

# 利用DAD-HPLC和LC-MS法检测金丝小枣中黄酮类化合物

师仁丽<sup>1</sup>, 翟龙飞<sup>1</sup>, 于文龙<sup>1</sup>, 梁娜<sup>1</sup>, 龚正斯<sup>1</sup>, 王向红<sup>1,2,\*</sup>

(1.河北农业大学食品科技学院, 河北 保定 071001; 2.河北省农产品加工工程技术研究中心, 河北 保定 071001)

**摘要:** 采用二极管阵列高效液相色谱分离技术和液相色谱-质谱联用技术对金丝小枣中黄酮类物质进行分析和鉴别。液相色谱条件为: 色谱柱为Hypersil BDS-C<sub>18</sub> (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 柱温30℃, 甲醇-0.1%甲酸溶液为流动相, 梯度洗脱, 流速0.8 mL/min, 进样量10 μL, 采用270 nm和370 nm双波长检测。结果表明: 金丝小枣中含有杨梅素、芦丁、槲皮素、异鼠李素4种黄酮类物质, 含量分别为40.90、8.40、32.60 μg/g和12.56 μg/g。并且在5~125 μg/mL范围内, 该方法显示良好的线性关系和重复性, 当信噪比为3时, 检出限为1.23~1.73 ng/L。精密度的相对标准偏差为1.10%~4.31%, 加标回收率为93.50%~106.70% (相对标准偏差为0.68%~2.90%)。由此可以看出: 该方法样品前处理简单、回收率较高、精密度良好, 是一种便捷且精确的分析方法, 适用于金丝小枣中黄酮类化合物的检测。

**关键词:** 高效液相色谱法; 液相色谱-质谱联用; 金丝小枣; 黄酮

## Determination of Flavonoid in *Ziziphus jujuba* Mill. cv. Jinsixiaozao Fruits by DAD-HPLC and LC-MS

SHI Renli<sup>1</sup>, ZHAI Longfei<sup>1</sup>, YU Wenlong<sup>1</sup>, LIANG Na<sup>1</sup>, GONG Zhengsi<sup>1</sup>, WANG Xianghong<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China;

2. Agricultural Product Processing Engineering Technology Research Center of Hebei, Baoding 071001, China)

**Abstract:** In this study, the flavonoids in *Ziziphus jujuba* Mill. cv. Jinsixiaozao fruits were analyzed by using high performance liquid chromatography with diode array detector (DAD-HPLC) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS). The chromatographic separation was achieved on a Hypersil BDS-C<sub>18</sub> column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) using a mobile phase consisting of methanol and 0.1% formic acid aqueous solution at 0.8 mL/min flow rate by gradient elution. The column temperature was set at 30℃, and the injection volume was 10 μL. Dual-wavelength detection was carried out at 270 and 370 nm. Then LC-MS was employed to determine the flavonoids. Results demonstrated that Jinsixiaozao jujube contained four flavonoids, myricetin, rutin, quercetin, and isorhamnetin and their contents were 40.90, 8.40, 32.60 and 12.56 μg/g, respectively. In the range of 5–125 μg/mL, the method exhibited a good linear relationship and repeatability. The limits of detection (LODs) were in the range of 1.23–1.73 ng/L at a signal-to-noise ratio of 3. The relative standard deviation (RSD) values for precision were 1.10%–4.31%. The recoveries from spiked samples were 93.50%–106.70% (RSD = 0.68%–2.90%). Conclusively, this method had the advantages of simple pretreatment, high recovery rate and good precision, and it could provide a convenient and precise method for the analysis of flavonoids in *Ziziphus jujuba* Mill. cv. Jinsixiaozao fruits.

