

氢键吸附树脂的合成及高纯度沙棘叶黄酮的制备^{*}

刘 睿^{1,2} 王 芃¹ 施荣富¹ 王春红^{1**}

(¹ 功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

(² 天津医科大学基础医学院 天津 300070)

摘 要 针对黄酮分子的酚羟基结构特点,有目的地选择了 4 种结构不同的商品化树脂,考察了它们对沙棘叶中黄酮类有效成分的吸附能力和吸附选择性.在此基础上优化了树脂结构设计方案,合成了具有氨基功能基、可形成氢键作用、疏水性可调变的大孔吸附树脂.以沙棘叶粗提物为原料,考察了树脂骨架疏水性、功能基间隔臂长短等对树脂纯化效果的影响规律.研究表明,当吸附发生在水体系中,一定强度的疏水性作用是树脂与吸附质之间形成氢键的必要条件,对于尺寸较大的黄酮分子,氢键功能基的间隔臂长短也显著影响了树脂对它的吸附能力.最后,我们选择了疏水性和氢键功能基间隔臂长短适宜的 XM20-2 树脂,对吸附和洗脱条件进行了优化,将其用于沙棘叶粗提物中黄酮类有效成分的进一步纯化,可将黄酮纯度从粗提物中的 10.4% 提高到 50% 以上,且树脂具有很好的重复使用性.

关键词 吸附树脂, 氢键作用, 疏水作用, 沙棘, 黄酮

沙棘 (*hippophae rhamnoides* L.), 又名醋柳 (sea buckthorn), 是胡颓子科沙棘属的灌木或亚乔木^[1], 富含多种生物活性物质, 在沙棘药用开发中通常把沙棘中含有的黄酮类化合物 (TFH) 视为其标志性的活性成份^[2]. 近年来研究证实, 沙棘黄酮具有抗心肌缺血、降血脂、抗肿瘤, 调节免疫系统等多种药理作用^[3~5]. 我国的沙棘资源非常丰富, 但我国的沙棘研究却处于相对落后的地位, 主要表现在沙棘的药用研究只停留在沙棘果肉黄酮的提取及药用开发, 提取方法仍以溶剂萃取为主, 需消耗大量有机溶剂, 且提取物纯度较低 (10% 左右), 只能用于片剂或硬胶囊, 难以开发成现代化的剂型, 如软胶囊、滴丸剂、甚至注射剂. 另外, 沙棘果肉生物量很低, 造成果肉黄酮的提取原料供应紧张, 这就促使人们将研究的重点转向生物量很大的沙棘叶, 以往沙棘叶被作为饲料使用, 甚至当作废物丢弃, 但是研究表明, 沙棘叶中同样富含其标志性的生物活性物质——黄酮类化合物 (TFH)^[6], 所以对沙棘叶黄酮提取及药用研究的深入, 将极大地促进无废料沙棘的研究和开发.

在目前使用的各类提取方法中, 树脂吸附法因其提取效率高、溶剂消耗量小、生产工艺简单等优点, 逐渐成为天然植物有效成分提取中最有效的方法之一^[7,8]. 但目前的商品化树脂结构较单一, 吸附选择性较差, 难以满足高纯度提取物制备的需要, 因此合成高选择性吸附树脂以制备高纯度沙棘叶提取物, 对于促进无废料沙棘的研究和开发将是十分有意义的工作.

为此, 本文针对沙棘中黄酮类化合物所具有的典型酚羟基结构 (如图 1 所示)^[9], 设计合成了带有氨基功能基、能与酚羟基形成氢键作用的大孔吸附树脂. 由于吸附发生在水溶液中, 疏水性作用被认为是非特异性吸附结合力, 简单的在普通大孔树脂骨架上引入功能基并未带来吸附选择性的提高^[10], 因此, 我们有目的地调控了树脂骨架的疏水性, 考察了疏水性作用力的强度对树脂吸附选择性的影响规律. 另外, 由于黄酮是相对刚性的、尺寸较大的分子, 树脂上键合功能基在空间的可接触性将会明显影响其对黄酮的吸附能力, 因此, 我们引入了不同间隔臂长短的胺基功能基, 考察了间隔臂尺寸对树脂吸附能力的影响规律. 最

