高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

左旋肉碱基低共熔溶剂双水相的相行为及萃取性能

王　慧，樊　晔，张永民，方　云
（江南大学化学与材料工程学院，合成与生物胶体教育部重点实验室，无锡 214122）

摘要　离子液体双水相体系（IL-ATPS）是一种温和且高效的液-液分离体系，但常用的咪唑和吡啶基离子液体因毒性大而应用受限. 低共熔溶剂（DES）具有离子液体（IL）的优点且生物降解好，已被用来替代IL构建双水相体系（ATPS）. 本文以左旋肉碱和两种常见有机酸（*L*-乳酸和*DL*-苹果酸）制备两种生物相容性DES，通过红外光谱和核磁共振氢谱确认了DES结构. 以左旋肉碱基DES与聚乙二醇（PEG）构筑低共熔溶剂双水相体系（DES-ATPS），研究了该DES-ATPS的相行为，考察了影响DES-ATPS成相能力的主要因素. 结果表明，该DES-ATPS表现出典型的下临界溶解温度（LCST）型相行为. PEG平均分子量增大、DES的氢键供体亲水性减弱以及氢键受体摩尔占比增大均会增大DES与PEG的亲/疏水性差异，从而促进ATPS的形成，符合形成ATPS的组分亲/疏水差异越大成相能力越强的规律. 以香兰素为萃取模型物，探究该DES-ATPS的萃取性能，发现在最佳萃取条件下该ATPS对香兰素的萃取率可以达到93.6%，验证了其用于萃取体系的可能性.

关键词　低共熔溶剂；双水相；相行为；萃取；香兰素
中图分类号　O648　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250367

Phase Behavior and Extraction Performance of Aqueous Two-phase System Comprising *L*-Carnitine-based Deep Eutectic Solvents and Polyethylene Glycol

WANG Hui, FAN Ye*, ZHANG Yongmin, FANG Yun
(*Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi* 214122, *China*)

Abstract　Ionic liquid-based aqueous two-phase system (IL-ATPS), a type of mild and efficient liquid-liquid extraction system, has attracted wide-ranging attention. However, the practical application of imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids are severely restricted because of their high toxicity. Deep eutectic solvents (DES), which inherit the advantages of IL and exhibit biodegradability, have been used as substitutes for IL to construct ATPS. In this study, two biocompatible DES were synthesized using *L*-carnitine and two common organic acids (*L*-lactic acid and *DL*-malic acid). The structures of the two DESs were confirmed by FTIR and ^{1}H NMR. DES-based ATPS (DES-ATPS) was constructed using *L*-carnitine-based DES and polyethylene glycol (PEG). The liquid-liquid phase behavior of the DES-ATPS was investigated, and the main factors influencing its phase-forming ability were examined. The results indicate that the DES-ATPS exhibits typical low critical solution temperature (LCST) phase transition behavior. The increase in the average molecular weight of PEG, the decreased hydrophilicity of the hydrogen bond donor in the DES, and the increased molar ratio of the hydrogen bond acceptor all contribute to

收稿日期：2025-12-03. 网络首发日期：2026-04-17.
联系人简介：樊　晔，女，博士，副教授，主要从事胶体与界面化学方面的研究. E-mail：fanye@jiangnan.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金（批准号：21606107）资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21606107).

enlarging the hydrophilic/hydrophobic difference between the DES and PEG, thereby promoting the formation of the ATPS. These align with the principle that the greater the difference in hydrophilicity/hydrophobicity between components forming ATPS, the stronger the phase-forming ability exists. Vanillin was selected as the model extraction compound to systematically investigate the extraction performance and potential of the DES-ATPS. The experimental results demonstrate that under the optimized conditions, the system achieves a notably high extraction efficiency, with the recovery rate of vanillin reaching up to 93.6%, which verifies the possibility of its application in extraction systems.