**Key words:** high performance liquid chromatography (HPLC); liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS); *Ziziphus jujuba* Mill. cv. Jinsixiaozao; flavonoids

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616020

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 16-0123-05

引文格式:

师仁丽, 翟龙飞, 于文龙, 等. 利用DAD-HPLC和LC-MS法检测金丝小枣中黄酮类化合物[J]. 食品科学, 2016, 37(16): 123-127. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616020. <http://www.spkx.net.cn>

SHI Renli, ZHAI Longfei, YU Wenlong, et al. Determination of flavonoid in *Ziziphus jujuba* Mill. cv. Jinsixiaozao fruits by DAD-HPLC and LC-MS[J]. Food Science, 2016, 37(16): 123-127. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616020. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-02-18

基金项目: 公益性行业(林业)科研专项(201304708)

作者简介: 师仁丽(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品工程。E-mail: 15231228206@163.com

\*通信作者: 王向红(1973—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品营养与安全。E-mail: wangxianghong73@sina.com

枣是鼠李科 (Rhamnaceae) 枣属 (*Ziziphus jujuba* Mill.) 植物的成熟果实, 原产于中国, 栽培已有4 000 a 的历史<sup>[1]</sup>。红枣营养价值高, 且有很高的药用价值, 是很重要的食用材料和经济产品, 享有“营养保健丸、木本粮食”的美誉<sup>[2]</sup>。由于其具有益心润肺、和脾健胃、益气生津、补血养颜之功能<sup>[3]</sup>以及抗氧化、抗炎、抗癌、保护心肌<sup>[4]</sup>的作用而被用作营养食品 and 传统药品。

大枣中化学成分复杂, 自20世纪80年代以来, 从大枣中发现的化合物已有70多种, 主要有三萜酸、皂苷、生物碱、黄酮及糖苷类成分<sup>[5]</sup>。李进伟等<sup>[6]</sup>对5种枣果进行了基本营养成分测定, 结果表明5种枣果中的还原糖、粗纤维、多酚含量均存在显著差异, 矿物质、维生素含量也不同。王向红等<sup>[7]</sup>对尖枣等9种枣进行了基本营养成分测定, 发现不同枣品种间各种营养成分差异显著。金丝小枣是众多枣品种中的一大类, 河北省沧州市被命名为“中国金丝小枣之乡”<sup>[8]</sup>, 金丝小枣具有果核细小、可食率达97%、可溶性固形物40%~45%、制干率55%左右、质脆细嫩、品质优良<sup>[9]</sup>等特点。

黄酮类化合物是植物产生的一类次生代谢产物, 是一类重要的天然化合物, 对人体健康起着重要的作用。大量研究表明黄酮类物质具有降血压、降血脂、增大心脏血流量、增强心脏收缩、减少心脏搏动数、止咳祛痰、抗菌消炎的功效<sup>[10]</sup>。对枣中黄酮类化合物的研究表明它具有清除超氧阴离子自由基、羟自由基、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基的能力<sup>[11-12]</sup>, 金银花的花茎中黄酮类化合物能抑制猪油氧化, 清除超氧阴离子自由基、羟自由基<sup>[13]</sup>。Georgetti等<sup>[14]</sup>用化学荧光法分析测定了不同的黄酮类化合物, 并确定了它们具有较强的抗氧化性。有研究<sup>[15]</sup>表明, 查尔酮、光果定对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、黑曲霉、毛霉有抑制作用。王尊民等<sup>[16]</sup>采用培养基打孔法研究了梧桐花总黄酮的体外抗菌、抗病毒作用。郭芳彬<sup>[17]</sup>在对蜂产品中的黄酮类化合物研究中得出槲皮素、芹菜素、山奈酚、木犀草素、鼠李素等物质具有抗癌作用。

以往较多的文献报道了枣中的黄酮类化合物, Li Jinwei等<sup>[18]</sup>对金丝小枣的多糖进行了纯化以及对其免疫活性进行研究。Liu Jingjing等<sup>[19]</sup>报道了酸枣中含有当药黄素。Pawlowska等<sup>[20]</sup>报道了叙利亚枣果中含有槲皮素和山奈酚。顾利红等<sup>[21]</sup>应用高效液相色谱 (high-performance liquid chromatography, HPLC) 法对7种枣中芦丁含量进行了比较。本实验通过二极管阵列检测器-HPLC (diode array detector-HPLC, DAD-HPLC) 法和液相色谱-质谱 (liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS) 法对金丝小枣中黄酮类化合物进行分离鉴定和分析, 建立一种同时检测不同种黄酮类物质的快速、准确、灵敏的分析方法, 为金丝小枣黄酮的开发和利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