* 2009-11-10 收稿, 2009-12-14 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20634030) 和天津市自然科学基金 (基金号 09JCYBJC13600) 资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: wch2004@nankai.edu.cn

后,选择了具有适宜结构的 XM20-2 树脂,用于沙棘叶粗提物的进一步纯化,并对其提取纯化工艺

条件进行了优化,制备了高纯度沙棘黄酮提取物(纯度高于 50%)。

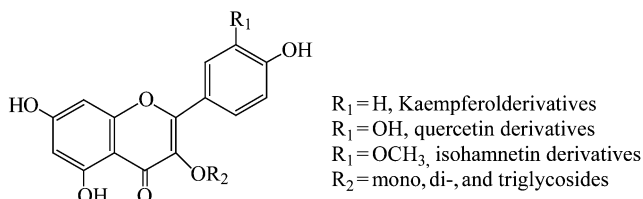


Fig. 1 Structures of flavonoids in *Hippophae rhamnoides* L. leaves extracts

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

商品化树脂, X-5, AB-8, ADS-17, D380(由南开大学化工厂提供,树脂粒径均为 60~90 目);二乙烯苯(DVB, 55%, 已脱阻), 甲基丙烯酸甲酯(MMA, 已脱阻), 明胶(GT)(天津南开和成科技有限公司);过氧化苯甲酰(BPO), 乙二胺, 丁二胺, 1,6-己二胺, 六亚甲基四胺, 苯酚, 盐酸等为市售分析纯试剂;甲醇(色谱纯, 天津康科德科技有限公司);高纯水, 自制;沙棘叶黄酮粗提物(阳成高科技天然制品有限公司, 其中沙棘叶总黄酮纯度为 10.4%);芦丁(Rutin)标准品, 槲皮素(quercetin)标准品, 异鼠李素(isohamnetin)标准品, 山奈酚(kaempferol)标准品, 均自中国药品生物鉴定所购买。

Waters 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司生产);TU-1810 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器公司制造);THZ8821 型台式恒温多用振荡器(江苏太仓市实验设备厂制造);HL-2 恒流泵(上海沪西仪器生产);Autosorb-1-MP 气体吸附仪(美国康塔仪器公司);BSZ-100 自动分部收集器。

1.2 商品化树脂的预处理

将树脂先用乙醇充分浸泡,再逐渐过渡到水中,抽滤并用滤纸吸去树脂表面的游离水,待用。

1.3 树脂的合成

1.3.1 XM 系列树脂的合成 以二乙烯苯(DVB)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为共聚单体,以正庚烷为致孔剂,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,常规悬浮聚合法进行聚合反应,反应完成后,趁热滤出树脂,热水洗涤后,在索氏提取器中用丙酮抽提 8 h,以除去树脂中的致孔剂,晾干后 60℃ 真空烘干,筛分,取 60~90 目树脂备用。为了调控树脂的疏水性,在合成过程中改变两个极性不同

的共聚单体的比例,合成了一系列 MMA 含量不同的树脂(简称白球),MMA 含量分别为 10%、20%、30%。

将上述合成的白球按照常规的 Friedel-Craft 氯甲基化反应,在树脂骨架中引入氯甲基—CH₂Cl,合成的树脂简称氯球,为了保证不同 MMA 含量的树脂功能基含量相同,有目的地控制了氯甲基化反应的反应程度,使得氯球的氯含量在(4.00 ± 0.05) mmol/g 干树脂时停止反应,经过滤、洗涤处理后,晾干后备用。

将氯球在二氯乙烷中充分溶胀后,加入六次甲基四胺作为胺化试剂,以 5% 氢氧化钠水溶液调节体系 pH 值为 9~10,加热至 50~60℃,反应 6~8 h,当残留氯含量低于 0.2 mmol/g 干树脂时停止反应,将树脂滤出,大量去离子水清洗后,用 5% 盐酸水溶液将树脂水解,洗至中性,即可得到所需的带有伯胺基—CH₂NH₂ 的功能基化树脂,编号为 XM10、XM20、XM30,分别对应于 MMA 的含量为 10%、20%、30%。