Keywords Deep eutectic solvent(DES); Aqueous two-phase system(ATPS); Phase behavior; Extraction; Vanillin

双水相体系[1](Aqueous two-phase system, ATPS)是两个互不相溶的水相在一定温度、压力或组成条件下经相分离形成的平衡三元体系. ATPS的全水基特性赋予其优异的生物相容性、环境友好性、超低界面张力和快速传质性等性能[2~5], 使其成为一种高效绿色的液-液萃取技术, 广泛用于生物大分子[6,7](酶、蛋白质等)、金属离子[8]、天然产物[9,10]等物质的提取与分离. 根据ATPS两相物质的组成, 传统ATPS包括聚合物-聚合物、聚合物-盐、表面活性剂-表面活性剂等体系[11].

离子液体[12,13](Ionic liquid, IL)具有独特的物理化学性质, 如可设计的化学结构、易于调控的性能、良好的热/化学稳定性以及优异的增溶能力[14,15]. 与其他ATPS相比, 将离子液体引入双水相体系构建的离子液体基双水相(IL-ATPS)兼具离子液体和双水相体系的优势, 表现出结构可调、黏度低、分离效率高等独特性能[16,17]. 然而, IL-ATPS体系中使用最多的咪唑基和吡啶基离子液体存在价格昂贵、毒性大和生物降解性差等问题[18]. 低共熔溶剂(Deep eutectic solvent, DES)被称为类离子液体混合物, 由氢键受体(Hydrogen bond acceptor, HBA)和氢键供体(Hydrogen bond donor, HBD)组成, 具有IL的优点且毒性低、生物降解性好, 是IL的良好替代[19]. DES基双水相体系(DES-ATPS)是近几年研究热点, 但目前较多的研究聚焦于氯化胆碱基DES的制备及其ATPS的构筑及应用[20,21]. DES-ATPS的相平衡研究报道相对有限, 其不同组成的成相机理仍有待进一步阐明.

左旋肉碱与有机酸形成的DES具有价廉易得、制备简单、生物相容性好[22,23]等优点, 以左旋肉碱基DES已成功构筑油包DES微乳液, 实现了难溶药物有效经皮递送[23], 但尚未关注其能否构筑ATPS及其成相规律. 因此, 本文以左旋肉碱基DES和聚乙二醇(PEG)构筑ATPS, 以相图法考察温度、PEG平均分子量、氢键供体种类以及氢键受体和氢键供体的摩尔比对ATPS形成的影响, 探究该DES-ATPS的相行为. 并以香兰素为模型萃取物, 初步验证该DES-ATPS的萃取潜能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

左旋肉碱[*L*-(−)-Carnitine, 纯度>98%]、*L*-乳酸[*L*-(+)-Lactic Acid, 质量分数为90%的水溶液], 阿达玛斯贝塔(上海)化学试剂有限公司; *DL*-苹果酸(*DL*-Malic Acid, 纯度>99%)、香兰素(Vanillin, 纯度>99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚乙二醇20000(PEG 20000)、聚乙二醇10000(PEG 10000)和聚乙二醇6000(PEG 6000), 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 超纯水, 电阻率18.2 MΩ·cm, 美国Millipore Synergy UV系统.

Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; TG16型台式离心机, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; TU-1950型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 北京普析通用仪器有限公司; Avance Neo 600M型核磁共振波谱仪(^{1}H NMR, 600 MHz, TMS为内标, DMSO-d_6为溶剂); DKB-501A型超级恒温水浴槽, 上海森信实验仪器有限公司; RE 52-99型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂.