金丝小枣 市购; 8种黄酮对照品 上海源叶生物科技有限公司; 纯净水 乐百氏公司; 甲醇 (色谱纯) 美国Dikma公司; 甲酸 (色谱纯) 天津市标准科技有限公司。

BS-214D型电子分析天平 美国Sartorius公司; TGL-16G快速离心机 金坛市杰瑞尔电器有限公司; 1200型HPLC仪、6420型HPLC-MS联用仪 美国安捷伦有限公司; RE-52A型旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂; KQ500DE型超声波清洗仪 昆山市超声仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 金丝小枣样品溶液的制备

精密称取5 g干燥粉碎过40目筛的金丝小枣粉, 加入50 mL甲醇溶液, 超声提取30 min, 重复超声1次。超声完后将滤液合并, 3 500 r/min离心5 min, 将离心后的上清液移入梨形瓶中, 将离心液旋转蒸发至干, 加入1 mL纯甲醇回溶, 用有机微孔滤膜 (0.45 μm) 过滤, 作为供试品溶液, 储存在4℃条件下备用。

#### 1.2.2 对照品溶液的配制

对照品储备液配制: 分别精密称取2 mg芦丁、槲皮素、山奈酚、没食子酸、异鼠李素、木犀草素、儿茶素、杨梅素, 用甲醇溶液定容至1 mL, 配制成2 000 μg/mL对照品储备液。

混合对照品溶液配制: 将配制好的8种混合对照品溶液混合均匀, 用移液管和移液枪分别吸取混合液0.02、0.10、0.20、0.25、0.50、1、2、2.50 mL, 用甲醇定容至5 mL容量瓶中, 配制成质量浓度1、5、10、12.5、25、50、100、125 μg/mL的混合对照品溶液, 储存在4℃条件下, 供HPLC分析。

#### 1.2.3 DAD-HPLC和LC-MS检测

##### 1.2.3.1 DAD-HPLC条件

色谱条件: Hypersil BDS-C<sub>18</sub>色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 流动相A为甲醇、流动相B为0.1%甲酸溶液, 采用梯度洗脱程序, 如表1所示; 流速0.80 mL/min; 检测波长270、370 nm; 柱温30℃; 进样量10 μL。

表1 DAD-HPLC流动相梯度洗脱程序  
Table 1 Mobile phase gradient elution program for DAD-HPLC

| 时间/min | 流动相A比例/% | 流动相B比例/% | 流速/(mL/min) |
|--------|----------|----------|-------------|
| 0.00   | 28       | 72       | 0.80        |
| 5.00   | 40       | 60       | 0.80        |
| 7.00   | 50       | 50       | 0.80        |
| 8.00   | 54       | 46       | 0.80        |
| 10.00  | 56       | 44       | 0.80        |
| 15.00  | 56       | 44       | 0.80        |
| 17.00  | 80       | 20       | 0.80        |
| 22.00  | 28       | 72       | 0.80        |
| 32.00  | 28       | 72       | 0.80        |

## 1.2.3.2 LC-MS分析

LC条件: Hypersil BDS-C<sub>18</sub>色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 流动相A为甲醇、流动相B为0.1%甲酸溶液, 梯度洗脱程序见表2; 流速0.20 mL/min; 柱温30℃; 进样量5 μL; 采样时间25 min。

表2 LC-MS流动相梯度洗脱程序  
Table 2 Mobile phase gradient elution program for LC-MS

| 时间/min | 流动相A比例/% | 流动相B比例/% | 流速/(mL/min) |
|--------|----------|----------|-------------|
| 5.00   | 30       | 70       | 0.20        |
| 7.00   | 40       | 60       | 0.20        |
| 10.00  | 50       | 50       | 0.20        |
| 15.00  | 80       | 20       | 0.20        |
| 20.00  | 80       | 20       | 0.20        |
| 20.00  | 10       | 90       | 0.20        |
| 25.00  | 10       | 90       | 0.20        |

