

· 综述 ·

植物多酚类成分提取分离研究进展

陈亮¹, 李医明¹, 陈凯先^{1,2}, 贾琦^{1*}

1. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203

2. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203

摘要: 植物多酚是一种广泛存在于植物体内的多元酚类次生代谢产物, 随着多酚类成分在抗氧化、抗菌、抗病毒、抗微生物、调血脂和血糖等多方面活性的发现和阐明, 植物多酚成为当前研究的热点之一。多酚类成分由于其结构上的复杂性和不稳定性, 目前在提取分离上还存在一定的困难。对中药中多酚类成分的提取分离方法进行总结, 旨在为下一步分离纯化多酚类成分提供比较系统的信息依据。

关键词: 植物多酚; 提取分离; 抗氧化; 抗菌; 抗病毒

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)11-1501-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.11.027

Research progress in extraction and isolation of plant polyphenols

CHEN Liang¹, LI Yi-ming¹, CHEN Kai-xian^{1,2}, JIA Qi¹

1. School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China

Key words: plant polyphenols; extraction and isolation; anti-oxidation; antibiosis; antiviral

植物多酚 (plant polyphenols) 又称植物单宁 (tannins) 或鞣质, 是一种植物体内的多元酚类次生代谢产物, 广泛存在于植物的皮、根、叶、果实中, 约 70% 以上的中草药含鞣质类化合物, 如地榆、大黄、诃子、肉桂、芒果、老鹤草及仙鹤草等均含有大量鞣质^[1]。Frendenbeerg 于 1920 年按照鞣质的化学结构特征将其分为水解鞣质和缩合鞣质两大类, 这种分类方法得到了公认并沿用至今。Haslam 相对应地将植物多酚分为聚羧酸酯类多酚 (含水解鞣质及相关化合物) 和聚黄烷醇类多酚 (含缩合鞣质及相关化合物) 两大类^[2]。植物多酚最初用于制革, 20 世纪 50 年代后随着植物多酚与蛋白质、多糖、生物碱、微生物、酶、金属离子的反应活性及其抗氧化、捕捉自由基、衍生化反应等一系列化学行为被初步阐明, 人们对其化学结构和性质的了解逐渐深入, 从事这方面的研究者也不断增加, 所涉及的范围已

扩展至食品、药品、营养、保健, 甚至日化等多个领域, 其研究的重点从集中的结构鉴定到结构与性能相结合的研究。近几年, 大量研究结果表明, 植物中多酚类成分在抗氧化、抗菌、抗病毒、抗微生物、调血脂和降血糖^[3-8]等方面有着良好的效果。

目前, 多酚类成分主要是从植物中分离制备而得, 而多酚类成分复杂性和结构的不稳定性又给分离制备带来了很大的不便, 为了更好地利用天然药物资源, 本文就目前植物多酚类成分的提取分离方法进行综述, 以期对后期多酚分离制备提供帮助。

1 提取方法

1.1 溶剂萃取法

多酚类成分极性较大, 受热易破坏, 结构不稳定^[9-10]。目前, 植物中多酚类成分的提取主要是采用丙酮水溶液或者醇水溶液室温冷浸提取的方法; 在提取容器的选择上应选择玻璃容器而不是金属容

收稿日期: 2012-08-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81172951); 上海市中药现代化课题 (08DZ1972102); 中国科学院上海药物研究所新药研究国家重点实验室开放课题 (SIMM1106KF-14); 上海市药剂学重点学科建设 (J50302)

*通信作者 贾琦, 女, 副教授, 硕士生导师。E-mail: q_jia@126.com

器，防止多酚类成分和金属离子络合；对于水解鞣质提取方法应采用快速搅拌提取的方法，减少水解过程的发生；在提取过程中很多非多酚类杂质成分也会被提取出来，因此在植物提取前后会采用小极性的溶剂如石油醚、正己烷等进行脱脂处理，再采用醋酸乙酯萃取出中等相对分子质量的多酚类成分（图1）^[11-12]。

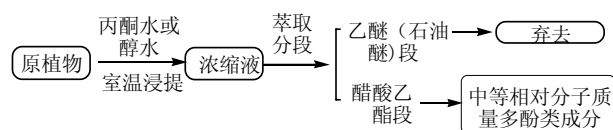


图1 植物中多酚类成分溶剂提取分离流程
Fig. 1 Solvent extraction and isolation process of plant polyphenols

