

文章编号: 1008-9357(2025)03-0262-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20241217001

白杨素表面分子印迹聚合物的制备及其应用

黄辰浩^{1,2,3,4}, 程格格^{1,2,3,4}, 黄金福^{1,2,3,4}, 韩丹妙¹, 刘秀宇^{1,2,3,4}, 黄钦^{1,2,3,4}

(广西民族大学 1. 化学化工学院; 2. 林产化学与工程国家民委重点实验室; 3. 广西林产化学与工程重点实验室/协同创新中心; 4. 林木生物质低碳高质利用广西高校工程研究中心, 南宁 530006)

摘要: 以二氧化硅(SiO₂)为载体, 采用表面分子印迹技术制备了白杨素表面分子印迹聚合物(MIP), 并对MIP进行理化性质研究、特异性吸附及固相萃取实验。结果表明, MIP已成功生成印迹层, 且其球形良好、粒径均匀、热稳定性良好。MIP对白杨素的最大吸附量为43.8 mg/g, 印迹因子为2.37, 吸附过程符合Langmuir模型和准二级动力学模型。同时MIP还具有良好的重复利用性, 以MIP制备的分子印迹-固相萃取柱能够高效分离纯化木蝴蝶中的白杨素。

关键词: 白杨素; 表面分子印迹聚合物; 选择性吸附; 木蝴蝶; 固相萃取

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

Preparation and Application of Chrysin Surface Molecularly Imprinted Polymers

HUANG Chenhao^{1,2,3,4}, CHENG Gege^{1,2,3,4}, HUANG Jinfu^{1,2,3,4}, HAN Danmiao¹, LIU Xiuyu^{1,2,3,4}, HUANG Qin^{1,2,3,4}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering; 2. Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission; 3. Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products/Collaborative Innovation Center; 4. Low-Carbon and High-Quality Utilization of Forest Biomass, Guangxi University Engineering Research Center, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China)

Abstract: The chrysin surface molecularly imprinted polymers (MIP) were prepared on SiO₂ via surface molecular imprinting technology. The physicochemical properties, specific adsorption, and solid-phase extraction performance of MIP were investigated. The results showed that MIP successfully formed an imprinting layer with good spherical morphology, uniform particle size, and excellent thermal stability. The adsorption capacity of MIP for chrysin was 43.8 mg/g, with an imprinting factor of 2.37. Moreover, the adsorption of chrysin on the MIP followed a pseudo-second-order kinetics and fitted Langmuir isotherm models. In addition, MIP also had good reusability. The molecularly imprinted solid-phase extraction (MISPE) column was prepared using MIP as the packing material. The MISPE column with high performance liquid chromatography (HPLC) could be applied to separate and purify chrysin from the crude extracts of *Oroxylum indicum*. The prepared MIPs are suitable for the selective separation of chrysin in complex systems.

Key words: chrysin; surface molecularly imprinted polymer; selective adsorption; *Oroxylum indicum*; solid-phase extraction

收稿日期: 2024-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(32360361; 31860192); 广西自然科学基金(2018 GXNSFAA138126)

作者简介: 黄辰浩(2000—), 男, 浙江杭州人, 硕士生, 主要研究方向为天然产物分离。E-mail: 153724796@qq.com

通信联系人: 黄钦, E-mail: qinh_gxun@qq.com

引用格式: 黄辰浩, 程格格, 黄金福, 韩丹妙, 刘秀宇, 黄钦. 白杨素表面分子印迹聚合物的制备及其应用 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(3): 262-270.

Citation: HUANG Chenhao, CHENG Gege, HUANG Jinfu, HAN Danmiao, LIU Xiuyu, HUANG Qin. Preparation and Application of Chrysin Surface Molecularly Imprinted Polymers [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(3): 262-270.

白杨素(Chrysin)是一种广泛存在于众多草本植物(尤其是百合科和豆科)的天然黄酮类化合物^[1,2],具有抗氧化^[3,4]、抗炎^[5]、抗癌^[6]等多种生物活性和药用价值。近年来,白杨素制剂在保健品领域备受关注,因此对于白杨素的分离和纯化也有了更高需求。目前,白杨素主要通过柱层析法^[7]、固相萃取法^[8]、气相色谱-质谱法^[9]、液相色谱法^[10]、大孔树脂吸附法^[11]从天然植物中分离获得。然而这些方法普遍存在耗时、分离效率低等缺点,更为重要的是缺乏在复杂环境下对于白杨素的特异性吸附。因此,开发出一种能够在复杂的天然体系中更便捷、实用的分离白杨素的方法具有研究意义。

