

## 基于磁性生物炭表面分子印迹聚合物选择性提取分离喜树碱

李圆莲, 饶青青, 况 燚, 戚懿予\*, 杨胜祥\*

浙江农林大学化学与材料工程学院, 浙江 杭州 311300

**摘要:**目的 制备具有特异性识别喜树碱(camptothecin, CPT)的磁性生物炭表面分子印迹聚合物(camptothecin/Fe-biochar-surface molecularly imprinted polymers, CPT/FBC-SMIPs)。方法 采用自由基聚合法, 以 CPT 为模板分子, 甲基丙烯酸(methylacrylic acid, MAA)为功能单体, 乙二醇二甲丙烯酸酯(ethylene dimethacrylate, EGDMA)为交联剂, 在磁性生物炭表面构建分子识别位点, 并通过扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)和热重分析(thermal gravimetric analyzer, TGA)等多种表征手段系统研究材料的表面形貌、磁学性能和热稳定性等。结果 在 CPT 初始质量浓度 400  $\mu\text{g/mL}$  吸附 30 min 时, CPT/FBC-SMIPs 展现出最佳吸附性能, 最大吸附量达 70.13 mg/g, 印迹因子 3.37, 呈现优异的选择性识别提取能力。CPT/FBC-SMIPs 经 7 次吸附-解吸循环后, 仍保持初始吸附量的 82.22%, 表现出良好的结构稳定性。在实际样品分离应用中, 该材料对 CPT 的加样回收率达 100.72%~104.08%, 未加样回收率亦达 86.73%, 展现出良好的应用潜力。结论 制备的 CPT/FBC-SMIPs 具有磁分离、可循环和特异性提取喜树碱的性能。

**关键词:** 喜树碱; 磁分离; 生物炭; 表面分子印迹聚合物; 靶向分离

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)16-5804-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.16.010

## Selective extraction and separation of camptothecin based on magnetic biochar surface molecularly imprinted polymer

LI Yuanlian, RAO Qingqing, KUANG Yi, QI Yiyu, YANG Shengxiang

College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China

**Abstract: Objective** To prepare magnetic biochar surface molecularly imprinted polymer with specific recognition for camptothecin (CPT). **Methods** The molecular recognition sites were constructed on the surface of magnetic biochar via free radical polymerization, using CPT as the template molecule, methacrylic acid (MAA) as the functional monomer, and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as the cross-linker. The surface morphology, magnetic properties, and thermal stability of the material were systematically investigated through scanning electron microscopy (SEM), vibrating sample magnetometry (VSM), and thermogravimetric analysis (TGA). **Results** Under optimized conditions (initial CPT concentration: 400  $\mu\text{g/mL}$ , adsorption time: 30 min), the CPT/Fe-biochar-surface molecularly imprinted polymers (FBC-SMIPs) demonstrated optimal adsorption performance, achieving a maximum adsorption capacity of 70.13 mg/g and an imprinting factor of 3.37, which confirmed their superior selectivity and extraction efficiency. After seven adsorption-desorption cycles, CPT/FBC-SMIPs still maintained 82.22% of the initial adsorption capacity, showing good structural stability. In practical separation applications, the spiked recovery rate of CPT ranged from 100.72% to 104.08%, while the non-spiked recovery rate reached 86.73%, highlighting its significant potential for real-world utilization. **Conclusion** The prepared CPT/FBC-SMIPs exhibit the advantages of magnetic separation and specific adsorption, providing a novel approach for the efficient extraction and separation of natural active compounds.

**Key words:** camptothecin; magnetic separation; biochar; surface molecularly imprinted polymer; targeted separation

收稿日期: 2025-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(32371536); 国家自然科学基金项目(32301259); 国家自然科学基金项目(32271527); 浙江省教育厅科研项目(Y202456029)

作者简介: 李圆莲, 硕士研究生。E-mail: lyuanl@stu.zafu.edu.cn

\*通信作者: 戚懿予, 博士, 从事天然产物化学研究。E-mail: qyy@zafu.edu.cn

杨胜祥, 教授, 从事天然药物化学研究。E-mail: shengxiangyang2000@163.com

喜树碱 (camptothecin, CPT) 是一种源自蓝果树科喜树属植物喜树 *Camptotheca acuminata* Decne. 的喹啉类生物碱<sup>[1]</sup>, 因其对多种恶性肿瘤的显著抑制活性及作为拓扑异构酶 I 抑制剂的重要地位, 成为抗癌 (如胃肠道肿瘤、膀胱癌、肝癌等) 药物研发的关键先导化合物<sup>[2-4]</sup>。从植物中提取分离 CPT 是目前的主要途径, 但传统提取方法如索氏提取法<sup>[5]</sup>和溶剂萃取法<sup>[6]</sup>存在效率低、选择性差等缺点<sup>[7-8]</sup>, 加之植物中结构、极性与 CPT 相似的类似物的存在<sup>[9]</sup>, 使后期的分离纯化面临极大的挑战。

分子印迹聚合物凭借特异性识别优势在天然产物分离领域展现出巨大潜力<sup>[10-11]</sup>, 已成功应用于蜂胶中白杨素<sup>[12]</sup>、柠檬皮中香叶木素<sup>[13]</sup>及复杂样品中的茜素<sup>[14]</sup>、柚皮素<sup>[15]</sup>、大豆素<sup>[16]</sup>等天然活性成分的分离。磁性分子印迹聚合物通过结合分子印迹技术与磁性分离特性, 显著提升了分离效率<sup>[17]</sup>。传统 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒 (nanoparticles, NPs) 虽具磁响应优势, 但存在化学稳定性差、易团聚及印迹层结合力弱等缺陷。相比之下, 磁性生物炭 (Fe-biochar, FBC) 因高比表面积、丰富表面官能团及优异磁性能, 成为理想载体<sup>[18]</sup>。其不仅缓解 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs 团聚问题, 还能通过表面官能团增强印迹层结合强度, 提升材料吸附性能与稳定性。目前将 FBC 与分子印迹技术结合用于选择性富集喜树碱的研究尚未见报道。

本研究以喜树果粉残渣为原料, 通过高温热解一步法制备 FBC, 并以此构建 CPT 磁性生物炭表面分子印迹聚合物 (camptothecin/Fe-biochar-surface molecularly imprinted polymers, CPT/FBC-SMIPs), 用于喜树碱的选择性提取分离。该研究不仅实现了中草药废弃物的资源化利用, 提升了废弃物附加值, 还开发出一种高效、绿色、选择性强的喜树碱分离材料, 具有重要的环境与药物提取应用价值。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher Scientific, 美国赛默飞公司), 扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Sigma 300, 德国蔡司公司), ASAP-2460 比表面积仪 (Bruauer-Emmet-Teller, BET, 美国麦克默瑞提克公司), STA449F3 热重分析仪 (TGA, 德国耐驰公司), TD-3500X 射线衍射仪 (XRD, 中国丹东通达公司), Lake Shore 7404 振动样品磁强计 (VSM, 美国湖岸公司), DI-SLU1S 高效液相色谱 (UPLC, 中国海康威视公司)。