1.2 实验过程

1.2.1 *左旋肉碱基DES的合成* 参考文献[23]方法合成左旋肉碱-乳酸(LAC)和左旋肉碱-苹果酸(MAC)两种DES, 其中左旋肉碱为HBA, 有机酸为HBD, 反应方程式如图1所示. 将左旋肉碱分别与

L-乳酸或*DL*-苹果酸以不同摩尔比(1∶1，2∶1，3∶1和4∶1)溶解在超纯水中，室温下磁力搅拌反应2 h得到DES水溶液，60 ℃下旋蒸2 h除去大部分水后，于60 ℃真空干燥24 h得到不同HBA和HBD摩尔比的DES，置于干燥器中储存备用. 将左旋肉碱与*L*-乳酸或*DL*-苹果酸以摩尔比1∶1，2∶1，3∶1和4∶1制得的DES样品分别命名为LAC-1，LAC-2，LAC-3和LAC-4或MAC-1，MAC-2，MAC-3和MAC-4.

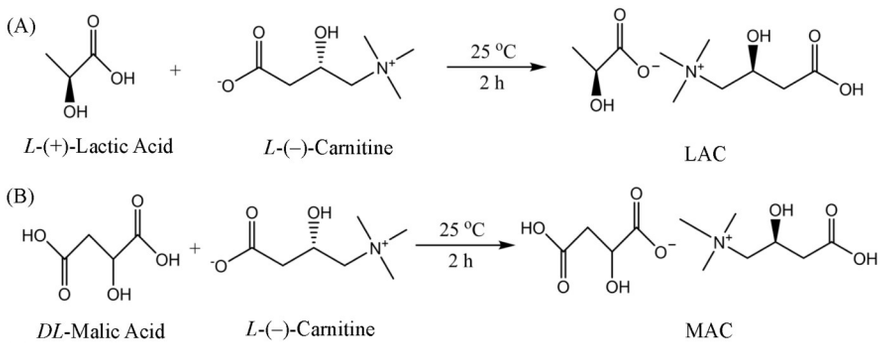


Fig. 1　Chemical reactions for the preparation of LAC(A) and MAC(B)

1.2.2　DES-ATPS相图的绘制　采用浊点滴定法绘制DES-ATPS的相图[25]. 实验过程为：将一定量的PEG 20000和LAC-1溶于超纯水中，分别配制成50%(质量分数)的PEG 20000水溶液和70%(质量分数)的LAC-1水溶液. 25 ℃下(超级恒温水浴槽的温度控制精度为±0.1 ℃)，边磁力搅拌边向PEG 20000水溶液中滴加LAC-1水溶液，直至溶液变浑浊，记录此时加入的LAC-1水溶液的质量；然后向该浑浊溶液中滴加超纯水并不断搅拌，直至溶液变澄清，记录滴加的超纯水的质量. 重复上述过程获得足够多的数据，绘制相图. 改变PEG平均分子量(PEG 6000和PEG 10000)、温度(35和45 ℃)以及LAC种类(LAC-2，LAC-3和LAC-4)，按照上述步骤绘制不同条件下LAC和PEG形成ATPS的相图.

将MAC配制成75%(质量分数)的水溶液，其它条件与上述过程相同，绘制不同条件下MAC和PEG形成ATPS的相图.

1.2.3　DES-ATPS萃取香兰素　称取0.100 g香兰素定容于100 mL容量瓶中制得1.0 g/L的水溶液，分别移取一定体积上述香兰素水溶液于10 mL容量瓶中，配制成0.002，0.003，0.004，0.005，0.006，0.007，0.008 g/L的溶液，用紫外-可见分光光度计检测上述系列溶液在308 nm处的吸光度(Abs.)，绘制标准曲线得到其方程为Abs.=62c(g/L)−0.000471(R^2=0.9996). 在LAC与PEG形成的ATPS相图双相区中选取实验点，按照其两相组成称取一定量LAC和PEG加入1.0 g/L的香兰素水溶液中，涡旋2 min并超声5 min使其混合均匀，得到含有香兰素的DES-ATPS. 将该ATPS于25 ℃下磁力搅拌20 min对香兰素充分萃取. 萃取液在8000 r/min转速下离心8 min得到澄清的上、下相，分别吸取上、下相溶液稀释50~200倍，用紫外-可见分光光度计检测其在308 nm处的吸光度，平行测定3次取平均值，根据下式计算分别得到香兰素的萃取率(EE，%)和分配系数(K)：

$$EE = \frac{\rho_T \times V_T}{\rho_B \times V_B + \rho_T \times V_T} \times 100\% \quad (1)$$

$$K = \frac{\rho_T \times V_T}{\rho_B \times V_B} \quad (2)$$

式中：ρ_T和ρ_B(g/L)分别表示上相和下相中香兰素浓度；V_T和V_B(mL)分别表示上相和下相的体积.

