

AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附性能研究

李良玉^{1,2}, 宋大巍³, 刁静静¹, 贾鹏禹¹, 张丽萍^{1,3*}

¹黑龙江八一农垦大学国家杂粮工程技术研究中心, 大庆 163319;

²东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040; ³黑龙江八一农垦大学食品学院, 大庆 163319

摘要:以 AB-8 树脂分离蓝靛果花色苷的吸附性能为研究内容, 具体研究了 AB-8 树脂的吸附等温线、吸附热力学性质和动态吸附参数。结果表明, 在静态吸附实验条件下, AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附是放热过程, 吸附能力较强, 吸附参数能用 Freundlich 方程较好拟合, 相关系数大于 0.98; 动态吸附研究表明, AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷的最佳上样浓度为 280 ± 5 mg/mL、洗脱流速 2.5 mL/min, 通过对乙醇梯度洗脱浓度进行液质分析, 确定了各洗脱液中的花色苷种类, 为模拟移动床色谱纯化蓝靛果花色苷奠定了理论基础。

关键词: AB-8 树脂; 蓝靛果; 花色苷; 吸附热力学; 吸附等温线

中图分类号: S713

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.8.021

Adsorption Characteristics of AB-8 Resin for Anthocyanins from *Lonicera edulis* Turcz

LI Liang-yu^{1,2}, SONG Da-wei³, DIAO Jing-jing¹, JIA Peng-yu¹, ZHANG Li-ping^{1,3*}

¹ Heilongjiang Bayi Agricultural University, National Coarse Cereals Engineering Research Center, Daqing 163319, China;

² College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

³ The Food Science of Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China

Abstract: In this study, the adsorption properties of AB-8 resin for anthocyanins from *Lonicera edulis* Turcz were investigated. The adsorption isotherm, thermodynamic properties and dynamic parameters of AB-8 resin were analyzed. The results indicated that under experimental conditions of static adsorption, the adsorption of AB-8 resin for anthocyanins from *L. edulis* was an exothermic process, and the adsorption capacity was strong, the adsorption parameters fit Freundlich equation well with correlation coefficient greater than 0.98. The results of dynamic adsorption showed that the optimal feed concentration was 280 ± 20 mg/mL, elution speed was 2.5 mL/min. The eluting liquid of anthocyanin varieties were analyzed and identified using LC-MS. The results of this study provided a theoretical foundation for the purification anthocyanins from *L. edulis* using simulated moving bed chromatography.

Key words: AB-8 resin; *Lonicera edulis* Turcz; anthocyanins; adsorption thermodynamics; adsorption isotherm

蓝靛果又称山茄子、羊奶子等, 为忍冬科、忍冬属落叶灌木, 主要分布在长白山、大小兴安岭以及内蒙古、华北、西北和四川等山区^[1], 具有抗肿瘤、抗氧化、抗疲劳、调节免疫、保护视力、降血脂、抗炎以及促进肝损伤修复等多种生物活性^[2], 经研究发现其主要功能物质为花色苷类物质。花色苷是花青素与糖以糖苷键结合形成的一类化合物, 具有抗氧化、清除自由基、降血脂、抗变异及抗肿瘤等多种生理活性^[3]。目前, 我国对蓝靛果花色苷纯化工艺研究较

多, 多采用制备色谱的纯化方法, 制备色谱纯化的花色苷纯度低、收率低、溶剂消耗大, 间歇式生产不能实现产业化生产。模拟移动床色谱是一种先进的分离手段, 可以实现自动化、连续化的生产, 其纯化的花色苷纯度高、收率高、溶剂消耗小, 适宜进行产业化生产。目前, 模拟移动床色谱在我国已经应用 20 年左右, 但大多用于糖醇生产上, 在天然产物活性成分的提纯方面很少涉及, 在蓝靛果花色苷的纯化方面未见报道。为实现模拟移动床色谱纯化蓝靛果花色苷的产业化生产, 首先要了解蓝靛果花色苷纯化的分离基础理论。在此背景下, 本文研究 AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附等温线、吸附热力学性质和动态吸附等吸附性能参数, 分析不同洗脱溶剂对

收稿日期: 2016-03-01 接受日期: 2016-05-05

基金项目: 国家科技计划(2011FU125X07); 黑龙江省教育厅项目(12541600);