### 1.2 试剂

高铁酸钾 (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, 批号 P193179)、 $\gamma$ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷 ( $\gamma$ -MPS, )、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA)、甲基丙烯酸 (MAA)、2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)、乙醇 (EtOH)、甲醇 (MeOH)、二甲基亚砷 (DMSO)、乙酸 (HAc) 购自上海阿拉丁生化科技。对照品 CPT (质量分数 99%, 批号 P2501742) 和 7-乙基喜树碱 (7-ethylcamptothecin, 7-ECPT, 质量分数 98%, 批号 P2178342) 由上海泰坦科技提供, 小檗碱 (berberine, BBR, 质量分数 99.78%, 批号 BD245233) 购自毕得制药, 吴茱萸碱 (evodiamine, EVO, 质量分数 98%, 批号 LN12) 和 10-羟基喜树碱 (10-hydroxycamptothecin, 10-HCPT, 质量分数 98%, 批号 K861015) 购自上海笛柏生物科技。色谱级乙腈 (ACN, 批号 24036150) 购美国西格玛奥德里奇公司。其余试剂均为分析纯。

喜树果采自浙江农林大学植物园, 经浙江农林大学杨胜祥教授鉴定为蓝果树科植物喜树 *C. acuminata* Decne. 的果实。

## 2 方法与结果

### 2.1 CPT/FBC-SMIPs 的制备

**2.1.1 FBC 的制备** 如图 1-a 所示, 取 10 g 粗提后的喜树果粉残渣, 洗净, 烘干, 加入 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, 溶于 100 mL 去离子水中, 搅拌, 干燥, 置于管式炉中, 在 N<sub>2</sub> 气氛下加热, 并在特定温度下保持一定时间。待样品冷却后, 洗涤, 干燥, 得到的样品即为 FBC。

**2.1.2 CPT/FBC-SMIPs 的制备** 如图 1-b 所示, 称取 FBC (0.30 g), 分散于由 EtOH (90 mL) 和超纯水 (30 mL) 组成的混合溶剂中。加入  $\gamma$ -MPS (2.0 mL), 在 65 °C 恒温油浴中持续搅拌反应 2 h。反应结束后, 磁分离收集产物, 洗涤, 干燥, 制得  $\gamma$ -MPS 修饰的 FBC (记为  $\gamma$ -MPS/FBC)。准确称取 CPT (0.035 g) 溶于 70.0 mL DMSO-MeOH (1:2) 中, 转移至三颈烧瓶中。加入  $\gamma$ -MPS/FBC (0.15 g) 和功能单体 MAA (35  $\mu$ L), 在室温下进行预聚合 12 h。随后加入交联剂 EGDMA (380  $\mu$ L), 引发剂 AIBN (4.8 mg), 在 65 °C、N<sub>2</sub> 保护下搅拌聚合 24 h。反应结束后, 磁分离收集产物, 采用 100 mL MeOH-HAc (9:1) 混合溶液洗脱 CPT。干燥, 得到 CPT/FBC-SMIPs。作为对照, 采用相同步骤但不添加 CPT 制备非印迹聚合物 (CPT/FBC-SNIPs)。

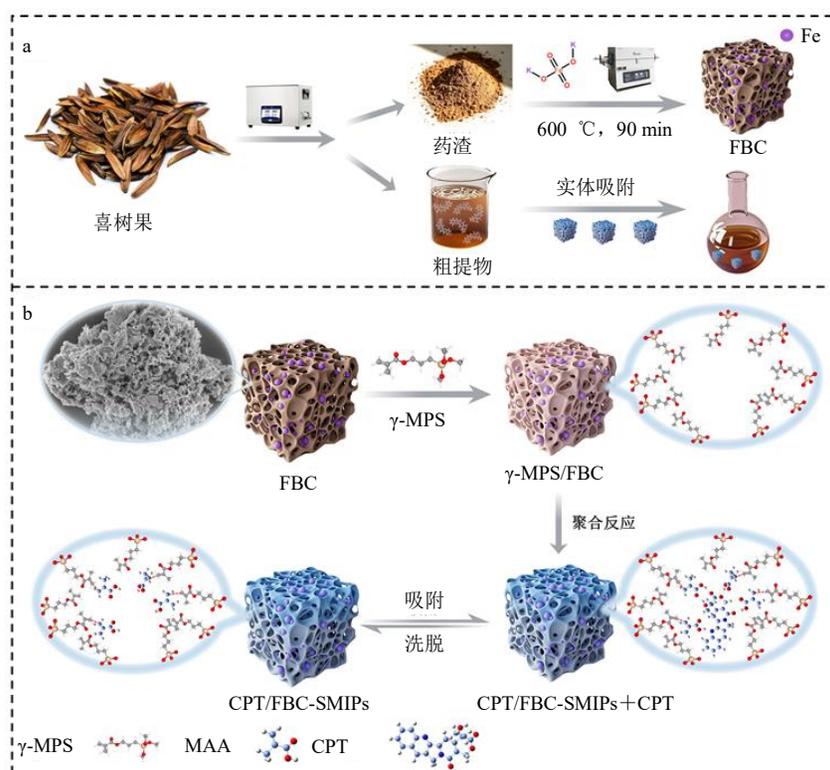


图1 FBC (a) 和 CPT/FBC-SMIPs (b) 的制备过程

Fig. 1 Preparation process of FBC (a) and CPT/FBC-SMIPs (b)

**2.1.3 CPT/FBC-SMIPs 制备条件优化** FBC 的比表面积和吸附能力呈正相关, 制备过程中碳化时间、碳化温度以及  $K_2FeO_4$  的用量 3 个因素对 FBC 比表面积有关, 根据前期单因素实验结果, 本研究采用 3 因素 4 水平正交设计方法, 以吸附量 ( $q_e$ ) 为衡量指标, 探讨 FBC 制备的最佳条件。正交试验结果 (表 1) 显示, 3 个因素对最终产物性能的影响程度的大小顺序为煅烧温度 (B) >  $K_2FeO_4$  用量 (A) > 煅烧时间 (C)。图 2 展示了各因素在不同水平下对产物性能的影响, 其中 A1~A4、B1~B4、C1~C4 分别表示因素 A、B、C 在正交设计中设置的 4 个水平, 具体见表 1。当喜树果粉残渣 10 g 时, FBC 的最佳制备条件为  $A_3B_3C_2$ : A 0.175 mol、B 600 °C、C 90 min, 在该条件下制备得到的 FBC 对 CPT 的  $q_e$  达 58.34 mg/g。