MS条件: 电喷雾离子源; 采用负电子电离方式; 离子源温度200℃; 雾化气体流速1.5 L/min; 脱溶温度200℃; 质量扫描范围 $m/z$  100~1 000; 扫描时间30 min。

## 1.3 数据处理

采用SPSS 17.0统计学软件对本次研究所得数据进行统计分析。每次测定均做3个平行, 实验数据表示为 $\bar{x} \pm s$ 。

## 2 结果与分析

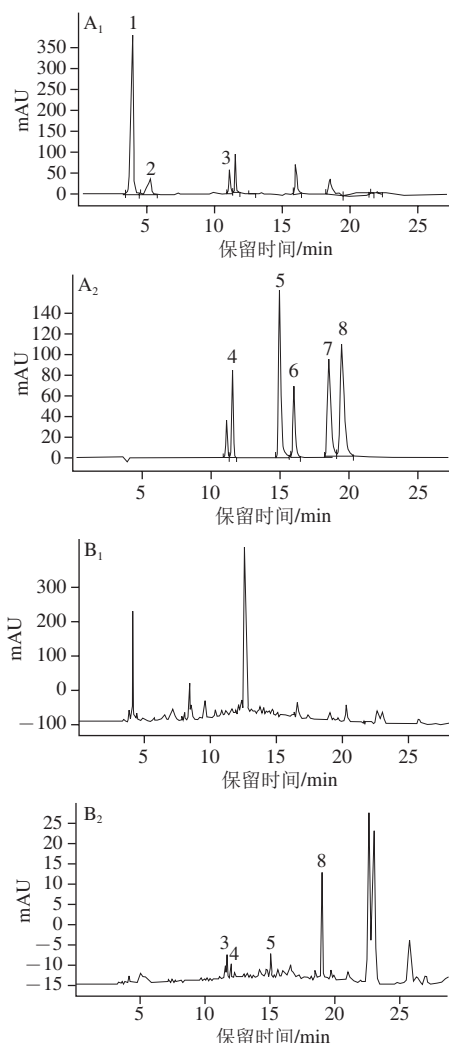
## 2.1 HPLC条件的优化

为了同时检测8种黄酮类成分, 并获得较好的分离效果, 考察乙腈-0.1%磷酸溶液、乙腈-0.1%甲酸溶液、甲醇-0.1%磷酸溶液和甲醇-0.1%甲酸溶液4种流动相系统。在前3种流动相条件下, 8种黄酮类化合物分离所需时间长, 且效果不佳。在采用甲醇(A)-0.1%甲酸溶液(B)作流动相洗脱时, 选择不同的梯度条件进行分离, 8种黄酮类化合物分离效果较好, 梯度洗脱条件见表1。

考察0.6、0.8、1 mL/min流速条件下对分离效果的影响。流速为1 mL/min时, 8种黄酮类化合物所需的分析时间最短, 但不同峰之间有叠加现象; 流速为0.6 mL/min时, 8种黄酮类化合物所需的分析时间过长, 且峰形不好; 当流速为0.8 mL/min时, 分离效果以及峰形最佳, 故0.8 mL/min为最佳流速。

考察波长270、280、350、370、375、402 nm条件下测定8种黄酮类化合物, 单一波长均不能检测出所有8种黄酮类物质, 波长270 nm可以很好地检测出没食子酸、儿茶素、杨梅素; 波长370 nm可以很好地检测出芦丁、槲皮素、木犀草素、山奈酚、异鼠李素, 故选择270、370 nm双波长检测。改变柱温可以明显地优化峰的分离度, 经过不同温度的测定, 在柱温为30℃时各峰得到了较好的分离, 故选择30℃为分析柱温。