* 通讯作者 E-mail: zlp77@163.com

花色苷成分的影响,为模拟移动床色谱纯化蓝靛果花色苷奠定了理论基础。

1 材料与设备

AB-8 树脂由天津南开大学树脂有限公司提供;蓝靛果市购;制备色谱系统(10 × 1200 mm 带夹层)国家杂粮工程技术研究中心制造;AR2140 分析天平(精确至 0.0001 g),奥豪斯中国;Pharo300 紫外可见分光光度计,默克密理博;恒温摇床 HZQ-QX,哈尔滨东联电子技术开发有限公司;液质联用仪 HPLC 1100 SERIES,美国 Agilent。

2 实验方法

2.1 AB-8 树脂的预处理

先用 95% 乙醇浸泡 AB-8 树脂 24 h,后用去离子水溶液冲洗,洗至无醇味备用。

2.2 AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的静态吸附动力学研究

准确称取处理好的 AB-8 树脂(滤纸吸干表面水分)10.000 g,加入提取的已知浓度蓝靛果花色苷溶液 100.00 mL,前 1 h 每 20 min 测定 1 次,1 h 后每 1 h 一次测定吸附液中花色苷含量,直至吸附平衡。

2.3 AB-8 树脂分离蓝靛果花色苷的静态吸附等温线

称取处理好的 AB-8 树脂各 10.000 g 共 12 份分别置于具塞三角瓶中(平均分为 3 组),向每组瓶中依次加入 40、60、80、10 g/L 四种不同浓度蓝靛果花色苷溶液 100.00 mL,盖塞后分别将 3 组样品置于恒温摇床中在 25、30、35 °C 条件下振荡吸附 4 h,过滤后测定滤液中花色苷的含量,计算吸附量并绘制静态吸附等温线;并用经验吸附方程 Freundlich 模型对实验数据进行拟和分析。

$$\ln Q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f$$

式中 Q_e 、 C_e 分别为平衡吸附量(mg/g resin)与平衡浓度(mg/mL), K_f 为平衡吸附常数, n 为特征常数。

2.4 AB-8 树脂分离蓝靛果花色苷的吸附热力学性质研究

分别根据 Clausius-Clapeyron 方程、Garcia-Delgado 公式、Gibbs-Helmholz 方程计算 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 并对结果进行分析^[4]。

2.4.1 AB-8 树脂吸附焓变 ΔH 的计算

焓是状态函数,通过计算 ΔH 的大小可以推知吸附是吸热过程还是放热过程。 ΔH 可根据 Clausius-Clapeyron(克劳修斯-克拉贝龙)方程进行计算:

$$\ln C_e = \Delta H/RT + K$$

C_e 是吸附量为 Q_e 时的平衡浓度, T 为热力学温度(K), R 为理想气体常数(8.314 J/mol · K), ΔH 为等量吸附焓(kJ/mol), K 为常数。

2.4.2 AB-8 树脂吸附自由能 ΔG 的计算

ΔG 的计算可按 Garcia-Delgado 等^[5]提出的方程并结合适用于本吸附体系的弗伦德利希(Freundlich)吸附等温方程式所导出的相关参数进行:

$$\Delta G = -nRT$$

式中: n 为 Freundlich 方程指数, T 为热力学温度(K), R 为理想气体常数(8.314 J/mol · K)。

2.4.3 AB-8 树脂吸附熵变 ΔS 的计算

ΔS 按 Gibbs-Helmholtz(吉布斯-亥姆霍兹)方程计算。

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

2.5 分离条件对蓝靛果花色苷纯度的影响

2.5.1 上样浓度对 AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷效果的影响

用去离子水将装有 AB-8 树脂的制备色谱柱冲洗干净,饱和进料,流速 2.0 mL/min,柱温 25 °C,以 80% 乙醇为解吸剂,上样浓度分别在 117.34、146.28、195.93、277.42、373.73 mg/mL 五个水平进行试验。合并洗脱液浓缩冷冻干燥,称重并计算经纯化后花色苷的纯度和收率,研究上样浓度对 AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷效果的影响。

2.5.2 洗脱速度对 AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷效果的影响

用去离子水将装有 AB-8 树脂的制备色谱柱冲洗干净,饱和进料,上样浓度为 195.93 mg/mL,柱温 25 °C,以 80% 乙醇为解吸剂,洗脱流速分别为 1.0、1.5、2.5、3.0 mL/min 五个水平进行试验。合并洗脱液浓缩冷冻干燥,称重并计算经纯化后花色苷的纯度和收率,研究洗脱流速对 AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷效果的影响。