2　结果与讨论

2.1　LAC和MAC的结构表征

LAC与MAC在室温下是浅黄色或者无色透明且有一定流动性的液体，由左旋肉碱和*L*-乳酸或*DL*-苹果酸通过氢键相互作用形成[23]. 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对合成的LAC和MAC进行表征，*L*-乳酸、左旋肉碱和LAC-1~LAC-4的红外光谱见图2(A)和(B)，*DL*-苹果酸、左旋肉碱和MAC-1~MAC-4的红外光谱见图2(C)和(D). 不同HBA和HBD摩尔比制备得到的DES的FTIR图谱相

似，均在2900~3000和1480 cm^{-1}处存在C—H伸缩振动和弯曲振动峰．LAC和MAC分别在1712和1710 cm^{-1}处出现C═O的伸缩振动峰，在1600~1650 cm^{-1}处存在COO^-的不对称伸缩振动峰[26]，3237和3275 cm^{-1}处显著宽峰归属为LAC和MAC中O—H的伸缩振动．与左旋肉碱(3333 cm^{-1})和*L*-乳酸(3421 cm^{-1})或*DL*-苹果酸(3437 cm^{-1})相比，DES的O—H伸缩振动峰向低波数方向移动，证实了氢键的存在，与文献[23]结果吻合．

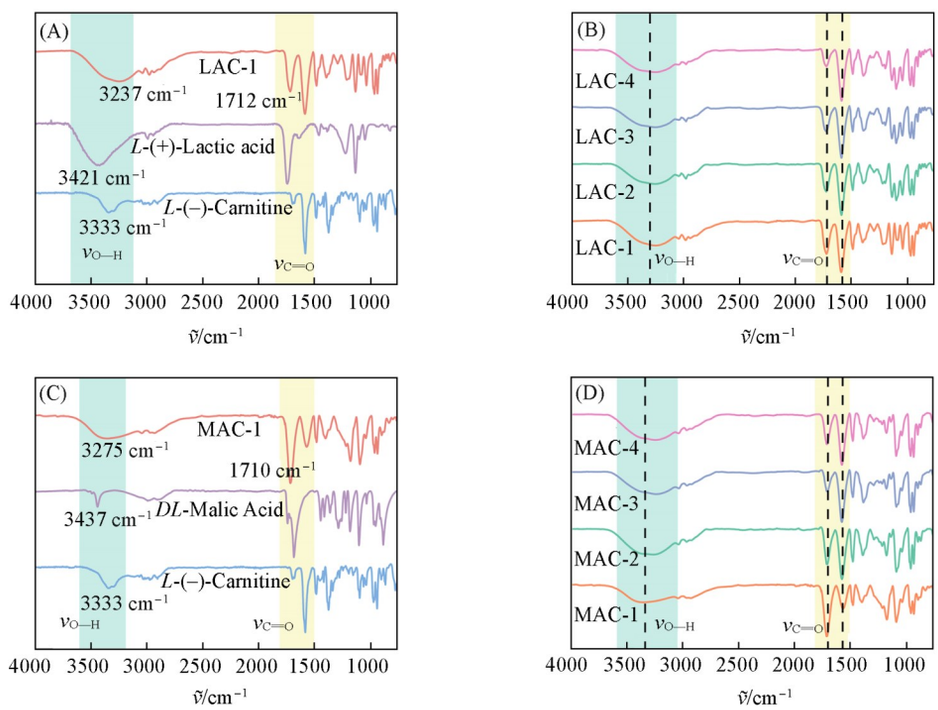


Fig. 2　FTIR spectra of LAC(A, B) and MAC(C, D)

