

天然低共熔溶剂萃取酚类物质研究进展

Research progress on extraction of phenols with natural deep eutectic solvent

张艺欣 郭旭然 何若菡 冯 硕 杨丰旗

ZHANG Yi-xin WU Xu-ran HE Ruo-han FENG Shuo YANG Feng-qi

(烟台大学生命科学学院, 山东 烟台 264005)

(College of Life Sciences, Yantai University, Yantai, Shandong 264005, China)

摘要:文章综述了天然低共熔溶剂(NADES)对酚类物质提取分离研究现状,总结了影响提取效率的主要因素,并对未来发展方向作出了展望。

关键词:天然低共熔溶剂;酚类化合物;氯化胆碱;提取分离;产物回收

Abstract: This review summarized the research status of NADES on the extraction and separation of phenols, discussed the main factors affecting the extraction efficiency, and prospected the future development direction.

Keywords: NADES; phenolic compounds; choline chloride; extraction and separation; product recovery

天然低共熔溶剂(NADES)是由糖类、有机酸、氨基酸和胆碱衍生物等天然化合物按一定摩尔比组合后在一定条件下形成的低熔点液态混合物,其形成原理为氢键供体(HBD)与氢键受体(HBA)之间形成的氢键使电荷离域,导致混合物熔点降低,最终在室温下呈现液态的共晶体系^[1]。Choi 等^[2]提出除水和脂质外,细胞内存在第三液相,即由糖、醇、氨基酸、胆碱衍生物相互作用形成的 NADES。生物体内 NADES 的存在可以解释多种生物现象,如在细胞水环境中难溶于水的代谢物的合成;一些植物可在极端条件下生存等。某些植物汁液如花蜜和枫糖浆,也被认为是天然存在的 NADES^[3]。NADES 具有制备简单、易降解、毒性低^[4]等优点,因而通常作为催化剂和萃取溶剂被应用于分析化学和生物化学领域,尤其是活性物质的提取和分离研究。

酚类物质是一类重要的植物次生代谢物。常用于萃取酚类物质的溶剂为甲醇或乙醇,此类有机溶剂毒性高、

易燃,而且提取过程中试剂消耗较多,易造成环境污染。NADES 具有生物相容性、可调性、环境友好等优势,被认为是取代传统有机溶剂的最佳替代品^[4]。NADES 超分子结构上的羟基或羧基可与酚类化合物形成氢键,增加提取产量,同时氢键的形成可提高酚类物质的稳定性^[5]。一项研究^[6]表明 NADES 中的许多酚类物质可以保持稳定长达 60 d。文章拟对 NADES 用于酚类物质提取的相关研究进行综述,并总结影响提取效率的主要因素和产物回收的方法,以期对开发天然的酚类萃取溶剂提供参考。

1 NADES 在酚类物质提取中的应用

NADES 可以分为 5 类:由酸和碱合成的离子液体型;糖类或糖和多元醇合成的中性型;糖或多元醇与有机酸合成的中性酸型;糖或多元醇与有机碱合成的中性碱型;氨基酸和糖或有机酸合成的氨基酸型^[7]。氯化胆碱(ChCl)属于 B 族维生素之一,是最经济的胆碱合成形式,可作为大宗化学品大规模生产。ChCl 的生物相容性较高,是目前常用的 HBA^[8]。根据酚类物质的化学结构可分为几个亚组,包括黄酮类和酚酸类,以及姜黄素、木质素等其他多酚。近年来,众多研究人员以不同基质材料为研究对象,应用 NADES 探究酚类物质的高效绿色提取方法。

1.1 黄酮类化合物

芦丁是一种常见的膳食糖基类黄酮,Faggain 等^[9]报道,由谷氨酸/脯氨酸(摩尔质量比为 2:1)和脯氨酸/ChCl(摩尔质量比为 1:1)组成的 NADES 能有效溶解芦丁。Huang 等^[10]研究表明,超声波与 NADES 萃取相结合的方法可高效地从苦苣壳中提取芦丁;芦丁在 13 种氯化胆碱和甘油基 NADES 中的溶解度比在水中的提高了 660~1 577 倍,当 ChCl/Gly 含水量为 20% 时,提取率最高为 9.5 mg/g,提取率为 95%。此外,该研究还对

