

• 药剂与工艺 •

以水杨酸为假模板制备印迹聚合物对银杏酸的吸附性能研究

李 蕾, 余倩倩, 黄小清, 殷钰皓, 韩泳平*

西南民族大学药学院, 四川 成都 610041

摘要: 目的 研究银杏酸吸附分离的新方法。方法 采用分子印迹技术, 以水杨酸为假模板分子, 4-乙烯基吡啶为功能单体, 通过分子自组装印迹技术合成对银杏酸具有高吸附性的印迹聚合物, 运用核磁共振氢谱、红外光谱分析研究聚合物的印迹机制, 扫描电镜考察聚合物的结构表征, HPLC 和紫外检测法监测聚合物对总银杏酸的吸附结合特性。结果 加入模板分子合成分子印迹聚合物(MIP)具备更好的三维空间结构和吸附性能, 其中模板分子与功能单体以非共价键结合。在银杏外种皮提取液中 MIP 对银杏酸的吸附率达到 95.9%; 根据 Scatchard 分析聚合物, 存在 2 种不同的结合位点, 其中高亲和力结合位点饱和结合位点数($Q_{\max 1}$) = 30 mg/g; 低亲和力结合位点饱和结合位点数($Q_{\max 2}$) = 80 mg/g。聚合物的吸附动力学为准二级动力学吸附。结论 以水杨酸为模板制备 MIP 对银杏酸有很强的吸附性能, 在银杏酸的分离精制中具有很好的推广应用前景。

关键词: 银杏酸; 水杨酸; 分子印迹聚合物; 吸附; 分离

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)05-1075-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.05.008

Adsorption properties of ginkgolic acid on molecularly imprinted polymer prepared by using salicylic acid as dummy template

LI Lei, YU Qian-qian, HUANG Xiao-qing, YIN Zheng-hao, HAN Yong-ping

College of Pharmacy, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China

Abstract: **objective** To develop a new method for the adsorption and separation of ginkgolic acid (GA). **Methods** Using salicylic acid (SA) as a dummy template and 4-vinylpyridine as the functional monomer, molecularly imprinted polymer (MIP) with high adsorbability to GA was synthesized by molecular self-assembly technique. The imprinting mechanism of the polymers was studied by $^1\text{H-NMR}$ and IR spectra, and the structure of the polymers was characterized by SEM. The structure of the polymer was analyzed by FT-IR and the adsorption and binding properties of the polymer to total GA were analyzed by HPLC and UV detection. **Results** MIP had better three-dimensional space structure and adsorption properties. Template molecules were binded to functional monomers with noncovalent bonds. The adsorption rate of GA by polymer MIP in the extract of *Ginkgo biloba* was 95.9%. The Scatchard analysis reveals that there were two different recognition sites in MIP in the extract of *G. biloba*, and the apparent maximal combination amount ($Q_{\max 1}$) was 30 mg/g in high affinity recognition sites and with ($Q_{\max 2}$) = 80 mg/g in low affinity recognition sites. And the adsorption kinetics can be best described as the pseudo-second-order kinetics model. **Conclusion** The preparation of MIP with SA as dummy template has strong adsorption properties for GA, which has a good prospect of popularization and application in the separation and purification of GA.

Key words: ginkgolic acid; salicylic acid; molecularly imprinted polymer; adsorption; separation

银杏酸(ginkgolic acids, GAs)是一类天然的6-烷基水杨酸,也是银杏科(Ginkgoaceae)银杏属

Ginkgo L. 植物银杏 *Ginkgo biloba* L. 中的重要生理活性物质^[1-2]。近年来的研究表明银杏酸的作用具

收稿日期: 2018-10-28

基金项目: 国家十二五科技支撑计划(2012BAI27B07); 西南民族大学中央高校基本科研业务费资助(2019NYB32)

作者简介: 李 蕾(1993—),女,硕士在读,研究方向为药物化学。Tel: 13488948727 E-mail: 1244699919@qq.com

*通信作者 韩泳平,男,教授,硕士生导师。Tel: (028)85522315 E-mail: yphan56@tom.com

有两重性,一方面具有潜在的抗肿瘤、抗肥胖、抗人类免疫缺陷病毒(HIV)、抗炎等生物活性^[3-7]和高效的杀虫、杀螨、杀螺等功效^[3,8];另一方面也具有接触性过敏性和免疫毒性^[9]。因其具有的不良特性,标准化银杏提取物均有银杏酸结合的限量浓度要求^[10]。对于标准化银杏提取物的质量控制和药理学分析而言,高效的银杏酸分离和纯化方法具有重要的经济意义。