1.3.2 功能基间隔臂长度不同的树脂合成

为了考察间隔臂长短对树脂吸附性能的影响,选择了不同链长的胺化试剂,如乙二胺、丁二胺、1,6-己二胺,与 MMA 含量为 20% 的氯球进行胺化反应,得到不同间隔臂长度的氨基功能基树脂,编号分别为 XM-20-2、XM-20-4、XM-20-6。

1.4 树脂物理参数的测定

树脂的氯含量参照文献[11]的方法测定,树脂的全交换量按国标(GB 5760-86)测定,树脂含水量按国标(GB 5757-2008)测定,树脂比表面和平均孔径基于 BET 原理由氮气吸附仪测定^[12]。

1.5 沙棘叶提取物中总黄酮(TFH)含量的测定

由于在黄酮甙元上取代的糖配基种类、个数、取代位置的不同,使得天然植物中黄酮类有效成分的种类繁多,结构各异,难以在 HPLC 测定中一

一定量.为此,人们建立了水解测定的方法,即将糖配基取代的黄酮类有效成分在一定酸度条件下水解,测定其中甙元的含量,并根据黄酮与其甙元分子量之间的转换因子,间接测定总黄酮含量,银杏叶提取物中黄酮含量即按照此方法测定^[13].本文中参考了银杏叶提取物的处理方法,根据文献[14]方法用 HPLC 方法对沙棘叶中总黄酮(TFH)进行定量.

1.6 初始吸附溶液的制备

准确称取沙棘叶粗提物 1.0 g,溶于去离子水中,过滤得澄清溶液,定容至 200 mL,即为初始吸附溶液,HPLC 法测定其中 TFH 的含量为 0.51 mg/mL.

另外,选择模型化合物苯酚和芦丁,配制了浓度为 0.20 mg/mL 的苯酚溶液和 0.67 mg/mL 的芦丁溶液,作为模拟的初始吸附溶液.

1.7 静态吸附和洗脱性能的测定

准确称取 0.2 g 经预处理的树脂于 250 mL 的具塞锥形瓶中,加入 100 mL 初始吸附溶液,于恒温振荡器上振荡(转速为 160 r/min,温度(30 ± 0.1)℃)至吸附平衡,按下式计算吸附率 $F\%$:

$$F\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%$$

式中, c_0 为初始吸附溶液的浓度(mg/mL); c_e 为吸附达平衡时溶液的浓度(mg/mL).

吸附完成后,将树脂滤出,用去离子水清洗树脂颗粒间和孔道中残留的溶液,加入 100 mL 80% 的乙醇溶液解吸,按下式计算解吸率 $E\%$:

$$E\% = \frac{c_e V_E}{c_0 V_0 - c_e V_0} \times 100\%$$

式中, c_0 , c_e 同上式; V_0 为初始吸附溶液的体积(mL); c_e 为解吸液的浓度(mg/mL); V_E 为解吸液的体积(mL).

1.8 动态吸附实验

在内径为 1.2 cm 的玻璃交换柱中湿法装填树脂 30 mL,初始吸附溶液以一定流速通过交换柱被树脂吸附,收集流出液,测定流出液中 TFH 浓度,以流出液中 TFH 浓度对流出液体积(BV,1 BV = 30 mL)作图,得到吸附过程中 TFH 的动态吸附曲线.

吸附完成后,用去离子水清洗树脂床层,以一定浓度乙醇水溶液在一定流速下解吸,收集解吸液,测定 TFH 浓度,以解吸液中 TFH 浓度对解吸液体积(BV,1 BV = 30 mL)作图,得 TFH 动态解

吸曲线.