## 2.2 HPLC-DAD和LC-MS分析黄酮对照品



A、B下脚标1、2分别表示在270、370 nm波长处检测。

1.没食子酸; 2.表儿茶素; 3.杨梅素; 4.芦丁;  
5.槲皮素; 6.木犀草素; 7.山奈酚; 8.异鼠李素。

图1 8种黄酮混合对照品(A)和金丝小枣黄酮提取物(B)的HPLC图  
Fig.1 HPLC chromatograms of mixture of flavonoid standards (A) and flavonoids extracted from *Ziziphus jujuba* Mill. cv. Jinsixiaozao (B)

采用优化的HPLC条件, 整个分离过程几乎在25 min后结束。如图1所示, 8种黄酮类化合物得到了完全分离, 并且峰形良好, 无拖尾等现象。

在负离子电离模式下, 对黄酮类化合物的电离碎片进行研究。8种标准黄酮类化合物在MS离子流的峰保留时间与HPLC峰一致。通过色谱峰的MS数据与相关文献报道进行比较分析, 初步鉴定8种黄酮对照品, 依次是没食子酸、表儿茶素、杨梅素、芦丁、槲皮素、木犀草素、山奈酚、异鼠李素。表3列出了各化合物的出峰时间和MS数据。

通过将样品的HPLC图与对照标准品的LC图进行比较, 如图1B所示, 以保留时间为依据, 化合物在3、4、5、8的位置出现了与对照标准品时间一致的色谱峰, 结



合MS数据的分析,确定该4种物质分别为杨梅素、芦丁、槲皮素、山奈酚。而其他4种黄酮类物质均未检测到。

表3 各黄酮对照品的HPLC出峰时间及各级质谱数据

Table 3 HPLC peak times and mass spectral data of flavonoid standards

| 序号 | 出峰时间/min | [M-H] <sup>-</sup> m/z | MS <sup>2</sup> m/z | 化合物  |
|----|----------|------------------------|---------------------|------|
| 1  | 4.013    | 169                    | 169→125             | 没食子酸 |
| 2  | 5.315    | 289                    | 207→165、147、139     | 表儿茶素 |
| 3  | 11.176   | 317                    | 273→153、137         | 杨梅素  |
| 4  | 11.597   | 609                    | 465、301→273         | 芦丁   |
| 5  | 15.001   | 301                    | 273→255、201         | 槲皮素  |
| 6  | 16.045   | 285                    | 256→210、155         | 山奈酚  |
| 7  | 18.572   | 285                    | 241→151、133         | 木犀草素 |
| 8  | 19.506   | 315                    | 300→271、151         | 异鼠李素 |

化合物1的分子离子峰[M-H]<sup>-</sup> m/z为169,说明它的相对分子质量为170,与没食子酸的相对分子质量一致,因此化合物1可能是没食子酸。化合物2的分子离子峰[M-H]<sup>-</sup> m/z为289,所以得出其相对分子质量为290。并且有m/z 579的耦合离子[2M-H]<sup>-</sup>,与文献[22]报道表儿茶素一致。由此可以初推测该化合物是表儿茶素。

化合物3的准分子离子峰[M-H]<sup>-</sup>的m/z是317,故相对分子质量为318。m/z 465可能是该化合物结合鼠李糖碎片生成的离子峰,由此可以初步假设该化合物是杨梅素。化合物4的准分子离子峰[M-H]<sup>-</sup>是m/z 609,说明该化合物的相对分子质量为610,与芦丁的相对分子质量相同。MS<sup>2</sup>有m/z 465和m/z 301碎片,说明分别裂解失去1分子葡萄糖和1分子鼠李糖,与文献[23]报道的芦丁一致。由此可以推测该化合物是芦丁。化合物5的准分子离子峰[M-H]<sup>-</sup>为m/z 301,故相对分子质量为302,符合槲皮素的相对分子质量。且产生的二级质谱图中,出现了m/z 273、255,与文献[24]报道的槲皮素裂解特征一致,因此初步推断该化合物为槲皮素。化合物6的准分子离子峰[M-H]<sup>-</sup>是m/z 285,相对分子质量为286,二级质谱图中碎片有m/z 256、210,与文献[25]报道的山奈酚的特征峰一致,所以该化合物可能是山奈酚。化合物7的准分子离子峰[M-H]<sup>-</sup>是m/z 285,相对分子质量为286,二级碎片中有133的峰,符合文献[26]报道的木犀草素对照品的裂解峰,所以将此化合物初步假设为木犀草素。化合物8的准分子离子峰[M-H]<sup>-</sup>是m/z 315,相对分子质量为316,与异鼠李素的相对分子质量一致。主要的碎片离子m/z为271、151,应该是异鼠李素苷元C环裂解产生的碎片,因此该化合物可能是异鼠李素。

