

研究简报

地黄中梓醇的超声提取-树脂分离纯化工艺

樊海燕, 杨 坤, 张晨晓, 王 先, 何 宁, 王远鹏, 孙道华, 李清彪
(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

关键词: 地黄; 梓醇; 超声提取; 大孔树脂

中图分类号: TQ 028. 8

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2008) 09 - 2283 - 06

Separation and purification of catalpol from *Radix Rehmanniae*

FAN Haiyan, YANG Kun, ZHANG Chenxiao, WANG Xian, HE Ning,
WANG Yuanpeng, SUN Daohua, LI Qingbiao

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province,
Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: An ultrasonic extraction technology of preparing catalpol from *Radix Rehmanniae* was optimized by a uniform experimental design. The optimum conditions for ultrasonic extraction were thus established: 68 % (vol) ethanol aqueous solution as extraction solvent, the volume (ml) to mass (g) ratio of extraction solvent to feed of 5 : 1, the ultrasonic treatment time of 36 min. The crude catalpol obtained from the optimized ultrasonic extraction technology was further purified by selective adsorption with macroporous resin. The adsorption capacities and desorption yields of ten kinds of macroporous resins for catalpol were investigated. The results showed that H103 resin possessed the best performance. The properties of dynamic adsorption and desorption of H103 resin for catalpol were subsequently investigated on adsorption column. The optimum conditions for adsorption and desorption were determined. The concentration of catalpol in the loaded sample solution was 6.15 mg · ml⁻¹, the flow rate was 1.0 ml · min⁻¹, the volumetric percentage of ethanol in the eluting solvent was 75 %, the elution flow rate was 0.5 ml · min⁻¹ and the elution volume was 3.33 BV (bed volume). Under the above conditions, the purity of catalpol product eluted from the column packed with H103 resin reached 62.39 % while that of the crude catalpol was only 10.01 %.

Key words: *Radix Rehmanniae*; catalpol; ultrasonic extraction; macroporous resin

引 言

地黄为玄参科植物地黄 (*Rehmannia glutinosa*

Libosch.) 的块根, 是常用的补益中药之一, 临床应用极为广泛。现代药理研究表明, 地黄具有多种生物活性, 能够调节免疫系统、心血管系统、内分泌

2008 - 01 - 03 收到初稿, 2008 - 04 - 29 收到修改稿。

联系人: 李清彪。第一作者: 樊海燕 (1983 →), 女, 硕士研究生。

Received date: 2008 - 01 - 03.

Corresponding author: Prof. LI Qingbiao. E - mail: kelqb @ xmu. edu. cn

泌系统、中枢神经系统的功能。不仅如此，它还具有抗肿瘤、抗菌消炎、降血糖、降压和延缓衰老等多方面的活性^[1]。近年来，国内外学者对其化学成分的研究结果表明：其化学成分主要有环烯醚萜类和糖类。其中，环烯醚萜类又以梓醇含量较高，为地黄中主要活性成分之一^[2-3]。梓醇具有降血糖、利尿及缓和泻下等活性作用^[4]。动物体外实验表明梓醇还具有抗炎、拮抗细胞内 Ca^{2+} 、促进 PC12 细胞分化和抑制细胞凋亡等作用^[5-7]。

目前，梓醇是从天然植物中提取经高效液相色谱 (HPLC) 纯化而制得，还没有人工合成梓醇的相关报道，也没有商品化，仅有少量标准品 (mg 级) 出售且价格昂贵。汪程远等^[8]研究了用大孔吸附树脂分离生地黄酒提物中的苷类和糖类，结果表明非极性大孔吸附树脂对生地黄酒提物能起到很好的分离纯化效果，HPD100 对梓醇的比吸附量为 $739 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，梓醇的纯度由分离前的 2.2% 提高到分离后的 15.6%，树脂吸附量偏低，分离后的梓醇纯度亦不高。张庭广等^[9]采用大孔吸附树脂 D101 对梓醇进行分离，分离后纯度为 38.61%，再用阴离子交换树脂进行分离，梓醇的纯度为 88.67%，其中大孔树脂的分离效果还有提高的空间，而采用阴离子交换也使纯化的成本大大增加。李更生等^[10]采用 HPLC 分离制备了地黄活性成分梓醇，结果表明所制得的纯品梓醇纯度达 97%，但成本较高。鉴于这些不足，本文采用超声波提取结合大孔树脂吸附分离提纯地黄中的梓醇，并对提取和吸附工艺分别进行优化，获得了纯度较高的梓醇产品。