分子印迹技术(Molecularly Imprinting Technology)是一种通过在聚合物中引入模板分子,再通过聚合或交联反应形成特定空腔或孔道结构,以实现目标分子的特异性吸附的技术^[12]。采用该技术制备的分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymer, MIP)具有对目标分子选择性高且成本低廉等优点^[13],因此被广泛应用于环境污染物检测^[14]、食品安全测试^[15]、微量药物成分分析^[16]等方面。将分子印迹技术用于分离白杨素能获得特异性吸附。Wang等^[17]用一体法制备了松香基印迹膜特异性吸附白杨素,但该方法制备MIP的过程存在模板分子结合困难、重复利用率差的缺点,所以采用新兴的表面分子印迹技术能更有效得到特异性吸附位点^[18]。Kuang等^[19]制备磁性表面分子印迹聚合物用于保健食品中的白杨素的富集回收,由于磁性纳米颗粒载体容易团聚,实际应用困难。SiO₂是表面富含亲水羟基的多孔材料,具有强度大、比表面积高、热稳定性好的优点,被广泛用于复杂中药分离^[20],因此,在SiO₂表面构建分子印迹位点,不仅保留了以上优点,而且能更有效地得到特异性吸附位点^[21]。Bhogal等^[22]在SiO₂表面制备了高选择性介孔印迹壳,用于选择性吸附和检测抗生素左氧氟沙星。Cheng等^[23]用改性介孔SiO₂制成的印迹纳米填料,选择性分离猕猴桃苷。目前,鲜见将SiO₂表面分子印迹用于白杨素选择性分离研究的文献报道。

本文以SiO₂为载体,使用表面分子印迹技术的方法制备了新型白杨素表面分子印迹聚合物,并对其理化性质进行研究。通过静态吸附实验探讨其对白杨素的特异性吸附性能,通过动力学、吸附等温线研究吸附机制。MIP作为固相萃取柱填料用于分离木蝴蝶提取物中的白杨素,并用高效液相色谱(HPLC)检测白杨素的纯度。本研究提供了一种在复杂体系下分离纯化白杨素的新方法,并为白杨素表面分子印迹技术提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

SiO₂: 粒径5 μm,苏州纳微科技股份有限公司;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、黄芩素、白杨素、槲皮素、3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570):分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;甲基丙烯酸(MAA):分析纯,西陇科学股份有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;黄豆苷元、乙酸:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;甲醇、乙醇:分析纯,成都科隆化学品有限公司。野生木蝴蝶购自春草集中药材。

1.2 测试与表征

红外光谱(FT-IR):样品加KBr压片,用美国Nicolet公司MAGNA-IR550型红外光谱仪在4000~500 cm⁻¹的范围内扫描。

场发射电子显微镜(SEM):德国卡尔蔡司公司SUPRA 55 Sapphire型。

紫外-可见分光光度计(中国翱艺仪器有限公司UV-1800型):测定样品在200~300 nm的吸光度。

全自动比表面积及微孔仪(BET,美国Micromeritics公司ASAP2020 M型):测定样品在不同压力条件下对于氮气的吸附量。

热重分析(TGA):德国耐驰公司STA449 F3型热重分析仪,温度设定至800 °C,以10 °C/min的速率升温。

半制备高效液相色谱仪(美国Agilent公司1260 Infinity型):色谱柱(Agilent ZORBAX StableBond C18 300, 4.6 mm×250 mm, 5 μm),流动相为不同体积分数(ϕ)的乙腈溶液;根据文献^[24]的方法进样(波长:254 nm,柱温:30 °C,流速:0.3 mL/min,进样量:5 μL;梯度洗脱程序如下:0~15 min, ϕ 为25%~35%的乙腈溶液;15~20 min, ϕ 为35%~70%的乙腈溶液;20~30 min, ϕ 为70%的乙腈溶液)。

1.3 实验步骤

1.3.1 MIP的合成 称取5 g SiO₂,在N₂保护下,先在4 mol/L的浓盐酸中110 °C反应12 h,减压过滤,用水洗涤至中性后,60 °C真空干燥24 h,得到活化后的SiO₂。称取5 g活化后的SiO₂于250 mL圆底烧瓶中,加入

100 mL 乙醇、5 mL KH-570 和 4 mL 氨水, 55 °C 机械搅拌反应 12 h。反应结束后减压过滤, 用乙醇洗涤至中性, 60 °C 真空干燥 24 h 得到改性 SiO₂。先将白杨素 (0.3 mmol)、MAA (2.4 mmol) 用 40 mL 甲醇溶解于 100 mL 三颈烧瓶中, 机械搅拌 30 min, 形成预聚合溶液; 然后将改性 SiO₂ (5 g)、EGDMA (9.6 mmol) 加入其中, 最后加入 AIBN (60 mg)。在 N₂ 氛围下密封, 采用热引发聚合方式, 将其置于 65 °C 水浴锅中, 设置机械搅拌速率为 80 r/min, 恒温反应 24 h 完成聚合。聚合完成后冷却过滤, 用乙酸-甲醇混合液 (乙酸与甲醇的体积比为 1:9) 为洗脱液, 索氏提取 24 h 后用纯水洗涤多次, 60 °C 真空干燥得到产物 MIP。合成过程如图 1 所示。作为对照, 不加入白杨素制备非印迹聚合物, 将其命名为 NIP。

