

神秘果种子多酚大孔树脂纯化工艺研究

Purification of polyphenols from *Synsepalum dulcificum* seed with macroporous resins

马艺丹¹ 刘 红^{1,2} 马思聪¹ 闫瑞昕¹ 廖小伟¹

MA Yi-dan¹ LIU Hong^{1,2} MA Si-cong¹ YAN Rui-xin¹ LIAO Xiao-wei¹

(1. 海南师范大学化学与化工学院, 海南 海口 571158;

2. 热带特色药食同源植物研究与开发重点实验室, 海南 海口 571127)

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou, Hainan 571158, China; 2. Key Laboratory of Research and Development on Topical and Special Medicine and Edible Plant, Haikou, Hainan 571127, China)

摘要:分别采用 6 种大孔树脂 (AB-8、D101、HPD-500、S-8、DM130、X-5) 纯化神秘果种子多酚, 以吸附量、吸附率、解吸量、解吸率为评定参数, 优选出 X-5 为最佳树脂。研究其吸附等温线, 发现其与 Langmuir 等温线拟合良好。静态吸附与解吸结果表明: 最佳 pH 5.8, 最佳解吸液为 70% 乙醇。动态吸附与解吸结果表明: 最优样品液浓度为 1.2 mg/mL, 吸附液体积为 100 mL, 解吸液体积为 50 mL, 吸附流速为 1.0 mg/mL, 解吸流速为 1.5 mg/mL。研究结果表明: 经 X-5 纯化后的神秘果种子多酚含量提高了 2 倍, T-AOC 测定总抗氧化能力提高了 2.5 倍。说明该工艺适用于神秘果种子多酚的纯化。

关键词:神秘果; 多酚; 纯化; 抗氧化活性; 大孔树脂

Abstract: Taking the absorbability and desorption properties as parameters, the purifying conditions of polyphenol from *Synsepalum dulcificum* seed by macroporous resins, compared with five types of macroporous resins were investigated. The result showed that the X-5 macroporous resins was the best one. Through a nonlinear curve fitting with the Langmuir adsorption isotherm and Langmuir function curve was very high. The optimal adsorption process conditions were as followed: pH 5.8, 1.0 mL/min adsorption velocity. Besides, the best desorption conditions were: sample volume 100 mL, desorption velocity of flow 1.5 mL/min, dynamically elute with 50 mL concentration of desorption solution 70%. After being separated and purified by resin, the polyphenol content improved about 2 times and total antioxidant capacity significantly improved about 2.5 times. The method can be used for purification of polyphenols from *Synsepalum dulcificum* seed.

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (编号: 2166009); 海南省社会发展专项 (编号: 2015SF11); 海口市应用技术与开发项目 (编号: 2014-90); 海南省省级创新训练项目 (编号: 2013116580)

作者简介:马艺丹, 女, 海南师范大学在读硕士研究生。

通讯作者:刘红 (1967—), 女, 海南师范大学教授, 博士, 硕士生导师。
E-mail: lhyd123@sohu.com

收稿日期:2015-11-28

fied by resin, the polyphenol content improved about 2 times and total antioxidant capacity significantly improved about 2.5 times. The method can be used for purification of polyphenols from *Synsepalum dulcificum* seed.

Keywords: *Synsepalum dulcificum*; polyphenol; purification; antioxidant activity; macroporous resins

神秘果又称变味果或蜜拉圣果, 属山榄科, 是一种天然的药食同源植物, 目前国内外已大量种植^[1]。据报道^[2], 其种子中含有大量的多酚类物质 (11.54 mg/g)。医学研究^[3]表明, 氧化损伤是导致许多慢性疾病, 如血管病、癌症和衰老性疾病的重要原因, 多酚的抗氧化功能可以对这些慢性病起到预防作用。

目前纯化多酚的方法主要有: 柱层析分离法、色谱分离法、膜分离法等^[4]。其中大孔树脂可作为柱层析的填料。大孔树脂具有良好的物化性质, 无污染, 操作简单, 高选择性、大吸附量、易再生、易吸附、易解吸等优点, 已广泛用于多酚、黄酮等目标成分的分离纯化^[5], 但却尚未见此法用于纯化神秘果种子多酚的相关报道。不同成分物质所适用的大孔树脂的种类也不尽一致, 极性、比表面积、孔径等均可作为参考条件^[5]。因此, 本试验拟以神秘果种子为研究原料, 分别采用 6 种大孔树脂 (AB-8、D101、HPD-500、S-8、DM130、X-5) 纯化神秘果种子多酚, 优选大孔树脂以及最优纯化工艺条件, 旨在为神秘果种子多酚的工业化纯化生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