分子印迹技术是近年发展起来的一门具有分子识别功能的新型仿生技术,是一种将分子识别位点引入聚合材料的制备技术,使得聚合材料中形成与目标分子相匹配的三维空间结构,具有独特的专一性和高度的稳定性^[11-15]。本实验利用分子印迹技术合成对银杏酸具有高吸附性能的高分子材料。由于银杏酸价格昂贵,因此选用水杨酸做假模板分子制备分子印迹聚合物(MIP),并研究其对目标分子银杏酸的吸附性能、吸附机制及解吸效率,以期筛选出含水杨酸部分的高价值化学物质提供一种有效的分离技术。

1 仪器与试剂

Waters2695/2996 型高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;UV-2400 型紫外-可见分光光度计,上海恒平科学仪器有限公司;IR-200 分光仪,赛默飞世尔科技公司;KQ-250E 型超声清洗器,昆明市超声仪器有限公司;Avance III HD 500 MHz 核磁共振谱仪,瑞士布鲁克公司;S-4800 II 场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立高新技术公司;SHA-BA 型恒温振荡器,常州朗越仪器制造有限公司。银杏果均采摘于成都市,经西南民族大学李莹博士鉴定为银杏科银杏属植物银杏 *Ginkgo biloba* L. 的成熟果实,留样保存于西南民族大学中药鉴定实验室。水杨酸,成都市科伦化工试剂厂;4-乙烯基吡啶,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙烯酸乙二醇二甲基酯,成都贝斯特试剂有限公司;偶氮二异丁腈,天津市科密欧化学试剂有限公司;KBr,光谱纯,成都市克隆化学品有限公司;总银杏酸(GAs),批号 111594-201605,中国食品药品检定研究院;银杏酚酸(17:1, GA17:1, 质量分数≥98%,批号 AF8050201)、银杏酚酸(15:1, GA15:1, 质量分数≥98%,批号 AF8050208),埃法生物科技有限公司;石油醚(60~90 °C),成都海兴化工试剂厂;HPLC 用甲醇,色谱纯,上海西格玛奥德里奇贸易有限公司;HPLC 用冰醋酸,色谱纯,天津市

科密欧化学试剂有限公司;其余试剂为分析纯。

2 方法与结果

2.1 MIP 的制备

采用分子自组装印迹技术合成 MIP。在 6 mL 90%甲醇溶液中将 4 mmol 4-乙烯基吡啶与 1 mmol 水杨酸样品充分混合作用。加入 20 mmol 丙烯酸乙二醇二甲基酯和 0.04 g 偶氮二异丁腈,超声助溶 15 min,待溶液澄清后,通入氮气脱氧 10 min,密封,最后在 60 °C 的恒温水浴振荡器中聚合 24 h。反应结束后,将得到的聚合物粉碎、研磨,用体积比为 90:10 的甲醇-乙酸为提取液,索式提取器提取 20 h,至紫外检测无吸收,以除去模板分子。甲醇冲洗干净后放入 60 °C 真空干燥箱中烘干,即为水杨酸 MIP,简称为 MIP。

合成非模板聚合物(NIP),除不加水杨酸外按照上述方法制备,样品简称为 NIP。

2.2 银杏外种皮提取物的制备

将洗净的银杏外种皮于烘箱中真空干燥,粉碎过 60 目筛。称取 100 g,加入 300 mL 石油醚溶剂,60 °C 超声提取 30 min,滤过,滤渣重复提取 2 次,合并提取液,挥去石油醚得浸膏 4.5 g。浸膏用石油醚复溶、稀释,得到一定稀释倍数的银杏外种皮提取液。

2.3 MIP 的分子印迹机制研究和结构表征

2.3.1 MIP 和 NIP 的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析 将聚合物 MIP 和 NIP 分别与 KBr 质量比为 1:100 充分混合,研磨,压片,测定 MIP 和 NIP 的 FT-IR,见图 1。图 1 中 3 000~3 020 cm^{-1} 峰为吡啶环上氢的伸缩振动,1 738 cm^{-1} 峰为羰基伸缩振动,1 163 cm^{-1} 峰为 C-O 伸缩振动,1 500~1 610 cm^{-1} 峰为吡啶环骨架伸缩振动。MIP 与 NIP 具有相似的吸收峰,均形成稳定的聚合物,说明模板分子以非共价形式与功能单体结合,加入模板分子不会改变聚合物的化学结构。