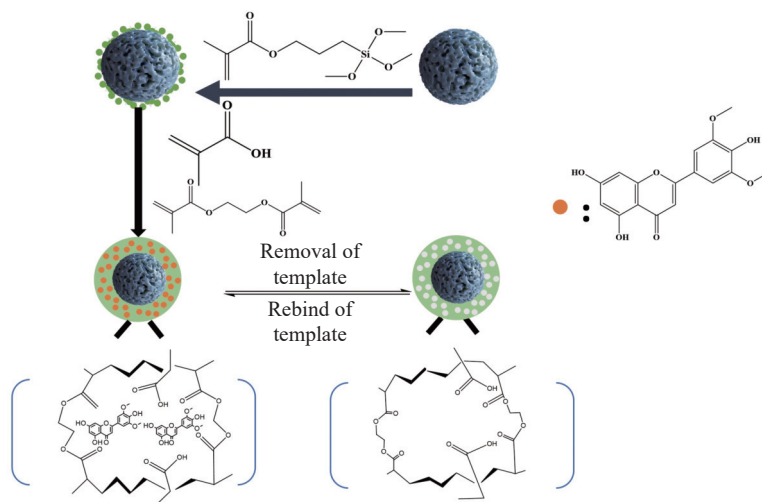


图 1 MIP 的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of MIP

1.3.2 吸附等温实验 分别配制质量浓度为 0.1~0.8 mg/mL 的白杨素溶液, 称取 20 mg MIP 和 NIP, 在室温下振荡吸附 4 h。吸附结束后, 用紫外-可见分光光度计测定其在 268 nm 处的吸光度, 用标准曲线法得到白杨素的质量浓度。根据式(1)计算吸附量:

$$Q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} \times V \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡时吸附量, mg/g; ρ_0 、 ρ_e 分别为吸附前后白杨素的质量浓度, mg/mL; V 为白杨素溶液的初始体积, mL; m 为干燥的吸附剂质量, mg。

1.3.3 吸附动力学实验 分别称取 20 mg MIP 和 NIP 于 100 mL 的锥形瓶中, 加入 50 mL 白杨素溶液 (0.6 mg/mL), 室温振荡吸附, 间隔时间取样, 紫外-可见分光光度计测定其在 268 nm 处的吸光度, 通过标准曲线计算出质量浓度, 然后按式(1)计算吸附量。

1.3.4 吸附选择性实验 将同属于黄酮类的槲皮素、黄芩素和黄豆苷元作为白杨素的竞争吸附物进行了选择性实验。分别配制 0.6 mg/mL 的槲皮素、黄芩素、黄豆苷元、白杨素溶液, 分别使用 20 mg MIP 和 NIP 进行吸附选择性实验。按照式(2)和式(3)计算印迹因子(IF)和选择系数(SC), 评价 MIP 和 NIP 对白杨素及其结构类似物的特异选择性。

$$IF = Q_{MIP} / Q_{NIP} \quad (2)$$

$$SC = IF_{tem} / IF_{com} \quad (3)$$

式中: Q_{MIP} 、 Q_{NIP} 分别为 MIP 和 NIP 对白杨素的吸附量; IF_{tem} 和 IF_{com} 分别为白杨素和其结构类似物的印迹因子。

1.3.5 重复性实验 称取 20 mg 的 MIP 置于 50 mL 白杨素溶液 (质量浓度 0.6 mg/mL) 中, 在室温下振荡吸附 2 h。过滤得到吸附饱和的 MIP, 用乙酸-甲醇混合液 (乙酸与甲醇的体积比为 1:9) 作为洗脱液, 索氏提取 24 h, 去除白杨素。索氏提取结束后, 用纯水多次洗涤 MIP, 并于 60 °C 真空干燥, 待用。使用同一批的 MIP 进行 5 次吸附-解吸循环实验。

1.3.6 实际应用 将木蝴蝶药材烘干,用研磨机粉碎,加入体积分数 70% 的乙醇溶液,采用超声波提取 30 min,重复提取 3 次,合并所得提取液。将提取液减压蒸发至黏稠,真空干燥得到木蝴蝶提取物。木蝴蝶提取物溶于甲醇溶液中,制备成不同提取物浓度的提取液。干法装柱将 MIPs 制备成固相萃取柱。精密量取提取液 2 mL,装载至固相萃取柱中,用 2 mL 纯水以 2 mL/min 的速率缓慢淋洗,之后再用 2 mL 乙酸-甲醇混合液(乙酸与甲醇的体积比为 1:4)洗脱,分别接取流出液、淋洗液和洗脱液,经高效液相色谱法测定白杨素的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

活化 SiO₂、硅烷化 SiO₂、MIP 的 FT-IR 光谱图如图 2 所示。三者均在 1091、3464 cm⁻¹ 处所出现的峰都为 SiO₂ 的特征峰,这表明 MIP 是基于 SiO₂ 表面形成的。1709 cm⁻¹ 处的 C=C 振动峰和 1630 cm⁻¹ 处的 C=O 振动峰则是硅烷偶联剂 KH-570 改性所带来的。MIP 的谱图中,位于 1464 cm⁻¹ 处新出现的亚甲基 C-H 振动峰是聚合过程中交联剂 EGDMA 所带来的,因此,进一步说明 MIP 制备成功。

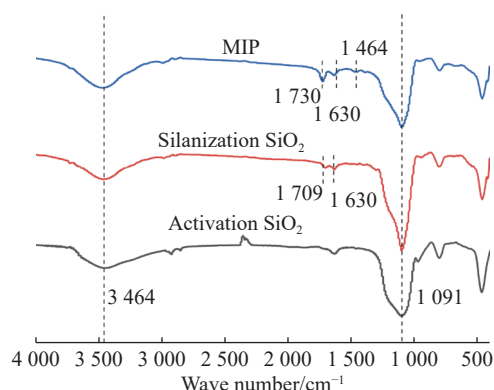


图 2 活化 SiO₂、硅烷化 SiO₂ 和 MIP 的 FT-IR 图谱
Fig. 2 FT-IR spectra of activation SiO₂, silanization SiO₂ and MIP