神秘果种子: 采摘于海南省保亭县;

大孔吸附树脂 (表 1): AB-8、D101、HPD-500、S-8、DM130、X-5 型, 天津南开大学化工厂;

表 1 6 种大孔树脂的理化性能指标

Table 1 The physical and chemical performance of six macroporous resins

树脂型号	外观	极性	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	粒径范围/ mm	平均孔径/ nm
AB-8	乳白色半透明球状颗粒	弱极性	480~520	0.315~1.250	12~16
D101	乳白色不透明球状颗粒	非极性	500~550	0.300~1.250	10~12
HPD-500	白色不透明球状颗粒	极性	500~550	0.300~1.250	55~75
S-8	黄色不透明球状颗粒	极性	100~120	0.300~1.250	28~30
DM130	乳白色不透明球状颗粒	中极性	500~550	0.300~1.250	9~10
X-5	乳白色不透明球状颗粒	弱极性	500~600	0.300~1.250	29~30

无水碳酸钠、丙酮、石油醚、无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
没食子酸标准品:分析纯,上海金穗生物科技有限公司;
福林酚试剂:分析纯,美国 Sigma 公司。

1.2 主要仪器设备

超声波清洗仪:XO-5200DTS 型,南京先欧仪器制造有限公司;
双光束紫外可见分光光度计:i8 型,济南海能仪器股份有限公司;
实验室纯水机:Unique-R10(UV+UF)型,厦门锐思捷科学仪器有限公司;
电子天平:TP-214 型,丹佛仪器北京有限公司;
数显恒温水浴锅:HH-1 型,江苏智博瑞仪器制造有限公司;
回旋振荡器:THZ-82A 型,金坛市荣华仪器制造有限公司;
蠕动泵:BT-100CA 型,重庆市杰蠕动泵有限公司。

1.3 方法

1.3.1 大孔树脂预处理流程

分别取 6 种大孔树脂(AB-8、D101、HPD-500、S-8、DM130、X-5)→95%乙醇浸泡 24 h(充分溶胀)→过滤→反复用去离子水洗(流出液无白色浑浊,无乙醇味,中性)→5%盐酸浸泡 12 h→去离子水洗(中性)→5%氢氧化钠浸泡 12 h→去离子水淋洗(中性)→用蒸馏水保鲜(密封备用)

1.3.2 多酚的提取

神秘果种子→粉碎过筛(60 目)→石油醚脱脂(3 倍体积石油醚,脱脂 3 次)→粉末烘干至恒重→双水相体系一次超声浸提(硫酸铵 0.22 g,60 ℃,1:10(*m*:*V*),100 min,200 W)→静置分层→上层为浸提液

1.3.3 种子多酚标准曲线的建立 根据文献[6],修改如下:精密称取没食子酸对照品 0.1 g,用蒸馏水溶解,配制 100 μg/mL 的标准液。准确量取 0.00,0.05,0.10,0.15,0.20,0.25,0.30,0.35 mL 于 8 个 10 mL 容量瓶,分别精确移取 2 000,1 950,1 900,1 850,1 800,1 750,1 700,1 650 μL 蒸馏水于 8 个容量瓶中,摇匀,分别加 2 mol/L 福林试剂 1.0 mL,静置 6 min 后分别加入 10%的碳酸钠溶液 1.0 mL,置于 25 ℃水浴中避光静置 2 h,测定溶液在 765 nm 处的吸

光值(*A*₇₆₅)。以种子多酚浓度为横坐标 *C*(mg/mL),以吸光度 *A* 为纵坐标。

1.3.4 吸附树脂的初步选择

(1) 各树脂吸附量、吸附率的动态趋势:准确称取 6 种预处理后经滤纸吸干的树脂各 2 g,分别置于 150 mL 锥形瓶中,依次加入 1.2 mg/mL 多酚样品液 50 mL,密封后水浴摇床振荡(25 ℃、120 r/min、24 h),分别在开始吸附后的 0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,6.0,8.0,10.0,12.0 h 时,依次取上清液,测剩余多酚浓度,按式(1)、(2)计算吸附量、吸附率。绘制静态吸附曲线。

$$A = \frac{(C_0 - C_e) \times V_0}{m}$$

(1)

$$B = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%$$

(2)