1.2 超声提取和微波辅助提取

多酚类成分的化学结构中含有较多的羟基，在植物体内能与蛋白质、多糖或其他物质以氢键和疏水键形式形成较为稳定的化合物，采用常规的浸提技术提取率较低^[2,13]。因此在控制温度和时间的前提下，超声提取和微波辅助提取越来越多地应用到了多酚类成分的提取^[14]，这两种方法与溶剂浸提相比不仅提取率明显增加，而且大大缩短了提取时间。何志勇等^[15]优化了溶剂浸提法、超声波辅助提取法和微波辅助提取法提取橄榄多酚的方法，并比较了3种方法的提取效果，结果显示3种提取方法的多酚提取率分别为17.1%、19.3%和20.3%，超声

波法和微波法提取效率明显优于溶剂浸提法，并且三者提取物的UV和HPLC图谱完全一致。李大刚等^[16]对茶多酚提取纯化工艺进行了比较分析，发现在同样的浸提条件下超声提取可以将浸提时间缩短到原来的1/3，得率提高40%~49.2%；微波提取可以将浸提时间缩短到原来的1/10，且浸出率可以达到90.55%。

与超声提取相比，微波辐射只适合短时间内快速提取，长时间提取可能会导致提取液温度过高使多酚类物质分解，提取量减少。郑利琴等^[17]采用微波和超声波提取杨梅中的多酚类物质，并进行了对比研究，分别以正交实验考察了最优提取条件和提取量，结果显示微波和超声波提取的多酚量分别为514.837 mg/L和609.256 mg/L，超声波提取杨梅多酚类物质的量多于微波提取，原因可能与微波辐射提取温度较高有关。但是在对茶多酚提取工艺的研究中，发现微波辐射对茶多酚的化学结构没有明显影响^[18]。推测微波辐射短时间提取对多酚类成分的影响可能与结构类型有关。不同植物多酚的超声和微波提取工艺参数见表1。

1.3 超临界萃取和高压快速提取

超临界流体萃取技术(SFE)是一种利用超临界流体(CO₂等)的特性进行提取的新型高效萃取技术。与常规溶媒提取相比，质量好、无有机溶剂污染残留问题，且无环境污染，是一种既经济又环保的提取方法^[32]。SFE也被应用于多酚类成分的提

表1 不同植物多酚的超声提取或者微波辐射提取工艺参数

Table 1 Processing parameters of different plant polyphenols extracted by ultrasonic and microwave radiation extractions

植物	提取方式	功率/W	提取溶剂	料液比	提取时间	提取次数(温度)	检测方法	文献
荷叶	超声	100	60%乙醇	1:14	15 min	4	福林酚比色法	19
红景天	超声	450	70%丙酮	1:10	15 min	1	福林酚比色法	20
余甘树皮	超声	100	水	1:24	15~20 min	1	Zn ²⁺ 络合滴定	21
杜仲叶	超声	800	40%乙醇	1:10	60 min	2	福林酚比色法	22
翻白草	超声	250	50%乙醇	1:60	240 min	1 (50 °C)	Zn ²⁺ 络合滴定	23
诃子	超声	120	60%乙醇	1:20	60 min	1	酒石酸亚铁比色法	24
花椒	超声	250	40%丙酮	1:15	80 min	1 (60 °C)	酒石酸亚铁比色法	25
沙枣	超声	360	60%丙酮	1:10	35 min	1 (35 °C)	Zn ²⁺ 络合滴定	26
茵陈	超声	250	60%乙醇	1:10	100 min	1 (70 °C)	酒石酸亚铁比色法	27
花生衣	微波	540	75%乙醇	1:25	2 min	5	福林酚比色法	28
芒果核	微波	385	60%乙醇	1:16	2 min	1	福林酚比色法	29
苹果渣	微波	350	60%乙醇	1:10	1.5 min	1	福林酚比色法	30
沙棘茶	微波	640	50%乙醇	1:60	50 s	1	GB/T8313-2002	31