### 2.3 方法验证结果

#### 2.3.1 线性关系以及检出限的确定

以1.2.2节方法配制的对照品溶液,按上述LC条件分别取10 μL进行LC测定,以峰面积(Y)为纵坐标,对照品溶液的质量浓度(X)为横坐标做线性回归,测得8种

黄酮类化合物的回归方程、相关系数、线性范围和检出限(信噪比为3),结果见表4。

表4 线性关系、检出限结果(n=6)

Table 4 Linear relationships and limits of detection (n=6)

| 化合物  | 回归方程                | 相关系数    | 线性范围/(μg/mL) | 检出限/(ng/L) |
|------|---------------------|---------|--------------|------------|
| 没食子酸 | $Y=51.509X-36.09$   | 0.999 6 | 5~125        | 1.25       |
| 儿茶素  | $Y=6.094 9X-28.869$ | 0.999 2 | 5~125        | 1.73       |
| 杨梅素  | $Y=3.642 3X-3.529$  | 0.999 7 | 5~100        | 1.71       |
| 芦丁   | $Y=5.79X-2.345$     | 0.999 7 | 5~100        | 1.38       |
| 槲皮素  | $Y=16.087X-43.716$  | 0.999 1 | 5~125        | 1.23       |
| 木犀草素 | $Y=7.374 8-8.731 5$ | 0.999 6 | 5~100        | 1.40       |
| 山奈酚  | $Y=14.317X+0.795 7$ | 0.998 7 | 5~125        | 1.63       |
| 异鼠李素 | $Y=12.337X-15.223$  | 0.999 9 | 5~100        | 1.52       |

由表4可知,该方法在测定8种黄酮类化合物时,在5~125 μg/mL的范围内,8种黄酮类物质经过线性分析之后,得出的线性回归方程中相关系数 $r^2$ 均达到0.999 0以上,表明线性关系良好。在进样量为10 μL,信噪比为3时,得出各黄酮类物质的检出限范围为1.23~1.73 ng/L,表明该方法可行,结果真实可靠。

#### 2.3.2 精密度和加标回收率

准确吸取100 μg/mL质量浓度的8种对照品混合溶液10 μL,一日内重复进样6次,记录各黄酮化合物的峰面积,从而计算各化合物的精密度及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

精密称取已知黄酮含量的样品1 g,精密加入对照品溶液适量,在1.2.3.1节的色谱条件下进行测定,做6次平行实验,计算平均回收率。

表5 精密度、平均回收率与稳定性实验结果

Table 5 Average recovery, precision (RSD) and stability (RSD) for 8 flavonoid components

| 化合物  | 质量浓度/(μg/mL) | 测量值/(μg/mL) | 精密度 RSD/% | 平均回收率/% | 回收率 RSD/% | 稳定性 RSD/% |
|------|--------------|-------------|-----------|---------|-----------|-----------|
| 没食子酸 | 100          | 105.70±1.21 | 1.10      | 105.70  | 2.59      | 1.45      |
| 儿茶素  | 100          | 93.50±4.02  | 4.31      | 93.50   | 1.54      | 1.25      |
| 杨梅素  | 100          | 96.70±1.33  | 1.30      | 96.70   | 2.79      | 2.01      |
| 芦丁   | 100          | 102.90±1.81 | 1.73      | 102.90  | 0.68      | 1.67      |
| 槲皮素  | 100          | 105.10±1.60 | 1.52      | 105.10  | 1.14      | 1.55      |
| 木犀草素 | 100          | 96.90±1.20  | 1.28      | 96.90   | 0.86      | 1.89      |
| 山奈酚  | 100          | 106.70±2.44 | 2.26      | 106.70  | 1.17      | 1.35      |
| 异鼠李素 | 100          | 96.10±2.32  | 2.37      | 96.10   | 2.90      | 0.69      |