## 2.2 CPT/FBC-SMIPs 的表征

**2.2.1 XRD 分析** XRD (图 3-a) 显示所有材料在  $44.8^\circ$  (110) 和  $65.2^\circ$  (200) 处均呈现出与  $\alpha$ -Fe 晶体结构标准 PDF 卡 (JCPDS NO.87-0722) 高度一致的尖锐衍射峰, 表明  $\alpha$ -Fe 晶体结构保持稳定。由于生物炭的非晶态特性及其与  $\alpha$ -Fe 的相互作用, 生物炭的衍射信号较弱, 被  $\alpha$ -Fe 的强信号所掩盖, 因此

在图中未观察到与生物炭相关的明显衍射峰。这进一步证实了生物炭和  $\alpha$ -Fe 在复合材料中的复合作用, 其中  $\alpha$ -Fe 提供了稳定的晶体结构, 而生物炭可能在材料的表面性质和功能性方面发挥重要作用。

**2.2.2 VSM 分析** VSM 分析表明 (图 3-b), CPT/FBC-SMIPs 及其相关材料均呈现闭合对称的 S 型磁滞回线, 证实其具有超顺磁性特性, 可以确保材料在外磁场撤除后无残留磁性, 利于快速磁分离。未修饰的 FBC 饱和和磁化强度为 103.95 emu/g; 经  $\gamma$ -MPS 硅烷化改性后降至 97.53 emu/g, 这是由于非磁性硅烷层包覆降低磁核体积占比。进一步经表面分子印迹处理, CPT/FBC-SMIPs 和 SNIPs 的磁化强度分别降至 96.82 和 94.66 emu/g, 这类轻微衰减源于印迹过程中非磁性功能单体及交联剂层的形成进一步降低磁核体积占比。

**2.2.3 XPS 分析** XPS 分析 (图 4-a) 进一步验证 CPT/FBC-SMIPs 是否制备成功, Fe 2p (图 4-b) 中 706、720 eV 都对应  $Fe^0$ , 符合  $\alpha$ -Fe 晶体结构; 剩余峰值表明  $\alpha$ -Fe 表面存在  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$ , 并结合 O 1s (图 4-c) 的光谱在 530.8 eV ( $Fe-OH$ ) 存在分峰, 证明  $\alpha$ -Fe 负载成功且表面存在氢氧化物和氧化层。FBC 没有关于 Si 2p 的分峰 (图 4-d), 而  $\gamma$ -MPS/FBC、

表 1 正交实验设计及结果

**Table 1 Orthogonal experimental design and results**

组别	A/mol	B/°C	C/min	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$
1	0.075 (1)	400 (1)	60 (1)	23.61
2	0.075 (1)	500 (2)	90 (2)	32.58
3	0.075 (1)	600 (3)	120 (3)	37.69
4	0.075 (1)	700 (4)	150 (4)	47.15
5	0.125 (2)	400 (1)	90 (2)	28.49
6	0.125 (2)	500 (2)	60 (1)	36.73
7	0.125 (2)	600 (3)	150 (4)	41.27
8	0.125 (2)	700 (4)	120 (3)	43.32
9	0.175 (3)	400 (1)	120 (3)	32.67
10	0.175 (3)	500 (2)	150 (4)	48.16
11	0.175 (3)	600 (3)	60 (1)	58.34
12	0.175 (3)	700 (4)	90 (2)	53.27
13	0.250 (4)	400 (1)	150 (4)	21.38
14	0.250 (4)	500 (2)	120 (3)	42.63
15	0.250 (4)	600 (3)	90 (2)	48.04
16	0.250 (4)	700 (4)	60 (1)	34.52
$K_{i1}$	141.03	106.10	153.20	
$K_{i2}$	149.81	160.10	162.38	
$K_{i3}$	192.39	185.34	156.26	
$K_{i4}$	146.57	178.26	157.96	
$k_{i1}$	35.26	26.53	38.30	
$k_{i2}$	37.45	40.03	40.60	
$k_{i3}$	48.10	46.34	39.07	
$k_{i4}$	36.64	44.57	39.49	
$R_j$	12.84	19.81	2.30	

$K_{ij}$  用于表征因素  $i$  在水平  $j$  的累积吸附量的总和, 其平均值记为  $k_{ij}$ 。  
 $K_{ij}$  is used to characterize the sum of the cumulative adsorption capacity of factor  $i$  at level  $j$ , and its average value is denoted as  $k_{ij}$ .

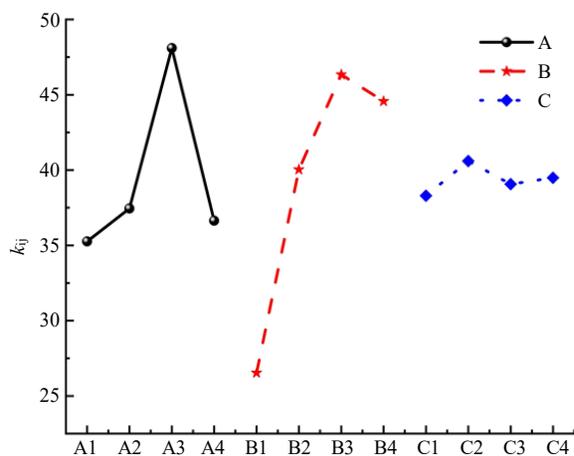


图 2 合成条件对吸附性能的影响

Fig. 2 Effects of synthesis conditions on adsorption properties

CPT/FBC-SMIPs、CPT/FBC-SNIPs 均在 102.0 eV (Si-O-C) 出现峰值, 与 O 1s 中的 533.0 eV (Si-O) 及 C 1s (图 4-e) 中 C-O 的出现, 互相验证  $\gamma$ -MPS 接枝成功。

**2.2.4 TG 分析** TG 中, 由于水分和有机溶剂散失所致, 在 100 °C 左右, FBC、 $\gamma$ -MPS/FBC 和 CPT/FBC-SMIPs 的质量均下降 (图 5-a~c); 200~600 °C, 三者的散失量分别为 4.05%、4.67%、5.65% (图 5-a~c), 散失量逐步增加, 说明了材料表面有机层含量越来越丰富, 进一步证明了 FBC、 $\gamma$ -MPS/FBC 和 CPT/FBC-SMIPs 材料的成功制备; 600 °C 后为 Fe-O 的断裂及生物炭结构塌陷, 所以三者质量均呈现散失。

**2.2.5 SEM 和 BET 分析** 通过 SEM 及其元素分布 (图 6-a~c) 分析材料的形貌及元素组成。图 6-a 中, FBC 呈多孔结构, mapping 图中可以看出铁元素成块状分布, 表明磁性  $\alpha$ -Fe 成功负载于生物炭上。图 6-b 中, Si 元素分布轮廓清晰, 表明 FBC 成功接枝上  $\gamma$ -MPS。图 6-c 中, Si 元素的轮廓清晰度较图 6-b 降低, 是因为聚合反应后在  $\gamma$ -MPS/FBC 表面上形成了印迹层。