基金项目:国家自然科学基金(编号:21575122)

作者简介:张艺欣,女,烟台大学生命科学学院在读硕士研究生。

通信作者:郭旭然(1965—),男,烟台大学教授,硕士生导师。

E-mail: ytdxwxr@126.com

收稿日期:2022-04-15 **改回日期:**2022-10-21

NADES 的毒性和生物降解性进行了评价,发现 NADES 溶剂毒性极低,28 d 后生物降解率为 70%,可被归类为易生物降解溶剂。

花青素属于黄酮类化合物,是一种强效的自由基清除剂。研究^[11]表明,花青素可抗氧化损伤,预防动脉粥样硬化、阿尔兹海默症等疾病。Da Silva 等^[12]建立了一种环保、低成本的蓝莓花青素提取方法,以 ChCl/甘油/柠檬酸(摩尔比 0.5 : 2 : 0.5)的三元 NADES 作溶剂,提取率约为 76%。该研究小组^[13]制备了总酚质量浓度为 1.1 mg/mL 的蓝莓提取物-NADES 溶液进行大鼠喂养试验,代谢动力学分析显示 CE-NADES 通过延缓胃糜中和,提高了体内消化过程中酚类化合物的稳定性。Popovic 等^[4]研究发现花青素在酸性介质中稳定性较高,在以 ChCl 为 HBA,苹果酸、尿素、果糖为 HBD 的 3 种溶剂体系中,40 °C 加热搅拌,ChCl/苹果酸体系的樱桃果渣提取物中花青素的含量较高,而微波辅助方法提取速度快,时间小于 5 min。但基于苹果酸的 NADES 体系 pH 值过低,提取物的抗自由基活性较差。

Oomen 等^[14]研究发现 4 种含有柠檬酸的亲水性 NADES 均能提取黄芩中的黄酮化合物,采用高效液相色谱法和高效薄层色谱法对提取物的化学成分进行定量分析,发现 NADES 中黄芩素类苷元含量是甲醇水溶液的 3~5 倍,相应糖苷含量为甲醇水溶液的 1.5~1.8 倍。熊苏慧等^[15]使用 NADES 提取玉竹中的总黄酮,得到的最大提取率达 18.79 mg/g,经大孔树脂吸附后 NADES 可被二次使用,回收利用率为 94.56%。

1.2 酚酸及其他多酚

酚酸是一类常见的非类黄酮植物多酚,具有良好的抗氧化、抗菌活性,主要来源于水果、蔬菜、种子、芳香植物等。Juric 等^[16]评价了 6 种 ChCl 基 NADES 对薄荷叶多酚的提取效率,发现山梨醇/ChCl 体系提取物中羟基肉桂酸含量较高,以有机酸为 HBD 的两种 NADES 对酚酸的萃取能力优于其他 NADES。此外,体外抗氧化试验结果表明,6 种 NADES 提取液的 DPPH 自由基清除能力均优于 70%乙醇,这可能是由于体系中的氢键提高了酚类化合物的稳定性。郁峰等^[17]研究发现从杜仲叶中提取绿原酸的较优溶剂体系为甜菜碱/L-乳酸/水(物质的量比为 1 : 1 : 4),萃取条件优化后的绿原酸得率为 31.46 mg/g,提取物对 DPPH·、ABTS·和·OH 均有较强的清除能力。

Alsaud 等^[18]提出了一种疏水型低共熔溶剂,将薄荷醇与乳酸按摩尔比 1 : 2 混合得到的溶剂可从麦卢卡叶片中同时提取两种极性差异较大的活性物质:半蒎烯类和酚类,提取物总酚含量低于传统溶剂乙醇,但其抑菌效果优于传统溶剂。Doldolova 等^[19]制备了以 ChCl、乳酸、果糖和蔗糖为溶剂原料的 5 种二元组合 NADES,利用微

波辅助(MAE)从姜黄中提取姜黄素,采用响应面法对 MAE 参数进行优化,发现温度是影响姜黄素提取的最重要因素。优化萃取条件后,采用铜离子还原能力法(CU-PRAC)对提取物最大总抗氧化能力(TAC)进行测定,除果糖/ChCl 外,其余 NADES 提取物 TAC 均高于 80%甲醇。