2.5.3 不同浓度乙醇洗脱液中蓝靛果花色苷的组成成分分析

用去离子水将装有 AB-8 树脂的制备色谱柱冲洗干净,流速 2.0 mL/min,柱温 25 °C,饱和吸附后用去离子水进行冲洗,去除杂质,冲洗流速 2.0 mL/

min, 冲洗 2~3 倍柱体积。然后依次用 40%、60%、80%、100% 乙醇进行梯度洗脱, 洗脱流速 2.0 mL/min, 分别洗脱 2~3 倍柱体积收集洗脱液进行液质检测, 分析蓝靛果花色苷的组成。

2.6 检测方法

2.6.1 蓝靛果花色苷的测定方法

取两份花色苷溶液, 按照 1:15 的比例, 分别用 pH 1.0 的氯化钾缓冲液或 pH 4.5 的乙酸钠缓冲液稀释; 以蒸馏水为空白, 分别测定两组稀释液在 515 nm 和 700 nm 波长处的吸光度。以矢车菊素-3-葡萄糖苷(C3G)为标准, 花色苷的含量按下式计算^[6]。

$$\text{花色苷含量 (mg/mL)} = \Delta A \times M_w \times DF \times 103 / \varepsilon \times l$$

式中: ΔA -吸光度的差值, $\Delta A = (A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}1.0} - (A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}4.5}$; M_w -C3G 的分子量 449.2 g/mol; DF -稀释倍数; $\varepsilon = 26900$ 矢车菊素-3-葡萄糖苷的摩尔消光系数; 比色皿光程(1 cm)。

2.6.2 液质测定方法

液相色谱条件: 色谱柱 Kromasil-C₁₈ (250 × 4 mm, 5 μm); 流动相 A: 2.0% 甲酸溶液, 流动相 B: 含 2% 甲酸的 54% (v/v) 乙腈溶液; 洗脱程序: 0~1 min: 10% B, 1~17 min: 10%~25% B; 流速: 1.0 mL/min, 进样量 30 μL, 柱温度 30 °C, 检测波长 525 nm。

质谱条件: 电喷雾电离源, 正离子模式监测, 电喷雾压力 35 psi, 干燥气流量为 10 L/min, 干燥气温度 325 °C, m/z 设置范围 100~1000^[7]。

3 结果与分析

3.1 AB-8 树脂对花色苷类物质的静态吸附动力学特性

AB-8 树脂对花色苷类物质的静态吸附动力学

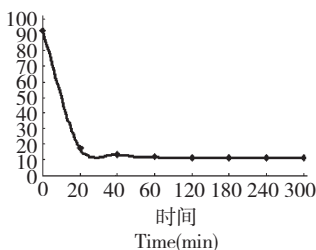


图1 AB-8 树脂吸附蓝靛果花色苷的静态吸附规律

Fig. 1 Static adsorption characteristic of AB-8 for anthocyanins from *L. edulis*

特性, 见图 1。

活性物质在树脂上的吸附行为一般可分为 4 个连续的步骤: 溶液中进行外扩散、树脂表面的液膜中进行液膜扩散、树脂内部孔径中进行颗粒扩散以及在树脂上进行吸附和解吸。由图 1 可见, 树脂在最初 1 h 内的吸附量增长均很快, 在吸附进行的前 1 h 内, 蓝靛果花色苷在树脂上的吸附量增长较快, 前 1 h 可视为快速吸附阶段, 但其吸附速率明显低于吸附进行的最初阶段且逐渐减慢, 当吸附时间介于 1~3 h 之间时, 吸附量变化很小; 超过 3 h 后吸附量基本不再随时间变化, 吸附解析体系达到平衡。

3.2 静态吸附等温线分析

AB-8 树脂分离蓝靛果花色苷的静态吸附等温线见图 2。

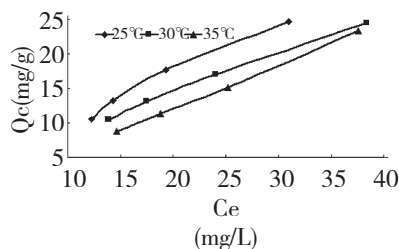


图2 AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of AB-8 resin for anthocyanins from *L. edulis*

由图 2 可以看出, 在相同的平衡浓度下, 随着温度的升高吸附量下降, 表明 AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附是一个放热过程。