取,目前主要应用在茶多酚的提取工艺研究上。王朝瑾等^[33]采用超临界 CO₂ 萃取茶叶中的茶多酚,采用正交试验法确定最佳提取条件:萃取压力 35 MPa,萃取温度 50 °C,静态萃取 1 h。于基成等^[34]采用超临界 CO₂ 萃取绿茶中的茶多酚,并采用正交试验确定了最佳工艺:压力 25 MPa,温度 60 °C,萃取时间 1 h。一些植物多酚的超临界 CO₂ 提取工艺参数见表 2。

超高压提取是近几年来发展起来的一个较为理想的提取方法,具有快速、高效、能耗低、绿色环保等优点,已广泛地应用于食品、材料、生物、医药等诸多领域^[38-40]。应用于中药有效成分

提取是超高压技术发展一个新的领域,其适用范围的选择、工艺条件的优化、机制的探讨以及超高压提取设备的研制等都有待深入研究。超高压快速提取在多酚类成分提取中的应用仅处在探索阶段,其超高的提取效率是其他提取方法所无法比拟的。Xi 等^[41]采用高压提取的方法提取绿茶中多酚类成分,优化后的工艺为压力 500 MPa,料液比 1:20,提取 1 min,多酚得率为 31%左右;并同其他提取方法进行了比较,结果显示其提取效率等同于室温提取 20 h,超声提取 90 min,热回流提取 45 min。一些植物多酚的超高压提取工艺参数见表 3。

表 2 不同植物多酚的超临界 CO₂ 提取工艺参数

Table 2 Processing parameters of different plant polyphenols extracted by supercritical CO₂ technology

植物	萃取压力 /MPa	萃取温度 / °C	萃取时间 /h	料液比	夹带剂	CO ₂ 流速	检测方法	文献
苹果渣	35	50	3	1:2	95%乙醇	45 kg/h	福林酚比色法	35
葡萄梗	25	37	1.5	1:9	醋酸乙酯	12.5 mL/min	福林酚比色法	36
花生壳	20	60	2	1:4	80%乙醇	45 kg/h	皮粉法	37

表 3 不同植物多酚超高压提取工艺参数

Table 3 Processing parameters of different plant polyphenols extracted by ultrahigh pressure

植物	压力 /MPa	保压时间 /min	料液比	溶剂	检测方法	文献
茶叶	200	3	1:30	60%乙醇	茶多酚比色法	42
苹果	200	3	1:5	80%乙醇	过氧化值测定法	43
苹果	200	2	1:6	80%乙醇	福林酚比色法	44

综合比较几种提取方法在植物多酚类成分提取中的应用,由于各方面的因素,目前最适用的多酚类提取方法还是溶剂萃取法。因为多酚类成分结构的复杂性以及热不稳定性,热回流提取、微波辅助提取等提取温度较高的方法在多酚成分提取中应用得较少;而新兴的一些技术如超临界萃取技术、超高压快速提取技术由于成本太高也仅限于小规模的科学实验研究,不能广泛应用。随着天然药物在全球的兴起和技术的进步,超临界萃取技术以及超高压快速提取等新技术会广泛应用到植物多酚类成分的提取中。

表 4 列举了一些常用的植物多酚提取分离方法及成分富集方法,可以看出丙酮水和醇水为常用的提取溶剂,醋酸乙酯萃取为常用的富集方法。

2 分离纯化方法

2.1 常规柱色谱

多酚类成分极性较大,稳定性较差,易氧化。目前,多酚类成分的分离方法主要还是以凝胶、树脂等

柱色谱法为主,很少用正相硅胶分离纯化。早期有少数文献报道用硅胶分离纯化多酚类化合物^[63],利用反复硅胶柱色谱,以苯-醋酸乙酯梯度洗脱从花生衣中分离得到 2 个多酚类化合物单体。

多酚类化合物分离纯化常采用的柱色谱填料有 Toyopearl HW-40、Diaion HP-20AG、Sephadex LH-20、MCI-gel CHP-20 等。其中最常用的填料 Toyopearl HW-40 是一种尺寸排除树脂,由乙醇和甲基丙烯酸酯共聚而成的半坚硬的球状体,表面有许多羟基和醚键,因此具有亲水性。多酚类化合物在水溶液中能够很好地被 Toyopearl HW-40 树脂吸附,在 40%~60%丙酮水溶液中又能够很好地被洗脱下来,在通过改良的溶剂如以含 8 mol/L 尿素的 60%丙酮流动相洗脱时,低聚原花色素能够较好地被分离出来^[64]。一般采用 Toyopearl HW-40 树脂脱色富集,再结合 Sephadex LH-20 和 MCI-gel CHP-20 分离纯化多

