实验技术与方法

IER-CNTs联合 DLSPE-HPLC 对甘草饮片中 5 种有效成分的 富集分离与含量测定

郭新颖,陈峰,张卫兵 (南通市疾病预防控制中心,江苏南通 226001)

摘 要:目的 建立大孔弱碱阴离子交换树脂-碳纳米管的双层固相萃取-高效液相色谱法同时测定药食同源中药材甘草饮片中甘草苷、甘草素、甘草查尔酮 A 和光甘草定 5 种有效成分及其含量,为甘草饮片质量安全综合评价提供参考。方法 采用 Platisil ODS 色谱柱,以乙腈-0.05% 磷酸为流动相,梯度洗脱,检测波长为 237 nm,柱温为 30 °C,流速为 1.0 mL/min。对甘草样品的有效成分及其含量进行统计测定和成分聚集解析。结果 该法方法线性关系良好(r>0.999),线性范围为 0.5~100 μ g/ml,回收率为 94.58~97.45%,相对标准偏差为 1.3~3.2%,5 种目标组分富集效率高、分离效果好。甘草饮片中 5 种目标组分均有检出,总体质量好。结论 本法适用于甘草样品中 5 种有效成分的同时测定及其含量分析,成分分析统计可为批量开发甘草药效及其质量安全的综合评价提供理论参考和方法指导。

关键词:甘草;高效液相色谱;阴离子交换树脂;碳纳米管

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2025)02-0145-08

DOI:10. 13590/j. cjfh. 2025. 02. 006

Enrichment, separation, and content determination of five effective components in liquorice root tablets by IER-CNTs combined with DLSPE-HPLC

GUO Xinying, CHEN Feng, ZHANG Weibing

(Nantong Center for Disease Control and Prevention, Jiangsu Nantong 226001, China)

Abstract: Objective To establish a double-layer solid phase extraction and high performance liquid chromatography (DLSPE-HPLC) method for the simultaneous determination of five active components, including Liquiritin, Isoglycyrrhizin, Glycyrrhizin, Glycyrrhizic Chalcone A and Glabridine, in medicinal and edible Chinese herbal Liquorice root tablets using macroporous weak base anion exchange resin-carbon nanotubes (IER-CNTs). To provide reference for the quality and safety comprehensive evaluation of licorice decoction pieces. **Methods** The chromatography was performed on a Platisil ODS column with acetonitrile-0.05% phosphoric acid as mobile phase and gradient elution. The detection wavelength was set at 237 nm, the column temperature was 30 $^{\circ}$ C, and the flow rate was 1.0 mL/min. The active components and their contents of liquorice samples were determined statistically and analyzed by component analysis. **Results** The linear relationship of this method is good (r>0.999), with a linear range of 0.5-100 μ g/ml, a recovery rate of 94.58-97.45%, and a relative standard deviation of 1.3-3.2%. Five target components were detected in Liquorice root tablets, and the overall quality was good. **Conclusion** This method is suitable for simultaneous determination and content analysis of 5 active components in Glycyrrhiza liquorice samples. Component analysis statistics can provide theoretical reference and methodological guidance for comprehensive evaluation of drug efficacy and quality safety of glycyrrhiza liquorrhiza in batch development.

Key words: Licorice; high performance liquid chromatography; anion exchange resin; carbon nanotubes

收稿日期:2024-05-31

基金项目:江苏省预防医学科研课题面上项目(Ym2023021);江苏省中医药局项目(YB2020068)

作者简介:郭新颖 女 高级工程师 研究方向为食药毒害因子检测与健康评价 E-mail:jsntjk2015@126.com

通信作者:张卫兵 男 主任医师 研究方向为食药分析与评价 E-mail:jsntjkzwb@126.com

甘草(Liquorice root, 拉丁文 Glycyrrhizae Radix et Rhizoma)既是我国的传统中药材,也是一种常见药 食同源的补益类中草药,属于药食同源食品。甘草 提取物中的黄酮类化合物已被证实具有抗炎、抗溃 疡、抗病毒、抗肿瘤等临床治疗的功效[1-2],新发现的 主要活性成分甘草苷、异甘草苷、甘草素、甘草查尔 酮 A 和光甘草定均含有酚羟基和苯环基团(化学结 构见图 1),具有优异的药理作用、在药食同源领域用