2.2 SEM 分析

SiO₂ 和 MIP 的表面形貌如图 3 所示。从图 3(a)可以看出, SiO₂ 的尺寸均匀并且表面十分光滑。图 3(b)中 MIP 的表面具有更多的褶皱,但依旧保持着二氧化硅的良好形貌,并且制备前后粒径无明显变化,说明 MIP 已经成功聚合。

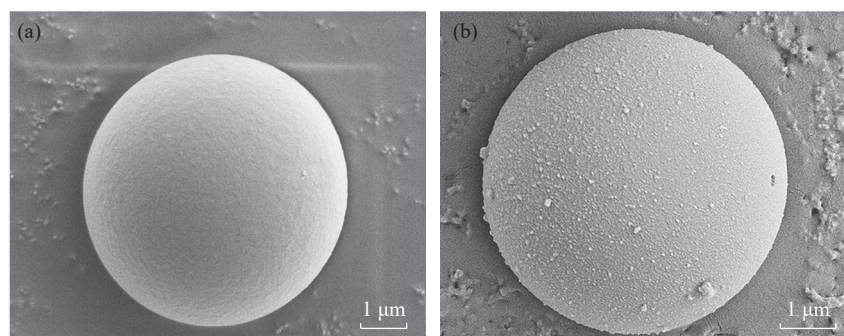


图 3 (a) SiO₂ 和 (b) MIP 的扫描电镜图
Fig. 3 SEM images of (a) SiO₂ and (b) MIP

2.3 BET 分析

MIP 和 NIP 的氮气吸附-脱附等温线如图 4(a, b)所示。MIP 和 NIP 的氮气吸附-脱附曲线为 IV 型,属于介孔材料。MIP 的比表面积(89.0 cm²/g)显著大于 NIP(24.7 cm²/g)的,根据图 4(c, d)中孔结构分布,可以看出 MIP 在 0~5 nm 处存在更多的孔体积,这也可以进一步说明 MIP 表面印迹层孔隙结构丰富,相较于 NIP 能够吸附更多的白杨素。

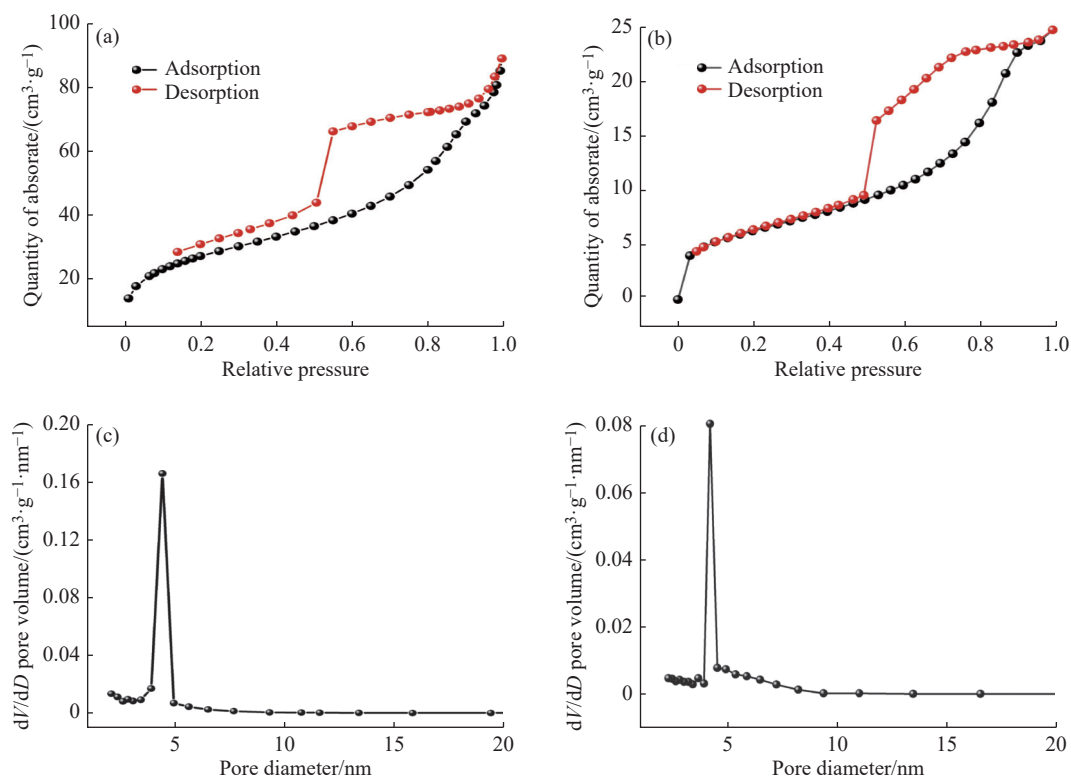


图 4 (a)MIP 和(b)NIP 的氮气吸附-脱附等温线; (c)MIP 和(d)NIP 的孔结构分布图

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of (a) MIP and (b) NIP; Pore structure distribution of (c) MIP and (d) NIP