图 6-d 为 FBC 和  $\gamma$ -MPS/FBC 的吸附等温线及其孔径分布图, 2 种材料均表现出典型的 IV 型等温线 (介孔结构)。由表 3 可知  $\gamma$ -MPS 的加入降低了材料的比表面积和孔隙体积, 且  $\gamma$ -MPS/FBC 的孔隙有所下降, 表明  $\gamma$ -MPS 改变孔结构。图 6-e 可知 CPT/FBC-SMIPs 和 CPT/FBC-SNIPs 同样表现出 IV 型等温线, CPT/FBC-SMIPs 的孔径大小更集中, 这是因为分子印迹技术改变了孔结构, 使其更适合目标分子的吸附。由于非印迹材料缺乏印迹腔, CPT/FBC-SNIPs (215.092  $m^2/g$ ) 的比表面积明显低于 CPT/FBC-SMIPs (246.675  $m^2/g$ )。

**2.3 吸附性能**

**2.3.1 动态吸附性能** 取 13 份 CPT/FBC-SMIPs (10 mg) 依次加入 CPT 溶液 (500  $\mu g/mL$ , 20 mL), 在 25 °C 恒温摇床中回旋震荡, 分别吸附 1、2、5、10、15、20、30、40、60、90、120、150、180 min 后, 进行磁分离, 各取剩余液, 经 UPLC 分析剩余液中 CPT 浓度。色谱条件: 色谱柱为 Acquity UPLC BEH 柱 (100 mm  $\times$  2.1 mm, 1.7  $\mu m$ )、流动相为乙腈 (A) -0.1% 磷酸水溶液 (B)、梯度洗脱: 0~4 min, 10%~38% A; 4~8 min, 38%~45% A; 8~10 min, 45%~80% A; 10~12 min, 80%~100% A;

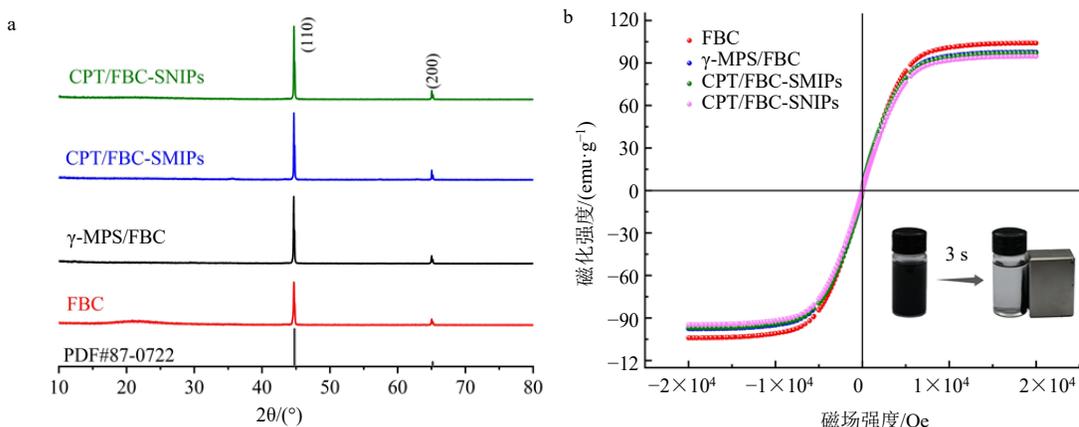
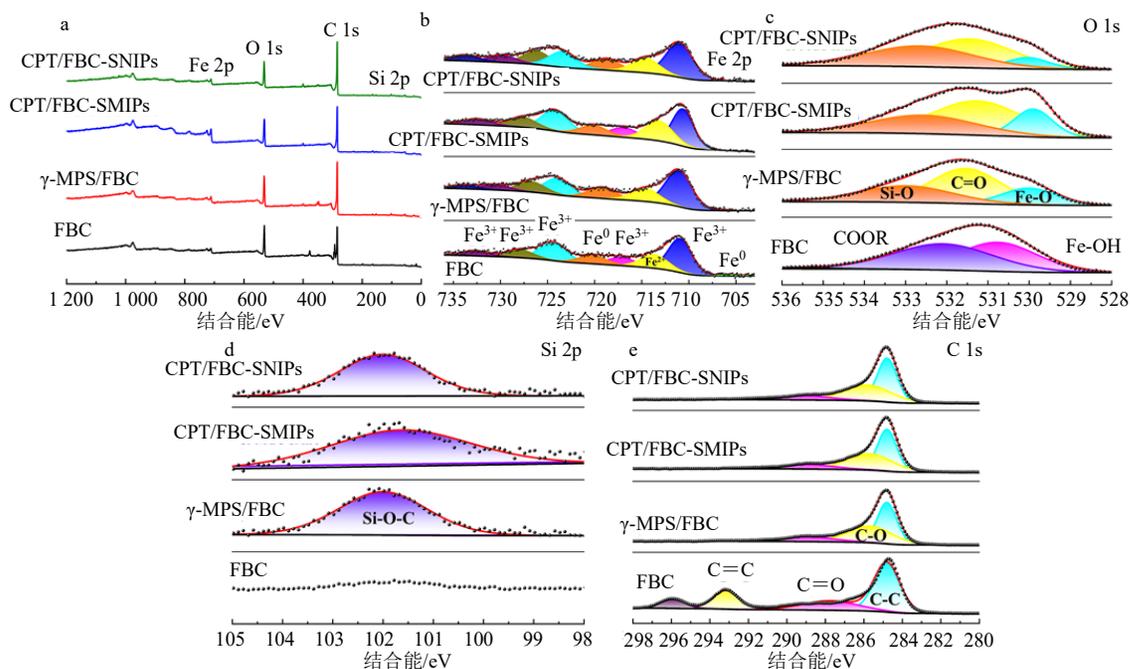


图3 XRD (a) 和 VSM (b) 谱图  
Fig. 3 Spectra of XRD (a) and VSM (b)



a-样品全光谱; b-Fe 2p XPS 光谱; c-O 1s XPS 光谱; d-Si 2p XPS 光谱; e-C 1s XPS 光谱。  
a-full spectrum of samples; b-Fe 2p XPS spectroscopy; c-O 1s XPS spectra; d-Si 2p XPS spectra; e-C 1s XPS spectra.