图 1 甘草主要药用成分甘草苷、异甘草苷、甘草素、甘草查尔酮 A 和光甘草定的化学结构式

Figure 1 Chemical structure formula of liquiritin, isoglycyrrhizin, glycyrrhizin, glycyrrhizic chalcone A and glabridine

大孔树脂和碳纳米管都是吸附性和筛选性极强 的富集分离纳米材料,其吸附性是由于范德华力、分 子间作用力或氢键的联合作用,筛选多官能团、高比 表面积和适配孔型结构的复合材料,能够有效提高静 态吸附体量和吸附能力,提升全程富集萃取的整体效 果[9-10]。大孔树脂是目前广泛采用的分离天然产物的 方法[11-12],碳纳米管近年来也广泛用于化学组分的富 集分离[13-14],二者结合有望用于甘草提取物中有效成 分的分离纯化工艺中。基于此,本研究采用大孔弱碱 阴离子交换树脂联合碳纳米管(Ion exchange resincarbon nanotubes, IER-CNTs)的双层固相萃取装置,建 立了从甘草中高效富集分离5种有效成分的提取技 术与检测模型,使5种目标组分和基体杂质得到良好 分离的同时,改善了甘草中多组分的富集分离效率。 在测定含量时,采用高效液相色谱分析法,通过外标-定量准确测定甘草中有效成分的含量。该法与传统 色谱法相比,样品预处理简单快捷、绿色环保,为甘草 饮片中5种成分的含量测定提供了一种新的预处理 与光谱分析联用方法,也为进一步开发甘草药效及其 在药食同源领域的应用提供新型富集与检测方案。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱(High performance liquid

chromatography, HPLC) 仪(1260型,美国安捷伦), 超声波清洗机(HN10-300D,上海汉诺仪器有限 公司)。

途广泛[3-4]。甘草中的主要活性成分起初多采用溶剂

萃取或离子交换树脂层析等提取方法[5-6],但该法操

作烦琐、有机溶剂使用频繁、环境污染程度高、无法

甘草(豆科植物甘草 Glycyrrhiza uralensis Fisch. 的干燥根及根茎)样品,市售,产地甘肃,批号 201021, 购自南通中药材市场,经鉴定为真品。甘草苷 (2101863, 纯度≥98%)、甘草素(2105999, 纯度≥ 98%),购自上海安谱实验科技股份有限公司;异甘 草苷(B21524,纯度>98%)、光甘草定(B20474,纯度> 98%),购自上海源叶生物科技有限公司;甘草查尔 酮 A(K2110124,纯度≥96%),购自上海阿拉丁试剂 有限公司。甲醇(T1101440)、乙腈(JB130130)均为 色谱纯级,无水乙醇、冰醋酸均为分析纯。D301型 大孔苯乙烯系离子交换树脂、羧基化碳纳米管、中 性氧化铝。

1.2 方法

1.2.1 IER-CNTs 合成

IER-CNTs 采用原位浸渍法进行混合交联。分 别称取一定量的阴离子交换树脂和羧基化碳纳米 管放入烧杯中,用无水乙醇浸泡 30 min,超声震荡 30 min 后,纯水和乙醇反复洗涤,60 ℃烘干备用。

1.2.2 固相萃取

双层固相萃取(Double-lager solid phase extraction, DLSPE)柱由中性氧化铝和 IER-CNTs 分层组装,中 间加盖聚乙烯筛板压实并保证两层吸附剂相对分离。混合均匀后置于聚丙烯管柱腔内,组装后的DLSPE 柱分别以乙醇和 1.0 mol/L NaOH 为活化液、50% 甲醇为淋洗液、乙醇为洗脱液。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: Platisil ODS 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相:乙腈(A)和 0.05% 磷酸溶液(B);梯度洗脱程序: 0~4 min, 20%→70%A; 4~7 min, 70%→90%A; 7~12 min, 90%→40%A; 12~16 min, 40%→10%A;柱温:30°C;流速:1.0 mL/min。进样量:10 μL;检测波长: 237 nm。