1.9 树脂对 TFH 粗提物纯化效果的评价

在最优化的操作条件下吸附、解吸,收集解吸液,旋转蒸发回收乙醇,真空干燥,得到淡黄色固体样品,按照 1.5 节中所述的方法,测定其中 TFH 的含量.为了考察树脂重复使用性能,我们在相同条件下重复操作,考察树脂对 TFH 粗提物纯化效果的稳定性.

2 结果与讨论

2.1 商品化树脂对沙棘黄酮吸附和洗脱性能的考察

针对黄酮类化合物的结构特点,选择骨架结构、功能基种类不同的 4 种商品化大孔吸附树脂,其孔结构参数列于表 1.以沙棘叶粗提物为初始原料,考察了树脂结构对其与黄酮类化合物吸附、解吸性能的影响规律,期望从中得到黄酮类化合物高选择性吸附树脂的结构调控规律,4 种树脂经静态吸附、解吸后,各树脂的孔结构参数、对黄酮的吸附率、解吸率及纯化效果其列于表 1.

从表中数据显示,对于 X-5、AB-8、ADS-17 这类非极性、弱极性的大孔树脂来说,随着树脂比表面的降低,对黄酮的吸附能力显著下降,说明在水体系中,疏水性作用仍是主要的吸附驱动力,虽然树脂表面没有形成氢键的功能基,但仍可以强的疏水作用有效吸附黄酮,但是从产品的纯度中也看到,树脂对黄酮没有吸附选择性,吸附前后纯度变化不大,分析原因我们认为,在水中,疏水性作用是非特异性作用,它的存在,同样可使树脂有效的吸附具有疏水性结构的杂质组分,这就造成了虽然强疏水性的 X-5、AB-8 对黄酮的吸附量最大,但却没有纯化效果,而 ADS-17 树脂的吸附能力最差,但是却能表现出对黄酮的吸附选择性.因此,适当调控树脂疏水性作用力的强度,会显著提高树脂的吸附选择性,但同时会带来树脂对黄酮吸附能力的大幅下降.对于具有功能基团的 D380 树脂,虽然它们的比表面积大幅下降,但仍表现出很强的对黄酮的吸附能力,这是由于树脂上的功能基团胺基可与黄酮分子上的酚羟基形成氢键作用,正是氢键作用的存在,有效地弥补了由于比面积的降低造成的疏水性吸附能力的降低,换言之,D380 对黄酮的吸附应是疏水和氢键共同作用的结果,由于这种共同作用只能发生在具有氢键作用的两个组分之间,因此 D380 树脂表现出了

对黄酮理想的吸附选择性,经树脂吸附、解吸后,得到的样品中黄酮纯度大幅度提高. 同时我们也看到单一聚苯乙烯骨架的 X-5、AB-8 和 D380 树脂的解吸率都不高,尤其是 D380 树脂在较强疏水和氢键作用下,表现出最差的洗脱性能. 从商品

化树脂的吸附规律,我们得到对黄酮具有高吸附选择性的吸附树脂的结构调控思路,即键合氨基功能基的弱疏水性大孔吸附树脂应对黄酮表现出理想的吸附性能和吸附选择性.

Table 1 Physical parameters and adsorption capacity of four kinds of commercial adsorbents

Adsorbents	Structure	Functional group	Polarity	Specific surface area(m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Adsorption ratio (F%)	Elution ratio (E%)	Flavonosides content after purification (%)
X-5	PSt	No	Non	585	32. 2	94. 2	91. 1	11. 6
AB-8	PSt	No	Non	492	25. 4	91. 4	94. 7	12. 9
ADS-17	DVB-Co-MMA	No	Weak	174	18. 6	46. 4	96. 8	35. 2
D380	PSt-CH ₂ NH ₂	—NH ₂	Strong	192	24. 4	91. 5	85. 3	42. 6

2.2 XM 树脂的合成及对沙棘黄酮纯化性能研究

为了改变树脂的疏水性作用力强度,我们改变了树脂骨架中 MMA 的含量,实现调控树脂的疏水性,合成了一系列具有相同氢键功能基不同疏水性的大孔吸附树脂,表 2 列出了树脂的疏水性对沙棘叶黄酮的吸附、解吸以及纯化性能的影响规律.