酚类成分具有较好的分离效果。Lou 等^[65]通过 Toyopearl HW-40 用 50%丙酮洗脱、Sephadex LH-20 用 50%甲醇洗脱, 结合 HPLC 半制备色谱从花生衣中分离得到了 5 个低聚原花色苷单体; Chen 等^[66]利用 Diaion HP-20 和 Toyopearl HW-40

重复分离, 采用甲醇水梯度洗脱从千屈菜科植物满天星中分离得到 10 个鞣质, 其中 2 个为新的大环鞣质二聚体。

中等相对分子质量的多酚类成分柱色谱分离纯化的一般流程见图 2。

表 4 常见多酚类成分的提取分离方法

Table 4 Extraction and isolation methods of common plant polyphenols

植物	提取溶剂	提取方式	成分富集方式	文献
叶下珠全草	70%丙酮	渗漉	醋酸乙酯萃取	45-46
叶下珠	水	煎提	大孔树脂柱色谱	47
地榆	30%乙醇	冷浸	氧化铝柱色谱	48
香椿	50%丙酮	冷浸	醋酸乙酯萃取	49
五倍子	100%丙酮	pH 2, 50 °C 浸提	醋酸乙酯萃取	50
虎杖	95%乙醇	冷浸	醋酸乙酯萃取、明胶沉淀	51
肉桂	50%丙酮	冷浸	醋酸乙酯萃取	52
葡萄皮	80%乙醇	冷浸	正己烷萃取除杂	53
花生衣	20%甲醇	超声提取	醋酸乙酯萃取	54
杠柳	70%丙酮	冷浸	树脂柱色谱	55
合欢皮	80%丙酮	冷浸	树脂柱色谱	56
酸模	70%丙酮	超声提取	醋酸乙酯萃取	57
橄榄叶	70%乙醇	冷浸	丝蛋白柱色谱	58
草莓	甲醇 (含 0.5% TFA)	低温冷浸 (3 °C)	醋酸乙酯萃取	59
可可子	70%丙酮	冷浸	醋酸乙酯、正丁醇萃取分段	60
山柰	70%丙酮	冷浸	醋酸乙酯萃取	61
山楂	70%甲醇	超声提取	醋酸乙酯萃取	62

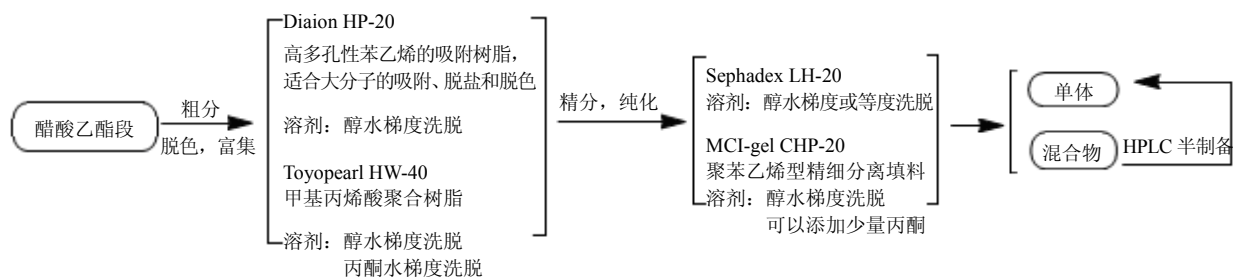


图 2 植物多酚类成分常用分离纯化流程

Fig. 2 Common isolation and purification processes of plant polyphenols

2.2 HPLC 半制备色谱

大多数多酚类化合物极性相似, 常规的柱色谱分离技术很难得到纯的单体化合物, HPLC 的出现很大程度上提高了多酚类化合物的分离效果, 广泛被研究者所接受, 逐渐成为了多酚化合物纯化的主要手段之一。较难分离的样品在经过树脂柱和凝胶柱反复除杂脱色以后, 采用 HPLC 半制备色谱分离具有较好的效果。HPLC 分为 NP-HPLC (正相) 和