1.2.4 溶剂提取

粉碎均匀的干燥甘草样品过 50 目筛,准确称取 2.0 g,加入 80% 甲醇 25 mL,震荡 30 min,超声 30 min,连续 2 次重复提取,合并提取液。采用 50% 甲醇淋洗活化柱,样液过 DLSPE 柱,6 mL 乙醇洗脱后接收流出液,浓缩蒸发至近干,定容到 1 mL,过滤膜待测。

1.2.5 标准曲线

分别称取一定量标准品并用移液枪吸取甲醇溶液补足至固定体积,得到 $1\,000\,\mu g/mL$ 单一标准溶液。分别吸取 0.5、1.0、2.0、5.0 、10.0 、20.0 、50.0 、 $100\,\mu L$ 定容至 $1\,000\,\mu L$,配制成质量分数分别为 0.5、1.0、2.0、5.0 、10.0 、20.0 、 $100\,\mu g/mL$ 的混合标准溶液。以色谱图所对应的目标组分的质量浓度($\mu g/mL$)为横坐标,以目标组分的积分峰面积(mAU)为纵坐标进行线性拟合,绘制 $5\,$ 种不同目标组分的标准曲线。

1.2.6 含量测定

采用 Agilent 1260 HPLC 分别将不同批次处理 后的甘草样品进样分析,并获得对应的色谱图。根 据建立的色谱条件对甘草饮片样品进行测定,外标 法定量,计算样品中不同组分的质量浓度,换算为 对应含量。结果计算公式为:

$X=C\times V\times 10^{-3}/m$

式中:X 是样品中各自目标组分的含量,单位 mg/g; C 是目标组分积分峰面积代入标准曲线计算得到的质量浓度,单位 $\mu g/mL$;V 是定容体积,单位 mL;m 是样品质量,单位 g; 10^{-3} 是换算系数。

2 结果

2.1 固相萃取材料的选择

由于目标组分具有对称的苯环和酚羟基基团, D301型大孔弱碱性阴离子交换树脂由苯乙烯和二乙烯苯共聚基体上聚合功能团叔胺基[-N(CH₃)₂]构成,因此选用 D301型大孔弱碱性苯乙烯系非极性 阴离子树脂。300 mg 中性氧化铝载体在相似相吸 的作用下会将强极性脂肪类、黄酮类、糖苷类和酚醇类物质和少许色素进行第一次选择性吸附。多壁碳纳米管为带有羧基官能团的大管径高纯纳米管,混合比例为100 mg:80 mg。结果发现,双层 SPE柱同时兼具离子交换树脂、纳米管和中性氧化铝的吸附优势,能够依靠平面结合力、非极性对称结构提高甘草样品的整体富集分离效果。此外,分别采用溶剂直接萃取、使用 IER-CNTs 单层固相萃取与DLSPE 所获得的5种目标组分的回收率(%)进行比较,结果发现直提法的回收率范围和单相萃取法的回收率范围较低,分别为83.52%~92.59%和84.07%~91.65%,这或可由于溶剂提取方法本身操作烦琐,目标物损失量大、萃取材料吸附容量变化,吸附效率较低、回收效果不理想。

2.2 条件优化

2.2.1 pH值的影响

由于待测组分所含有的酚羟基在水溶液中较易电离,因此富集分离和淋洗洗脱过程中流动相pH值也影响目标组分的回收率。试验考察了醇-水系流动相pH分别为3.0、4.0、5.5、6.5、7.0、8.0时目标组分的回收率,结果发现,萃取溶液的pH值对甘草中5种目标组分的富集分离效果不同,当pH值范围在6.5~7.0时,目标组分的整体回收率最高。考虑到醇-水系pH值为7更易获取,因此试验选择pH=7为富集分离的最佳pH值。