由表中数据可知,随着树脂中 MMA 含量的增加,树脂的含水量随之增加,这也证明了调控 MA 含量确实可以控制树脂的疏水性. 具有相同氢键功能基的四种吸附树脂,纯化后样品中黄酮纯度明显提高,产品纯度基本保持在 40% 以上,说明键合的氢键功能基确实提高了树脂对沙棘黄酮的吸附选择性. 而随着树脂骨架中 MMA 含量

的增加,树脂的比表面有所降低,其疏水性降低,过低的疏水性结合能力,使得树脂对黄酮的吸附率明显下降(如 XM30 树脂). Thomas Schrader 等工作已经证实,在水溶液中,水分子的存在将破坏两个组分之间的氢键作用,只有当其中一个或两个组分都被键合到疏水性的高分子骨架上后,高分子骨架的疏水性作用使得两个组分先以疏水性结合相互吸引和靠近,排斥了其间水分子的干扰,他们之间的氢键作用才得以有效发生^[15]. 因此,我们认为,当吸附发生在水溶液中,一定强度的疏水性作用是形成氢键的必要条件,合理调控树脂的疏水性和功能基是合成高选择性吸附树脂的指导思路,具有比较适宜的比表面的 XM20 树脂既保持了高的吸附能力,也表现出了理想的吸附选择性.

Table 2 Physical parameters and adsorption capacity of the series XM adsorbents and D380 adsorbents

Adsorbents	MMA content (%)	Specific surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Anion exchange capacity (mmol/g)	Adsorption ratio (F%)	Elution ratio(E%)	Flavonosides content after purification (%)
D380	0	192	24. 4	3. 25	91. 5	85. 3	42. 6
XM10	10	185	23. 1	3. 89	91. 2	92. 1	46. 1
XM20	20	156	25. 2	3. 92	89. 6	93. 7	55. 6
XM30	30	116	24. 5	3. 81	71. 3	97. 2	57. 2

2.3 键合功能基手臂长短对吸附性能的影响

基于以上结果,我们以 XM20 树脂的骨架为基础,合成了 4 种相同树脂骨架、氨基间隔臂长短不同的树脂,表 3 列出了它们的对沙棘黄酮吸附和纯化效果的比较. 由表中数据可知,间隔臂的长短显著影响了树脂对黄酮的吸附能力,间隔臂太短,树脂的吸附率较低,这主要归因于黄酮分子尺

寸较大,与树脂功能基团的结合受到了空间结构的阻碍,当间隔臂较短时,功能基的可接近性大大降低. 当间隔臂过长时,功能基团之间互相形成氢键的几率大大增加,也会明显削弱功能基与黄酮分子之间的氢键作用,只有适宜间隔臂长短的 XM20-2 树脂对黄酮的吸附率最佳.

Table 3 Physical parameters and adsorption capacity of the series XM20 adsorbents

Adsorbents	Functional group	Specific surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Adsorption ratio (F%)		
				TFH	Phenol	Rutin
XM20	—CH ₂ NH ₂	156	25. 2	89. 6	92. 0	89. 3
XM20-2	—CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	160	23. 1	93. 2	91. 2	93. 8
XM20-4	—CH ₂ NH(CH ₂) ₄ NH ₂	164	26, 4	85. 2	85. 0	81. 5
XM20-6	—CH ₂ NH(CH ₂) ₆ NH ₂	153	22. 8	73. 5	80. 3	73. 5

为了验证关于吸附质和吸附剂间可接近性对吸附率影响规律的合理性,我们以分子尺寸较小的苯酚和分子尺寸较大的黄酮类化合物芦丁为模型化合物,同时考察了上述 4 种树脂对它们的吸附能力,同样列于表 3,从表 3 的数据我们看到了预期的结果,即间隔臂较长时(如 XM20-4、XM20-6 树脂),无论对于小分子的苯酚还是尺寸较大的芦丁均表现出吸附能力的明显下降,这也再次证明了过长的间隔臂尺寸,使得功能基间形成氢键的机会大大增加,削弱了它与吸附质分子之间的氢键作用. 当间隔臂尺寸较短时,对于小分子苯酚吸附能力的差别不大,而对于尺寸较大的芦丁分子吸附能力的差别较大.

