量(μg)
1	14	14	42 316.164	11.65	163.1
2	28	14	34 064.531	9.97	139.58
3	42	14	10 618.260	5.23	73.22
4	56	14	5 519.636	4.20	58.8
5	70	14	4 395.453	3.97	55.58
6	84	14	4 232.101	3.94	55.16
7	98	14	3 226.600	3.74	52.36
8	112	14	2 690.993	3.63	50.82
9	126	14	1 113.222	3.29	46.06
10	140	14	995.762	3.28	45.92

从表 7 可以看出,当解吸液为 56 mL 时,能解吸下来的原花青素已经很少,考虑到原料节约等方面,故选择解吸终点用量为 56 mL。

3.2.8 验证实验

根据上述试验结果,按最佳条件,取处理好的 D101 树脂 15 g(相当于 28 mL),共 3 份,分别加入 3 根树脂柱内,再取原花青素样品液 56 mL,共 3 份,分别加入树脂柱中,以 3 BV/h 的流速进行吸附,吸附完全后,分别收集过柱液,记录体积 V_2 ,再以 95% 乙醇 56 mL 以 1 BV/h 流速洗脱,收集洗脱液并记录体积 V_3 。各取吸附和解吸液 1 mL,用液相测其峰面积。如表 8 所示,经过验证,上述条件优化后的吸附率为(80.24%±0.35%),解析率为(58.4%±8.2%)。

3.2.9 重复验证实验

根据上述试验结果,按最佳条件,取处理好的 D101 树脂 15 g(相当于 28 mL),共 3 份,分别加入 3 根树脂柱内,再取原花青素稀释液 56 mL(0.273 9 mg/mL,纯度 7.42%),共 3 份,分别加入树脂柱中,以 3 BV/h 的流速进行吸附,吸附完全后,分别收集过柱液,记录体积 V_1 ,再以 95% 乙醇以 1 BV/h 流速洗脱,收集洗脱液并记录体积 V_2 。测其吸光度,烘干计算其纯度。如表 9 所示,验证所选工艺条件稳定合理性。

3.2.10 树脂重复使用次数的考察

按上述确定的吸附、洗脱条件,取山楂提取溶液进行上柱、吸附和洗脱,在同一根树脂柱上重复操作 5 次,分别计算吸附率和解吸率,结果如表 10 所示。

由表 10 可以看出,在试验确定的最佳操作条

表 8 验证实验

重复验证	1	2	3
上样液体积 V_1 (mL)	56	56	56
吸附液体积 V_2 (mL)	55	54	55
解吸液体积 V_3 (mL)	56	56	56
上样液峰面积	70 119.695	70 119.695	70 119.695
吸附液峰面积	1 318.857	1 898.569	1 638.800
解吸液峰面积	23 058.797	30 945.123	20 334.074
上样液浓度	17.28	17.28	17.28
吸附液浓度 C_1 ($\mu\text{g/mL}$)	3.35	3.47	3.42
解吸液浓度 C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	7.75	9.34	7.20
动态吸附量 ($\mu\text{g/g}$)	52.23	52.02	51.97
吸附率 (%)	80.61	79.92	80.20
解吸率 (%)	55.63	67.63	51.95

表 9 重复验证实验

重复验证	1	2	3
上样液体积 V_1 (mL)	56	56	56
解吸液体积 V_2 (mL)	56	56	56
吸附液吸光度 A_1	0.241	0.294	0.265
解吸液吸光度 A_2	0.292	0.313	0.316
吸附液原花青素 C_1 (mg/mL)	0.100 6	0.122 1	0.110 3
解吸液原花青素 C_2 (mg/mL)	0.121 3	0.128 7	0.130 7
干锅重 (g)	46.980 0	50.364 2	50.832 6
干锅+浸膏重 (g)	47.179 3	50.571 2	51.046 2
吸附率 (%)	63.27	55.42	59.73
解吸率 (%)	69.99	84.78	79.89
总黄酮纯度 (%)	34.09	34.82	34.27
纯度平均值 (%)		34.39 $\pm$ 0.38	

表 10 树脂使用次数考察

使用次数	1	2	3	4	5
上样液体积 V_1 (mL)	56	56	56	56	56
吸附液体积 V_2 (mL)	55	54	55	56	56
解吸液体积 V_3 (mL)	56	56	56	56	56
上样液浓度 C_1 ($\mu\text{g/mL}$)	17.28	17.28	17.28	17.28	17.28
吸附液浓度 C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	3.35	3.78	3.89	3.94	4.17
解吸液浓度 C_3 ($\mu\text{g/mL}$)	7.75	7.50	7.18	6.93	6.44
吸附率 (%)	80.61	78.12	77.49	77.20	75.85
解吸率 (%)	55.63	55.56	53.62	51.95	49.12