2.2.2 洗脱剂的选择

分别以纯水、50% 乙醇、75% 乙醇、乙醇洗脱,发现用乙醇洗脱效果较好,5种目标组分的回收率范围为94.58%~97.45%,高于纯水(76.31%~90.33%)、50% 乙醇(87.07%~92.90%)、75% 乙醇(89.93%~91.88%)的整体回收率。结合洗脱速度控制在1.0~2.0 mL/min,能够实现不同目标组分的充分分离洗脱。2.2.3 提取溶剂的选择

分别以甲醇、乙腈、甲醇-水(70:30)、乙腈-水(70:30)、甲醇-水(80:20),发现甲醇-水(80:20)提取效果最好,回收率高。不同提取溶剂对5种目标组分的回收率情况见图2。

2.2.4 波长的选择

已知 5 种不同组分在紫外吸收波长范围为 220~370 nm 均有不同程度吸收,但是在 HPLC 仪定量测试时,当波长信号为 237 nm 时均具有最高响应强度,如图 3 所示。考虑到在特定的紫外波长下,流动相对于紫外的吸收大于样品组分会导致倒峰和不对称峰,因此试验以 237 nm 为检测波长信号。

2.2.5 流动相的选择

待测的目标组分为黄酮类成分,呈弱酸性,在

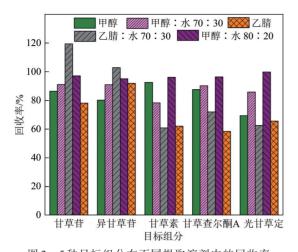


图 2 5种目标组分在不同提取溶剂中的回收率

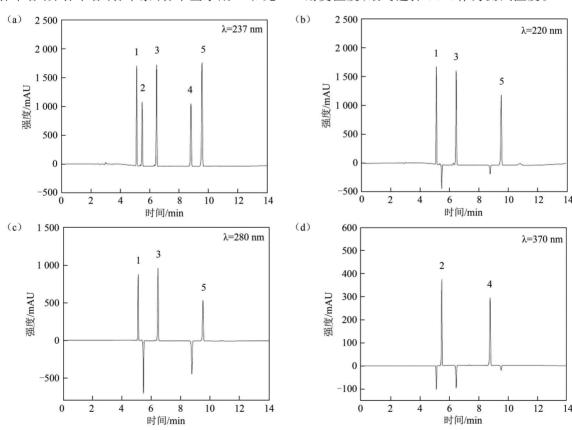
Figure 2 Recovery rates of 5 target components in different extraction solvents

色谱测定中容易出现拖尾现象,因此需要在流动相 中添加适当浓度的酸液来抑制峰形拖尾,提高峰形 对称性和分离度。试验采用甲醇、乙腈及其不同百 分含量的磷酸溶液进行色谱测试,结果发现,0.05% 磷酸溶液的峰形最好、保留时间合理、分离效果最 佳。甘草苷、异甘草苷、甘草素、甘草查尔酮 A 和光 甘草定这5种目标组分的出峰时间分别为5.16、 5. 51, 6. 53, 8. 87, 9. 64 min.

同等洗脱和色谱条件下,相比乙腈而言,甲醇的 出峰时间靠后,5种组分的出峰时间分别为7.19、 8.03、8.40、10.25、11.80 min。 0.02%~0.15% 磷酸 对出峰时间几乎无影响,但提高百分含量到 0.1% 以上,发现色谱峰形出现了基线不稳和基线漂移现 象。考虑到酸的加入对出峰基线影响较大,因此最 终将流动相磷酸水溶液的百分含量控制在 0.05%。 同时对流动相配比进行梯度洗脱测试,发现在7 min 后将流动相(A:B)由 70%:30% 增至 90%:10%,既能 够有效改善展峰宽和分离度差的情况,使峰形更尖 锐对称、分离度更高,又能够提高后出峰的光甘草定 和甘草查尔酮 A 两个组分的出峰时间,如图 4 所示。

2.2.6 柱温的选择

为考察色谱柱柱温对峰形的影响,分别设置了 20、25、30、35、40℃的柱温并进行色谱测试。结果 发现, 当温度在 25~30 ℃时各个组分的色谱峰形没 有显著变化,但当温度>30℃时对异甘草苷和甘草素 的峰形和回收率影响较大。综合考虑仪器和柱子 耐受温度,最终选择30℃作为测试温度。