1 材料与方法

1.1 主要材料及仪器

地黄：厦门牡丹香料研究所提供。

树脂：HPD-100、HPD-450、HPD-400 购自沧州宝恩化工有限公司；H103、AB-8 购自天津南开和成科技有限公司；D101、DA-201、DM-301 购自天津市大钧科技开发有限公司；NKA-9、S-8 购自天津市海光化工有限公司。树脂的预处理方法见文献 [11]。

梓醇标准品来源于中国药品生物制品检定所，色谱纯；乙醇购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯；乙腈购自上海化学试剂研究所，色谱纯。

高效液相色谱仪 LC-10P，250 mm × 4.6 mm

Kromasil C18 柱 5 μm ，均购自大连江申分离科学技术公司；HS3120 超声波清洗仪购自天津先德科技仪器有限公司。

1.2 分析方法

梓醇含量的测定采用高效液相色谱法 (HPLC 法)^[12]，并对过程稍作修改。色谱条件为：流动相，乙腈-水 (体积比) 为 2:98；流速，0.60 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ；检测波长，212 nm；进样量，10 μl 。

1.3 超声提取方法

将干地黄粉碎，过 187.5 μm 筛后，称取粉末 2.0 g，加入一定量的溶剂，用超声波提取，提取液用布氏漏斗抽滤，取 1 ml 滤液稀释 10 倍后经 0.45 μm 膜过滤，然后测定其中梓醇的浓度，从而可计算出提取液中梓醇的浓度。同时，计算梓醇的提取率。梓醇提取率定义为单位质量地黄干粉经超声提取后获得的梓醇质量，用质量分数表示。

1.4 树脂静态平衡吸附量及解吸率的测定

称取 150 g 干地黄粉末在优化的超声提取工艺条件下进行提取，将提取液减压回收乙醇后得浓缩液，然后将浓缩液加蒸馏水稀释至适宜的浓度，作为树脂吸附原液备用。

准确称取预处理过的树脂 (去表面水分) 3.0 g 置于具塞磨口三角瓶中，加入梓醇浓度为 3.08 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的吸附原液 50 ml，25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 24 h，测定吸附后剩余液中梓醇的浓度。将达吸附平衡的树脂过滤取出，再用 50 ml 95% 乙醇，在 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 24 h 进行解吸，测定解吸液中梓醇的浓度，计算平衡吸附量和解吸率^[13]。

1.5 吸附工艺条件的确定

称取 10.0 g 预处理过的 H103 树脂装入玻璃柱 ($\phi 16 \text{ mm} \times 450 \text{ mm}$ ，柱床体积为 15 ml) 中，将一定浓度的梓醇吸附原液以一定的流速通入柱中，分部收集流出液，测定流出液中梓醇的浓度，作树脂的穿透曲线，考察上样流速及上样浓度对树脂动态吸附性能的影响，确定合适的吸附工艺条件。

1.6 洗脱工艺条件的确定

树脂吸附完成后，用一定体积、一定浓度的乙醇水溶液以一定的流速进行洗脱，考察乙醇浓度对洗脱效果的影响，确定最佳浓度并绘制洗脱曲线。

2 结果与讨论

2.1 梓醇的超声提取工艺

在梓醇超声提取过程中，提取时间，提取溶剂

的种类、浓度及用量, 超声功率, 提取次数对梓醇提取率都有一定的影响。经过单因素实验, 选定超声时间 (t)、乙醇浓度 (c)、液料比 (λ) 为主要影响因素, 以地黄中梓醇的提取率为指标, 选用混合水平的均匀设计 $U_{10}(10 \times 5^2)$ 表 (偏差 $D = 0.2305$)^[14], 因素水平及具体的实验结果分别列于表 1 和表 2。

表 1 超声提取的实验因素与水平

Table 1 Experimental factors and levels for ultrasonic extraction

Level	Factor		
	Treatment time t/ min	Ethanol concentration $c/ \%$	Ratio of liquid (ml) to solid (g)
1	10	50	4
2	15	60	8
3	20	70	12
4	25	80	16
5	30	90	20
6	35		
7	40		
8	45		
9	50		
10	60		