为了进一步证实LAC和MAC的成功制备，测定了LAC-1和MAC-1的^{1}H NMR图谱(图3)．图3(A)中，δ 1.13~1.15处的特征峰归属于*L*-乳酸中末端甲基的氢质子(a)，δ 3.12处出现左旋肉碱中3个甲基的质子峰(d)．图3(B)中，δ 3.87~3.90处的峰归属于*DL*-苹果酸中次甲基上的氢质子(c)，δ 3.12处的特征峰归属于左旋肉碱中甲基的氢质子(e)[23]．与左旋肉碱和*L*-乳酸或*DL*-苹果酸的^{1}H NMR信号[23]对比，羟基和羧基上的活泼氢信号化学位移减小，且没有产生新的质子峰信号，再次证实了LAC与MAC是通过HBA和HBD之间的氢键相互作用形成的．

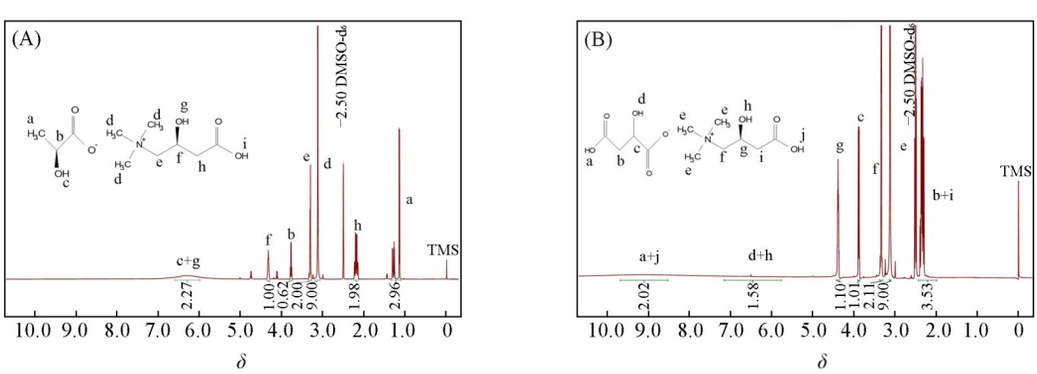


Fig. 3　^{1}H NMR spectra of LAC-1(A) and MAC-1(B)

2.2　DES-ATPS相图以及成相规律

在双水相相图中，双节线由一系列成相临界点连接而成，其上方为双相区，下方为单相区．双节线越靠近坐标原点，双相区面积越大，表明体系的成相能力越强[27]．下文中除特殊说明外，均使用

LAC-1和MAC-1进行研究.

2.2.1 温度对双水相形成的影响 温度是影响ATPS形成的重要因素之一，ATPS的双相区对温度的响应表现为两种类型[28]：(1)LCST型(Lower critical solution temperature)，即下临界溶解温度，该类型体系相分离能力随着温度的升高而增强；(2)UCST型(Upper critical solution temperature)，即上临界溶解温度，该类型体系相分离能力随着温度降低而增强. 利用ATPS的LCST或UCST特征已实现温度响应的可逆单相-双相转变[29,30]. 在25，35和45 ℃下LAC/MAC分别与PEG6000，PEG10000，PEG20000形成ATPS的相图见图4，该DES-ATPS的上相为富PEG相，下相为富LAC相或富MAC相. 随着温度升高，所有体系相图的双节线更靠近坐标原点，双相区面积增大，表现为典型的LCST型体系. 温度通过干扰聚合物与水分子的氢键相互作用来影响相分离过程，温度升高可能导致相对疏水的PEG与水分子之间的氢键相互作用减弱，促进相分离[31]. 这与胆碱基DES-ATPS受温度影响的规律相同[20].