图4 FBC、γ-MPS/FBC、CPT/FBC-SMIPs 和 CPT/FBC-SNIPs 的 XPS 谱图  
Fig. 4 XPS scans of FBC, γ-MPS/FBC, CPT/FBC-SMIPs, and CPT/FBC-SNIPs

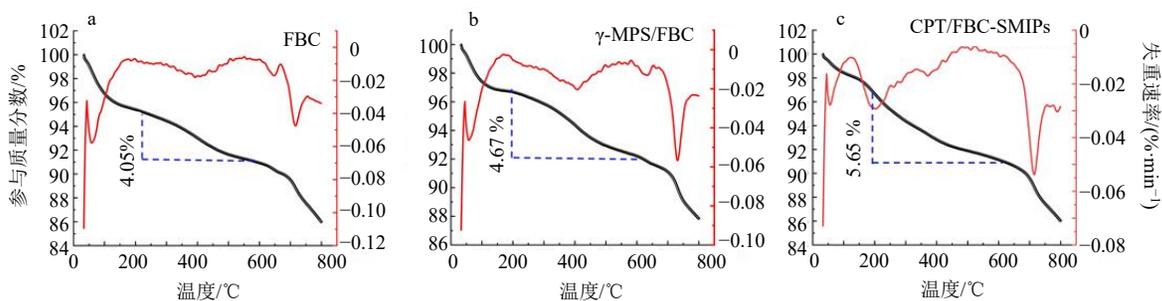


图5 FBC (a)、γ-MPS/FBC (b)、CPT/FBC-SMIPs (c) 的 TG 曲线  
Fig. 5 TG curves of FBC (a), γ-MPS/FBC (b) and CPT/FBC-SMIPs (c)

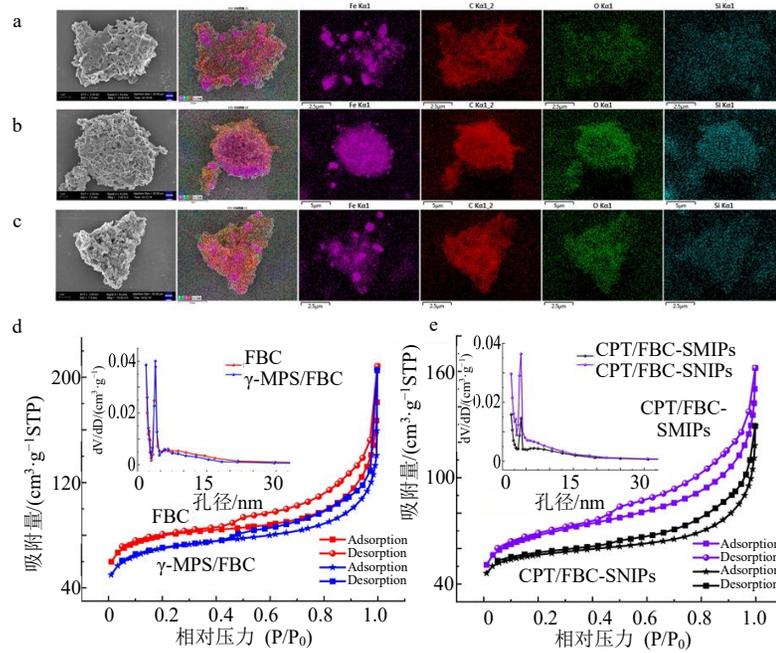


图 6 FBC (a)、 $\gamma$ -MPS/FBC (b)、CPT/FBC-SMIPs (c) 的 SEM 和 mapping 图以及 FBC、 $\gamma$ -MPS/FBC (d) 和 CPT/FBC-SMIPs、CPT/FBC-SNIPs (e) 的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线  
 Fig. 6 SEM and mapping of FBC (a),  $\gamma$ -MPS/FBC (b), CPT/FBC-SMIPs (c) as well as N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of FBC,  $\gamma$ -MPS/FBC (d), CPT/FBC-SMIPs, CPT/FBC-SNIPs (e)

表 3 BET 测量参数

Table 3 Parameters of BET measurement

吸附剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
FBC	295.624	0.259	3.506
$\gamma$ -MPS/FBC	255.686	0.218	3.406
CPT/FBC-SMIPs	246.675	0.223	3.614
CPT/FBC-SNIPs	215.092	0.174	3.240

12~17 min, 100%~10% A; 进样量为 0.5  $\mu$ L, 体积流量 0.3 mL/min, 检测波长 364 nm, 分析色谱图并计算不同吸附时间 CPT/FBC-SMIPs 的吸附量 ( $q_e$ , 式 1)。CPT/FBC-SNIPs 的吸附性能测试同上。

$$q_e = (C_0 - C_t)V/W \quad (1)$$

$C_0$  为 CPT 的初始质量浓度,  $C_t$  为吸附时刻  $t$  的质量浓度,  $V$  为溶液体积,  $W$  为吸附剂投加量

如图 7 所示, CPT/FBC-SMIPs 在前 20 min 吸附量迅速上升, 因吸附位点逐步被占据, 在 30 min 时吸附趋于平缓, 最大吸附量为 70.13 mg/g, 30 min 后达到吸附平衡。而 CPT/FBC-SNIPs 虽然在前 20 min 吸附量迅速上升, 但最大吸附量仅有 22.69 mg/g, 表明 CPT/FBC-SMIPs 印迹空腔对 CPT 分子三维构型的精确匹配和表面化学基团的有效键合, 说明分

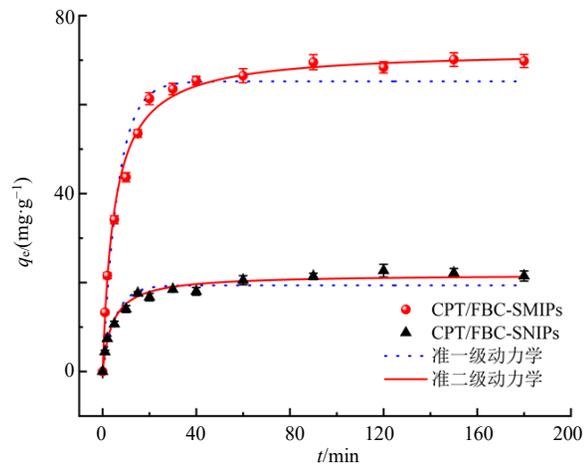


图 7 CPT/FBC-SMIPs 和 CPT/FBC-SNIPs 准一级和准二级模型拟合的动态吸附曲线  
 Fig.7 Dynamic adsorption curves of CPT/FBC-SMIPs and CPT/FBC-SNIPs fitted by pseudo-first-order and pseudo-second-order models

子印迹材料的成功制备。

表 4 显示, CPT/FBC-SMIPs 对准二级模型具有更高拟合度 ( $R^2=0.998$ ), 且准二级模型计算的预测最大吸附量 ( $q_{e,cal}$ ) 与实际最大吸附量 ( $q_{e,exp}$ ) 相符, 而 CPT/FBC-SNIPs 对准一级模型具有更高拟合度 ( $R^2=0.996$ ), 表明 CPT/FBC-SMIPs 吸附过程主要