2.4 热稳定性分析

SiO₂、NIP、MIP 的热重分析结果如图 5 所示。SiO₂ 的失重率约为 6.6%，归因其表面的羟基分解和水分的蒸发。其中 NIP 比 SiO₂ 失重增加约为 23%，而 MIP 比 NIP 的失重增加约为 8%，可以佐证 MIP 表面合成了印迹层。MIP 的失重率约为 38%，相较于前期以传统方法^[25] 制备的白杨素印迹聚合物，SiO₂ 作为载体赋予了 MIP 更好的热稳定性。因此能够大大降低 MIP 印迹层热降解的风险，从而提高 MIP 在高温环境下对于白杨素的识别性能。

2.5 吸附性能测定

2.5.1 吸附等温线

在不同质量浓度的白杨素溶液中，MIP 和 NIP 对于白杨素的吸附能力如图 6 所示。从图 6(a) 中可以得出，MIP 与 NIP 的吸附能力随着白杨素质量浓度的增大而增大，在 0.6 mg/mL 达到最大吸附量。MIP 的吸附能力始终远高于 NIP，并且随着质量浓度的增大，二者的差距逐渐变大。这能说明 MIP 上存在特异性位点，形成了特异性吸附。通过 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附模型对实验数据的拟合分析，进一步分析 MIP 和 NIP 的吸附过程，两种吸附模型公式分别如式(4)和式(5)所示：

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{k_1 Q_m} \times \frac{1}{\rho_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln k_2 + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (5)$$

式中： Q_m 为饱和吸附量； k_1 、 k_2 和 n 均为常数。

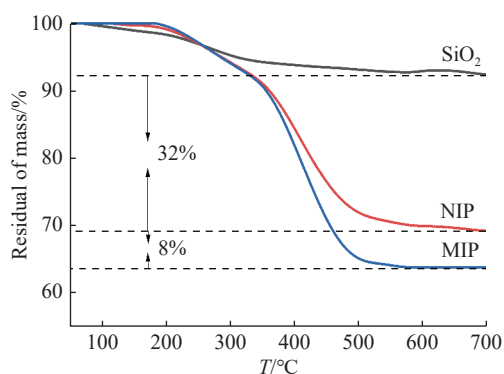


图 5 SiO₂、NIP 和 MIP 的热重曲线

Fig. 5 TGA curves of SiO₂, NIP and MIP

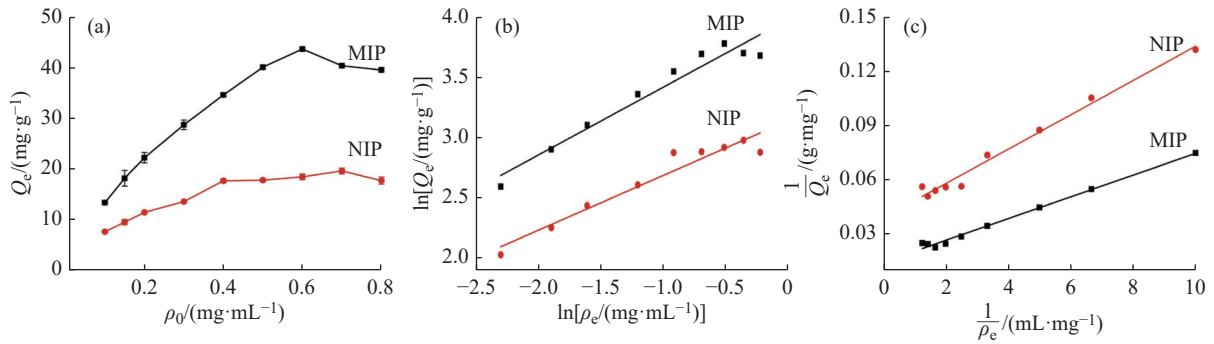


图6 (a)MIP 和 NIP 的吸附等温线曲线; (b)Langmuir 模型和(c)Freundlich 模型的拟合曲线
Fig. 6 (a) Adsorption isotherm of MIP and NIP; Fitting curves of (b) Langmuir model and (c) Freundlich model

通过数据的拟合分析(表1), MIP 和 NIP 对白杨素的吸附过程更加符合 Langmuir 模型, 相关系数分别为 0.9963 和 0.9921(高于 Freundlich 模型的相关系数 0.9731 和 0.9681)。结果表明, MIP 对白杨素的吸附属于单层吸附, 对白杨素的最大吸附量为 43.77 mg/g。

表1 MIP 和 NIP 的吸附等温线拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption isotherms for MIP and NIP

Sample	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$K_1/(\text{mL}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{mL}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$
MIP	4.135	0.9963	67.52	1.754	0.9731	0.2513
NIP	2.468	0.9921	25.54	1.573	0.9681	0.3186