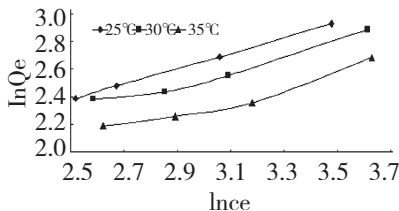


图3 lnQe 与 lnCe 的线性关系图

Fig. 3 Linear relationship between lnQe and lnCe

由表 1 看到, 回归方程相关系数均大于 0.98, 表明可以应用 Freundlich 方程对相关数据进行拟合, 结果是可靠的。AB-8 树脂对蓝靛果花色苷吸附中的 K_f 较小, 说明其吸附能力较弱, 但是可以看出 K_f 具有随着温度的升高而下降的趋势, 说明升温更不利于树脂对蓝靛果花色苷的吸附, 在不同温度下, n 均大于 1 表明在所研究范围内 AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附能力较强。

表1 Freundlich 拟合方程及参数

Table 1 Fitted Freundlich equations and parameters

T/K	Fitted equation	lnKf	n	R ²
298	$\ln Q_e = 0.9287 \ln C_e + 0.0643$	0.0643	1.077	0.9809
303	$\ln Q_e = 0.8459 \ln C_e + 0.1984$	0.1984	1.182	0.9979
308	$\ln Q_e = 0.9729 \ln C_e - 0.3258$	-0.3258	1.028	0.9993

3.3 AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附热力学性质分析

根据图3中不同温度下的吸附等温线做不同吸附量时的吸附等量线($\ln C_e - 1/T$ 关系图),结果见图4,并根据1.2.3.1所述公式计算焓变 ΔH 、1.2.3.2所述公式计算自由能 ΔG 、1.2.3.3所述公式计算熵变 ΔS ,结果见表2所示。

3.3.1 焓变 ΔH

由表2数据可以看出, $\Delta H > 0$,表明AB-8树脂

表2 AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附热力学参数

Table 2 The thermodynamics parameters of AB-8 resin for anthocyanins from *L. edulis*

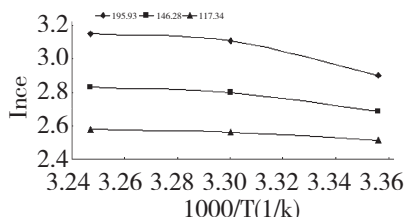
C ₀ (g/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)			ΔS (J/mol · K)		
		298K	303K	308K	298K	303K	308K
195.93	-19.25	-2.67	-2.98	-2.63	-55.63	-53.7	-53.96
146.28	-11.12	-2.67	-2.98	-2.63	-28.36	-26.86	-27.56
117.34	-5.05	-2.67	-2.98	-2.63	-7.98	-6.83	-7.88

角度反映了提高温度有利于花色苷的吸附,同时吸附焓随着吸附量的增加逐渐降低,这可能与已吸附分子偶极矩的存在以及AB-8树脂吸附中心的能量不同有关。从本质上讲,树脂的吸附是一个放热过程,但由于AB-8树脂要吸附花色苷就必须先解吸很多结构远比自己小的分子,因此导致吸附过程所放出的热量小于解吸过程所需要的热,从而使整个过程表现为吸热^[8]。从数值上来看,随着浓度的增加 ΔH 逐渐变小,说明低浓度有利于树脂的吸附,而且吸附焓(1~3 kJ/mol)远小于氢键的键能范围(10~40 kJ/mol)之内,因此可以判断AB-8树脂对蓝靛果花色苷的吸附不是通过氢键作用进行的,可能是通过范德华力进行的。

3.3.2 自由能 ΔG

由表2结果可知各个温度下的吸附自由能变都为负值,说明吸附过程是自发进行的不可逆过程,而且随着温度的升高, ΔG 的绝对值越大、吸附过程的自发趋势也越大。从数值上来看,随着温度的升高 ΔG 的绝对值越大,这与AB-8树脂吸附花色苷为吸

对蓝靛果花色苷的吸附过程为吸热反应,从热力学

图4 $\ln C_e$ 与 $1/T$ 的线性关系图Fig. 4 Linear relationship between $\ln C_e$ and $1/T$