综上,基质材料所含酚类化合物类型各不相同,选择合适的 NADES 种类,调节氢键供体与受体比例,并优化萃取条件,可取得较好的提取效果。更多应用举例总结于表 1。

2 NADES 提取酚类物质的影响因素

2.1 NADES 组成及摩尔比例

NADES 组分和组分之间的摩尔比例决定了共晶体系的液态稳定性。氢键受体与供体基团数量、空间结构和键的位置均对 NADES 的形成有显著影响。若组分中有额外的羟基和羧基存在,则分子间可以形成更多氢键,易形成稳定性较高的共晶体系。如琥珀酸不能与胆碱形成液体,但含羧基较多的柠檬酸和苹果酸可以。若组分之间的摩尔比例不当,NADES 会出现固体结晶。高黏度是 NADES 的重要特征,但黏度过高不利于传质,不仅会降低提取效率,还会影响酚类提取物的分离纯化。分子大小和组分之间的相互作用力是影响共晶体系黏度的主要因素,如含有一个羧基的乳酸基 NADES,黏度低于含 3 个羧基的柠檬酸基 NADES;小分子的多元醇基溶剂黏度低于糖或有机酸基溶剂^[30]。短小结构或多羧酸结构的 HBD 更容易与多酚靶标化合物相互作用,使提取产量增加。

HBA 与 HBD 的性质决定了 NADES 的极性及其 pH 值。溶剂极性是影响萃取效率的最重要因素,NADES 极性越接近目标物,提取可能性越高。NADES 极性范围广泛^[2],有机酸基 NADES 表现出与水相近的高极性,氨基酸和醇基 NADES 次之^[31]。NADES 的 pH 值是影响提取效率的另一因素,当溶剂 pH 值略低于酚类物质的 pKa,酚类化合物在溶剂中处于中性状态时更容易被提取。酸基 NADES 对花青素、儿茶素和绿原酸表现出较高的提取亲和力^[7,16]。

受体与供体比例也会影响酚类物质与溶剂组分之间形成氢键。NADES 乳酸百分比为 35%时,提取物呈现出最高的 TPC,乳酸比例升高至 75%时,提取量下降。相比乳酸阴离子,酚类物质更容易与氢受体键中胆碱季阳离子形成氢键,系统中添加过多乳酸,会削弱目标物与胆碱之间的氢键作用,乳酸相对于胆碱含量越多,酚类物质的提取量就越少^[26]。

2.2 NADES 水分含量

NADES 的含水量会通过影响共晶系统的黏度从而

表 1 NADES 用于酚类物质提取

Table 1 Literature review of NADESs for extraction of phenols

样品基质	目标化合物	最优组合	辅助方法	主要成果
红花 ^[5]	羟基红花黄色素 A 红花黄色素 红花红色素	蔗糖/ChCl; 乳酸/葡萄糖	—	两种 NADES 分别对极性不同的红花色素提取效率优于 80%乙醇
初榨橄榄油 ^[20]	油芹素、油酸	ChCl/木糖醇	—	提取率比常规溶剂 80%甲醇增加了 33%和 68%
鹰嘴豆 ^[21]	黄酮类化合物	ChCl/柠檬酸	微波辅助	鹰嘴豆黄酮得率为 2.49 mg/g,总还原力高于 V _C
马黛茶 ^[22]	绿原酸、阿魏酸、咖啡因、芦丁、可可碱	乳酸/甘油; 乳酸/甘氨酸	超声辅助	NADES 能够提取基质中 30%以上多酚成分,且长时间保持稳定
螺旋藻花序 ^[23]	绿原酸、柚皮素、乌苷、芹菜素等	ChCl/乳酸	超声辅助	类黄酮提取率(15.34±0.10) mg/g,酚酸提取率(5.10±0.12) mg/g,与甲醇相当
无花果叶 ^[24]	咖啡酰基苹果酸、半乳香酸-葡萄糖苷、芦丁	甘油/木糖醇/D (-)-果糖	微波辅助	3 种目标物提取率分别为 6.482, 16.340, 5.207 mg/g,与甲醇相比提取率增强
山茶花 ^[25]	4 种儿茶素	ChCl/甘油	超声辅助	TPC 值最高为 2 437 mg/g 茶多酚提取物具有较好的抗氧化活性
石榴皮渣 ^[26]	石榴皮多酚	ChCl/乳酸	超声辅助	$m_{NADES} : m_{\text{石榴皮渣}} = 20 : 1$, 45 °C 提取 25 min, TPC 相比传统溶剂乙醇增加了 84.2%
接骨木果 ^[27]	芦丁、二对香豆酰基酸、绿原酸	乳酸/甘氨酸	超声辅助	总多酚的提取率为(121.24±8.77) mg/g
黑莓果实 ^[28]	绿原酸、原儿茶酸、咖啡酸	ChCl/果糖	超声辅助	TPC 36.15 mg/g 相比传统溶剂提高了 33%
茜草果实 ^[29]	总黄酮	ChCl/乳酸	超声辅助	总黄酮类化合物产量分别为 49.91,55.15 mg/g, DPPH、ABTS 和 FRAP 测定显示出优异的抗氧化活性