式中:
A——树脂饱和时的吸附量,mg/g;
B——树脂的吸附率,%;
*C*₀——多酚提取液的初始浓度,mg/mL;
*C*_{*e*}——吸附平衡后多酚的质量浓度,mg/mL;
*V*₀——多酚提取液的体积,mL;
m——吸附树脂的质量,mg。

(2) 各树脂解吸量、解吸率的动态趋势:将 6 种充分吸附的树脂过滤后置于 150 mL 锥形瓶中,加入同体积 70%的乙醇,密封后摇床振荡(25 ℃、120 r/min、8 h),分别在洗脱后的 1,2,3,4,6,8 h 时,取适量洗脱液测多酚浓度,按式(3)、(4)计算解吸量、解吸率。绘制静态解吸曲线。

$$Z = \frac{C_d \times V_d}{m}$$

(3)

$$Y = \frac{C_d \times V_d}{(C_0 - C_e) \times V_0} \times 100\%$$

(4)

式中:
Z——树脂的解吸量,mg/g;
Y——树脂的解吸率,%;
*C*_{*d*}——洗脱液中多酚的浓度,mg/mL;
*V*_{*d*}——洗脱液的体积,mL;
m——吸附树脂的质量,mg;
*C*₀——多酚提取液的初始质量浓度,mg/mL;
*C*_{*e*}——吸附平衡后多酚的浓度,mg/mL;

V_0 ——多酚提取液的体积,mL。

1.3.5 静态吸附与解吸附

(1) 等温线的绘制:准确称取 6 份预处理后经滤纸吸干的树脂各 2 g,分别置于 150 mL 锥形瓶中,依次加入浓度分别为 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mg/mL 的多酚样品液各 50 mL,密封后分别在 30 ℃ 水浴摇床振荡(120 r/min、24 h)充分吸附,取适量上清液测剩余多酚含量,计算不同浓度时树脂吸附多酚的含量。

(2) pH 对吸附效果的影响:将提取的多酚样品液用 1% HCl 和 1% NaOH 调节 pH 分别为 2.8、4.8、5.8、6.8、8.8。按照 1.3.5(1)的方法,依次加入不同 pH 的样品液各 50 mL,置于恒温振荡器(30 ℃、120 r/min、24 h)。测定平衡液中多酚含量。计算不同 pH 条件下吸附多酚的含量。

(3) 乙醇浓度对解吸效果的影响:准确称取 8 份预处理后经滤纸吸干的树脂各 2 g,置于 150 mL 锥形瓶,依次加入 1.2 mg/mL 多酚样品液 50 mL,密封后水浴摇床振荡(30 ℃、120 r/min、24 h),充分吸附后,测定平衡液中多酚浓度,计算吸附量。将树脂过滤后,依次用 30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100% 的乙醇溶液 50 mL 洗脱,密封后水浴摇床振荡(30 ℃、120 r/min、24 h),测定解吸液中多酚含量。比较不同浓度乙醇对解吸附效果的影响。

1.3.6 动态吸附与解吸附

(1) 样品液浓度的优选:称取预处理后的树脂,装入 20 mm×300 mm 层析柱 15 cm 处,一段时间树脂平衡后,配制浓度为 0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 mg/mL 的样品液,在 30 ℃、pH 5.8(用 1% HCl 和 1% NaOH 调节)的条件下,分别以 1.0 mL/min 的速度对样品液进行动态吸附。收集流出液,测定平衡液中多酚含量,计算吸附量。

(2) 吸附液体积的确定:选取最佳样品液浓度以 1.0 mL/min 的流速上样,收集流出液,每流出 20 mL 样品液测其多酚含量。绘制流出液体积与多酚含量关系的曲线。

(3) 解吸液体积的确定:使上述树脂达到吸附平衡后,用适量蒸馏水淋洗,用 70% 乙醇以 1.0 mL/min 的流速解吸,收集流出液,每流出 5 mL 解吸液测其多酚含量。绘制流出液体积与多酚含量关系的曲线。