表 4 CPT/FBC-SMIPs 和 CPT/FBC-SNIPs 的吸附动力学参数

Table 4 Adsorption kinetic parameters of CPT/FBC-SMIPs and CPT/FBC-SNIPs

吸附剂	温度/K	$q_{e,exp}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	准一级动力学参数			准二级动力学参数		
			$q_{e,cal}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_{e,cal}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_2/$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
CPT/FBC-SMIPs	298	70.13	65.23	0.153	0.991	72.12	0.003	0.998
CPT/FBC-SNIPs	298	22.69	19.37	0.179	0.996	21.80	0.011	0.990

为功能单体与目标分子间高选择性结合的化学吸附，CPT/FBC-SNIPs 吸附过程主要是物理吸附。

**2.3.2 静态吸附性能** 将 CPT/FBC-SMIPs (10 mg) 分别加入不同质量浓度 CPT (50、100、150、200、250、300、250、400、450、500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 中，在 25  $^{\circ}\text{C}$  下振荡 30 min，进行磁分离，各取剩余液经 UPLC 分析剩余液中 CPT 质量浓度。色谱条件同“2.3.1”项，计算  $q_e$ 。CPT/FBC-SNIPs 的静态吸附性能测试同上。

静态吸附结果显示 (图 8-a)，在 0~500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  质量浓度范围内，CPT/FBC-SMIPs 的吸附表现持续优于 CPT/FBC-SNIPs 材料，随体系初始浓度升高呈增长趋势，直至 400  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时达到吸附平衡 (最大吸附量为 71.25  $\text{mg}/\text{g}$ )，而 CPT/FBC-SNIPs 的吸附量仅有 21.31  $\text{mg}/\text{g}$ 。基于此，400  $\mu\text{g}/\text{mL}$  被确定为后续实验的最优作用质量浓度。CPT/FBC-SMIPs 吸附

结果根据不同模型 (图 8-b) 的拟合图和参数分析 (表 5) Langmuir-Freundlich 模型 ( $R^2=0.999$ ) > Freundlich 模型 ( $R^2=0.990$ ) > Langmuir 模型 ( $R^2=0.983$ )，Langmuir-Freundlich 模型展现出显著优势，其预测最大吸附容量 ( $q_m=97.27 \text{ mg}/\text{g}$ ) 与实验值 ( $q_e=71.25 \text{ mg}/\text{g}$ ) 表现出更好的吻合度，说明材料呈现单层及多层共同吸附的模式。

**2.3.3 选择吸附性能** 将 CPT/FBC-SMIPs (10 mg) 分别加入含有 20 mL 的 CPT、7-ECPT、10-HCPT、EVO 和 BBR 的溶液 (400  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 中，在 25  $^{\circ}\text{C}$  下吸附 30 min。磁分离取剩余液经 UPLC 检测剩余液浓度，色谱条件：梯度洗脱：0~6 min，12%~30% A；6~10 min，30%~60% A；10~11 min，60%~80% A；11~16 min，80%~12% A；检测波长 254 nm，其余条件同“2.3.1”项。

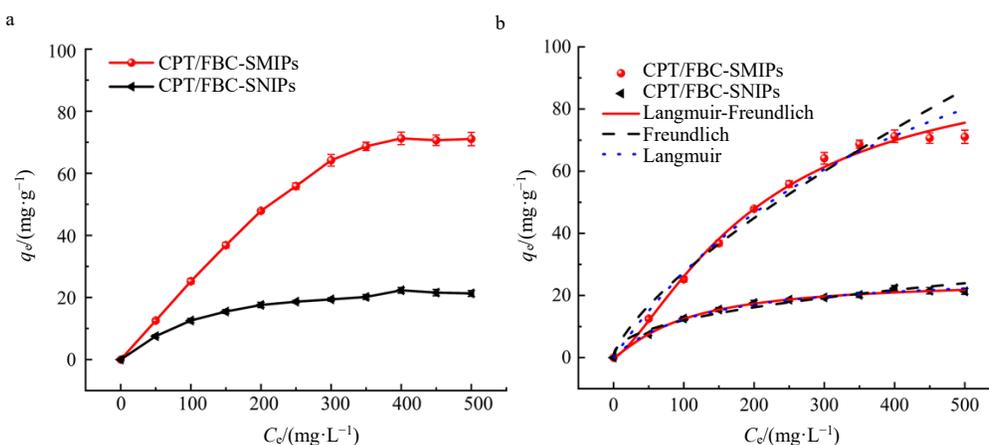


图 8 静态吸附曲线 (a) 和静态拟合曲线 (b)

Fig. 8 Static adsorption curves (a) and static fitting curves (b)

表 5 CPT/FBC-SMIPs 和 CPT/FBC-SNIPs 的静态吸附参数

Table 5 Adsorption isotherm parameters of CPT/FBC-SMIPs and CPT/FBC-SNIPs

吸附剂	温度/ K	$q_{e,exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Langmuir-Freundlich 模型			
			$q_{m,cal}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	$q_{m,cal}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$n$	$K_{L-F}$	$R^2$
CPT/FBC-SMIPs	298	71.25	154.25	0.002 15	0.983	0.713	1.029 76	0.990	97.27	1.398	0.000 59	0.999
CPT/FBC-SNIPs	298	21.31	27.87	0.007 92	0.992	0.428	1.678 04	0.995	25.02	1.193	0.004 07	0.999

利用印迹因子 (IF) 评价 CPT/FBC-SMIPs 对 CPT 的选择性吸附能力, 计算公式 (2) 如下

$$IF = q_{CPT/FBC-SMIPs} / q_{CPT/FBC-SNIPs} \quad (2)$$

由图 9-a 可知, CPT/FBC-SMIPs 对 CPT 的吸附量 (68.63 mg/g) 较竞争分子提升 2.76~3.84 倍, CPT/FBC-SNIPs 对所有分子的吸附量均低于 30 mg/g 且波动范围窄(19.68~27.16 mg/g), 验证了 CPT/FBC-

SMIPs 上选择性空腔构建的成功; 通过吸附选择性参数分析(表 6), CPT/FBC-SMIPs 对 CPT 的 IF 值(3.37) 显著高于其他分子 (IF: 0.81~1.08), 同时选择性因子 (SF) 在 3.11~4.13, 在这归结于印迹空腔与 CPT 结构相互适配及基团之间 (C=O/H-O) 存在弱相互作用力(氢键), 结果证实成功实现印迹识别 (特异吸附) 与物理截留 (非特异吸附) 的耦合增强效应。