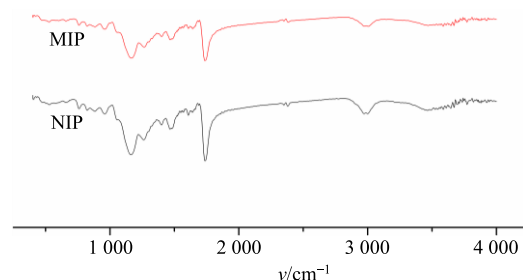


图1 MIP 和 NIP 的 FT-IR 图

Fig. 1 FT-IR spectra of MIP and NIP

2.3.2 核磁共振氢谱检测与分析 用氘代氯仿作为溶剂, 配制水杨酸和 4-乙烯基吡啶混合溶液, 4 °C 下储存 8 h。测定水杨酸、4-乙烯基吡啶和混合液的 $^1\text{H-NMR}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2, 水杨酸苯环上氢和 4-乙烯基吡啶环上氢化学位移 (δ) 均无明显变化。其中水杨酸苯环上氢的 δ 稍向高场移动, 3 号位氢原子 δ 由 6.95 移至 6.87, 4 号位氢原子 δ

由 7.54 移至 7.39, 5 号位氢原子 δ 由 7.02 移至 6.97。而水杨酸分子中酚羟基的氢原子 (δ 10.35) 与 4-乙烯基吡啶混合后未出现峰, 同时混合后 δ 13.01 处出现活泼氢且积分面积为 2, 表明水杨酸上酚羟基和羧基均与 4-乙烯基吡啶环上氮原子相互作用, 从分子层面表明模板本子和功能单体以离子键、氢键作用相结合。

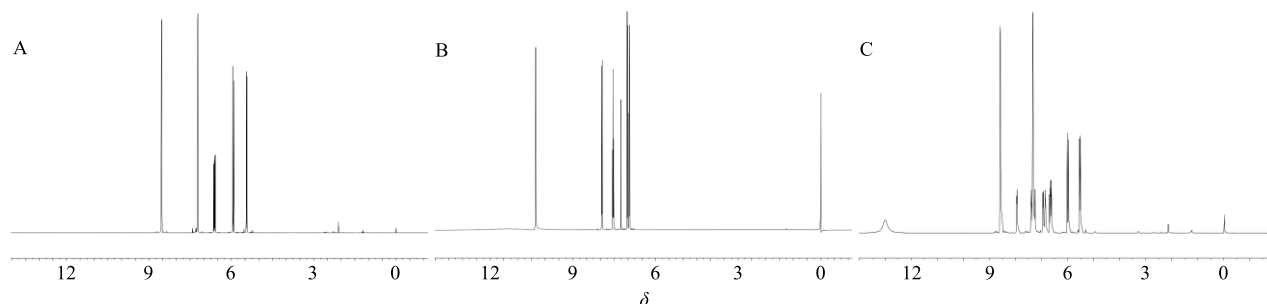


图2 水杨酸 (A)、4-乙烯基吡啶 (B) 和水杨酸与 4-乙烯基吡啶混合物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (CDCl_3 溶剂)

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of SA (A), 4-vinylpyridine (B) and mixture of SA and 4-vinylpyridine (C) (CDCl_3 solvent)

2.3.3 聚合物 MIP 和 NIP 的形态分析 采用 SEM 观察聚合物 MIP 和 NIP 的表面形态, 样品放大倍数为 40 000 倍。由图 3 可见, MIP 较 NIP 更为细小、多孔。这是由于水杨酸与 4-乙烯基吡啶以非共价键作用相结合, 在聚合物形成过程中水杨酸被包裹于聚合物内。通过乙酸洗脱, 除去水杨酸, 聚合物内便留下大量空隙, 为目标化合物的吸附提供较大的比表面积, 有利于目标分子的附着, 从而增加了 MIP 的吸附性能。

2.4 MIP 吸附性能研究

2.4.1 MIP 及 NIP 对总银杏酸的吸附性能研究 以总银杏酸的石油醚溶液 (总质量浓度为 0.9 mg/mL) 为测试溶液, 在 10 mL 的测试溶液中分别加入 100 mg 的 MIP 和 NIP, 25 °C 恒温摇床密闭振荡 4 h, 离心, 取上清液。通过比较吸附前后测试溶液中总银杏酸的含量, 对吸附性能进行考察。

参考文献方法^[16]确定 HPLC 分析色谱工作条件:

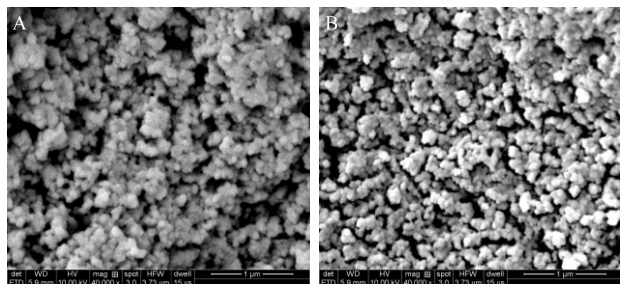
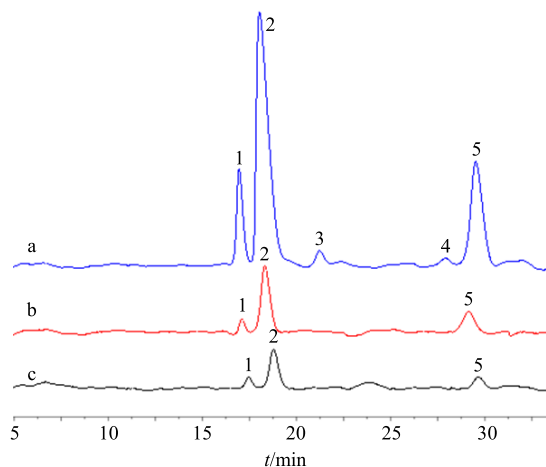


图3 NIP (A) 和 MIP (B) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM of NIP (A) and MIP (B)

Diamonsil C_{18} (2) 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 以甲醇-3%冰醋酸水溶液 (92 : 8) 为流动相; 体积流量 1.0 mL/min; 柱温 30 °C; 检测波长为 310 nm。理论板数按 GA (13 : 0) 峰计算应不低于 4 000。结果见图 4, 分别得到总银杏酸溶液、MIP 和 NIP 吸附后总银杏酸溶液 HPLC 图, 19.6 min GA (13 : 0), 20.7 min GA 15 : 1, 23.9 min GA (17 : 2), 30.8 min GA (15 : 0), 32.37 min GA 17 : 1。根据吸附



a-吸附前银杏酸溶液 b-NIP 吸附后的银杏酸溶液 c-MIP 吸附后的银杏酸溶液 1-GA (13 : 0) 2-GA (15 : 1) 3-GA (17 : 2) 4-GA (15 : 0) 5-GA (17 : 1)

a-reconstituted mixture of pure ginkgolic acids b-GA solution adsorbed by NIP c-GA solution adsorbed by MIP 1-GA (13 : 0) 2-GA (15 : 1) 3-GA (17 : 2) 4-GA (15 : 0) 5-GA (17 : 1)

图4 总银杏酸溶液的 HPLC 图

Fig. 4 HPLC chromatograms of GAs

前后测试溶液中总银杏酸的峰面积比, 计算加入聚合物前后银杏酸质量浓度及各聚合物吸附率, 结果见表 1。

表 1 加入聚合物前后总银杏酸质量浓度及各聚合物吸附量
Table 1 Concentration of GAs and adsorption capacity of each polymer before and after adding polymers

聚合物	质量浓度/(mg·mL ⁻¹)		吸附量/(mg·g ⁻¹)	吸附率/%
	吸附前	吸附后		
MIP	0.900	0.095	80.5	89.4
NIP	0.900	0.177	72.3	80.3

结果显示, MIP 对总银杏酸有很强的吸附效果, 这与选用的功能单体 4-乙烯基吡啶能同目标分子银杏酸上的羧基形成酸碱离子对, 构成稳定的复合物有关。MIP 较 NIP 有更好的吸附效果, 表明加入水杨酸做模板分子同功能单体 4-乙烯基吡啶形成的离子键和氢键, 在聚合物形成过程中有利于破坏聚合物分子内氢键, 使得聚合物内部能够形成与目标分子匹配的三维空间结构, 具有更好的吸附效果, 因此之后研究均采用 MIP 做主要吸附材料。

2.4.2 MIP 对银杏外种皮提取液中总银杏酸的吸附性能研究 取 1 g 银杏外种皮提取物, 用 1 000 mL 石油醚稀释复溶作为测试溶液, 取 10 mL 该测试溶液, 加入 100 mg 的 MIP, 25 °C 恒温摇床密闭振荡 4 h, 离心, 取上清液。将吸附总银杏酸的聚合物 MIP 用石油醚清洗 3 次, 然后用 10% 乙酸溶液进行解析, 取上清液。以 GA15:1 总质量浓度为 0.2 mg/mL 为对照品溶液, 总银杏酸(总质量浓度为 0.9 mg/mL)为定位用对照品溶液, 按“2.4.1”项下 HPLC 分析色谱工作条件, 通过比较吸附前后测试溶液中总银杏酸的总峰面积, 并以 GA15:1 对照品外标法计算总银杏酸含量, 对吸附性能进行检测。