RP-HPLC (反相) 两种, 多酚类成分由于极性较大、在有机相溶剂中溶解度较低、与硅胶有较强的吸附能力等原因很少采用 NP-HPLC 分离制备。NP-HPLC 分离制备时采用正己烷-醋酸乙酯-甲醇-水系统为流动相; RP-HPLC 分离时常采用乙腈-酸水 (甲酸、三氟乙酸) 系统作为流动相。

Yanagida 等^[64]报道了 NP-HPLC 分离植物中多酚类成分主要采用正己烷-丙酮系统或者正己烷-甲

醇-醋酸乙酯-水为流动相,能够一次性分离原花色苷单倍体到五聚体。另外,Will等^[67]利用XAD-16HP树脂和RP-HPLC制备色谱从苹果汁中分离纯化2个多酚类化合物,采用甲醇-乙酸水梯度洗脱;Ivanov等^[68]采用Amberlite XAD4树脂和RP-HPLC半制备色谱相结合的方法从岩白菜根茎中分离得到2个有生物活性较强的多酚类成分:(+)-catechin 3,5-di-O-gallate和(+)-catechin 3-O-gallate,采用的是乙腈-水(含0.05%三氟乙酸)(1:9→8:2)流动相梯度洗脱。

目前,HPLC在多酚类成分分离上的应用主要是采用半制备色谱柱分离纯化,在载样量方面有一定的限制,未见HPLC制备色谱分离多酚类成分的报道。可能原因是多酚类化合物的极性较大且相似,在反相C₁₈填料上的吸附较差,制备柱的分离效果很难将其完全分离。

2.3 高速逆流色谱

高速逆流色谱法(high-speed counter-current chromatography, HSCCC),是20世纪80年代开发的一种新型的、连续高效的液-液分配色谱技术,与其他色谱技术不同的是其不需任何固态载体,能避免固相载体表面与样品发生反应而导致样品的污染、失活、变性和不可逆吸附等不良影响。HSCCC分离多酚类成分时常用的溶剂体系是醋酸乙酯-甲醇-水两相体系,根据化合物的极性和结构性质可添加正己烷或者甲酸^[69-71]。

Kohler等^[72]应用HSCCC结合HPLC半制备色谱从葡萄籽中分离了6个原花色苷二聚体、1个三聚体和1个四聚体;陈理等^[73]以正己烷-醋酸乙酯-水(1:10:10)为两相溶剂系统,从茶多酚中分离出克级的儿茶素同分异构体(-)-表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)和(-)-没食子儿茶素没食子酸(GCG),其高效液相色谱纯度均在98%以上。

虽然HSCCC在多酚类成分的分离上还处在起步阶段,色谱条件的优化还需要大量的研究探索,但由于HSCCC等液-液分配色谱技术具有适用范围广、快速、进样量大、费用低、回收率高等无可比拟的优势,相信在化学结构相对不稳定的多酚类成分的分离上会有十分广阔的应用前景。

3 结语

植物中多酚类成分在天然药物中的量较高,在早期的化学成分研究中是视为杂质除去,但随着多酚类成分在抗氧化、抗菌、抗病毒、抗微生物、调

血脂和降血糖等多方面活性的发现和阐明,多酚类成分的研究和发展受到了关注和重视。目前,天然药物中多酚类成分的研究还处在比较初级的阶段,由于其结构上的特殊性和复杂性,分离鉴定方面还存在一定的困难,常用的分离方法主要是柱色谱结合HPLC半制备色谱,其他分离技术如HSCCC等液-液分配色谱虽然为多酚类成分的分离提供了更多的选择,但研究较少尚处于起步阶段;药理活性方面还处在探索阶段,其具体的药理作用和机制还需要大量的研究。希望随着研究者对天然药物的重视和技术的进步,能够探索出更多的快速分离制备多酚类成分的方法,为进一步药理作用和临床研究提供物质基础,尽早地阐明其具体药理作用和机制。