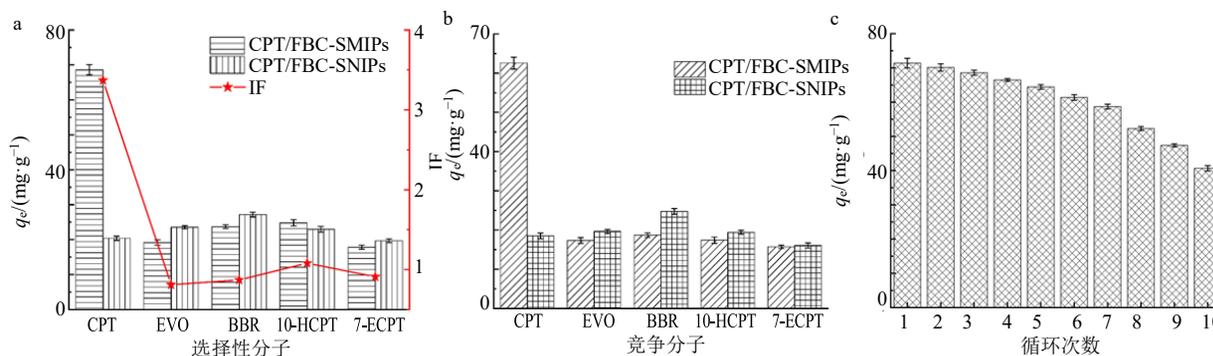


图 9 CPT/FBC-SMIPs 和 CPT/FBC-SNIPs 的选择性吸附 (a)、竞争性吸附 (b) 和可再生性能 (c)

Fig. 9 Selective adsorption (a), competitive adsorption (b) and renewable performance (c) of CPT/FBC-SMIPs and CPT/FBC-SNIPs

表 6 CPT/FBC-SMIPs 和 CPT/FBC-SNIPs 对竞争分子的吸附选择性参数

Table 6 Adsorption selectivity parameters of CPT/FBC-SMIPs and CPT/FBC-SNIPs for active molecules

化合物	CPT/FBC-SMIPs	CPT/FBC-SNIPs	IF	SF
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$		
CPT	68.63	20.39	3.37	-
10-HCPT	24.82	22.97	1.08	3.11
7-ECPT	17.85	19.68	0.91	3.71
EVO	19.17	23.53	0.81	4.13
BBR	23.74	27.16	0.87	3.85

**2.3.4 竞争吸附性能** 将 10 mg 的 CPT/FBC-SMIPs 加入到 20 mL 含有 CPT、10-HCPT、7-ECPT、EVO 和 BBR 的五元混合溶液中, 各物质质量浓度均为 400  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 重复“2.3.3”项的步骤, 计算  $q_e$ 。

图 9-b 数据显示, CPT/FBC-SMIPs 对结构类似物的吸附量分别为 17.41、15.69、17.31 和 18.69 mg/g, 显著低于对 CPT (62.57 mg/g) 的吸附量, 说明在多元体系中印迹材料的特异性识别空腔仍能有效地从混合物中选择性结合模板分子; 表 7 显示 CPT 在 CPT/FBC-SMIPs 上的  $K_d$  值明显高于 4 种类似物, 且印迹材料的选择性系数 ( $K_s = 3.55 \sim 4.24$ ) 显著高于非印迹聚合物 (0.74~1.16); CPT/FBC-SNIPs 对各分子均呈现相似的  $K_d$  值, 表明其缺乏特

异性吸附能力。其中, 10-HCPT、7-ECPT、EVO 和 BBR 的相对选择性系数 ( $K_r$ ) 分别为 4.04、3.66、4.09 和 4.80。这些结果表明, 即使在复杂的吸附环境下, CPT/FBC-SMIPs 对 CPT 分子也具有良好的分子记忆效应。

**2.3.5 可再生吸附性能** 可再生性能是评价吸附剂性能的重要因素, 通过反复的吸附-解吸实验, 以吸附量为评价指标, 探究其循环使用性能。在 20 mL、400  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 CPT 溶液中, 吸附 30 min, 磁分离收集 CPT/FBC-SMIPs, 对剩余液进行 UPLC 分析 (色谱条件见“2.3.1”项)。收集的 CPT/FBC-SMIPs 用 MeOH-HAc (9:1) 洗脱, 干燥, 重复上述吸附实验。

结果显示 (图 9-c), 在前 7 次吸附-解吸循环中其吸附容量仍维持在初始值的 80% 以上。由于周期性溶剂洗脱引发的印迹层结构损伤, 以及积累性的不完全解吸导致的活性位点钝化, 当循环次数增加至第 9 次时, 吸附量降为初始吸附量的 66.37%。

**2.3.6 实体吸附** 为验证 CPT/FBC-SMIPs 的实际应用价值, 以含复杂基质成分的果粉为原料, 60% 乙醇溶液为提取溶剂, 超声提取 30 min。取粗提物 0.2 g, 分别溶于 0、5、10、15  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 CPT 溶液中, 吸附 30 min。采用 UPLC 分析 (色谱条件见“2.3.1”项) 溶液中残留 CPT 和 10-HCPT 的浓度,

表7 CPT/SMIPs 和 CPT/FBC-SNIPs 对不同竞争分子的竞争吸附参数

Table 7 Competitive adsorption parameters of CPT/FBC-SMIPs and CPT/FBC-SNIPs with different active molecules

化合物	$C_e/(mg \cdot g^{-1})$		$q_e/(mg \cdot g^{-1})$		$K_d/(mL \cdot g^{-1})$		$K_s$		$K_T$
	CPT/FBC-SMIPs	CPT/FBC-SNIPs	CPT/FBC-SMIPs	CPT/FBC-SNIPs	CPT/FBC-SMIPs	CPT/FBC-SNIPs	CPT/FBC-SMIPs	CPT/FBC-SNIPs	
CPT	0.369	0.391	62.57	18.51	169.70	47.37	—	—	—
10-HCPT	0.391	0.390	17.41	19.42	44.49	49.76	3.81	0.95	4.04
7-ECPT	0.392	0.392	15.69	16.04	40.00	40.92	4.24	1.16	3.66
EVO	0.391	0.391	17.31	19.63	44.23	50.30	3.84	0.94	4.09
BBR	0.391	0.388	18.69	24.74	47.84	63.82	3.55	0.74	4.80

并计算其回收率。

加标 (SCE) 的实验显示, SCE 组回收率为 100.72%~104.08% (RSD<3.1%), CPT/FBC-SNIPs 回收率低至 13.01%~25.17% (RSD 为 2.68~3.13%); 未加标 (CE) 的实验结果如图 10 所示, 经 CPT/FBC-SMIPs 处理后, CE 液相色谱图的 CPT 特征峰面积较吸附前降低 86.73%, 而 10-HCPT 的峰面积几乎不变, 证明印迹材料对复杂基质中的 CPT 具有较强的选择性能力。