结果如图 5 所示, 根据 HPLC 图, 分析测试溶液中总银杏酸的峰面积, 计算加入聚合物前后和解吸附后银杏外种皮提取液中总银杏酸质量浓度, 结果表明吸附前银杏外种皮提取液中总银杏酸质量浓度为 0.49 mg/mL, 吸附后银杏外种皮提取液中总银杏酸质量浓度为 0.02 mg/mL, 解吸附后的银杏外种皮提取液质量浓度为 0.254 mg/mL, 计算 MIP 吸附量为 47 mg/g, MIP 解吸附量为 25.4 mg/g, 吸附率为 95.9%, 解吸率为 54.0%。计算结果表明 MIP 对银杏外种皮提取液中总银杏酸具有很好的吸附效果, 乙酸做解吸剂也得到很好的解吸效果。

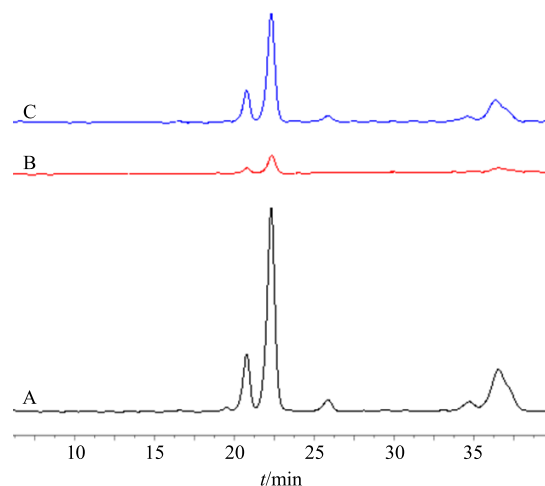


图 5 吸附前银杏外种皮石油醚提取液 (A)、MIP 吸附后的银杏外种皮提取液 (B)、解吸附后的银杏外种皮提取液 (C) 的 HPLC 图

Fig. 5 HPLC of petroleum ether extract of *G. biloba* exocarp (A), supernatant adsorbed by MIP (B), and solution after desorption of MIP (C)

2.5 MIP 对银杏外种皮提取液中总银杏酸的吸附机制研究

2.5.1 对照品溶液的制备 精密称取 GA17:1 对照品 20 mg, 用石油醚溶解, 定容至 100 mL, 摇匀, 配制成质量浓度为 0.2 mg/mL 的 GA17:1 对照品溶液。

2.5.2 线性关系考察 准确吸取 GA17:1 对照品溶液 0.5、1.0、1.25、1.5、2.5、5.0 mL 置于 10 mL 量瓶中, 用石油醚定容。分别取适量溶液于 1 cm 的石英比色皿中, 以石油醚为参比, 于 310 nm 处测定吸光度 (A) 值。以 GA17:1 的质量浓度为纵坐标 (Y), A 值为横坐标 (X) 作图。线性回归得标准曲线方程 $Y=0.0711X-0.0044$, $r^2=0.9996$ 。

2.5.3 静态吸附实验 精确称取 2 组等量的 MIP 和 NIP (50 mg), 分别放置于 10 mL 磨口锥形瓶中, 再加入 10 mL 稀释至不同倍数的银杏外种皮提取液, 放置恒温水浴振荡器中, 25 °C 下振荡 4 h。最后, 取适量的吸附溶液放入离心试管中, 高速离心后取上清液, 于 310 nm 处测定平衡吸附液中 GA17:1 的质量浓度。根据吸附前后溶液中底物浓度的变化计算聚合物的吸附量 (Q), 并进行 Scatchard 分析。 Q 由吸附前后的质量浓度差计算。

$$Q=(C_0-C_e)\times V/m_s$$

C_0 为银杏外种皮提取液中 GA17:1 的初始质量浓度, C_e 为平衡吸附液中 GA17:1 的质量浓度, m_s 为吸附剂质量

2.5.4 吸附等温线及 Scatchard 分析 根据静态吸附实验的结果,以银杏外种皮提取液中 GA17:1 质量浓度 (C) 为横坐标, MIP 和 NIP 的平衡 Q 为纵坐标,绘制吸附等温线,见图 6。可见随底物初始质量浓度升高,聚合物吸附量也在增加,当底物质量浓度达到一定质量浓度时吸附量不再增加,表明分子印迹聚合物吸附达到饱和;当底物质量浓度 ≥ 0.1 mg/mL 时,模板聚合物 MIP 吸附量大于非模板聚合物 NIP,进一步表明印迹过程中, MIP 形成很好的选择性空穴,能够通过酸碱离子对、氢键及空间作用与银杏酸结合,较不存在印记空穴的 NIP 对银杏酸有更好吸附能力。