(4) 吸附流速的优选:选取如上最佳浓度的样品液,调节 pH 5.8,控制蠕动泵分别以 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL/min

的吸附流速,分瓶收集流出液测其体积和多酚浓度,计算吸附多酚含量。

(5) 解吸流速的优选:选取浓度为 1.0 mg/mL、pH 5.8 的样品液,以最佳吸附流速上样,直到吸附达到平衡后,取 70% 乙醇分别以 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL/min 的流速对其洗脱,分瓶收集流出液测其吸光度。绘制不同洗脱流速下的解吸曲线。

1.3.7 经 X-5 纯化后总抗氧化能力测定 将纯化前后的样品液扫描紫外光谱,对比前后吸光度,考察纯化效果。分别取提取液和纯化后的洗脱液适量,用 70% 乙醇稀释 5 倍。采用 T-AOC 试剂盒,测定经 X-5 纯化前后总多酚的总抗氧化能力。

2 结果与分析

2.1 多酚标准曲线

通过对不同质量浓度多酚吸光值的测定,得到种子多酚的线性回归方程为 $Y=0.013\ 92x+0.036\ 92$, $R^2=0.999\ 5$ 。

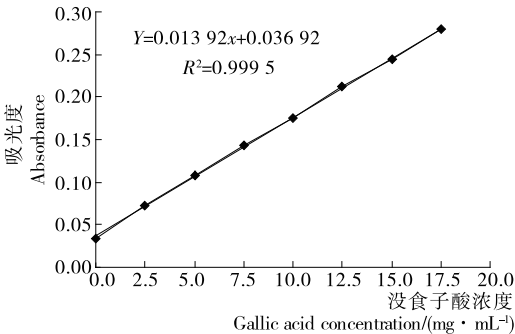


图 1 没食子酸标准曲线
Figure 1 The standard curve of gallic acid

2.2 树脂的优选

2.2.1 对 6 种树脂的吸附量、吸附率、解吸附量、解吸附率的评定 由表 2 可知,S-8 和 X-5 均有较高的吸附率,但 S-8 的解吸率只有 41.75%,说明吸附量不仅仅与平均孔径有关,同时也受比表面积的影响,导致 S-8 吸附的多酚不易被解吸出来^[7],由于 HPD500 和 X-5 的比表面积相对较大,因此解吸率也相对较高。通过吸附与解吸附率的宏观评定,初步筛选 X-5 为宜。

表 2 6 种树脂静态吸附与解吸试验结果
Table 2 The result of static adsorption and desorption rates of six macroporous resins

树脂型号	平衡浓度/ (mg · mL ⁻¹)	吸附量/ (mg · g ⁻¹)	吸附率/ %	解吸量/ (mg · g ⁻¹)	解吸率/ %
AB-8	0.363 8	15.91	63.62	12.45	78.34
D101	0.232 4	19.19	76.76	13.55	70.61
HPD500	0.298 9	17.53	70.11	14.07	80.27
S-8	0.164 6	21.73	83.54	9.07	41.75
DM130	0.245 6	18.86	75.44	14.26	75.63
X-5	0.182 7	20.43	81.73	17.14	83.91

2.2.2 6 种树脂静态吸附的动态趋势 大孔树脂的吸附能力与极性、比表面积、孔径等因素有关。因此,考察几种不同类型的大孔树脂的吸附能力。由图 2 可知,6 种树脂都具有较快吸附多酚的能力,随着时间的变化,吸附速率在 1 h 后变化比较稳定,且在 12 h 时 6 种树脂均已经达到吸附平衡。但是不同树脂因理化性质不尽相同,对多酚的吸附量差别也较大。S-8 吸附量最大(21.73 mg/mL),其余依次为:X-5、D101、DM130、HPD500、AB-8。