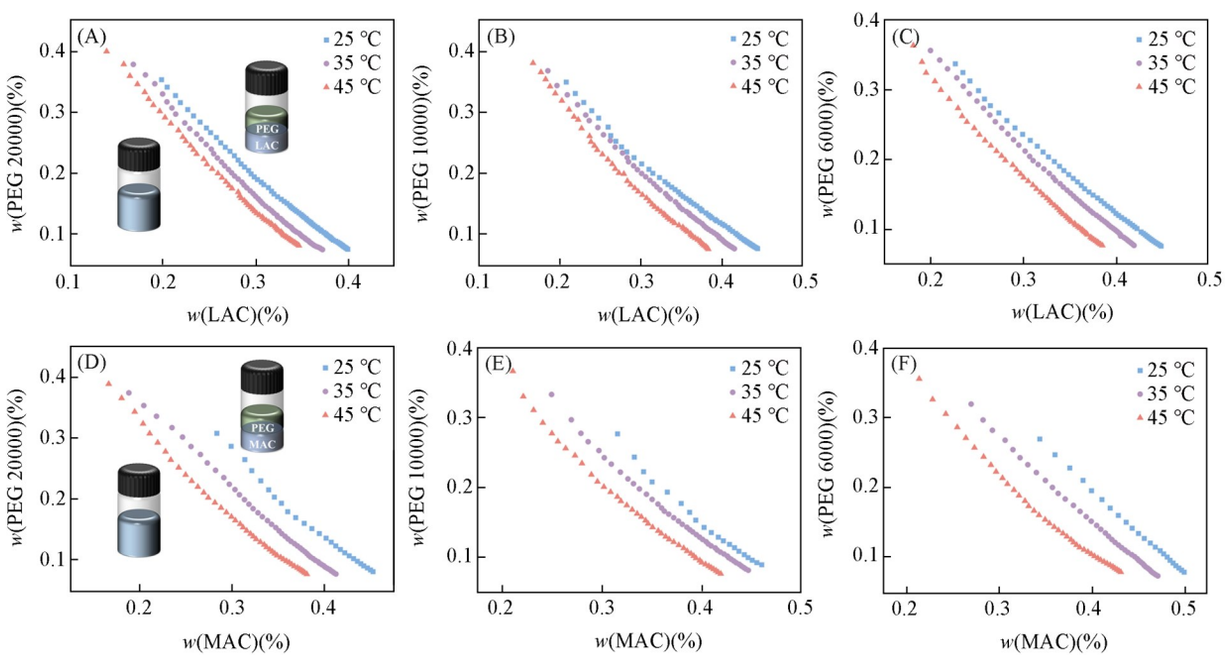


Fig. 4 Effect of temperature on phase diagrams of DES-ATPS

(A) LAC-PEG 20000; (B) LAC-PEG 10000; (C) LAC-PEG 6000; (D) MAC-PEG 20000; (E) MAC-PEG 10000; (F) MAC-PEG 6000.

2.2.2 聚合物对双水相形成的影响 PEG-DES-H_2O三元体系是“0”型，即任意组分两两组合都能完全混溶，但在一定条件下，引入第三组分会改变原来两个组分之间的作用关系，导致体系发生相分离[32]. LAC/MAC与PEG 20000、PEG 10000和PEG 6000分别在25，35和45 ℃下形成ATPS的规律相同(图5). 随着PEG平均分子量增大，双节线靠近原点，双相区面积增大，体系相分离的能力增强. 形成ATPS的组分之间的亲/疏水性差异越大，成相能力越强[33]. PEG平均分子量增大，其碳链增长，PEG疏水性增强，可能使得其与LAC或MAC的亲/疏水性差异增大，体系更容易形成两相，符合聚合物平均分子量对ATPS成相能力的影响规律[31].