影响提取效率。在 NADES 制备过程中加水或制备后提取前用水稀释 NADES 可降低体系黏度,有利于萃取过程中更好地传质。水分含量还会影响 NADES 的极性,通过添加特定量的水使 NADES 溶剂极性 with 目标提取物相似,就可以实现最佳的萃取效率。过量的水会削弱 NADES 分子间的氢键结构,通常加水量为 20%~50%^[31]。每一种提取方法的变量不同,因此需要根据实际组分与基质材料的性质确定最优含水量。

2.3 其他因素

2.3.1 萃取温度 通常 NADES 黏度随温度升高而降低,当温度升高时,分子自由运动,NADES 组分间的氢键作用和范德华力减弱,体系黏度下降。适当提高萃取温度可促进生物物质细胞的渗透以及溶剂与目标化合物之间的相互作用,能够使目标物更快地扩散到溶剂中。酚类物质多为热敏性的,理想萃取温度为 25~60 °C。

2.3.2 辅助提取方法 目前常用的辅助方法有超声辅助(UAE)、微波辅助(MAE)、加热搅拌(H&S)等。UAE 是通过空化作用,增加溶剂穿透力,加速提取过程,提高提取量^[32];MAE 具有提取时间及短,溶剂消耗少等优势。

UAE 和 MAE 的设备功率、提取时间等都是影响提取效率的重要因素。

2.3.3 液固比 液固比是容易对提取率产生负效应值的一个变量,过量的溶剂会增加介质中的溶氧量,增加酚类物质的氧化;液固比过低时,过量的固体导致溶剂饱和,不利于传质^[26]。

3 酚类物质的回收及溶剂的重复利用

NADES 作为合成溶剂,成本相对较高,溶剂的回收是十分必要的。反溶剂法、大孔树脂吸附和固相萃取是近几年常用的从提取液中分离目标物的方法。反溶剂法操作相对简单,在提取液中添加反溶剂,稀释的 NADES 与目标化合物间的氢键网络断裂,离心后酚类物质形成沉淀与溶剂分离;上层富溶剂相可通过减压蒸馏等方法实现再生。Huang 等^[10]研究发现,水是测试溶剂中最有效的抗溶剂,芦丁回收率为 95.1%,回收后 ChCl/Gly 的 3 次再萃取效率分别为原溶剂的 92%,87%,81%。20 倍的水作为反溶剂,可分离提取液中的姜黄素^[2]。Mamilla 等^[33]选用丙酮作为反溶剂,从提取液中分离木质素、木纤维素,DES 以固体状态被回收。

Tian 等^[34]提出了一种从低共熔溶剂(DES)中回收黄酮类化合物的新策略,向体系中加水稀释到 10%,然后加入一种铬金属有机框架 MIL-100 (Cr),使目标化合物吸附在 MIL 上实现目标物与溶剂的分离。

树脂吸附法是一种简单有效的活性物质回收方法,利用大孔树脂吸附酚类物质,NADES 极性成分用水洗脱。Zhang 等^[35]研究发现 AB-8 树脂具有较高的吸附/解吸性能,刺五加总黄酮类化合物的回收率高达(71.56±0.256)%,DES 溶剂可以有效地重复使用两次。研究人员结合 NADES 特性,尝试合成对目标物选择性更高的新型固相吸附材料。Fu 等^[36]采用热水聚合合法合成 ChCl-Ph DES 改性吸附剂作为 SPE 填料,相比传统 C₁₈ 色谱柱,它可以从棕榈样品中分离出更大量酚类化合物,并且经 5 次循环使用后仍表现良好的可逆性。Gao 等^[37]采用环保型深共熔溶剂和 COF(共价有机框架)成功制备了高结晶度的 COF-DES,基于 COF-DES 的 SPE 色谱柱在实际样品中对黄酮类化合物具有更好的吸附和选择性能。