如表5所示,根据峰面积得出测量值及RSD,测量值与实际值几乎一致,并且RSD较小,RSD为1.10%~4.31%,表明该仪器测定此8种黄酮类物质准确度和精密度良好。回收率实验的测定结果显示,回收率范围在93.50%~106.70%之间(RSD为0.68%~2.90%),均较高,进一步证明了方法测定结果真实,可靠。

### 2.3.3 稳定性实验结果

取同一样品溶液,按上述色谱条件,每隔4 h进一次样,共进4次样,进样量10  $\mu\text{L}$ 。记录峰面积考察其稳定性,并计算各化合物峰面积的RSD,结果见表5,表明样品溶液在24 h内稳定。

### 2.4 样品中黄酮类物质分析结果

在1.2节HPLC方法条件下对黄酮类化合物进行分析,根据与对照品的保留时间和质谱数据进行比较,从而识别样品中的类黄酮物质。根据线性回归方程对金丝小枣中的黄酮类物质进行定量分析。

利用线性回归方程对该4种物质进行定量计算,结果测得杨梅素、芦丁、槲皮素、异鼠李素含量分别为40.90、8.40、32.60、12.56  $\mu\text{g/g}$ 。

## 3 结 论

本实验成功建立了一种运用DAD-HPLC和LC-MS联用技术的分析方法对金丝小枣中黄酮类化合物进行定性定量检测。研究表明,在负离子模式下对黄酮类化合物进行质谱分析是可行的。LC-MS联用技术适用于化合物的鉴定及定量分析,方法简便、可靠。通过对该方法的线性、精密度、稳定性、加标回收率进行验证,结果表明精密度和稳定性的RSD均较小,在5~125  $\mu\text{g/mL}$ 的范围内,相关系数( $r^2$ )均大于0.999 0,表明线性关系良好,回收率范围在93.50%~106.70%之间,较高,说明该检测方法真实有效,并且能提供较高的灵敏度和重复性。