参考文献

- [1] 徐勤. 鞣质的研究进展 [J]. 华夏医药, 2004, 17: 113-114.
- [2] 石碧, 狄莹. 植物多酚 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [3] 尹志娜. 植物多酚分离提取方法和生物功能研究进展 [J]. 生命科学仪器, 2010, 8: 43-49.
- [4] 范培红, 娄红祥. 葡萄籽多酚的分离鉴定及其对细胞DNA氧化损伤的防护作用 [J]. 药理学学报, 2004, 39: 869-875.
- [5] Jia Q, Liu X, Wu X, et al. Hypoglycemic activity of a polyphenolic oligomer-rich extract of *Cinnamomum parthenoxylon* bark in normal and streptozotocin-induced diabetic rats [J]. *Phytomedicine*, 2009, 16: 744-750.
- [6] Cao H P, Polansky M M, Anderson R A. Cinnamon extract and polyphenols affect the expression of tristetraprolin, insulin receptor, and glucose transporter 4 in mouse 3T3-L1 adipocytes [J]. *Archiv Biochem Biophys*, 2007, 459: 214-222.
- [7] Anderson R A, Broadhurst C L, Polansky M M, et al. Isolation and characterization of polyphenol type-A polymers from *Cinnamon* with insulin-like biological activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 65-70.
- [8] 邓凤君, 徐江平, 杨迎暴, 等. 茶多酚对H₂O₂诱导PC12细胞损伤的保护作用 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 945-949.
- [9] 沈生荣. 茶多酚的稳定性 [J]. 茶叶, 1993, 19(2): 27-29.
- [10] 马秀璟, 王慧深, 刘延泽. 对中药材中鞣质的新认识 [J]. 中国中医药信息杂志, 1999, 6(11): 35-36.
- [11] Owena R W, Haubner R, Hullb W E. Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carob fibre [J]. *Food Chem Toxicol*, 2003, 41:

- 1727-1738.
- [12] Svedstrom U, Vuorela H, Kostianen R, *et al.* Isolation and identification of oligomeric procyanidins from *Crataegus* leaves and flowers [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60: 821-825.
- [13] 王忠猛, 谢江辉, 杨晓红, 等. 植物多酚的分离、检测及其在抗性领域的应用进展 [J]. 广东农业科学, 2007, 6: 69-72.
- [14] 舒红英, 罗旭彪, 王永珍. 绿茶中茶多酚的复合酶-微波法提取工艺研究 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1309-1312.
- [15] 何志勇, 夏文水. 橄榄多酚的提取研究 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27: 77-80.
- [16] 李大刚, 袁淑芳, 吴鸿庚. 茶多酚提取纯化工艺比较分析 [J]. 黎明职业大学学报, 2011(2): 44-48.
- [17] 郑利琴, 张 愨, 孙金才. 微波与超声波提取杨梅汁多酚类物质的对比研究 [J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29: 514-520.
- [18] 荆 琪, 林俊岳. 微波辐射对茶多酚结构的影响 [J]. 中国食品添加剂, 2003(4): 61-64.
- [19] 靳素荣, 姚礼峰, 卢 威, 等. 超声波法提取荷叶多酚工艺研究 [J]. 氨基酸和生物资源, 2006, 28(3): 20-22.
- [20] 龚钢明, 何晓静. 超声波提取红景天鞣质工艺的优化 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(6): 3267-3268.
- [21] 程永清, 尹晓敏, 刘银凤, 等. 超声法提取余甘树皮中单宁的研究 [J]. 应用声学, 2007, 26(3): 185-189.
- [22] 董文宾, 许先猛. 杜仲叶多酚的提取及分离工艺研究 [J]. 陕西科技大学学报, 2011, 29(1): 65-69.
- [23] 陈毅挺, 林明峰, 郑水钦. 翻白草中鞣质的超声提取工艺研究 [J]. 闽江学院学报, 2010, 31(2): 107-110.
- [24] 贝玉祥, 郭 英, 和万芬, 等. 诃子中总多酚含量的测定及其超声提取工艺的研究 [J]. 生物技术, 2008, 18(2): 82-84.
- [25] 许灵君, 欧阳玉祝, 何 芳, 等. 花椒总多酚的超声提取与分离研究 [J]. 广东化工, 2011, 38(2): 9-11.
- [26] 王新兵, 薛 梅, 李炳奇, 等. 沙枣中鞣质的超声提取及含量测定 [J]. 食品研究与开发, 2011, 32(8): 83-86.
- [27] 欧阳玉祝, 吴道宏, 雷 刚. 茵陈总多酚的超声提取工艺研究 [J]. 应用化工, 2010, 39(12): 1827-1829.
- [28] 邬建国, 陈 侃, 张晓昱. 花生衣总多酚乙醇辅助微波提取条件优化 [J]. 中国食品添加剂, 2010(5): 103-106.
- [29] 邱松山, 姜翠翠, 周毓雯. 混合均匀设计优化微波提取芒果核中多酚类物质的工艺 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(31): 17790-17791.
- [30] 宋 焯, 吴茂玉, 和法涛, 等. 微波法提取苹果渣中多酚的工艺研究 [J]. 食品科技, 2007(10): 227-230.
- [31] 刘玲玲, 娄伦蛟, 张 波, 等. 微波法提取沙棘茶中茶多酚的工艺研究 [J]. 应用化工, 2010, 39(5): 684-686.
- [32] 刘 永, 周家华, 孙福强, 等. 超临界 CO₂ 萃取技术提取生理活性物质的研究进展 [J]. 化工生产与技术, 2002, 9(4): 18-21.
- [33] 王朝瑾, 马红青, 陈温娴. 超临界萃取茶叶中茶多酚的提取与应用 [J]. 分析科学学报, 2009, 25: 281-284.
- [34] 于基成, 金 莉, 薄尔琳, 等. 超临界 CO₂ 萃取技术在茶多酚提取中的应用 [J]. 食品科技, 2007(1): 85-87.
- [35] 魏福祥, 曲恩超. 超临界 CO₂ 从苹果渣中萃取苹果多酚的工艺研究 [J]. 食品研究与开发, 2006, 27(7): 60-63.
- [36] 张 建. 超临界 CO₂ 萃取葡萄梗中单宁的研究 [J]. 河南工业大学学报, 2010, 31(5): 51-54.
- [37] 石莉莉, 罗金岳. 超临界 CO₂ 提取花生壳中多酚类物质 [J]. 生物质化学工程, 2006, 40(5): 21-24.
- [38] 张 英, 白 杰, 张海峰, 等. 超高压技术在食品加工中的应用与研究进展 [J]. 保鲜与加工, 2008(5): 18-21.
- [39] 潘巨忠, 薛旭初, 杨公明. 超高压技术及其在食品加工中应用 [J]. 现代农业科技, 2005(9): 60-61.
- [40] 陈瑞战, 张守勤, 刘志强. 超高压技术在中药有效成分提取中的应用 [J]. 中草药, 2007, 38(12): 1905-1908.
- [41] Xi J, Shen D J, Zhao S, *et al.* Characterization of polyphenols from green tea leaves using a high hydrostatic pressure extraction [J]. *Int J Pharm*, 2009, 382: 139-143.
- [42] 张 格, 张玲玲, 吴 华, 等. 采用超高压技术从茶叶中提取茶多酚 [J]. 茶叶科学, 2006, 26(4): 291-294.
- [43] 彭雪萍, 马庆一, 刘艳芳, 等. 超高压萃取苹果多酚的工艺及抗氧化性研究 [J]. 食品工业科技, 2008, 29(2): 191-192.
- [44] 彭雪萍, 马庆一, 王花俊, 等. 超高压提取苹果多酚的工艺研究 [J]. 食品科技, 2008(3): 157-159.
- [45] Zhang L Z, Guo Y J, Tu G Z, *et al.* Isolation and identification of a novel ellagitannin from *Phyllanthus urinaria* L. [J]. *Acta Pharm Sin*, 2004, 39: 119-122.
- [46] 张兰珍, 郭亚健, 涂光忠. 叶下珠多酚化合物的分离与鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25: 724-725.
- [47] 陈玉武, 任丽娟, 李克明. 叶下珠中新多酚化合物的分离与鉴定 [J]. 药学学报, 1999, 34: 526-529.
- [48] 王满力, 陈 桐. 柱色谱法分离地榆中的鞣质和皂苷 [J]. 色谱, 1994, 12: 305.
- [49] 张仲平, 孙 英, 牛 超, 等. 香椿多酚类化合物的提取、分离和薄层研究 [J]. 中国野生植物资源, 2002, 21: 52-53.
- [50] 帅益武, 尤玉如, 袁海娜. 五倍子中鞣质的提取、分离纯化研究 [J]. 食品科技, 2007(6): 125-128.
- [51] 沈忠明, 沈莉娟, 殷建伟. 虎杖鞣质的分离纯化及其糖苷酶抑制活性 [J]. 上海大学学报, 2006, 12: 74-77.
- [52] Lu Z L, Jia Q, Wang R, *et al.* Hypoglycemic activities of