此外,NADES 可以作为酚类物质的配方载体,绕开溶剂的回收过程,直接应用于食品、化妆品及制药领域。例如 Kyriakidou 等^[38]向壳聚糖基可食性薄膜中加入 ChCl/Gly 石榴皮提取物,作为助剂改善膜的性能。NADES 米糠提取物作为脂质抗氧化剂加入 O/W 纳米乳液中表现良好的抗氧化活性,iCALB 生物转化提取物似可促进这种抗氧化效率。

4 总结与展望

天然低共熔溶剂具有低毒性、可调性、极性范围广、环保等特点,可作为不同基质中酚类物质绿色萃取溶剂,相比传统有机溶剂,天然低共熔溶剂组分可以与酚类物质形成氢键从而获得更高提取量,并且可保持酚类物质的稳定性。天然低共熔溶剂组分及摩尔比、加水量、温度等因素都会影响提取效率。天然低共熔溶剂对酚类物质的提取效率虽优于传统溶剂,但其具有黏度高、蒸气压低、成本高的缺点,另外,酚类物质与天然低共熔溶剂组分间存在的氢键网络使得提取后溶质的分离纯化过程存在一定困难。因此,酚类物质提取后的纯化和溶剂回收可作为未来研究的优选课题。

高黏度是限制天然低共熔溶剂作为萃取溶剂应用的主要缺点,可以通过提高温度或向体系中加水来降低其黏度,后续研究可探索更多天然产物组合设计低黏度天然低共熔溶剂。目前评价其提取效率的指标集中在总酚、总黄酮含量及抗氧化活性,从分子结构、作用机制等微观层面探究溶剂对某种酚类物质的选择性可作为进一步研究方向。此外,天然低共熔溶剂在提高酚类化合物的生物利用度方面也表现出优越性,其成分为天然代谢

物,可作为目标物的载体直接应用于生产,而不需要进一步分离。关于天然低共熔溶剂安全性评价,目前多数研究采用体外细胞毒性测试的方法,天然低共熔溶剂对活性物质体内代谢的影响以及体内安全性需进一步阐明。随着未来研究的不断深入,天然低共熔溶剂有望成为新型绿色多功能溶剂,在天然活性产物提取及应用领域,实现多种用途。

参考文献

- [1] 宣婧婧, 武喜营, 戚建平, 等. 天然低共熔溶剂在药剂学中的应用[J]. 药学学报, 2021, 56(1): 146-157.
- XU J J, WU X Y, QI J P, et al. Application of natural eutectic solvent in pharmacy[J]. Chinese Journal of Pharmacy, 2021, 56(1): 146-157.
- [2] CHOI Y H, VAN SPRONSEN J, DAI Y, et al. Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? [J]. Plant Physiol, 2011, 156(4): 1701-1705.
- [3] DAI Y, VAN SPRONSEN J, WITKAMP G J, et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology[J]. Anal Chim Acta, 2013, 766: 61-68.
- [4] POPOVIC B M, MICIC N, POTKONJAK A, et al. Novel extraction of polyphenols from sour cherry pomace using natural deep eutectic solvents-Ultrafast microwave-assisted NADES preparation and extraction[J]. Food Chem, 2022, 366: 130562.
- [5] DAI Y, WITKAMP G J, VERPOORTE R, et al. Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *Carthamus tinctorius* L.[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(13): 6272-6278.
- [6] MARIA D L A F, ESPINO M, GOMEZ F, et al. Novel approaches mediated by tailor-made green solvents for the extraction of phenolic compounds from agro-food industrial by-products[J]. Food Chemistry, 2018, 239: 671-678.
- [7] BENVENUTTI L, ZIELINSKI A A F, FERREIRA S R S. Which is the best food emerging solvent: IL, DES or NADES? [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 90: 133-146.
- [8] ALAM M A, MUHAMMAD G, KHAN M N, et al. Choline chloride-based deep eutectic solvents as green extractants for the isolation of phenolic compounds from biomass [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 309: 127445.
- [9] FAGGIAN M, SUT S, PERISSUTTI B, et al. Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) as a tool for bioavailability improvement: Pharmacokinetics of rutin dissolved in proline/glycine after oral administration in rats: Possible application in nutraceuticals[J]. Molecules, 2016, 21(11): 1531.
- [10] HUANG Y, FENG F, JIANG J, et al. Green and efficient extraction of rutin from tartary buckwheat hull by using natural deep eutectic