2.5.2 吸附动力学 MIP 和 NIP 的吸附动力学曲线如图7所示。MIP 和 NIP 对白杨素的吸附量在前 60 min 迅速增加, 表现出较高的吸附速率; 60 min 后, 吸附速率逐渐下降, 并在 120 min 后逐渐达到吸附平衡状态。这是由于在吸附前期白杨素的质量浓度较高, 分子扩散速率较快, MIP 上的印迹位点迅速与白杨素分子结合; 然而随着吸附时间的延长, MIP 上的印迹位点饱和, 传质速率减慢, 吸附量趋于稳定。NIP 由于不存在印迹位点, 因此吸附量远远小于 MIP。对 MIP 和 NIP 的吸附动力学行为采用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行了拟合分析, 分别如式(6)和式(7)所示:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{k_3}{2.303}t \tag{6}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_4 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \tag{7}$$

式中: k_3 、 k_4 均为常数; Q_t 表示 t 时刻的吸附量。

MIP 和 NIP 动力学模型参数拟合结果, 如表2所示。NIP 的吸附行为更符合准一级动力学模型, 以多孔

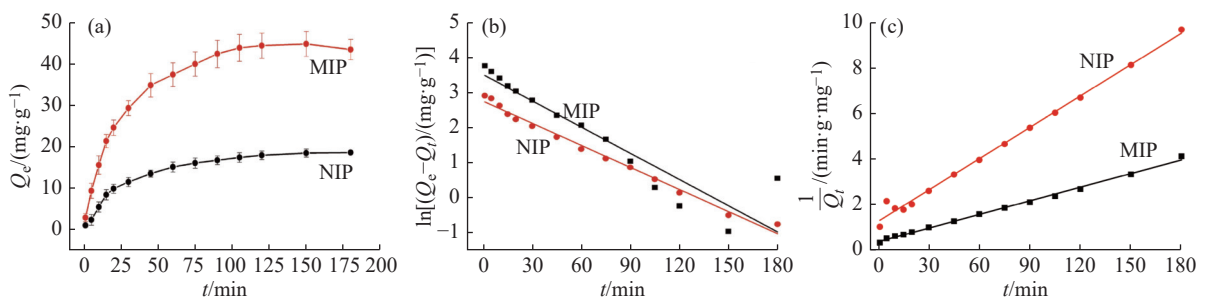


图7 MIP 和 NIP 的 (a) 吸附动力学曲线, (b) 准一阶动力学拟合曲线和 (c) 准二阶动力学拟合曲线

Fig. 7 (a) Adsorption kinetics curves, fitting curves of (b) pseudo-first-order kinetics model and (c) pseudo-second-order kinetics of MIP and NIP

表 2 MIP 和 NIP 的动力学拟合参数
Table 2 Kinetic fitting parameters of MIP and NIP

Sample	Pseudo-first-order kinetic		Pseudo-second-order kinetic	
	k_3/min^{-1}	R^2	$k_4/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
MIP	0.05720	0.8573	0.001635	0.9983
NIP	0.04818	0.9983	0.001021	0.9965

物理吸附过程为主,而 MIP 的吸附行为更符合准二级动力学模型,复合表面有更强的吸附行为。

2.5.3 吸附选择性 为了研究 MIP 对于白杨素的选择性,将同属于类黄酮、具有 C6-C3-C6 的骨架结构且广泛存在于同一天然植物中的黄芩素、槲皮素、黄豆苷元作为竞争吸附物进行选择性吸附实验,结果如图 8 所示。所制备的 MIP 对于白杨素、黄芩素、黄豆苷元、槲皮素的吸附量均高于 NIP,而 MIP 对白杨素的印迹因子为 2.37,显著高于其他的结构类似物;MIP 对黄芩素、黄豆苷元、槲皮素的选择系数分别为 1.58、1.99 和 1.72。这表明 MIP 上形成的印迹位点与白杨素分子高度匹配。MIP 对于白杨素的吸附量远高于黄芩素、槲皮素、黄豆苷元,这说明了 MIP 对于白杨素具有良好的特异性吸附。这是因为 MIP 上的印迹位点能够特异性识别并吸附模板分子白杨素,而黄芩素、槲皮素、黄豆苷元与 MIP 上的印迹位点并不能完全匹配,所以吸附量显著小于白杨素。相比之下,NIP 不存在印迹位点,因此,对于白杨素和其结构类似物的吸附没有显著区别,从而证明制备的 MIP 对白杨素分子具有特异性识别能力。

2.6 可重复利用性

选用同一批 MIP 进行吸附-解吸循环实验,研究 MIP 的可重复利用性,结果如图 9 所示。随着重复使用次数的增加,MIP 对白杨素吸附量出现了下降的趋势。经过 5 次循环实验后,吸附量下降至初始吸附量的 87.6%。吸附量的降低可能归因于洗脱时结合位点的破坏以及多次酸洗导致表面印迹层脱落。总的来说,制备的 MIP 表现出较高的机械强度和较佳的物理稳定性,并且有良好的再生能力,可重复使用。

2.7 MIP-固相萃取木蝴蝶

白杨素是中药材木蝴蝶中的主要活性成分之一,有很多的药用价值。由于中药基质的复杂性,白杨素的分离与纯化较为困难。针对这一问题,将制备的 MIP 作为固相萃取柱的填料,用于从木蝴蝶提取物中分离