件下,D101型树脂的重复使用性能较好,重复使用5次之后,吸附率和解吸率只降低了5%和6%左右。

4 结 论

本试验以6种不同型号树脂进行静态吸附试验,确定了D101型大孔吸附树脂分离纯化山楂原花青素的效果比较理想。考察上样液浓度、吸附速率、解吸液浓度、解吸速率、解吸终点、上柱液

pH值六个因素对原花青素吸附率的影响,得到大孔吸附树脂纯化山楂原花青素的最佳工艺条件为:吸附速率3 BV/h,上柱液浓度20.08 $\mu\text{g/mL}$,上柱液pH为3,解吸液浓度95%,解吸速率1 BV/h,解吸量为56 mL乙醇。在该工艺条件下山楂原花青素的纯度从7.42%提高到了34.39%。本研究可为山楂原花青素的工业化生产提供必要的理论依据。

(下转第80页)

- 研究[J].世界农业,2018(10):187-193,267.
- [7] 余茜,李冬梅.农业特色小镇发展模式比较研究——以浙江省余杭市春风长乐小镇和陕西省杨陵区五泉镇为例[J].世界农业,2018(2):53-59.
- [8] 李冬梅,郑林凤,林赛男,等.农业特色小镇形成机理与路径优化——基于成都模式的案例分析[J].中国软科学,2018(5):79-90.
- [9] 郝华勇.以特色小镇引领农村一二三产业融合发展研究[J].农业经济,2018(2):3-5.
- [10] 刘国斌,朱先声.特色小镇建设与新型城镇化道路研究[J].税务与经济,2018(3):42-49.
- [11] 罗福周,李娜.基于PPP模式的综合管廊工程核心驱动力研究[J].隧道建设(中英文),2018,38(7):1095-1099.
- [12] 白雪,黄丽玲.惠州市特色小镇建设现状及发展策略研究[J].特区经济,2018(11):27-30.
- [13] 杨梅,郝华勇.农业型特色小镇建设举措[J].开放导报,2017(3):85-88.

(上接第67页)

参考文献:

- [1] 毕韬韬,吴广辉.山楂综合利用研究进展[J].食品研究与开发,2015,36(15):156-158.
- [2] 胡玉珍,唐洁,熊苏慧,等.不同产地山楂与野山楂果实UPLC指纹图谱的建立及模式识别[J].中成药,2018,40(4):982-987.
- [3] 张晓波,邓捷,温玲蓉,等.不同品种山楂活性成分及其抗氧化活性的研究[J].现代食品科技,2017,33(9):91-95,292.
- [4] 于蓓蓓,闫雪生,孙丹丹.山楂药理作用及其机制研究进展[J].中南药学,2015,13(7):745-748.
- [5] 楼陆军,罗洁霞,高云.山楂的化学成分和药理作用研究概述[J].中国药业,2014,23(3):92-94.
- [6] 吕玲霞,辛立红,管仁伟,等.山楂多糖药理作用和提取工艺研究进展[J].药物评价研究,2016,39(6):1081-1085.
- [7] Li C, Son H J, Huang C, et al. Comparison of *Crataegus pinnatifida* Bunge var. *typica* Schneider and *C. pinnatifida* Bunge fruits for antioxidant, antialphagluco-side, and anti-inflammatory activities[J]. Food Sci Biotechnol, 2010, 19(3):769-775.
- [8] 葛建,陈士国,叶兴乾,等.原花色素类提取物的降解代谢及其调控心血管功能研究进展[J].中国食品学报,2017,17(7):146-155.
- [9] 崔同,李喜悦,王荣芳,等.山楂原花青素的热降解动力学及稳定性研究[J].食品科技,2015,40(8):278-282.
- [10] 宓伟,练武,尹淑英,等.山楂原花青素及维生素C对胰岛素抵抗大鼠肝脏氧化应激的影响[J].中草药,2016,47(4):625-629.
- [11] 党海涛,彭英,张杨,等.原花青素对皮肤保护作用研究进展[J].亚太传统医药,2016,12(22):50-51.
- [12] 邹燕,肖凯强.原花青素应用于神经系统疾病的研究进展[J].西南军医,2018,20(5):523-528.
- [13] 李瑞丽,李晓.从山楂中提取原花青素的热回流法工艺研究[J].广州化工,2010,38(11):129-130,157.
- [14] 李明,郝建军.寒光苹果果实成熟期色素、糖、酸和激素含量的变化[J].吉林农业科学,2005(2):55-57.
- [15] 刘连新,刘郁,何伟平,等.高效液相色谱法测定蓝莓干中的原花青素含量[J].食品研究与开发,2016,37(17):121-123.