2.4 XM20-2 树脂的最佳纯化工艺条件确定

2.4.1 动态吸附曲线的测定 图 2 为不同吸附速度时 XM20-2 树脂对 TFH 的动态吸附曲线. 由图中结果可知,随着吸附速度增加,树脂的处理量稍有降低,最佳的吸附条件为吸附速度 0.5 BV/h,吸附溶液用量 15 BV.

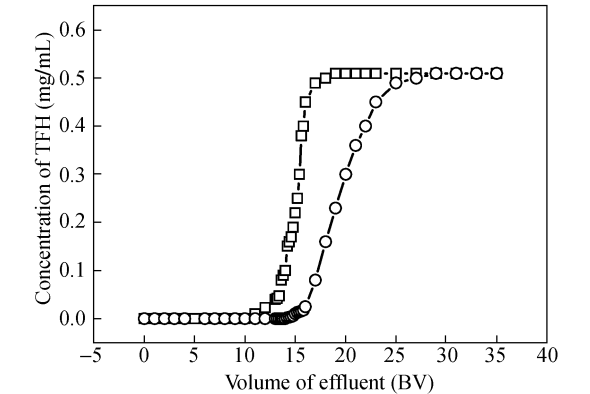


Fig. 2 Dymanic adsorption curves of XM20-2
—□— 1 BV; —○— 0.5 BV; 1 BV = 30 mL

2.4.2 解吸剂中乙醇浓度及解吸速度对解吸性能的影响 图 3 为 XM20-2 树脂在不同浓度的乙醇水溶液解吸条件下的解吸曲线(解吸速度为 1.0 BV/h),由图 3 可知,浓度为 60% 的乙醇水溶液解吸能力较弱,解吸曲线拖尾严重,随着乙醇浓

度的提高,解吸剂的解吸能力明显增强,2.2 BV 的 80% 乙醇水溶液即可将吸附的黄酮解吸完全,再增加解吸剂中乙醇的浓度(如 90% 的乙醇水溶液),解吸效率并没有明显的提高,考虑到生产成本,我们选择虽然 80% 的乙醇水溶液为解吸剂.

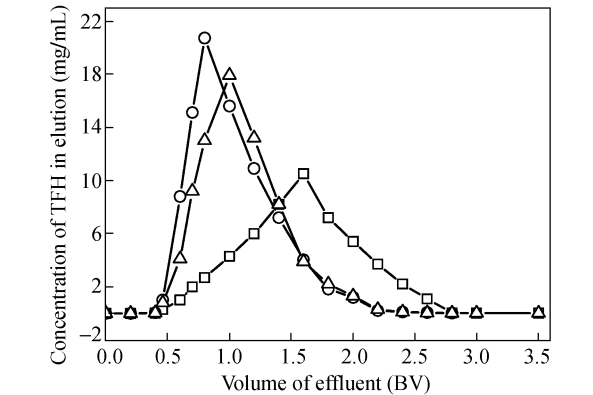


Fig. 3 Desorption curve of adsorbent XM20-2 with deferent concentration of ethanol
—○— 90%; —△— 80%; —□— 60%; 1 BV = 30 mL

图 4 为 80% 乙醇水溶液解吸时,不同解吸速度下的解吸曲线,由图中可知,相对来说,解吸速度越慢,解吸越集中,解吸剂用量越少,但需消耗更多的解吸时间,综合考虑解吸剂用量和时间,我们选择 0.5 BV/h 为最佳解吸速度,解吸剂用量为