热的结论吻合。

3.3.3 熵变 ΔS

由表2结果可知 $\Delta S < 0$,说明吸附过程固相/液相界面上分子运动更为混乱,可能原因是吸附花色苷的同时又有大量紧密有序排列的水分子被解吸下来,从而造成体系整体混乱导致熵增^[9]。从表中数据可以看出,浓度对 ΔS 的影响显著大于温度对 ΔS 的影响,这体现了树脂吸附位点分布可能具有不均匀性。

3.4 分离条件蓝靛果花色苷纯度的影响

3.4.1 上样浓度对AB-8树脂纯化蓝靛果花色苷效果的影响

上样浓度对AB-8树脂纯化蓝靛果花色苷效果的影响试验结果,见图5。

由图5可看出,上样浓度对AB-8树脂纯化蓝靛果花色苷的效果影响显著,在浓度较低时(117.34~277.42 mg/mL)蓝靛果花色苷的纯度与收率相差不大,当浓度大于277.42 mg/mL后蓝靛果花色苷的纯度与收率急剧下降。这可能是由于浓度过高蓝靛果花色苷分子与树脂接触不充分,导致吸附能力

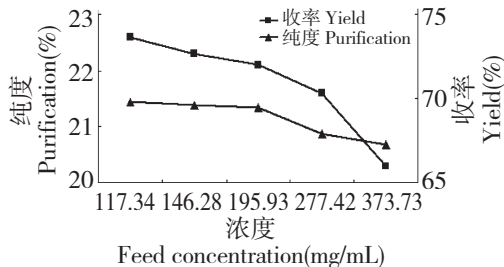


图5 上样浓度对蓝靛果花色苷纯度的影响

Fig. 5 Effect of feed concentration on purification of anthocyanins from *L. edulis*

下降,最终影响 AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷的效果。综合考虑纯化效率与纯化效果,确定最佳的上样浓度为 280 ± 5 mg/mL。

3.4.2 洗脱速度对 AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷效果的影响

洗脱流速对 AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷效果的影响试验结果,见图 6。

由图 6 可看出,洗脱流速对 AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷的效果影响显著,在洗脱流速较低时(1.0 ~ 2.5 mL/min)蓝靛果花色苷的纯度与收率相差不大,当洗脱流速大于 2.5 mL/min 后蓝靛果花色苷的纯度与收率急剧下降。这可能是由于洗脱流速过快蓝靛果花色苷分子与树脂接触不充分,未完全吸附导致吸附效果下降,最终影响 AB-8 树脂纯化蓝靛

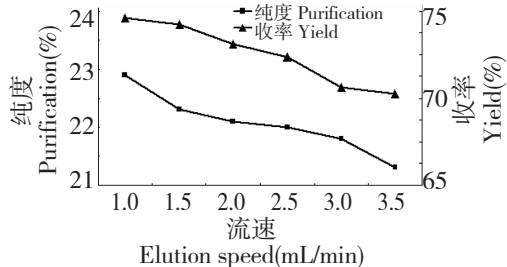


图6 洗脱流速对蓝靛果花色苷纯度的影响

Fig. 6 Effect of elution speed on purification of anthocyanins from *L. edulis*

果花色苷的效果。综合考虑纯化效率与纯化效果,确定最佳的洗脱流速为 2.5 mL/min。

3.4.3 洗脱液浓度对蓝靛果花色苷纯度及组成的影响

洗脱液浓度对蓝靛果花色苷纯度及组成的影响结果,见表 3 ~ 6。

由表 3 ~ 6 可以看出,蓝靛果花色苷中花色苷的主要成分大约有 8 种,其分子量分别为 433. 11、449. 11、463. 12、595. 17、609. 18、611. 16、625. 16、773. 2^[10-12]。结合文献^[7,10-12]确定 8 种花色苷分别为天竺葵素-3-葡萄糖苷 C₂₁H₂₀O₁₀、矢车菊素-3-葡萄糖苷 C₂₁H₂₀O₁₀、芍药素-3-葡萄糖苷 C₂₂H₂₂O₁₁、矢车菊素-3-芸香苷 C₂₇H₃₀O₁₅、芍药素-3-芸香糖苷 C₂₈H₃₃O₁₅、矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷 C₂₁H₂₁O₁₁、矢车

表 3 40% 乙醇洗脱液的液质检测分析结果

Table 3 Results of HPLC analysis for 40% ethanol eluent

序号 No.	分子式 Molecular formula	[M + H] ⁺ m/z		
		检测值 Detection value	理论值 Theoretical value	偏差 Error (ppm)
1	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	773. 2138	773. 2140	-0. 26
2	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁	611. 1611	611. 1615	-0. 65