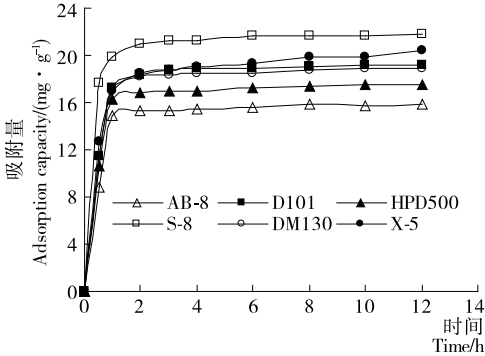


图 2 6 种树脂静态吸附的动态趋势

Figure 2 Static absorptive dynamics trend of six types of resins

2.2.3 6 种树脂静态解吸附的动态趋势 由图 3 可知,6 种树脂解吸多酚的能力均不相同。解吸速率也有明显的差异,X-5 在 1 h 时,解吸率已经达到 83.91%,且 2 h 时基本已经达到平衡。其次,HPD500、AB-8 和 DM130 的解吸率较 X-5 稍低,但均在 4 h 后才达到解吸平衡,时间较长。S-8 的解吸率最低只有 41.75%,可能是由于 S-8 的极性比解吸液的极性还要强所导致的。虽 D101 的解吸率较 S-8 高,但均 6 h 才达到解吸平衡。综合表 2 和图 2、3 可知,X-5 为最佳树脂。

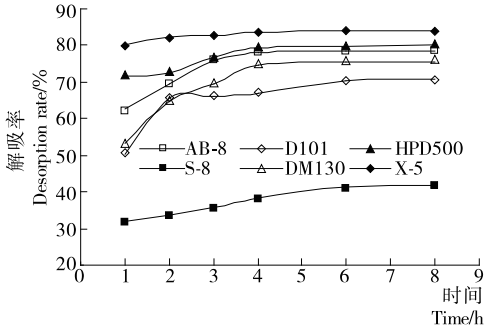


图 3 6 种树脂静态解吸附的动态趋势

Figure 3 Static desorption dynamics trend of six types of resins

2.3 静态吸附与解吸附

2.3.1 Langmuir 等温线 由图 4 可知,Langmuir 等温线 $R^2=0.9955$,说明此等温线可以用来描述神秘果种子多酚, $Q_{m+}=45.25$ mg/g 表明为单分子层吸附^[8-9]。因此,较适用于低浓度吸附。

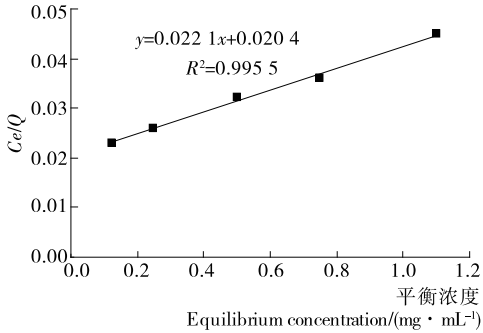


图 4 Langmuir 等温线

Figure 4 The Langmuir adsorption isotherm

2.3.2 pH 对吸附效果的影响 由图 5 可知,pH 对树脂吸附量影响显著。pH 值过高或过低都会导致吸附量下降。当 pH 在 2.8~5.8 时,随着 pH 增大吸附量升高。当 pH 为 5.8 时,吸附量达到最大,为 24.4 mg/mL。当 pH 大于 5.8 时,吸附量降至更低。可能是种子多酚中含有某些不稳定且受 pH 影响较大的物质(如酚羟基),过碱会解离出氢离子,减弱氢键间作用力,使吸附量降低。弱酸条件多酚多以分子态存在,更易于树脂对多酚的吸附^[10-11]。因此,选 pH 5.8 最佳。

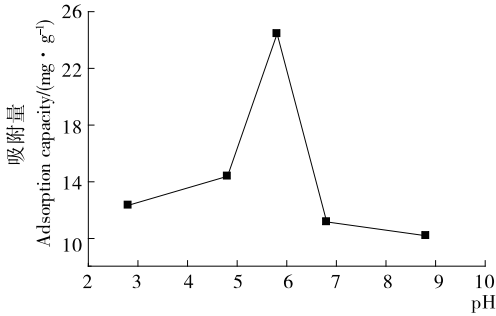


图 5 pH 对吸附效果的影响

Figure 5 Influence of pH value on absorption capacity

2.3.3 乙醇浓度对解吸附效果的影响 乙醇浓度对大孔树脂的解吸率有明显的影响,选用乙醇作为解吸液具有无毒、经济等优点。由图 6 可知,乙醇浓度为 30%时,解吸率很低,仅 59.8%。乙醇浓度增大至 70%时,解吸率达到最大(82.9%)。继续增大乙醇浓度,解吸率反而显著下降。可能是多酚易溶于水,所以高浓度的乙醇因含水量低不利于多酚溶解,乙醇浓度过低又不利于极性物质解吸出来^[12-13]。因此,综合成本与效果,选 70%乙醇最佳。