表 2 均匀设计实验结果

Table 2 Experimental results of $U_{10}(10 \times 5^2)$ uniform design

No.	Factor			Y / %
	t/ min	$c/ \%$	λ	
1	20	70	20	1.22
2	35	90	16	1.02
3	50	60	12	1.46
4	10	90	8	0.32
5	25	60	4	1.32
6	40	80	20	1.69
7	60	50	16	0.54
8	15	80	12	0.95
9	30	50	8	1.02
10	45	70	4	1.73

将表 2 得到的结果经 DPS 软件数据处理系统进行二次多项式逐步回归分析, 得到提取率与 3 个主要影响因素的回归方程

$$Y = -15.24 + 0.3236t + 0.3322c - 0.002516 - 0.002718t^2 - 0.001930c^2 - 0.001863tc$$

回归方程的相关系数 $R = 0.9916$, F 值为 29.35, 显著水平 $P = 0.0093$, 剩余标准差 $S =$

0.1027, 说明该方程能很好地预测超声提取地黄中梓醇的效果。根据回归方程对最佳提取条件进行预测, 得出其最优条件为: 超声时间 36 min, 提取溶剂乙醇浓度 68%, 液料体积 (ml) 质量 (g) 比 5:1。经验证, 优化组合条件下重复 3 次实验, 梓醇的提取率为 1.95%、1.93%、1.96%, 与方程的预测值 (2.02%) 相接近, 重复实验相对偏差为 0.51% ($n=3$), 说明超声优化条件下提取效果重现性良好。

在上述确定的工艺条件下, 取相同量的干地黄粉末和 68% 乙醇溶液, 分别采用浸泡 24 h、60 加热回流 3 h 和超声提取地黄中的梓醇, 结果见表 3。与浸泡提取、回流提取方法相比, 超声提取方法对梓醇的提取率相应提高了 97% 和 42%, 溶剂消耗量减少, 且大大缩短了提取时间。由此可见超声波法提取地黄中梓醇具有很大的优势。这是因为超声波产生“空化作用”和“热作用”, 随之引发湍动效应、界面效应、扰动效应和聚能效应, 从而增大提取溶剂体系的传质速率和传质表面积^[15-16], 破坏了植物组织的细胞壁, 减少固体框架物对有效成分的束缚, 故而加速了有效成分的溶解。

表 3 不同提取方法的提取结果

Table 3 Extraction results of different extraction method

Extraction method	Ratio of liquid to solid	Extraction time/ h	$Y/ \%$
maceration	8	24	0.99
hot reflux extraction	10	4	1.37
ultrasonic extraction	5	0.6	1.95

2.2 树脂吸附提纯梓醇

2.2.1 树脂的选择 本实验所考察的 10 种大孔树脂的物理性质及其平衡吸附量和解吸率的测定结果见表 4。由表 4 可以看出, 10 种大孔吸附树脂中 D101、HPD-450、H103 3 种树脂的平衡吸附量均大于 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 解吸率均达到 80% 以上, 并以 H103 的平衡吸附量和解吸率最高。通常, 树脂的吸附容量受树脂的比表面积、树脂的孔结构及树脂的极性等因素的影响。一般来说极性较大的化合物适于在中极性的树脂上分离, 而极性较小的化合物则适于在非极性的树脂上分离; 而且比表面积大的树脂其吸附容量相对较大, 而孔径小的树脂吸附分子量较小的物质相对比较容易; 梓醇为环烯醚萜苷类化合物, 而苷类成分的极性范围一般是选用弱极

表 4 10 种大孔树脂的物理性质及其平衡吸附量和解吸率

Table 4 Primary properties, equilibrium adsorption quantities and desorption yields of ten macroporous resins

Resin	Polarity	Diameter of particle/mm	Ratio of surface to mass/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Mean pore size/nm	Equilibrium adsorption capacity/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Desorption yield/%
D101	non-polar	0.3—1.25	400—600	10.0—12.0	10.74	80.7
HPD-100	non-polar	0.3—1.2	650—700	8.5—9.0	8.95	56.4
H103	non-polar	0.3—1.25	1000—1100	8.5—9.5	14.26	83.7
AB-8	low-polar	0.3—1.25	480—520	13.0—14.0	8.39	33.9
HPD-450	low-polar	0.3—1.25	500—550	9.0—11.0	10.22	80.3
DM-301	mid-polar	0.3—1.25	330	—	9.48	41.9
HPD-400	mid-polar	0.3—1.2	500—550	7.5—8.0	8.86	41.7
DA-201	polar	0.3—1.25	250—300	10.0—16.0	6.84	57.0
NKA-9	polar	0.3—1.25	250—290	15.5—16.5	9.35	33.0
S-8	polar	0.3—1.25	100—120	28.0—30.0	8.69	32.3