- solvents[J]. Food Chem, 2017, 221: 1 400-1 405.
- [11] LIN L, JIN L I, YONG-JIE L I, et al. Protective effects of Lycium ruthenicum anthocyanins on the vascular endothelial cells with oxidative injury by oxidized low-density lipoprotein in vitro[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2013, 48(8): 606-611.
- [12] SILVA D T, PAULETTO R, CAVALHEIRO S D S, et al. Natural deep eutectic solvents as a biocompatible tool for the extraction of blueberry anthocyanins[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 89: 103470.
- [13] DA SILVA D T, SMANIOTTO F A, COSTA I F, et al. Natural deep eutectic solvent (NADES): A strategy to improve the bioavailability of blueberry phenolic compounds in a ready-to-use extract[J]. Food Chem, 2021, 364: 130370.
- [14] OOMEN W W, BEGINES P, MUSTAFA N R, et al. Natural deep eutectic solvent extraction of flavonoids of scutellaria baicalensis as a replacement for conventional organic solvents[J]. Molecules, 2020, 25(3): 617.
- [15] 熊苏慧, 唐洁, 李诗卉, 等. 一种新型天然低共熔溶剂用于玉竹总黄酮的绿色提取[J]. 中草药, 2018, 49(10): 2 378-2 386.
- XIONG S H, TANG J, LI S H, et al. A novel natural eutectic solvent for green extraction of total flavonoids from polygonatum[J]. Chinese Herbal Medicine, 2018, 49(10): 2 378-2 386.
- [16] JURIC T, MICIC N, POTKONJAK A, et al. The evaluation of phenolic content, in vitro antioxidant and antibacterial activity of Mentha piperita extracts obtained by natural deep eutectic solvents[J]. Food Chem, 2021, 362: 130226.
- [17] 郁峰, 王志宏, 张光耀, 等. 天然低共熔溶剂提取杜仲叶绿原酸及其抗氧化活性[J]. 林产化学与工业, 2022, 42(1): 101-109.
- YU F, WANG Z H, ZHANG G Y, et al. Extraction and antioxidant activity of chlorogenic acid from eucommia ulmoides leaves by natural eutectic solvent[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2022, 42(1): 101-109.
- [18] ALSAUD N, SHAHBAZ K, FARID M. Antioxidant and antibacterial evaluation of Manuka leaves (*Leptospermum scoparium*) extracted by hydrophobic deep eutectic solvent[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021, 174: 96-106.
- [19] DOLDOLOVA K, BENER M, LALIKOGLU M, et al. Optimization and modeling of microwave-assisted extraction of curcumin and antioxidant compounds from turmeric by using natural deep eutectic solvents[J]. Food Chem, 2021, 353: 129337.
- [20] GARCIA A, RODRIGUEZ-JUAN E, RODRIGUEZ-GUTIERREZ G, et al. Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents (DESs)[J]. Food Chem, 2016, 197(Pt A): 554-561.
- [21] 孙悦. 微波辅助低共熔溶剂提取鹰嘴豆中生物活性成分研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2020: 37-48.
- SUN Y. Microwave assisted extraction of bioactive ingredients from Chickpea[D]. Shihezi: Shihezi University, 2020: 37-48.
- [22] REBOCHO S, MANO F, CASSEL E, et al. Fractionated extraction of polyphenols from mate tea leaves using a combination of hydrophobic/hydrophilic NADES[J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 571-580.