表 4 60% 乙醇洗脱液的液质检测分析结果

Table 4 Results of HPLC analysis for 60% ethanol eluent

序号 No.	分子式 Molecular formula	[M + H] ⁺ m/z		
		检测值 Detection value	理论值 Theoretical value	偏差 Error (ppm)
1	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁	611. 1611	611. 1615	-0. 65
2	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	449. 1078	449. 1084	-1. 34
3	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	595. 1669	595. 1663	+ 1. 01
4	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	433. 1141	433. 1135	+ 1. 39
5	C ₃₁ H ₂₈ O ₁₄	625. 1553	625. 1557	-0. 64
6	C ₂₈ H ₃₃ O ₁₅	609. 1826	609. 1822	+ 0. 66

表 5 80% 乙醇洗脱液的液质检测分析结果

Table 5 Results of HPLC analysis for 80% ethanol eluent

序号 No.	分子式 Molecular formula	[M + H] ⁺ m/z		
		检测值 Detection value	理论值 Theoretical value	偏差 Error (ppm)
1	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁	611.1611	611.1615	-0.65
2	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	463.1235	463.1242	-1.51
3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	449.1078	449.1084	-1.34

表 6 100% 乙醇洗脱液的液质检测分析结果

Table 6 Results of HPLC analysis for 100% ethanol eluent

序号 No.	分子式 Molecular formula	[M + H] ⁺ m/z		
		检测值 Detection value	理论值 Theoretical value	偏差 Error (ppm)
1	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁	611.1611	611.1615	-0.65
2	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	463.1235	463.1242	-1.51

菊素-3(阿魏酰)-葡萄糖苷 C₃₁H₂₈O₁₄、矢车菊素-3-槐糖-5-葡萄糖苷 C₃₃H₄₁O₂₁。同时可以看出,40%乙醇浓度洗脱时矢车菊素-3-槐糖-5-葡萄糖苷被洗脱出来;当乙醇浓度达到60%后,天竺葵素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3-芸香苷、芍药素-3-芸香苷、矢车菊素-3(阿魏酰)-葡萄糖苷被洗脱出来;当乙醇浓度达到80%后,芍药素-3-葡萄糖苷才能够被洗脱出来;这可能于各种花色苷的极性有关,极性强的物质可被强极性的40%~60%乙醇洗脱下来,弱极性的物质可被极性相对较弱的80%乙醇洗脱下来。在40%、60%、80%、100%三种洗脱液中均含有矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷,这可能是由于矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷结合的情况比较复杂,极性范围较广,洗脱不集中。而蓝靛果花色苷的主要成分矢车菊素-3-葡萄糖苷主要集中在60%~80%乙醇洗脱之间,为模拟移动床色谱纯化蓝靛果花色苷奠定了理论基础。

4 讨论与结论

通过对 AB-8 树脂的吸附等温线、吸附热力学性质和动态吸附参数的研究,结果表明:静态吸附研究表明,AB-8 树脂对蓝靛果花色苷的吸附是吸热过程,吸附过程中 $\Delta H > 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$, 吸附能力较弱,吸附参数能用 Freundlich 方程较好拟合,相关系数均大于 0.95;动态吸附研究表明,AB-8 树脂纯化蓝靛果花色苷的最佳上样浓度为 277.42 mg/mL、

洗脱流速 2.5 mL/min,经过液质分析 40% 乙醇洗脱的主要物质为矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷、矢车菊素-3-槐糖-5-葡萄糖苷;60% 乙醇洗脱的主要物质为天竺葵素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3-芸香苷、芍药素-3-芸香苷、矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷、矢车菊素-3(阿魏酰)-葡萄糖苷;80% 乙醇洗脱的主要物质为矢车菊素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷、芍药素-3-葡萄糖苷;100% 乙醇洗脱的主要物质为矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷、芍药素-3-葡萄糖苷,通过研究发现蓝靛果花色苷的主要成分矢车菊素-3-葡萄糖苷主要集中在 60%~80% 乙醇洗脱之间,为模拟移动床色谱纯化蓝靛果花色苷奠定了理论基础。