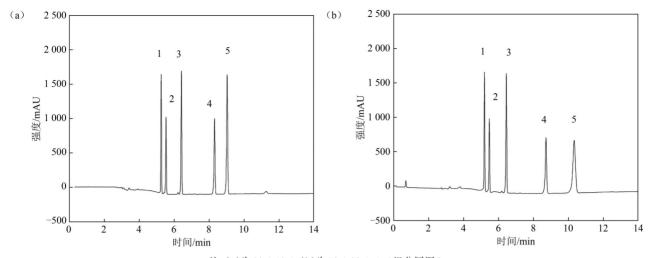
注: a~d 波长分别为(a)237 nm,(b)220 nm,(c)280 nm,(d)370 nm;1~5分别代表组分,1-甘草苷,2-异甘草苷,3-甘草素,4-甘草查尔酮A,5-光甘草定 图 3 不同组分在不同检测波长下的高效液相色谱图

Figure 3 High performance liquid chromatography diagrams of different components at different detection wavelengths

2.2.7 色谱柱的选择

为考察色谱柱对不同目标组分的影响,试验开

展了3种不同型号色谱柱的对比测试。结果发现, Platisil ODS 柱(见图 3a)、Eclipse XDB-C₁₈柱、ZORBAX

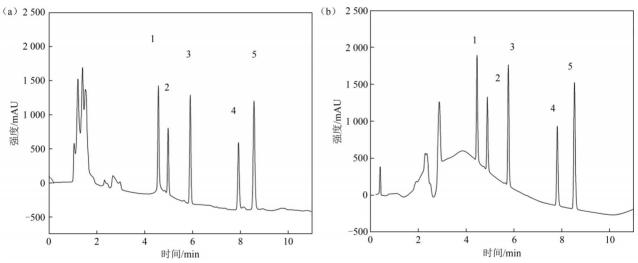


注:(a)为90%:10%;(b)为70%:30%;1~5组分同图3

图 4 5种目标组分在不同流动相配比的高效液相色谱图

Figure 4 High performance liquid chromatography of five target components in different mobile phase ratios

SB- C_{18} 柱均能够实现 5个目标组分筛选分离,其中, Platisil ODS 柱在峰形、分离度和基线效应均较好。 XDB- C_{18} 和 SB- C_{18} 柱的出峰时间较早,容易受到溶 剂峰影响。SB-C₁₈柱的个别峰形出现拖尾、对称性差,如图 5 所示,XDB-C₁₈柱和 SB-C₁₈柱的基线波动较大。综合考虑,用 Platisil ODS 柱作为色谱柱。



注:(a)为ZORBAX SB-C₁₈;(b)为Eclipse XDB-C₁₈;1~5组分同图 3 图 5 不同型号色谱柱对 5 种目标组分的高效液相色谱图

Figure 5 High performance liquid chromatography of 5 target components using different types of chromatography columns

2.3 线性关系

依次将不同质量浓度的混合标准溶液进样,按照色谱条件进行测定和线性回归,得到 5 种目标组分的方法性能参数,如表 1 所示。线性范围为 0.5~100 µg/mL,相关系数>0.999。对混合标准溶液依

次稀释检测,以信噪比 S/N 为 3 时计算检出浓度,信噪比 S/N 为 10 时计算定量浓度。按照称样量2.0 g,定容体积 1 mL 计算得到方法的检出限为0.25 mg/kg,定量限为 0.80 mg/kg。5 种目标组分的定量限色谱图如图 6 所示。

表1 5种目标组分的标准曲线、保留时间、相关系数、检出限和定量限

Table 1 Standard curves, retention time, correlation coefficients, detection limits and quantification limits of 5 target components

序号	目标组分	时间/min	标准曲线	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
1	甘草苷	5.16	y=54.72x+13.127	0.999 1	0.25	0.83
2	异甘草苷	5.51	y=36.873x+7.7506	0.999 6	0.25	0.83
3	甘草素	6.53	y=65.157x+2.9435	0.999 5	0.25	0.83
4	甘草查尔酮 A	8.87	y=47.094x+7.8494	0.999 6	0.25	0.83
5	光甘草定	9.64	y=88.546 x -1.2891	0.999 7	0.25	0.83