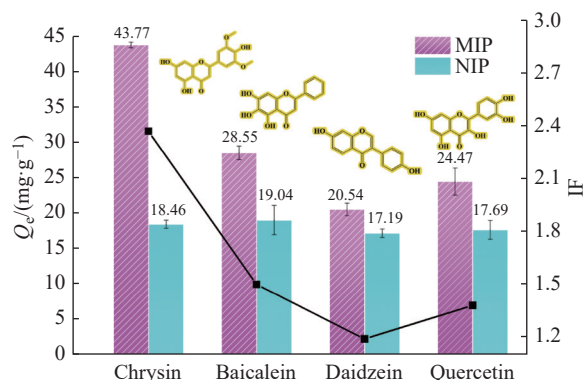


图 8 MIP 和 NIP 的选择性吸附

Fig. 8 Selective adsorption of MIP and NIP

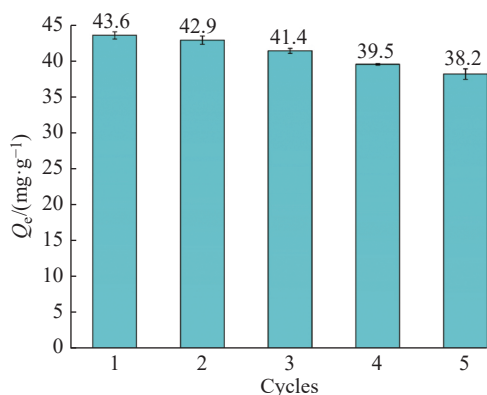


图 9 MIP 的重复利用性

Fig. 9 Reusability of MIP

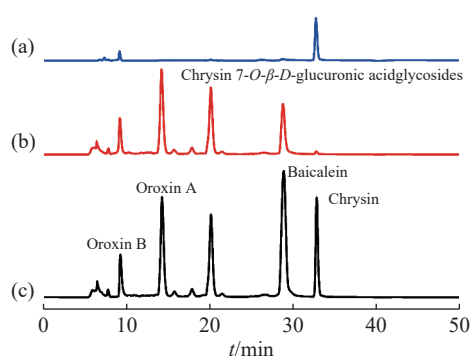


图 10 (a)木蝴蝶提取物、(b)经 MIP 萃取后剩余液和(c)洗脱液的液相色谱图

Fig. 10 Liquid chromatogram of (a) the crude extracts of *Oroxyllum indicum*, (b) the crude after being absorbed by MIP and (c) the eluents

及纯化白杨素,结果如图10所示。由图10(a)可知,木蝴蝶的粗提液中杂质较多,其中的主要成分木蝴蝶苷B(Oroxin B)、木蝴蝶苷A(Oroxin A)、7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(Chrysin 7-O- β -D-glucuronic acidglycosides)和黄芩素(Baicalein)分别对应9.4、14.3、20.1 min和28.9 min出现的色谱峰,而白杨素的出峰时间在32.8 min左右,峰面积占总面积的20.3%。由图10(b)可以看出,经MIP萃取后木蝴蝶提取液中的主要成分都有一定幅度的减少,其中白杨素最为明显。从图10(c)中可知,经过梯度洗脱后,洗脱液中出现了明显的白杨素单峰,峰面积占总面积的83.4%,这说明制备的MIP在复杂体系下依旧保持着对于白杨素的特异性识别能力,能够高效应用于天然产物中的白杨素分离纯化。

3 结论

(1)采用表面分子印迹技术,以SiO₂作为载体,合成了对白杨素具有特异性吸附的MIP。

(2)MIP具有良好的吸附性能,对白杨素的最大吸附量达到43.77 mg/g,印迹因子为2.37,经过5次吸附-解吸循环实验,吸附量仍能有初始吸附量的87.6%,为分离纯化白杨素提供了一种新的方法。

参考文献:

- [1] PICHICHERO E, CICONI R, MATTEI M, MUZI G M, CANINI A. Acacia honey and chrysin reduce proliferation of melanoma cells through alterations in cell cycle progression [J]. *International Journal of Oncology*, 2010, 37(4): 973-981.
- [2] BARBARIĆ M, MIŠKOVIĆ K, BOJIĆ M, LONČAR M B, SMOLČIĆ-BUBALO A, DEBELJAK Ž, MEDIĆ-ŠARIĆ M. Chemical composition of the ethanolic propolis extracts and its effect on HeLa cells [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2011, 135(3): 772-778.
- [3] BI F Y, YONG H M, LIU J, ZHANG X, SHU Y S, LIU J. Development and characterization of chitosan and D- α -tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate composite films containing different flavones [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 25: 100531.
- [4] RAJ S, SASIDHARAN S, TRIPATHI T, SAUDAGAR P. Biofunctionalized Chrysin-conjugated gold nanoparticles neutralize Leishmania parasites with high efficacy [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 205: 211-219.
- [5] TOUZANI S, EMBASLAT W, IMTARA H, KMAIL A, KADAN S, ZAID H, ELARABI I, BADIAA L, SAAD B. *In vitro* evaluation of the potential use of propolis as a multitarget therapeutic product: Physicochemical properties, chemical composition, and immunomodulatory, antibacterial, and anticancer properties [J]. *BioMed Research International*, 2019: 4836378.
- [6] ZHONG X, LIU D, JIANG Z, LI S, CHEN L, XIA D, LIU D, YAO Y, WANG X. Chrysin induced cell apoptosis and inhibited invasion through regulation of TET1 expression in gastric cancer cells [J]. *OncoTargets and Therapy*, 2020: 3277-3287.
- [7] BOOTHAPANDI M, RAVICHANDRAN R. Antiproliferative activity of chrysin (5, 7-dihydroxyflavone) from Indigofera tinctoria on human epidermoid carcinoma (A431) cells [J]. *European Journal of Integrative Medicine*, 2018, 24: 71-78.
- [8] 马红玲. 沉淀聚合法制备分子印迹聚合物及其性能研究 [D]. 黑龙江: 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2013.
MA H L. Preparation and characteristic of molecularly imprinted polymer via precipitation polymerization [D]. Qiqihar, Heilongjiang: Qiqihar University, 2013.
- [9] 杨红丽. 中国蜂胶化学组分分析及抗氧化活性组分的筛选和评价 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
YANG H L. Characterization of the chinese propolis chemical composition and screen and evaluation of the antioxidant components [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
- [10] GHARARI Z, BAGHERI K, DANAFAR H, SHARAFI A. Simultaneous determination of baicalein, chrysin and wogonin in four Iranian *Scutellaria* species by high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 2020, 16: 100232.
- [11] ZHANG Y, WANG B, JIA Z, SCARLETT C, SHENG Z. Adsorption/desorption characteristics and enrichment of quercetin, luteolin and apigenin from Flos populi using macroporous resin [J]. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 2019, 29: 69-76.
- [12] MONSALVE-ATENCIO R, MONTAÑO D F, CONTRERAS-CALDERÓN J. Molecular imprinting technology and poly (ionic liquid) s: Promising tools with industrial application for the removal of acrylamide and furanic compounds from coffee and other foods [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2023, 63(24): 6820-6839.
- [13] BELBRUNO J J. Molecularly imprinted polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 119(1): 94-119.
- [14] LIU Y, LIAN Z, LI F, MAJID A, WANG J. Review on molecular imprinting technology and its application in pre-treatment and

- detection of marine organic pollutants [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 169: 112541.
- [15] 曹丽萍, 李海杰, 尹明远, 张震, 陈玉洁, 邓启良. 含模板结构分子印迹材料制备及识别性能研究 [J]. *功能高分子学报*, 2019, 32(4): 513-521.
CAO L P, LI H J, YIN M Y, ZHANG Z, CHEN Y J, DENG Q L. Preparation of molecularly imprinted materials containing template structure and its recognition property [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(4): 513-521.
- [16] 胡子凡, 申永帅, 朱良宇, 陈浩, 吴雨晨, 王延梅. 基于分子印迹聚合物的 SPR 传感器用于牛血清蛋白的检测 [J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(4): 340-348.
HU Z F, SHEN Y S, ZHU L Y, CHEN H, WU Y C, WANG Y M. Molecularly imprinted polymers for determination of bovine serum albumin based surface plasmon resonance sensor [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(4): 340-348.
- [17] WANG Y, LI L, CHENG G, LI L, LIU X, HUANG Q. Preparation and recognition properties of molecularly imprinted nanofiber membrane of chrysin [J]. *Polymers*, 2022, 14(12): 2398.
- [18] ARABI M, OSTOVAN A, LI J, WANG X, ZHANG Z, CHOO J, CHEN L. Molecular imprinting: green perspectives and strategies [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(30): 2100543.
- [19] KUANG Y, CHEN W, CHEN Z, XIA Y, RAO Q, YANG S. Highly-efficient selective recognition and rapid enrichment of chrysin by magnetic surface molecularly imprinted polymer [J]. *Food Chemistry*, 2023, 405: 134993
- [20] DONG C, SHI H, HAN Y, YANG Y, WANG R, MEN J. Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 145: 110231.
- [21] HU C, LI J, KE J, LIANG J, LIU Q, WANG Q, HUANG W. The preparation and removal performance of carbamazepine/oxcarbazepine double template magnetic molecularly imprinted polymers [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122556.
- [22] BHOGAL S, MOHIUDDIN I, KAUR K, KIML K, MALIK A K. Mesoporous silica imprinted nanocomposites for selective adsorption and detection of levofloxacin [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 57: 104693.
- [23] CHENG Y, ZHAO X, ZHANG Q, LI X, WEI Z. Constructing imprinted reticular structure in molecularly imprinted hybrid membranes for highly selective separation of acteoside [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121572.
- [24] 程新杰. 提取方式对木蝴蝶化学成分及生物活性的影响与抗炎药效物质基础研究 [D]. 石家庄: 河北医科大学, 2022.
CHENG X J. Study on the effect of extraction methods on the chemical compounds and biological activities of semen oroxyli and pharmacodynamic Material Basis of anti-inflammatory [D]. Shijiazhuang: Hebei Medical University, 2022.
- [25] LI L, LI L, CHENG G, WEN S, WANG Y, HUANG Q, LIU X, CHEN G. Study of the preparation and properties of chrysin binary functional monomer molecularly imprinted polymers [J]. *Polymers*, 2022, 14(14): 2771.

(责任编辑: 刘亚萍)