### 参考文献:

- [1] KOU Xiaohong, CHEN Qiong, LI Xianhua, et al. Quantitative assessment of bioactive compounds and the antioxidant activity of 15 jujube cultivars[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 1037-1044. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.10.110.
- [2] 杨永祥, 陈锦屏, 吴曼. 红枣营养保健价值及其加工利用的研究进展[J]. 农产品加工, 2009(1): 52-53; 56. DOI:10.3969/j.issn.1671-9646-C.2009.01.035.
- [3] LI Jinwei, LIU Pingfan, SHAO Dongding, et al. Nutritional composition of five cultivars of Chinese jujube[J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 454-460. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.08.016.
- [4] GAO Qinghan, WU Pute, LIU Jiaren, et al. Physico-chemical properties and antioxidant capacity of different jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) cultivars grown in loess plateau of China[J]. Scientia Horticulturae, 2011, 30: 67-72. DOI:10.1016/j.scienta.2011.06.005.
- [5] 郭盛. 中国大枣资源化学研究[M]. 南京: 南京中医药大学, 2009.
- [6] 李进伟, 丁绍东, 李苹苹, 等. 五种枣成分及功能研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(7): 294-296.
- [7] 王向红, 崔同, 刘孟军, 等. 不同品种枣的营养成分分析[J]. 营养学报, 2002, 24(2): 206-208. DOI:10.3321/j.issn:0512-7955.2002.02.026.
- [8] 河北省沧州金丝小枣创四个“全国之最”[J]. 中国乡镇企业, 2004(8): 64.
- [9] 张平平, 李黎, 张冬冬, 等. 金丝新4号枣果中黄酮类物质提取及纯化工艺的研究[J]. 食品与机械, 2009, 25(6): 75-79.
- [10] 孙智敏, 李发堂, 殷蓉, 等. 黄酮类化合物提取工艺研究进展[J]. 河北化工, 2005, 15(7): 7-9. DOI:10.3969/j.issn.1007-7871.2012.07.002.
- [11] 袁亚娜, 张平平, 何庆峰, 等. 冬枣黄酮的分析及体外抗氧化活性[J]. 食品科学, 2013, 34(17): 70-73. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201317016.
- [12] 王迎进, 闫瑾璠, 赵雅琴, 等. 壶瓶枣总黄酮抗氧化性研究[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(11): 39-41.
- [13] 李志洲. 金银花花茎中黄酮的提取及抗氧化性的研究[J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2006, 26(2): 131-134. DOI:10.3969/j.issn.1007-1261.2006.02.015.
- [14] GEORGETTI S R, CASAGRANDE R, MAMBRO M V D, et al. Evaluation of the antioxidant activity of different flavonoids by the chemiluminescence method[J]. Aaps Pharmsci, 2003, 5(2): 1-5. DOI:10.1208/ps050220.
- [15] NKENGFAK A E, VOUFFO T W, FOMUM Z T, et al. Prenylated isoflavone from the roots of *erythrina-sigmaidea*[J]. Phytochemistry, 1994, 36(4): 1047-1051. DOI:10.1016/S0031-9422(00)90489-8.
- [16] 王尊民, 高秀妹, 赵庆友, 等. 梧桐花黄酮的提取及其抑菌、抗病毒效果[J]. 中国兽医学报, 2013, 33(2): 272-276.
- [17] 郭芳彬. 蜂产品中黄酮类化合物的保健作用[J]. 养蜂科技, 2005(2): 28-31.
- [18] LI Jinwei, LIANG Shan, LIU Yuanfa, et al. Screening of a functional polysaccharide from *Zizyphus jujuba* cv. Jinsixiaozao and its property[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 49: 255-259. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2011.04.006.
- [19] LIU Jingjing, CHEN Bo, YAO Shouzhao. Simultaneous analysis and identification of main bioactive constituents in extract of *Zizyphus jujuba* var. *sapinosa* (*Zizyphi spinosi* semen) by high-performance liquid chromatography-photodiode array detection-electrospray mass spectrometry[J]. Talanta, 2007, 71: 668-675. DOI:10.1016/j.talanta.2006.05.014.
- [20] PAWLOWSKA A M, CAMANGI F, BADER A, et al. Flavonoids of *Zizyphus jujuba* L. and *Zizyphus spina-christi* (L.) Willd (Rhamnaceae) fruits[J]. Food Chemistry, 2009, 112: 858-862. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.06.053.
- [21] 顾利红, 李环. 不同枣类商品中芦丁成分的含量研究[J]. 食品与机械, 2007, 18(6): 465-468. DOI:10.3321/j.issn:1003-9783.2007.06.016.
- [22] 任其龙, 魏冠红, 金米聪, 等. 反相高效液相色谱电喷雾质谱法鉴定葡萄籽低聚原花青素[J]. 食品与发酵工业, 2006, 22(3): 79-82; 85.
- [23] LOUATI S, SIMMONDS M S J, GRAYER R J. Flavonoids from *Eriobotrya japonica* (Rosaceae) growing in Tunisia[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2003, 31(1): 99-101. DOI:10.1016/S0305-1978(02)00072-8.
- [24] 李宇航, 戴海学, 汪明明, 等. 槲皮素的电喷雾离子阱质谱分析[J]. 质谱学报, 2009, 30(6): 374-378.
- [25] 梁艳, 于世锋, 陈卫军, 等. 山奈酚的电喷雾质谱裂解途径[J]. 应用化学, 2009, 26(10): 1250-1252.
- [26] 刁海鹏, 杜艳, 丁红, 等. 水蔓菁滴丸中总黄酮和木犀草素的含量测定[J]. 中成药, 2010, 32(7): 1263-1265. DOI:10.3969/j.issn.1001-1528.2010.07.056.