性或非极性的树脂^[17-18]。梓醇由苷元和苷两部分组成,可能由于其苷元为非极性分子,使梓醇更有利于被非极性树脂吸附。此外,H103树脂的平均孔径相对D101、HPD-450的略小,而比表面积则较大,使其对小分子化合物的梓醇有更好的吸附性能。因此本实验选用H103树脂作为吸附剂。

2.2.2 吸附工艺条件的确定 不同上样流速及上样浓度下H103树脂对梓醇的动态吸附性能如图1、图2所示。

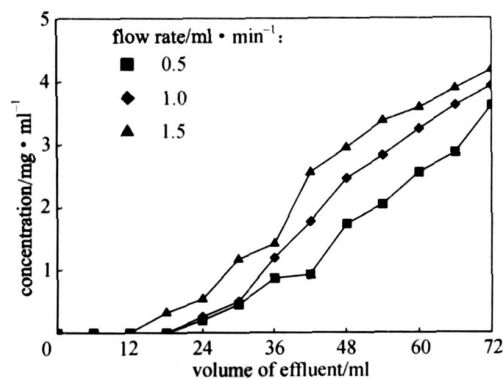


图 1 不同流速下 H103 吸附梓醇的穿透曲线

Fig. 1 Breakthrough curves of catalpol in column packed with H103 resin at different flow rates

由图1可以看出,流速为 $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,二者的穿透点相近,而当流速为 $1.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,穿透体积下降,穿透点提前,动态吸附容量下降,所以选用 $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速较为适当。由图2可以看出,当梓醇浓度为 $3.08 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 时,树脂的穿透体积最大,但树脂的动态吸附容量最小(为 $16.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$);当浓度为 $4.10 \sim 6.15 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 时,树脂的穿透体积相近,动态吸附容量随浓度的增加而增加(从 16.73

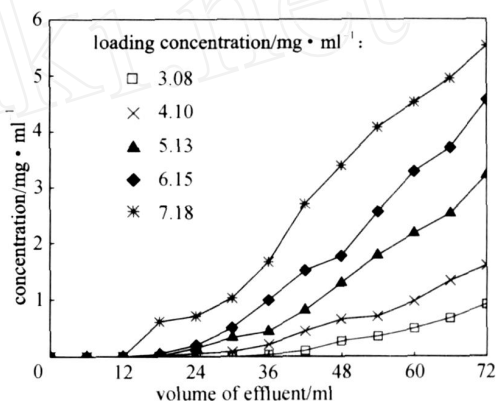


图 2 不同上样浓度下 H103 吸附梓醇的穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves of catalpol in column packed with H103 resin at different loading concentrations

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $21.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$);当浓度为 $7.18 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 时,穿透体积最小,动态吸附容量也开始减少(为 $16.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。此外,如果上柱液浓度太高,可能造成树脂使用周期短,树脂再生次数增加。所以选择上柱液浓度 $6.15 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 左右为宜。

2.2.3 洗脱工艺条件的确定 不同乙醇浓度下的解吸率如图3所示。

由图3可以看出,乙醇浓度为 $15\% \sim 45\%$ 时,解吸率呈上升趋势,但升高的幅度不大;乙醇浓度为 $45\% \sim 55\%$ 时,解吸率先急剧升高,之后趋于平稳;乙醇浓度大于 75% 时,解吸率反而有轻微的下降,所以选用 70% 的乙醇作为洗脱剂。

一般洗脱流速为吸附流速的 $1/3 \sim 1/2$ ^[19]。本研究选择了 0.3 、 0.5 、 $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 3个流速进行实验。结果表明,综合考虑洗脱峰的对称性、解析率和洗脱剂的用量等因素,在所选择的流速范围