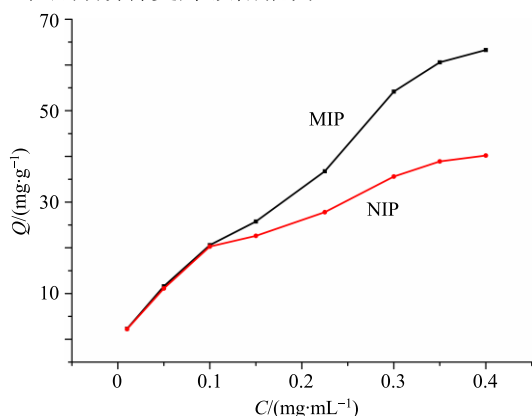


图 6 MIP 和 NIP 吸附等温线

Fig. 6 Absorption isotherm of MIP and NIP

分子印迹研究中常用 Scatchard 模型^[13-14]来评定聚合物的吸附特性,根据 Scatchard 方程 $Q/C_e = (Q_{\max} - Q)/K_d$, Q 表示结合量、 C_e 表示平衡质量浓度, $Q_{\max}$ 表示最大表观结合量, K_d 为聚合物-底物复合物的解离常数。以 Q 为横坐标, Q/C_e 为纵坐标作图,结果见图 7。

根据 Scatchard 曲线显示,存在 2 条不同斜率的直线,表明在所测的质量浓度范围内,聚合物存在 2 种不同的结合位点。由 2 条直线的斜率和截距分别得到高亲和力结合位点解离常数 (K_{d1}) = 3.5×10^{-3} mg/L, 饱和结合位点数 ($Q_{\max1}$) = 30 mg/g; 低亲和力结合位点解离常数 (K_{d2}) = 0.042 mg/L, 饱和结合位点数 ($Q_{\max2}$) = 80 mg/g。

2.5.5 动态吸附实验 取稀释至一定倍数的银杏外种皮提取液 10 mL,测定其 GA17:1 质量浓度为 0.11 mg/mL,加入 MIP (50 mg), 25 °C 恒温摇床振荡 4 h,从振荡开始计时,分别在 2、5、10、20、30、40、50、60 min 及 2、3、4 h 时抽取滤液,通过紫外分光光度计在 310 nm 处测定 A 值。计算各

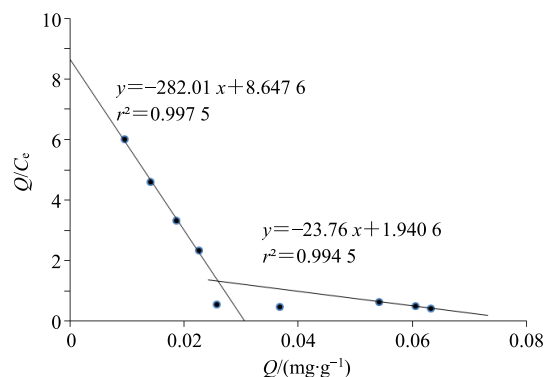


图 7 MIP 的 Scatchard 曲线

Fig. 7 Scatchard plots of MIP

时间段内聚合物的 Q , 并进行吸附动力学拟合。

2.5.6 吸附动力学分析 根据动态吸附实验结果,以吸附时间 t 为横坐标, MIP 的 Q 为纵坐标做 MIP Q 随时间影响的曲线,考察聚合物对 GA17:1 的吸附随时间变化的规律。由图 8 可知,随着吸附时间的增加,吸附量增加,当吸附时间 ≥ 120 min 时,吸附量变化不明显,这时吸附已经达到平衡。利用准一级动力学模型和准二级动力学模型^[17-19]拟合 MIP 吸附银杏酸的吸附动力学。

准一级动力学 $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$, Q_e 表示平衡吸附量, Q_t 表示实时吸附量, k_1 表示一级动力学吸附速率常数。以 t 对 $\ln(Q_e - Q_t)$ 作图,结果见图 9,根据拟合方程 $Y = -0.0266X + 1.8665$, $r^2 = 0.8505$ 计算平衡吸附量 $Q_{e,cal} = 6.47$ mg/g,与实测 $Q_{e,exl} = 19.00$ mg/g 相差较大,且 $r^2 = 0.8505$,方程拟合度不高。