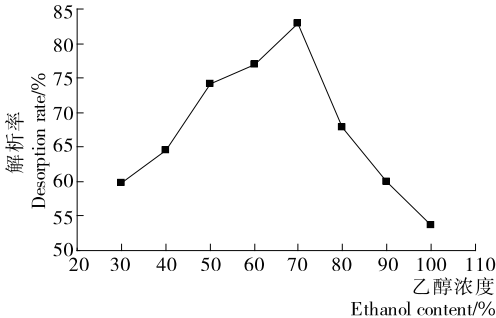


图 6 乙醇浓度对解吸附效果的影响

Figure 6 Influence of ethanol content on absorption capacity

2.4 动态吸附与解吸附

2.4.1 样品浓度对吸附量的影响 由图 7 可知,低浓度时随着多酚浓度增大吸附量也随之升高,当浓度为 12 mg/mL 时,吸附量达到最大(24.5 mg/mL)。继续增大样品浓度,吸附量持续下降。原因是低浓度时,多酚可与树脂的孔径充分接触,利于吸附。而增大浓度的同时,当多酚进入到树脂孔径内无法充分扩散,树脂吸附杂质的量也随之增多,甚至阻碍多酚进入孔径,导致吸附量下降。因此,样品液浓度为 1.2 mg/mL 最佳。

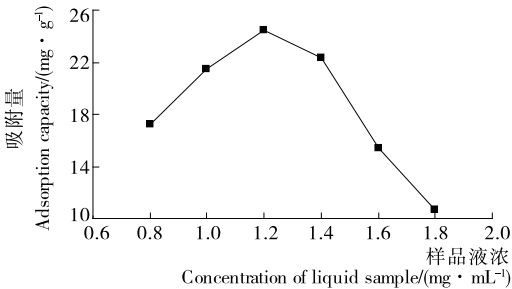


图 7 样品浓度对吸附量的影响

Figure 7 Influence of sample solution concentration on absorption capacity

2.4.2 吸附液体积与浓度的动态变化趋势 由图 8 可知,样品液流出 15 mL 前,流出液的浓度变化幅度稍大,随后 15 mL 到 95 mL,浓度增大较为均匀。流出 95 mL 以后,浓度不再变化,说明树脂已经吸附饱和。因此,考虑效果与耗时因素,上样 100 mL 最佳。

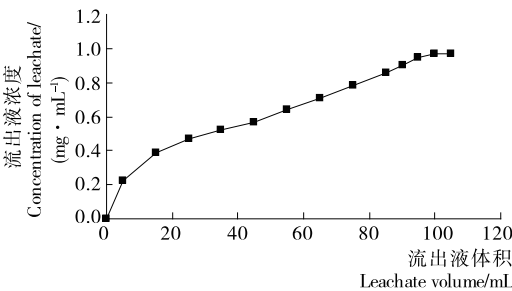


图 8 吸附液体积与浓度的动态变化趋势

Figure 8 Dynamic changes trend of the adsorption volume and concentration

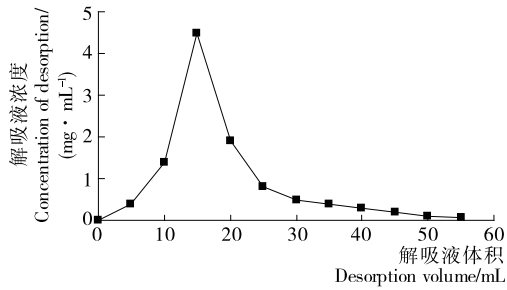


图 9 解吸液体积与浓度的动态变化趋势

Figure 9 Dynamic change trend of parsing fluid volume and concentration

吸液体积 5~10 mL 时,已有少量多酚解吸出来。随着体积增大,解吸液浓度迅速升高,15 mL 时浓度达到最大(4.5 mg/mL)。随着体积继续增大,浓度逐渐降低,50 mL 时解吸液的浓度趋近于零,之后浓度变化甚小。说明此时多酚已被完全解吸。因此,考虑回收因素,选 50 mL 解吸液最佳。