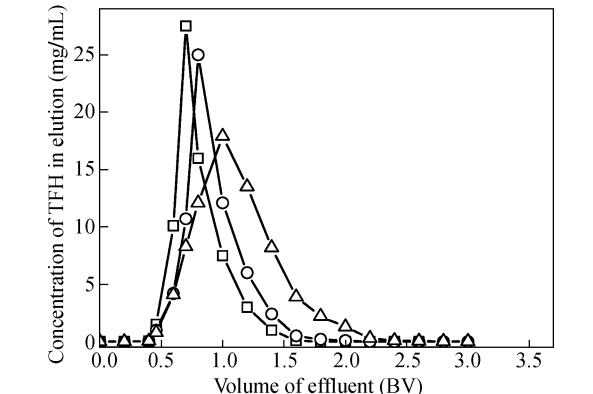


Fig. 4 Desorption curve of adsorbent XM20-2 with deferent velocity of flow
—□— 0.3 BV; —○— 0.5 BV; —△— 1.0 BV; 1 BV = 30 mL

1.6 BV.

综上所述, XM20-2 树脂对沙棘叶粗提物中 TFH 纯化工艺的最优化操作条件为吸附速度 0.5 BV/h, 吸附溶液用量 15 BV, 解吸剂 80% 的乙醇水溶液, 解吸速度 0.5 BV/h, 解吸剂用量为 1.6 BV.

2.5 XM20-2 树脂纯化效果及重复使用性评价

在上述最优化的操作条件下, 对沙棘叶粗提物进行了纯化实验. 为了考察方法的重现性, 在相同实验条件下, 做了 5 次平行实验, 实验结果的平均值和标准偏差列于表 4, 由表中结果可知, XM-20 树脂可将黄酮纯度由粗提物中的 10.4% 提高到 50% 以上, 且方法重现性良好.

Table 4 Validation of purification experiment of adsorbent XM-20

Experiment times	Flavonosides content after purification (%)	Average (%)	Relative standard deviation (%)
1	53.6		
2	54.1		
3	51.4	53.3	2.07
4	53.7		
5	53.9		

重复使用性是评价树脂性能的重要指标, 为此, 我们对同一个 XM-20 树脂柱进行了多个周期的“吸附-洗脱”实验, 结果列于表 5. 由表中结果可知, 当树脂重复使用 5 个周期后, 对黄酮的吸附能力明显下降, 这是因为在解吸过程中仍有强保留的杂质组分积累在树脂孔道中难以解吸, 当杂质累计到一定程度, 会占据过多的吸附位点, 造成树脂吸附能力大幅下降, 当树脂重复使用第六个周期时, 吸附率明显降低, 此时, 常需强洗脱条件再生树脂. 本文中使用 5% NaOH-80% 乙醇水溶液再生, 可有效去除强保留的杂质组分, 树脂的吸附能力得以恢复. 表 5 中同时列出了经过强再生过

Table 5 Reproducibility of adsorbent XM20-2

Experiment times	Adsorption ratio (F%)	Elution ratio (E%)	Flavonosides content after purification (%)
1 cycle	93.2	92.2	53.6
2 cycle	92.6	92.1	53.2
3 cycle	94.2	91.5	52.5
4 cycle	91.5	91.6	52.8
5 cycle	90.8	89.8	51.7
6 cycle	86.2	80.2	49.1
The first time for regeneration	93.3	91.3	51.4
The fifth time for regeneration	92.0	90.6	50.2
The ninth time for regeneration	90.6	90.5	48.9

程后, 树脂的纯化效果, 结果表明, 树脂再生性能良好, 可重复使用, 这对于工业化大生产有重要的实际使用意义.

3 结论

因沙棘黄酮带有多酚结构且其分子尺寸较大, 在设计合成对其有高选择性的吸附树脂时, 一定强度的疏水性作用是形成氢键的必要条件, 而氢键功能基的间隔臂长短也显著影响树脂对其的吸附能力. 间隔臂太短, 树脂的吸附率较低, 这主要归因于黄酮分子尺寸较大, 与树脂功能基团的结合受到了空间结构的阻碍, 当间隔臂较短时, 功能基的可接近性大大降低. 当间隔臂过长时, 功能基团之间互相形成氢键的几率大大增加, 也会明显削弱功能基与黄酮分子之间的氢键作用. 实验结果表明, 疏水性和氢键功能基间隔臂长短适宜的 XM20-2 树脂对于沙棘叶黄酮有较高的吸附选择性, 使其产品纯度从 10.4% 提高到 50% 以上.