参考文献

- Huo JW(霍俊伟),Yang GH(杨国慧). Review of study on Gennplasm resources of glue Honeysuckle (*Lonicera caerulea*). *Acta Horticult Sin* (园艺学报),2005,32:159-164.
- Malodobry M, Bieniasz M, Dziedzic E. Evaluation of the yield and some components in the fruit of blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* var. *edulis* Turcz. Freyn.). *Folia Horticult Ann*, 2010,22:45-50.
- Zheng J(郑杰),Ding CX(丁晨旭),Zhao XE(赵先恩), et al. Review of anthocyanins chemical studies. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发),2011,23:970-978.
- Jiang ZM,Li AM,Cai JG, et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by aminated hypercrosslinked

- polymers. *J Environ Sci*, 2007, 19: 135-140.
- 5 Garcia-Delgado RA, Cotoruelo-Minguez LM, Rodriguez JJ. Equilibrium study of single-solute adsorption of anionic surfactants with polymeric XDA resins. *Sep Sci Technol*, 1992, 27: 975-987.
 - 6 Tian F(田福). Study on extraction, purification and antioxidant of anthocyanins from three wild berry. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), MSc. 2008.
 - 7 Zhao HT(赵海田). Composition identification and protective mechanism on radiation induced oxidative damage of *Lonicera Caerulea* Var *Eduilis* anthocyanin. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), MSc. 2012.
 - 8 Zhang QA(张清安), Fan XH(范学辉), Zhang ZQ(张志琪). Adsorption properties of D301 resins on phenols in methanol extracts of *Astragalus complanatus* R. Br. *Modern Food Sci Technol* (现代食品科技), 2013, 29: 1471-1476.
 - 9 Zhang Y(张英). Theoretical and applied basic research of macroporous resin adsorbing total alkaloids from *Cortex Pheullogenodri* Chinensis. Guangzhou: Guangzhou University of Chinese Medicine (广州中医药大学), PhD, 2010.
 - 10 Kim HW, Kim JB, Cho SM, et al. Anthocyanin changes in the Korean purple-fleshed sweet potato, Shinzami, as affected by steaming and baking. *Food Chem*, 2012, 130: 966-972.
 - 11 Villiers A, Vanhoenacker G, Majek P, et al. Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis. *J Chromatogr A*, 2004, 1054: 195-204.
 - 12 Tatsuzawa F, Ando T, Saito N, et al. Acylated malvidin 3-rutinosides in dusky violet flowers of *Petunia integrifolia* subsp. *inflata*. *Phytochem*, 1999, 52: 351-355.

(上接第 1299 页)

- 13 Cao SG(曹曙光), Xia XP(夏宣平), Wang WX(王文星), et al. Effects of psychological stress on small intestinal motility, somatostatin and substance P levels in plasma and small intestine in mice. *World Chin J Digestol* (世界华人消化杂志), 2005, 13: 967-970.
- 14 Ren P(任平), Huang X(黄熙), Zhang HX(张航向), et al. Significant changes of gastric acid secretion, gastroduodenal movement and electrogastrography in patients with spleen-asthenia. *World Chin J Digestol* (世界华人消化杂志), 2004, 12: 726-729.
- 15 Liao LL(廖乐乐), Luo AX(罗翱翔), Tang GY(唐干益), et al. Effect of Sijunzi-tang on rhubarb-induced spleen deficiency in mice. *J Guangdong Pharm Univ* (广东药学院学报), 2013, 29: 202-205.
- 16 Zhao P(赵潘), Liu XD(刘旭东), Liu WJ(刘文俊), et al. Role of M2 and M3 type cholinergic receptors in the small intestine of rats with spleen qi deficiency. *Chin J Basic Med Tradit Chin Med* (中国中医基础医学杂志), 2016, 22: 41-43.

(上接第 1308 页)

- 6 Shi J(石杰), Gong XQ(龚雪芹), Yang C(杨超), et al. Homogenous modification of chitin with acrylamide and study on the blend membranes. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2016, 28: 477-480.
- 7 Li GX, Du YM, Tao YZ, et al. Dilute solution properties of four natural chitin in NaOH/urea aqueous system. *Carbohydr Polym*, 2010, 80: 970-976.
- 8 Lim SH, Hudson SM. Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. *Carbohydr Res*, 2004, 339: 313-319.
- 9 Li GX, Lu DC, Shi XD, et al. Highly selective removal of organic dyes from aqueous solutions using chitin beads entrapping rectorite. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131: 40905.
- 10 Paulino AT, Simionato JI, Garcia JC, et al. Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides. *Carbohydr Polym*, 2006, 64: 98-103.