- [23] IVANOVIC M, ALBREHT A, KRAJNC P, et al. Sustainable ultrasound-assisted extraction of valuable phenolics from inflorescences of *Helichrysum arenarium* L. using natural deep eutectic solvents[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 160: 113102.
- [24] WANG T, JIAO J, GAI Q Y, et al. Enhanced and green extraction of polyphenols and furanocoumarins from Fig (*Ficus carica* L.) leaves using deep eutectic solvents[J]. J Pharm Biomed Anal, 2017, 145: 339-345.
- [25] LUO Q, ZHANG J R, LI H B, et al. Green extraction of antioxidant polyphenols from green tea (*Camellia sinensis*) [J]. Antioxidants (Basel), 2020, 9(9): 785.
- [26] BERTOLO M, MARTINS V, PLEPIS A, et al. Utilization of pomegranate peel waste: Natural deep eutectic solvents as a green strategy to recover valuable phenolic compounds[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 42(1): 109-122.
- [27] KALISA O, LAKKA A, GRIGORAKIS S, et al. A green extraction process for polyphenols from elderberry (*Sambucus nigra*) flowers using deep eutectic solvent and ultrasound-assisted pretreatment[J]. Molecules, 2020, 25(4): 921.
- [28] ISLAMCEVIC RAZBORSEK M, IVANOVIC M, KRAJNC P, et al. Choline chloride based natural deep eutectic solvents as extraction media for extracting phenolic compounds from chokeberry (*Aronia Melanocarpa*) [J]. Molecules, 2020, 25(7): 1 619.
- [29] CHEN X Q, LI Z H, LIU L L, et al. Green extraction using deep eutectic solvents and antioxidant activities of flavonoids from two fruits of Rubia species[J]. LWT, 2021, 148: 111708.
- [30] SAVI L K, CARPINE D, WASZCZYNSKYJ N, et al. Influence of temperature, water content and type of organic acid on the formation, stability and properties of functional natural deep eutectic solvents[J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 488: 40-47.
- [31] SKARPALEZOS D, DETSI A. Deep eutectic solvents as extraction media for valuable flavonoids from natural sources[J]. Applied Sciences, 2019, 9(19): 4 169.
- [32] FU X, BELWAL T, CRAVOTTO G, et al. Sono-physical and sonochemical effects of ultrasound: Primary applications in extraction and freezing operations and influence on food components[J]. Ultrason Sonochem, 2020, 60: 104726.
- [33] MAMILLA J L K, NOVAK U, GRILC M, et al. Natural deep eutectic solvents (DES) for fractionation of waste lignocellulosic biomass and its cascade conversion to value-added bio-based chemicals[J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 120: 417-425.
- [34] TIAN H, WANG J, LI Y, et al. Recovery of natural products from deep eutectic solvents by mimicking denaturation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(11): 9 976-9 983.