2.4.4 吸附液流速对吸附量的影响 由图 10 可知,流速过低(0.5 mL/min)时,吸附量只有 10.2 mg/g。当流速为 1 mL/min 时,吸附量可达到最大值(20.4 mg/g)。相对于 0.5 mL/min,吸附量增大了 1 倍。而继续增大吸附液流速,吸附量却呈现降低趋势。原因是高吸附液流速的多酚物质还没来得及被树脂吸附就流出,使多酚与树脂的接触时间过短^[14-15]。但吸附流速若太低,使树脂的孔径不能得到充分利用吸附不完全,会延长吸附周期。因此,综合考虑选 1 mL/min 为最佳吸附流速。

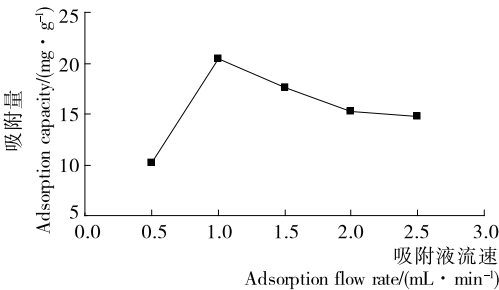


图 10 吸附液流速对吸附量的影响

Figure 10 Influence of adsorption flow rate on absorption capacity

2.4.5 解吸液流速对解吸率的影响 由图 11 可知,解吸液流速为 0.5 mg/min 时,解吸率为 76.4%,当流速达到 1.5 mg/min 时,解吸率达到最大(83.9%)。流速大于 1.5 mL/min 时,解吸液与多酚接触时间短作用不充分,洗脱不完全,导致解吸率降低^[16-18]。因此,选 1.5 mL/min 为解吸流速。

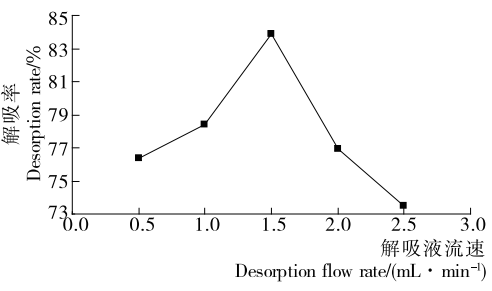


图 11 解吸液流速对解吸率的影响

Figure 11 Influence of desorption flow rate on desorption capacity

2.5 纯化后总多酚含量和总抗氧化能力测定

由图 12 可知,纯化前后紫外图谱走势相同,而且纯化后的吸光度明显高于纯化前,280 nm 存在多酚的特征峰,说明此工艺纯化效果良好。

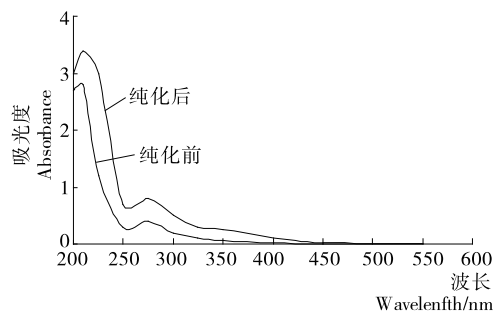


图 12 种子多酚溶液纯化前后的吸收曲线
Figure 12 Absorption curve of seed polyphenols solution before and after purification

经优化方案纯化后,神秘果种子多酚提取液中总多酚含量由原来的 0.92 mg/g 提高到 1.93 mg/g,提高了 2 倍。通过 T-AOC 试剂盒测定,纯化前总抗氧化能力为 467.7 U/mL,纯化后为 1 169.3 U/mL,提高了 2.5 倍。说明纯化效果良好。

3 结论

(1) 以吸附量、吸附率、解吸量、解吸率为评定参数,结合静态吸附与解吸附的动态趋势曲线,比较(AB-8、D101、HPD-500、S-8、DM130、X-5)6 种树脂对神秘果种子多酚的纯化效果,优选出 X-5 为最佳吸附树脂。