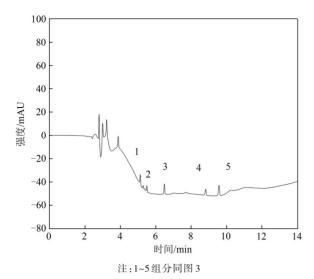


图 6 5种目标组分的定量限色谱图

Figure 6 Quantitative limit chromatograms of 5 target components

2.4 精密度

取一定质量浓度的混合标准溶液,按 1.2.3 色谱条件连续进样,平行测定 6 次(n=6),得到方法相对标准偏差(Relative standard deviation,RSD%)范围为 1.1%~3.4%,表明方法的精密度良好。

2.5 重复性

取同一批次的甘草样品 6 份,按 1.2.4 处理方法进行样品溶液制备,按 1.2.3 色谱条件连续进样,平行测定 6 次(n=6),计算得到甘草苷、异甘草苷、甘草素、甘草查尔酮 A 和光甘草定的平均含量分别为 6.621、0.329、0.165、0.182、0.021 mg/g,RSD 为 1.4%~2.9%,表明方法的重复性良好。

2.6 回收率

取某已知含量的甘草样品 1 份,每份 2.0g,考虑到每种不同目标组分在样品中的质量浓度,在有效的线性范围内,将均质后的样品分别加入低、中、高 3 种不同质量浓度,即质量浓度分别为 1.0、5.0、10.0 mg/g 甘草苷,0.1、0.5、2.0 mg/g 异甘草苷、甘草素、甘草查尔酮 A,0.05、0.1、0.2 mg/g 光甘草定,按 1.2.4 处理方法进行样品溶液制备,按 1.2.3 色谱条件连续进样,平行测定 6 次(n=6),计算加标回收率,结果如表 2 所示,平均回收率为 94.58%~97.45%,RSD 为 1.3%~3.2%,表明该方法能够满足实际检测要求。

表2 5种目标组分的平均回收率和相对标准偏差

Table 2	Average recovery	rates and	relative standard	deviations of 5	target components
rabie z	Average recovery	rates and	relative standard	deviations of 3	target components

组分	本底值/(mg/g)	加标值/(mg/g)	测量值/(mg/g)	平均回收率/%	RSD/%
	6.654	1.0	2.246,2.259,2.255,2.275,2.282,2.298	97.39	2.3
甘草苷	6.654	5.0	11.38,11.32,11.37,11.40,11.35,11.32	97.45	3.2
	6.654	10.0	22.15,22.18,22.14,22.17,22.16,22.14	95.09	1.6
	0.374	0.1	0.167, 0.172, 0.157, 0.179, 0.188, 0.152	96.67	1.4
异甘草苷	0.374	0.5	0.851, 0.823, 0.816, 0.805, 0.831, 0.834	94.58	1.6
	0.374	2.0	3.382,3.417,3.395,3.362,3.431,3.446	97.41	3.1
	0.143	0.1	0.122, 0.137, 0.113, 0.135, 0.133, 0.107	97.27	1.3
甘草素	0.143	0.5	0.633,0.629,0.604,0.617,0.630,0.644	97.38	1.4
	0.143	2.0	2.472,2.451,2.437,2.443,2.418,2.452	96.77	2.4
	0.172	0.1	0.124,0.116,0.149,0.121,0.142,0.125	96.64	1.3
甘草查尔酮 A	0.172	0.5	0.669, 0.654, 0.637, 0.625, 0.636, 0.651	96.03	1.6
	0.172	2.0	2.553,2.631,2.576,2.618,2.625,2.617	96.85	3.1
	0.025	0.05	0.051,0.049,0.056,0.083,0.050,0.074	96.79	1.4
光甘草定	0.025	0.1	0.117,0.130,0.104,0.111,0.134,0.133	97.20	1.3
	0.025	0.2	0.243,0.218,0.224,0.237,0.252,0.245	94.60	1.3