(下转第 240 页)

- Food and Fermentation Sciences & Technology, 2020, 56(2): 112-116.
- [23] 韩爽, 丁雨欣, 冷秋雪, 等. 分子印迹电化学传感器在食品检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(2): 205-210.
HAN S, DING Y X, LENG Q X, et al. Research progress of molecularly imprinted electrochemical sensors in the field of determination in food safety[J]. Food & Machinery, 2021, 37(2): 205-210.
- [24] 林亚楠, 李诗言, 崔益玮, 等. 分子印迹固相萃取/液-质谱联用法测定烟熏鲟鱼中苯并芘[J]. 中国食品学报, 2020, 20(3): 251-257.
LIN Y N, LI S Y, CUI Y W, et al. Determination of benzo(α)pyrene in smoked sturgeon (*Acipenser sinensis*) using molecular-imprinted solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry method[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(3): 251-257.
- [25] 蔡洁云, 王惠平, 刘巍, 等. 胶基型嚼烟中 19 种多环芳烃的气相色谱-串联质谱技术法测定[J]. 食品与机械, 2020, 36(5): 89-94.
CAI J Y, WANG H P, LIU W, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in gum-based chewing tobacco by GC MS/MS[J]. Food & Machinery, 2020, 36(5): 89-94.
- [26] 杨玲, 张姝姝, 林蔓. 气质联用法和高效液相色谱法测定苯并芘的对比研究[J]. 湖北师范学院学报(自然科学版), 2016, 36(4): 11-13.
YANG L, ZHANG S S, LIN M. Study on comparing of analytical technique for benzo(α)pyrene by GC-MS and HPLC[J]. Journal of Hubei Normal University (Natural Science), 2016, 36(4): 11-13.
- [27] 王磊, 樊蕊. 凝胶色谱-气质联用测定花生油中苯并芘残留[J]. 食品工业, 2019, 40(5): 322-324.
WANG L, FAN R. Determination of benzo(α)pyrene in peanut oil by gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry[J]. The Food Industry, 2019, 40(5): 322-324.
- [28] 钱立. 表面增强拉曼光谱法用于食用油中苯并芘的快速检测[D]. 扬州: 扬州大学, 2020: 9-12.
QIAN L. Surface enhanced Raman spectroscopy for rapid detection of benzo(α)pyrene in cooking oil[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2020: 9-12.
- [29] ZHOU Z F, LU J L, WANG J Y, et al. Trace detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters by SERS[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 234(15): 118 250-118 256.
- [30] 邸志刚, 杨健俊, 王彪, 等. 基于表面增强拉曼散射的多环芳烃检测技术[J]. 激光杂志, 2021, 42(1): 1-6.
DI Z G, YANG J T, WANG B, et al. Detection technology of polycyclic aromatic hydrocarbons based on surface enhanced Raman scattering[J]. Laser Journal, 2021, 42(1): 1-6.
- [31] 肖海波. 利用新型核壳纳米粒子作为 SERS 基底检测苯并芘[D]. 厦门: 集美大学, 2012: 13-40.
XIAO H B. Detection of benzo(α)pyrene using novel core-shell nanoparticles as SERS substrate[D]. Xiamen: Jimei University, 2012: 13-40.
- [32] 肖旺. 基于表面增强拉曼光谱技术快速检测苯并芘的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 14-55.
XIAO W. Rapid detection of benzo(α)pyrene based on surface-enhanced Raman spectroscopy technique [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 14-55.
- [33] 王珊. 表面增强拉曼光谱技术(SERS)快速检测食用油苯并(α)芘的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 16-39.
WANG S. Study on the Rapid determination of benzo(α)pyrene in edible oil by surface enhanced raman spectroscopy (SERS) [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 16-39.
- [34] 高玮, 邓智辉. 检测食品中苯并芘的方法研究[J]. 粮食科技与经济, 2018(8): 69-73.
GAO W, DENG Z H. Study on test method of benzo(α)pyrene in food[J]. Grain Science and Technology and Economy, 2018(8): 69-73.
- [35] 史巧巧. 苯并芘的免疫学快速检测技术研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014: 5.
SHI Q Q. Study of benzo(α)pyrene immunological rapid detection method[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2014: 5.
- [36] 邓安平. 酶联免疫吸附分析法测定苯并(α)芘和多氯联苯[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 340-343.
DENG A P. Enzyme linked immuno sorbent assay for the analysis of benzo (α) pyrene and polychlorobiphenyl [J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(3): 340-343.
- [37] 刘波, 王宇, 戚平, 等. 食用油中致癌物苯并芘的快速免疫检测胶体金层析试纸条研制[J]. 中国油脂, 2016, 41(7): 68-72.
LIU B, WANG Y, QI P, et al. Development of colloidal gold immunochromatographic strip for rapid detection of carcinogens benzo(α)pyrene in edible oil[J]. China Oils and Fats, 2016, 41(7): 68-72.
- [37] GAO M, WANG D, DENG L, et al. High-crystallinity covalent organic framework synthesized in deep eutectic solvent: potentially effective adsorbents alternative to macroporous resin for flavonoids[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(20): 8 036-8 051.
- [38] KYRIAKIDOU A, MAKRIS D P, LAZARIDOU A, et al. Physical properties of chitosan films containing pomegranate peel extracts obtained by deep eutectic solvents[J]. Foods, 2021, 10(6): 1 362.

(上接第 216 页)

- [35] ZHANG X, SU J, CHU X, et al. A green method of extracting and recovering flavonoids from *acanthopanax senticosus* using deep eutectic solvents[J]. Molecules, 2022, 27(3): 923.
- [36] FU N, LV R, GUO Z, et al. Environmentally friendly and non-polluting solvent pretreatment of palm samples for polyphenol analysis using choline chloride deep eutectic solvents[J]. J Chromatogr A, 2017, 1 492: 1-11.