- A- and B-type procyanidin oligomer-rich extracts from different *Cinnamon* barks [J]. *Phytomedicine*, 2011, 18: 298-302.
- [53] Lu Y R, Foo L Y. The polyphenol constituents of grape pomace [J]. *Food Chem*, 1999, 65: 1-8.
- [54] Appeldoorn M M, Sanders M, Vincken J P, *et al.* Efficient isolation of major procyanidin A-type dimers from peanut skins and B-type dimers from grape seeds [J]. *Food Chem*, 2009, 117: 713-720.
- [55] Orabi M A A, Taniguchi S, Terabayashi S, *et al.* Hydrolyzable tannins of tamaricaceous plants. IV: Micropropagation and ellagitannin production in shoot cultures of *Tamarix tetrandra* [J]. *Phytochemistry*, 2011, 72(16): 1978-1989.
- [56] Ma Y T, Hsiao S C, Chen H F, *et al.* Tannins from *Albizia lebbek* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(8): 1451-1452.
- [57] Bicker J, Petereit F, Hensel A. Proanthocyanidins and a phloroglucinol derivative from *Rumex acetosa* L. [J]. *Fitoterapia*, 2009, 80: 483-495.
- [58] Altioek E, Baycin D, Bayraktar O, *et al.* Isolation of polyphenols from the extracts of olive leaves (*Olea europaea* L.) by adsorption on silk fibroin [J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 62: 342-348.
- [59] Fossen T, Rayyan S, Andersen O M. Dimeric anthocyanins from strawberry (*Fragaria ananassa*) consisting of pelargonidin 3-glucoside covalently linked to four flavan-3-ols [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 1421-1428.
- [60] Hatano T, Miyatake H, Natsume M, *et al.* Proanthocyanidin glycosides and related polyphenols from *Cacao* liquor and their antioxidant effects [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 749-758.
- [61] Azuma T, Tanaka Y, Kikuzaki H. Phenolic glycosides from *Kaempferia parviflora* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69: 2743-2748.
- [62] Svedstrom U, Vuorela H, Kostianen R, *et al.* Isolation and identification of oligomeric procyanidins from *Crataegus* leaves and flowers [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60: 821-825.
- [63] 张秀尧, 凌罗庆, 戴荣兴. 花生衣的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1990, 15(6): 36-38.
- [64] Yanagida A, Shoji T, Shibusawa Y. Separation of proanthocyanidins by degree of polymerization by means of size-exclusion chromatography and related techniques [J]. *J Biochem Biophys Methods*, 2003, 56: 311-322.
- [65] Lou H X, Yuan H Q, Ma B, *et al.* Polyphenols from peanut skins and their free radical-scavenging effects [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 2391-2399.
- [66] Chen L G, Yen K Y, Yan L L, *et al.* Macrocyclic ellagitannin dimers, cuphiins D1 and D2, and accompanying tannins from *Cuphea hyssopifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 307-312.
- [67] Will F, Zessner H, Becker H, *et al.* Semi-preparative isolation and physicochemical characterization of 4-coumaroylquinic acid and phloretin-20-xyloglucoside from laccase-oxidized apple juice [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2007, 40: 1344-1351.
- [68] Ivanov S A, Nomura K, Malfanov I L, *et al.* Isolation of a novel catechin from *Bergenia* rhizomes that has pronounced lipase-inhibiting and antioxidative properties [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82: 212-218.
- [69] de Mello J P, Petereit F, Nahrstedt A. Flavan-3-ols and prodelfphinidins from *Stryphnodendron adstringens* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41: 807-813.
- [70] He S, Lu Y B, Wu B. Isolation and purification of antioxidative isomeric polyphenols from the roots of *Parthenocissus laetevirens* by counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1151: 175-179.
- [71] Wang T T, Jiang X H, Yang L, *et al.* pH-gradient counter-current chromatography isolation of natural antioxidant chlorogenic acid from *Lonicera japonica* Thumb. using an upright coil planet centrifuge with three multi-layer coils connected in series [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1180: 53-58.
- [72] Kohler N, Wray V, Winterhalter P. Preparative isolation of procyanidins from grape seed extracts by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1177: 114-125.
- [73] 陈理, 邓丽杰, 陈平. 高速逆流色谱分离同分异构体 [J]. 色谱, 2006, 24: 570-573.