2.7 样品测定

试验测定了 15 份甘草饮片中的甘草苷、异甘草苷、甘草素、甘草查尔酮 A、光甘草定的含量,并进行成分聚集解析,如图 7 所示。测定结果表明甘草苷含量最高,光甘草定含量最低。同一产地不同包装甘草样品在 5 种活性成分上的质量差异并不明显,这或可与样品部位、种植条件、甘草品种本身有关。

3 小结

本研究所建立的新型材料 IER-CNTs 联合

DLSPE-HPLC 联用技术,可对甘草饮片中 5 种有效成分进行富集分离与含量测定,该检测模型的建立,为快速评价我国甘草饮片等甘草类药食同源产品的质量提供一种新方法,在中药饮片质量评价及其活性成分的开发利用方面具有广阔的应用前景和重要的推广价值。尤其是针对目前关于甘草查尔酮 A 和光甘草定等黄酮类活性成分在甘草中药材及其药食同源产品中含量测定方法鲜有文献报道,因此本研究结果为不同甘草品种的新型活性成分开发、药物分析与快速筛选鉴定提供了良好的新方案。

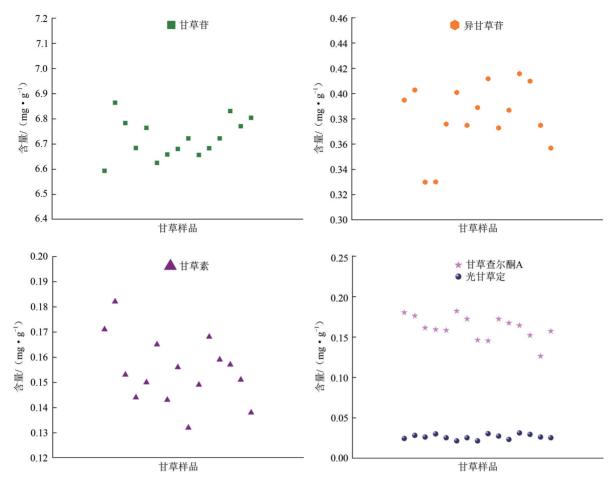


图 7 5种目标组分的成分聚集分析图

Figure 7 Component aggregation analysis of 5 target components

参考文献

1151-1154.

- [1] 辛雨濛,梁桓熙,余悦华,等.基于网络药理学和分子对接 法预测甘草干姜汤抗乳腺癌的主要活性成分及作用机制 [J].癌变.畸变.突变,2022,34(1):7-13.
 - XIN Y M, LIANG H X, YU Y H, et al. Prediction of the main active components and mechanism of anti breast cancer effect of Gancao Ganjiang Decoction based on network pharmacology and molecular docking method [J]. Carcinogenesis. Distortion. Mutation, 2022, 34(1):7-13.
- [2] 梁亚冰,苏秀兰.甘草次酸逆转肿瘤多药耐药机制的研究进展[J].中国现代应用药学, 2019, 36(9): 1151-1154.

 LIANG Y B, SU X L. Research progress on the mechanism of glycyrrhetinic acid reversing tumor multidrug resistance [J].

 Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2019, 36(9):
- [3] 肖垚垚,朱菁,刘心雨,等.芍药甘草汤化学成分,药理作用,临床应用的研究进展及其质量标志物(Q-Marker)的预测分析[J].中草药,2022(24):7960-7969.
 - XIAO Y Y, ZHU J, LIU X Y, et al. Research progress on chemical components, pharmacological effects, clinical applications, and predictive analysis of quality markers (Q-Markers) of Shaoyao Gancao Tang [J]. Chinese Herbal Medicine, 2022 (24): 7960-7969.
- [4] 李泽宇, 郝二伟, 李卉, 等. 甘草配伍应用的药理作用及机制分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(14): 270-282.