准二级动力学 $t/Q_t = t/k_2(Q_e)^2 + t/Q_e$, Q_e 表示平衡吸附量, Q_t 表示实时吸附量, k_2 表示二级动力学吸附速率常数。以 t 对 t/Q_t 作图,结果见图 10,根据拟合方程 $Y = 0.0517X + 0.2174$, $r^2 = 0.9996$ 计算平衡吸附量 $Q_{e,cal} = 19.3$ mg/g,与实测 $Q_{e,exl} =$

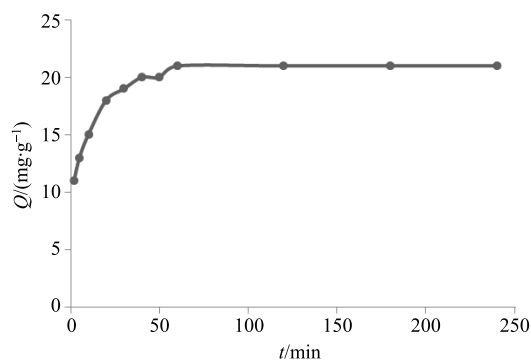


图 8 MIP 吸附效果时间影响曲线

Fig. 8 Time influence curve

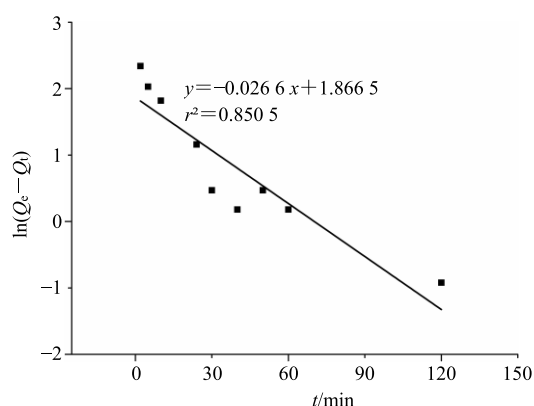


图 9 MIP 的吸附准一级动力学

Fig. 9 Pseudo-first-order kinetics for adsorption of GAs on MIP

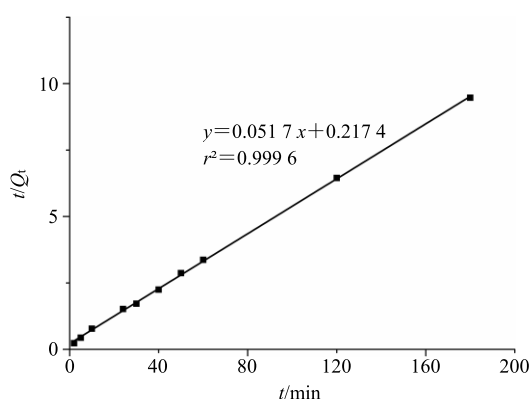


图 10 MIP 的吸附准二级动力学

Fig. 10 Pseudo-second-order kinetics for adsorption of GAs on MIP

19 mg/g 最为接近。综上所述 MIP 吸附动力学为准二级动力学。

3 讨论

利用分子印迹技术合成聚合物,使其内部含有与目标分子相匹配的三维孔穴,再通过非共价键作用,该聚合物能够比较容易地与目标分子结合,使其达到分离纯化的目的。在这项技术中,由于银杏酸价格昂贵、成本高,考虑到银杏酸均为水杨酸 6 位烷基取代衍生物,因此以水杨酸做为印迹聚合物的假模板分子,选用 4-乙烯基吡啶为功能单体合成 MIP。

由 FT-IR 结合核磁共振氢谱图分析,表明模板分子以非共价形式与功能单体结合,并在 MIP 内部形成具有识别水杨酸部分的三维空间结构,较 NIP 对含有水杨酸部分的银杏酸具有更好的识别性能和吸附性能。

由于吸附在石油醚溶剂中进行,考虑到银杏外种皮中所含有的黄酮类成分,如银杏双黄酮、芦丁

等微溶甚至不溶于石油醚溶液,因此本实验仅考察 MIP 对总银杏酸的吸附性能。结果显示在质量浓度为 0.9 mg/mL 的总银杏酸石油醚溶液中,吸附量达到 80.5 mg/g,吸附率达 89.4%。在总银杏酸质量浓度为 0.49 mg/mL 的银杏外种皮提取液中加入 100 mg MIP,一次吸附率达到 95.9%。本实验利用 Scatchard 模型对吸附效果进行拟合,表明在所测的质量浓度范围内,聚合物存在 2 种不同的结合位点,高亲和力结合位点离解常数 $K_{d1} = 3.5 \times 10^{-3}$ mg/L,饱和结合位点数 $Q_{\max 1} = 30$ mg/g,低亲和力结合位点离解常数 $K_{d2} = 0.042$ mg/L,饱和结合位点数 $Q_{\max 2} = 80$ mg/g。其吸附动力学为准二级动力学。