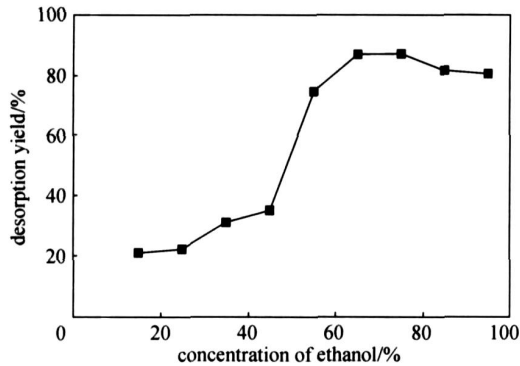
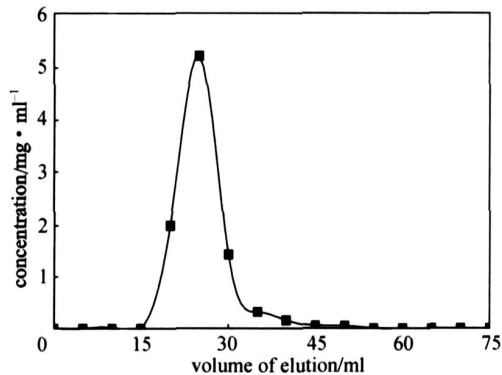


图3 不同乙醇浓度时的解吸率

Fig. 3 Desorption yield of H103 resin at different ethanol concentration

中, 流速越小, 越有利于洗脱(数据未列出)。但流速过低, 会导致生产周期延长。从提高生产效率的角度考虑, 洗脱流速选择 $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在此条件下梓醇的洗脱曲线如图4所示。可以看出, 3.33 BV (bed volume) 的洗脱剂基本上可以将梓醇洗脱下来, 洗脱峰集中, 较对称, 且无明显拖尾现象, 这说明该洗脱条件是适宜的。而在汪程远等^[8]的研究中, 地黄提取液经 HPD100 树脂吸附后直接采用 30% 的乙醇进行洗脱, 没有进一步优化洗脱工艺以提高洗脱效率。

图4 在流速 $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 70%乙醇洗脱条件下梓醇的解吸曲线Fig. 4 Elution curve of catalpol at eluent (ethanol) concentration of 70% and flowrate of $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

为制得较多的产品, 称取了 40.0 g 树脂, 在上述优化的吸附与洗脱条件下进行操作。将收集得到的流出液浓缩、干燥, 得到的固形物用一定量的水溶解, 照前述方法测定梓醇的浓度, 计算得固形物中梓醇的含量为 62.39%, 而树脂吸附前粗品中梓醇的含量仅为 10.01%。由此可见, 用大孔树脂

选择性吸附可大大提高梓醇的纯度。其中, 分离纯化后的梓醇含量比文献 [8] 高出 46.79%。在同样采用大孔树脂分离情况下, 分离纯化后的梓醇含量也比文献 [9] 的高出 24.78%。而且在初步经大孔树脂分离就能够得到 62.39% 的较高纯度, 有效缓解了后续纯化的压力。

3 结论

(1) 用均匀实验设计考察了梓醇超声提取的工艺条件, 通过二次多项式逐步回归所得的回归方程能较好地预测实际提取效果, 且可对未知提取过程进行预测, 得到最佳提取工艺为: 提取溶剂 68% 乙醇水溶液 (体积分数), 液料体积质量比 5:1, 超声时间 36 min。

(2) 静态吸附实验表明, 在 10 种大孔吸附树脂中, H103 树脂对梓醇的吸附量最大, 解吸率最高, 适用于从地黄中富集、分离纯化梓醇。

(3) 柱上穿透、洗脱实验确定了 H103 树脂吸附分离梓醇的最佳工艺条件: 上柱液浓度为 $6.15 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, 上柱液流速为 $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 洗脱剂为 70% 乙醇, 洗脱流速为 $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在此条件下, 3.33 倍树脂柱床体积即可基本将梓醇完全洗脱下来, 精制后梓醇的纯度从初始的 10.01% 提高到 62.39%。

References

- [1] Li Gengsheng (李更生), Yu Zhen (于震), Wang Huisen (王慧森). Studies on the chemical composition and the pharmacological of *Rehmannia glutinosa*. *Foreign Medical Sciences: Traditional Chinese Medicine* (国外医学中医中药分册), 2004, 26 (2): 74-78
- [2] Ni Muyun (倪慕云), Bian Baolin (边宝林). Research advance of chemical composition of *Radix Rehmanniae*. *China Journal of Chinese Materia Medica* (中国中药杂志), 1989, 14 (7): 425-427
- [3] Wu Shoujin (吴寿金), Xu Shimei (徐实枚), Li Yachen (李雅臣). Studies on the chemical composition of *Huaiqing Radix Rehmanniae*. *Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药), 1984, 15 (7): 294-296
- [4] Kitagawa I, Nishimura T, Furuba YaShia. On the constituents of rhizome of *Rehmannia glutinosa* Libosch forma *hueichingensis* Hsiao. *Yakugaku Zasshi*, 1971, 91 (5): 593-596
- [5] Ismailoglu U B, Saracoglu I, Harput U S. Effects of phenylpropanoid and iridoid glycosides on free radical-induced impairment of endothelium-dependent relaxation in rat aortic rings. *J. Ethnopharmacol*, 2002, 79: 193-197