- LIZY, HAOEW, LIH, et al. Pharmacological effects and mechanism analysis of licorice combination application [J]. Chinese Journal of Experimental Formulas, 2022, 28(14): 270-282.
- [5] 刘媛媛, 冯晓莉, 刘晓霞, 等. 络合萃取-反萃取制备甘草超滤液中芹糖甘草苷的工艺研究[J]. 中草药, 2022, 53(14): 4317-4322
 - LIU Y Y, FENG X L, LIU X X, et al. Study on the process of preparing apigenin glycyrrhizin from licorice ultrafiltration solution by complexation extraction reverse extraction [J]. Chinese Herbal Medicine, 2022, 53(14): 4317-4322.
- [6] 刘小琳,陈莎莎,黄瑶雁.甘草活性成分低共熔溶剂提取工艺的研究[J].农产品加工,2022(24):31-34.
 - LIU X L, CHEN S S, HUANG Y Y. Study on the extraction process of low eutectic solvents for active ingredients in licorice [J]. Agricultural Product Processing, 2022(24): 31-34.
- [7] 周博,蒲红利,王继龙,等.基于超滤-络合萃取及反萃取技术的甘草苷制备工艺研究[J].中草药,2019,50(5):1095-1099.

 ZHOU B, PU H L, WANG J L, et al. Study on the preparation process of glycyrrhizin based on ultrafiltration complexation extraction and reverse extraction technology[J]. Chinese Herbal Medicine, 2019, 50(5): 1095-1099.
- [8] 李晴, 申美伦, 李翠芹. 甘草多糖提取分离方法的研究进展 [J]. 天津中医药大学学报, 2020, 39(3):250-257.
 - LIQ, SHENML, LICQ. Research progress on extraction and separation methods of licorice polysaccharides [J]. Journal of Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, 2020, 39

- (3): 250-257.
- [9] 罗燕燕, 刘效栓, 王红丽, 等. 基于化学转化法破壁富集甘草渣总黄酮纯化工艺研究[J]. 陕西中医, 2019, 40(10):
 - LUO Y Y, LIU X S, WANG H L, et al. Study on the purification process of total flavonoids from licorice residue by chemical transformation method[J]. Shaanxi Traditional Chinese Medicine, 2019, 40(10): 1471-1476.
- [10] 李晓婷, 邸多隆. 大孔吸附树脂对光甘草定吸附行为的研究 [J]. 离子交换与吸附, 2022, 38(2): 106-117.
 - LI X T, DI D L. Study on the adsorption behavior of macroporous adsorption resin for glyphosate [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2022, 38(2): 106-117.
- [11] 冉思蛟,王元龙,倪海花,等.紫象草原花青素的大孔吸附树脂纯化,平均聚合度及体外抗氧化活性测定[J].饲料工业,2024,45(3):72-81.
 - RANSJ, WANGYL, NIHH, et al. Purification of anthocyanins from purple elephant grassland using macroporous adsorption resin, determination of average degree of polymerization and in vitro antioxidant activity[J]. Feed Industry, 2024, 45(3): 72-81.

- [12] 吴萍香,魏明,丁凯莉,等.大孔树脂纯化艾草多酚及其对α-葡萄糖苷酶活性抑制作用[J].食品与机械,2023,39(7):
 - WU P X, WEI M, DING K L, et al. Purification of Artemisia argyi polyphenols using macroporous resin and their effects on α The inhibitory effect of glucosidase activity [J]. Food and Machinery, 2023, 39(7): 13-19.
- [13] 汤梦瑶, 孙天一, 李佳书, 等. 石墨烯与碳纳米管氢吸附性能的分子模拟[J]. 石油化工高等学校学报, 2022, 35(4): 10-17. TANG M Y, SUN T Y, LI J S, et al. Molecular simulation of hydrogen adsorption performance between graphene and carbon nanotubes [J]. Journal of Petrochemical Higher Education, 2022, 35(4): 10-17.
- [14] 张迪, 尹基宇, 石林, 等. 阳离子对邻氯苯甲酸在碳纳米管上吸附影响机制研究[J]. 昆明理工大学学报: 自然科学版, 2019, 44(4): 110-116.
 - ZHANG D, YIN J Y, SHI L, et al. Study on the adsorption mechanism of cation on o-chlorobenzoic acid on carbon nanotubes [J]. Journal of Kunming University of Technology: Natural Science Edition, 2019, 44(4): 110-116.