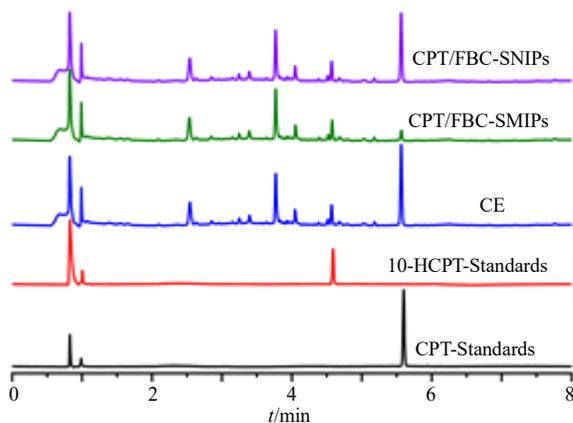


图 10 实际样品中 CPT/FBC-SMIPs 的分析

Fig. 10 Analysis of CPT/FBC-SMIPs in actual samples

### 3 讨论

分子印迹技术基于“锁-钥”识别机制, 其原理与生物系统中抗原-抗体的特异性结合类似: 通过模板分子与功能单体的预组装, 在聚合过程中构建具有与目标分子三维构型、官能团互补匹配的印迹空腔, 从而实现类似酶-底物作用的高选择性分离。FBC-SMIPs 结合了分子印迹的高选择性、FBC 的高吸附性能以及磁性 NPs 的快速分离优势, 基于仿生识别机制, 通过模板分子与功能单体的预组装及交联聚合, 在 FBC 载体表面构建具有精确空间构型和化学官能团匹配的特异性印迹空腔, 可实现对目标

分子空间结构及化学性质的“记忆”效应<sup>[19]</sup>, 在外加磁场作用下高效识别并快速分离目标分子。

本研究成功开发了一种基于喜树果粉残渣制备的 CPT/FBC-SMIPs, 该材料具有优异的热稳定性和多孔结构 (比表面积 246.675 m<sup>2</sup>/g); 结合磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs 赋予的快速磁分离能力, 显著提升了提取分离效率; 同时实现了中药资源利用的内循环和零排放。在 CPT 质量浓度为 400 μg/mL、吸附时间 30 min 的条件下, CPT/FBC-SMIPs 的吸附量 (70.13 mg/g) 远超非印迹材料 (22.69 mg/g), 印证了表面分子印迹技术通过相互作用形成的特异性空腔对 CPT (IF=3.37) 的精准识别。材料在 7 次循环后仍保持初始吸附量的 82.22%, 且加标喜树果实样品中 CPT 回收率达 100.72%~104.08%, 天然样品提取率达 86.73%, 表明该材料可有效克服复杂基质干扰, 兼具高稳定性和实用性。本研究不仅推动了中药提取分离材料的绿色高效化发展, 还为中药废弃物的高值化利用提供了新思路。该材料在环境友好性与功能性能之间实现了良好平衡, 具有广阔的应用前景。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

### 参考文献

- [1] Yao X K, Sun C R, Xiong F, *et al.* Polysarcosine as PEG alternative for enhanced camptothecin-induced cancer immunogenic cell death [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(15): 19472-19479.
- [2] Rai A, Hirakawa H, Nakabayashi R, *et al.* Chromosome-level genome assembly of *Ophiorrhiza pumila* reveals the evolution of camptothecin biosynthesis [J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 405.
- [3] Xiong H H, Du C, Ye J M, *et al.* Therapeutic co-assemblies for synergistic NSCLC treatment through dual topoisomerase I and tubulin inhibitors [J]. *J Control Release*, 2025, 377: 485-494.

- [4] Li F Q, Zhang X Q, Ho W, *et al.* mRNA lipid nanoparticle-mediated pyroptosis sensitizes immunologically cold tumors to checkpoint immunotherapy [J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 4223.
- [5] 孙雁霞, 邬晓勇, 王跃华, 等. 喜树碱提取方法研究 [J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2008, 27(2): 89-91.
- [6] Goulart A C, Rodrigues A A Z, Heleno F F, *et al.* Liquid-liquid and solid-liquid extractions with low-temperature partitioning - A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2024, 1316: 342795.
- [7] Azwanida N N. A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation [J]. *Med Aromat Plants*, 2015, 4(3): 1-6.
- [8] Mondal S, Das M, Debnath S, *et al.* An overview of extraction, isolation and characterization techniques of phytochemicals from medicinal plants [J]. *Nat Prod Res*, 2024, 19: 1-23.
- [9] 阎紫菲. 植物内生菌抗菌活性物质的研究进展 [J]. 农业与技术, 2023, 43(18): 42-45.
- [10] Diao Y L, Gao J, Ma Y, *et al.* Epitope-imprinted biomaterials with tailor-made molecular targeting for biomedical applications [J]. *Bioact Mater*, 2024, 45: 162-180.
- [11] Sarvutiene J, Prentice U, Ramanavicius S, *et al.* Molecular imprinting technology for biomedical applications [J]. *Biotechnol Adv*, 2024, 71: 108318.
- [12] Kuang Y, Chen W, Chen Z H, *et al.* Highly-efficient selective recognition and rapid enrichment of chrysin by magnetic surface molecularly imprinted polymer [J]. *Food Chem*, 2023, 405: 134993.
- [13] Xie D L, Kuang Y, Yuan B N, *et al.* Convenient and highly efficient adsorption of diosmetin from lemon peel by magnetic surface molecularly imprinted polymers [J]. *J Mater Sci Technol*, 2025, 211: 159-170.
- [14] Rao Q Q, Zhang Y L, Wang R R, *et al.* Advanced selective adsorption of alizarin dye from wastewater using novel nanomagnetic molecularly imprinted polymers [J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2025, 8(1): 162.
- [15] 马晓东, 赵佳琪, 饶青青, 等. 温度响应型磁性分子印迹聚合物的制备及其吸附性能 [J]. 林业工程学报, 2025, 10(1): 70-79.
- [16] Wang B, Kuang Y, Li M H, *et al.* Magnetic surface molecularly imprinted polymers for efficient selective recognition and targeted separation of daidzein [J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2023, 6(6): 196.
- [17] 张浩, 王倩, 赵令, 等. 金属改性生物炭制备及其在环境保护中的应用进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 44(0): 1-14.
- [18] 马珍珍, 何金兴, 赵涛, 等. 基于皮克林乳液聚合四环素磁性分子印迹-生物炭微球的研制 [J]. 食品与机械, 2020, 36: 70-75.
- [19] 饶青青, 王彪, 李圆莲, 等. 基于双模板磁性表面分子印迹技术高效靶向分离大豆素及柚皮素 [J]. 中草药, 2024, 55(22): 7674-7683.

[责任编辑 王文倩]