- [6] Jiang B, Liu J H, Bao Y M. Catalpol inhibits apoptosis in hydrogen peroxide induced PC12 cells by preventing cytochrome C release and inactivating of caspase cascade. *Toxicol*, 2004, 43: 53-59
- [7] Ortize de Urbina A V, Martin M L, Fernandez B. *In vitro* antispasmodic activity of peracetylated pentstemonoside, aucubin and catalpol. *Planta Med.*, 1994, 60: 512-515
- [8] Wang Chengyuan (汪程远), Zhang Hao (张浩), Meng Li (孟莉), Zhang Chengping (张承平). Purification and separation of glycosides and glucides from dried *Rehmannia glutinosa* Libosch by macroporous resin. *Journal of Chinese Medicinal Materials (中药材)*, 2003, 26 (3): 202-204
- [9] Zhang Tingguang (张庭广), Si Mei (司玫), He Jinlai (何进来), Gao Ruiqing (高锐卿). Study on purification and separation of catalpol from *Rehmannia glutinosa* Libosch. *China Journal of Chinese Materia Medica (中国中药杂志)*, 2004, 29 (6): 591-592
- [10] Li Gengsheng (李更生), Wang Huisen (王慧森), Du Hengqing (都恒青), Tu Wanqian (屠万倩). Separation and preparation of active component of *Radix Rehmanniae* catalpol by HPLC. *Chinese Traditional Patent Medicine (中成药)*, 1998, 20 (6): 36-37
- [11] Chen Xin'ai (陈新爱), Xu Zhinan (徐志南), Fan Limei (范立梅), Cen Peilin (岑沛霖). *In situ* separation by macrospore-anionic exchange resin during recombinant *E coli* cultivation for hEGF production. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (化工学报)*, 2004, 55 (3): 493-496
- [12] Luo Yanyan (罗燕燕), Zhang Shaoqing (张绍青), Suo Jianzheng (索建政), Sun Dongyu (孙东豫), Cui Xiaocong (崔晓聪). Determination of catalpol in *Radix Rehmanniae* by high performance liquid chromatography. *Chin. Pharm. J. (中国药学杂志)*, 1994, 29 (1): 38-39
- [13] Song Yinghua (宋应华), Zhu Jiawen (朱家文), Chen Kui (陈葵), Wu Bin (武斌). Adsorption of erythromycin on macroporous resins and thermodynamic analysis. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (化工学报)*, 2006, 57 (4): 715-718
- [14] Wei Tongcheng (魏同成). Introduction to Research of Chemical Technology (化学工艺研究方法概论). Beijing: China Petrochemical Press, 2006: 414
- [15] Qin Wei (秦炜), Yuan Yonghui (原永辉), Dai Youyuan (戴猷元). Improvement of separation processes by using ultrasound. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 1995, 1: 1-5
- [16] Vinatoru M, Toma Maricela, Radu Otilia, Filip P I, Lazurca D, Mason T J. The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1997, 4: 135-139
- [17] Sang Yongmei (桑咏梅), Zhao Ji (赵稷). The application of separation and purification of glycoside effective elements by macroporous adsorptive resin. *Journal of Heilongjiang Vocational Institute of Ecological Engineering (黑龙江生态工程职业学院学报)*, 2007, 20 (5): 42-44
- [18] Wang Bing (王冰), Zheng Feng (郑凤), Guo Lei (郭雷), Huang Chenggang (黄成钢). Enrichment of iridoid glycosides in *Gardenia jasminoides* Ellis with macroporous resin. *Nat. Prod. Res. Dev. (天然产物研究与开发)*, 2006, 18: 117-119
- [19] Qian Tingbao (钱庭宝), Liu Weilin (刘维琳), Li Jinhe (李金和). Adsorbent Resin and Its Application (吸附树脂及其应用). Beijing: Chemical Industry Press, 1990: 255