REFERENCES

1 Zhao Yuzhen(赵玉珍), Wu Fuheng(武福亨). Hippophae(沙棘), 1997, (10): 39~41
2 Li T S C, Schroeder W R. Hort Technol, 1996, (6): 370~380
3 Erlund I. Nutr Res, 2004, (24): 851~874
4 Tiitinen K M, Hakala M A, Kallio H P. J Agric Food Chem, 2005, (53): 1692~1699
5 Saggi S, Divekar H M, Gupta V, Sawhney R C, Barnerjee P K, Kumar R. Food Chem Toxicol, 2007, 45(4): 609~617
6 Guliyev V B, Gul M, Yildirim J. Chromatogr B, 2004, 8(12): 291~307
7 Silva E M, Pompeu D R, Larondelle Y, Rogez H. Sepa Purif Technol, 2007, (53): 274~280
8 Tomas B, Bla Z, Garcia V. Phytochem Anal, 1992, (3): 178~181
9 Wang Qingwen(王庆文), Yang Yuheng(杨玉恒), Gao Hongbin(高鸿宾). Natural Product Chemistry(天然产物化学). 2nd ed(第二版).

Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2004. 423 ~ 425

10 Nirmalya M,Gregory F P. Langmuir,1991,(7):1241 ~ 1254

11 He Binling(何炳林),Huang Wenqiang(黄文强). Resins for Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附树脂). Shanghai(上海): Shanghai Keji Jiaoyu Chubanshe(上海科技教育出版社),1995. 43 ~ 45

12 Zeng Xiaowei(曾小伟),Chen Lijuan(陈丽娟),Fan Yunge(范云鸽),Wang Chunhong(王春红),Shi Rongfu(施荣富). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(9):909 ~ 916

13 Chinese Pharmacopoeia Commission(国家药典委员会). Pharmacopoeia of The People's Republic of China(中华人民共和国药典). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005. 281

14 Shi Rongfu(施荣富),Wang Chunhong(王春红),Shi Zuoqing(史作清). International Seabuckthorn Research and Development(国际沙棘研究与开发),2004,2(4):4 ~ 6

15 Renner C,Piehler J,Schrader T. J Am Chem Soc,2006,128(2):620 ~ 628

SYNTHESIS OF HYDROGEN-BONDING POLYMERIC ADSORBENTS
AND PREPARATION OF HIGHLY PURIFIED FLAVONOIDES
EXTRACTS FROM SEA BUCKTHORN LEAVES

LIU Rui^{1,2}, WANG Peng¹, SHI Rongfu¹, WANG Chunhong¹

(¹ Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)
(² Basic Medical College, Tianjin Medical University, Tianjin 300070)

Abstract Based on results of adsorption property of four selected commercial adsorbents, a series of high selectivity polymeric adsorbents were synthesized based on the copolymerization of methyl acrylate (MMA) and divinylbenzene (DVB). The amino functional group was introduced into the adsorbent matrix to produce the hydrogen-bonding interaction with the flavonoides, which has the typical phenolic hydroxyl structure. The influences of the hydrophobic intensity of the adsorbent and the spacer arm length of the functional group on the adsorption property were investigated. When the adsorption was carried out in the aqueous environment reasonable hydrophobic affinity is necessary to assist the hydrogen bonding. In addition, the length of the spacer arm of the functional group affected the adsorption ability owing to the large size of flavonoides molecule. The adsorbent XM20-2 showed the optimal adsorption capacity and selectivity to the flavonoides. Experimental parameters for adsorption and elution were optimized. After purification of the crude extract of sea buckthorn leaves, the content of flavonoides increased from 10.4% to above 50%. The adsorbent showed good reproducibility.

Keywords Polymeric adsorbent, Hydrogen bonding, Hydrophobic interaction, Sea buckthorn, Flavonoids