(2) 静态吸附与解吸附表明:神秘果种子多酚的等温曲线符合 Langmuir 等温线,由斜率和截距可知最大吸附量为 45.25 mg/g,说明 X-5 对神秘果种子多酚是单分子层吸附,因此,适于选用低浓度样品液。pH 5.8 时吸附效果好,解吸液选用 70%乙醇时解吸率高。

(3) 动态吸附与解吸附表明,最佳条件为:样品液浓度 1.2 mg/mL、吸附液体积 100 mL、解吸液体积 50 mL、吸附液流速 1.0 mL/min、解吸液流速 1.5 mL/min。解吸曲线对称性良好,无拖尾,解吸液用量少,解吸完全。因此,适用于吸附神秘果种子多酚。

(4) 按筛选出的吸附与解吸条件经 X-5 纯化后,神秘果种子多酚提取液中总多酚含量提高了 2 倍。采用 T-AOC 试剂盒测定,总抗氧化能力提高了 2.5 倍。说明如上方案适用于对神秘果种子多酚的纯化。

参考文献

[1] 卢圣楼,刘红,曹佳佳,等. 神秘果中齐墩果酸和五环三萜含量的测定[J]. 食品工业, 2012, 33(3): 130-133.
[2] 齐赛男,贾桂云,卢圣楼,等. 神秘果种子挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 海南师范大学学报: 自然科学版, 2012, 25(1): 73-76.
[3] 卢圣楼,刘红,贾桂云,等. 神秘果叶营养成分分析与评价[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(17): 111-114.
[4] 陈亮,李医明,陈凯先,等. 植物多酚类成分提取分离研究进展

[J]. 中草药, 2013, 44(11): 1 501-1 507.
[5] 张晓丽,曾晓雄,李春阳,等. 莱籽多酚提取工艺的优化[J]. 食品与机械, 2012, 28(2): 142-146.
[6] Guo Hai-dong, Zhang Qing-feng, Chen Ji-guang, et al. Large scale purification of puerarin from puerariae *Lobatae Radix* through resins adsorption and acid hydrolysis[J]. Journal of Chromatography B, 2015, 980: 8-15.
[7] George E, Chen Die-jun. Contents of phenolics and flavonoids and antioxidant activities in skin, pulp, and seeds of miracle fruit [J]. Food Science, 2011, 76(3): C479-C482.
[8] Du Li-qing, Shen Yi-xiao, Zhang Xiu-mei, et al. Antioxidant-rich phytochemicals in miracle berry (*Synsepalum dulcificum*) and antioxidant activity of its extracts[J]. Food Chemistry, 2014, 153(9): 279-284.
[9] 李志洲. 微波辅助提取石榴叶中多酚类物质的工艺[J]. 食品与机械, 2009, 25(4): 72-75.
[10] Li Xiao-juan, Fu Jie-yu, Luo Meng, et al. Preparative separation of dryofragin and aspidin BB from *Dryopteris fragrans* extracts by macroporous resin column chromatography[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2012, 61(5): 199-206.
[11] Claire L B, Florence L, Dominique P, et al. Purification of organic acids by chromatography: Adsorption isotherms and impact of elution flow rate[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 141: 105-112.
[12] Zhao Zhan-yi, Dong Lu-lu, Wu Yan-li, et al. Preliminary separation and purification of rutin and quercetin from *Euonymus alatus* (Thunb.) Siebold extracts by macroporous resins[J]. Food and Bioproducts Processing, 2011, 89(4): 266-272.
[13] 张赟彬,李彩侠,吴亚卿. 黄酮类化合物的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2005, 21(5): 77-73.
[14] 赵玉红,翟延安,党媛,等. 响应面法优化樟子松树皮松多酚纯化工艺研究[J]. 北京林业大学学报, 2014, 36(1): 138-142.
[15] 张智,于震,王振宇,等. 落叶松树皮多酚纯化工艺研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(5): 187-191.
[16] 王旭苹,杨磊,杨小兰,等. 大孔树脂纯化酒花多酚及其组成分析[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 15-20.
[17] 郝鹏飞,黄昀,李勇,等. 辣椒叶多酚纯化工艺研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(11): 206-209.
[18] 袁英姿,曹清明,钟海雁,等. 大孔吸附树脂纯化油茶籽多酚的研究[J]. 食品与机械, 2009, 25(1): 61-63, 85.