利用水杨酸为假模板分子制备对银杏酸具有高吸附性能的聚合材料,操作条件简单、价格低廉、没有污染,是一种很有前途的从植物中提取含水杨酸部分的高价值化学物质的材料,也为标准化银杏提取物中银杏酸含量控制提供有效解决方法。

参考文献

- [1] 王国艳,朱晶晶,楼凤昌. 银杏外种皮的化学成分及其对植物真菌的抑制作用 [J]. 中国药科大学学报, 2014, 45(2): 170-174.
- [2] 鞠建明,沈红,钱士辉,等. 不同生长季节银杏叶中总银杏酸的动态变化研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 305-307.
- [3] van Beek T A, Montoro P. Chemical analysis and quality control of *Ginkgo biloba* leaves, extracts, and phytopharmaceuticals [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(11): 2002-2032.
- [4] Tan J, Chen B, He L, et al. Anacardic acid (6-pentadecylsalicylic acid) induces apoptosis of prostate cancer cells through inhibition of androgen receptor and activation of p53 signaling [J]. *Chin J Cancer Res*, 2012, 24(4): 275-283.
- [5] Oh J, Hwang I H, Hong C E, et al. Inhibition of fatty acid synthase by ginkgolic acids from the leaves of *Ginkgo biloba* and their cytotoxic activity [J]. *J Enzym Inhib Med Chem* 2013, 28(3): 565-568.
- [6] Lü J M, Yan S, Jamaluddin S, et al. Ginkgolic acid inhibits HIV protease activity and HIV infection *in vitro* [J]. *Med Sci Monit*, 2012, 18(8): 293-298.
- [7] Hemshekhar M, Sebastin S M, Kemparaju K, et al. Emerging roles of anacardic acid and its derivatives: A pharmacological overview [J]. *Basic Clin Pharmacol Toxicol*, 2012, 110(2): 122-132.
- [8] 罗彭,高平,吴俊,等. 银杏外种皮杀螨活性物

- 质的分离纯化研究 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(9): 1061-1065.
- [9] 杨剑婷, 吴彩娥. 白果致过敏成分及其致敏机理研究进展 [J]. 食品科技, 2009(6): 282-286.
- [10] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [11] 吕俊杰, 薛燕斌, 乔 华, 等. 硅胶表面高良姜素分子印迹聚合物的制备及其吸附性能 [J]. 中草药, 2018, 49(21): 5093-5099.
- [12] 王 颖, 李 楠. 分子印迹技术及其应用 [J]. 化工进展, 2010, 29(12): 2315-2323.
- [13] 李 博, 朱俊访, 周伟明, 等. 硅胶表面延胡索乙素分子印迹聚合物的合成、表征及性能研究 [J]. 中药材, 2018, 41(2): 411-414.
- [14] 李 耀, 何叶子, 陈晓龙, 等. 替代模板法制备花椒麻味物质分子印迹聚合物及其吸附性能研究 [J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(9): 78-83.
- [15] 左振宇, 张光辉, 雷福厚, 等. 分子印迹聚合物在中药活性成分分离中的应用进展 [J]. 中草药, 2017, 48(23): 5019-5031.
- [16] 倪学文, 吴谋成. 银杏酚酸的分离鉴定及其抗菌活性研究 [J]. 食品科学, 2004, 25(9): 59-63.
- [17] 李 婷, 刘 曙, 蔡 婧, 等. 双吡啶基功能化 Cr (III) 印迹介孔二氧化硅材料的制备及其吸附性能研究 [J]. 分析化学, 2018, 46(11): 1836-1844.
- [18] 邓慧芸, 王 斌, 吴 茂, 等. 没食子酸磁性表面分子印迹聚合物的制备与选择性识别性能 [J]. 应用化学, 2018, 35(5): 600-608.
- [19] Yao S J, Guan Y X, Yu L H. Adsorption performance of proteins to CM sepharose FF and DEAE sepharose FF adsorbents [J]. *Korean J Chem Eng*, 2003, 20(1): 93-98.