2.2.3 DES的HBD对双水相形成的影响 DES-ATPS的形成能力与HBD的亲水性($\lg K_{ow}$)有关，中等亲水性有利于ATPS形成，且HBD亲水性越强形成ATPS能力越弱[34]. Passos等[35]在氯化胆碱基DES-ATPS的研究中对比了HBD为乙酸、*L*-乳酸和柠檬酸的影响，发现HBD碳链越长，形成ATPS的能力越弱. 同时，当HBD为羧酸时，—COOH和—OH数量越多，HBD亲水性增大，形成ATPS的能力越弱[36]. 改变HBD为*L*-乳酸和*DL*-苹果酸，25 ℃下，LAC/MAC与PEG 10000或PEG 20000形成ATPS的相图见图6. *DL*-苹果酸比*L*-乳酸的碳链更长、—COOH数更多，其亲水性($\lg K_{ow}$=−1.26)大于*L*-乳酸($\lg K_{ow}$=−0.7)，故MAC与PEG形成双水相的能力弱于LAC.

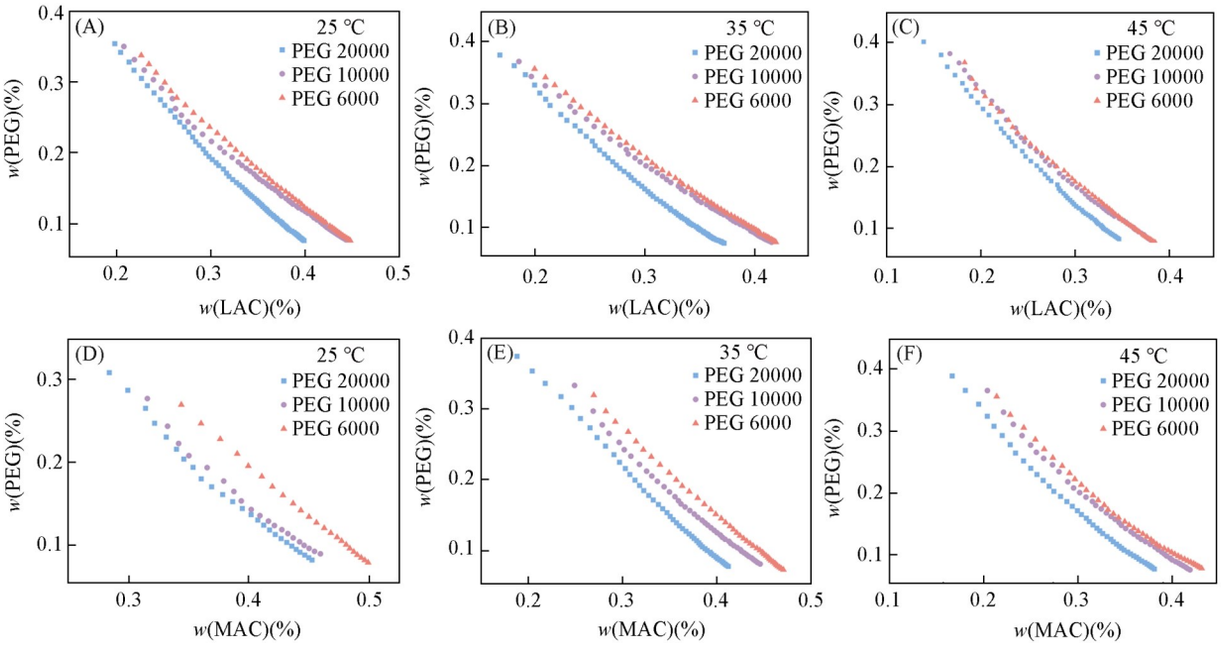


Fig. 5　Effect of average molecular weight of PEG on phase diagrams of DES-ATPS

(A) LAC-PEG at 25 ℃; (B) LAC-PEG at 35 ℃; (C) LAC-PEG at 45 ℃; (D) MAC-PEG at 25 ℃; (E) MAC-PEG at 35 ℃; (F) MAC-PEG at 45 ℃.

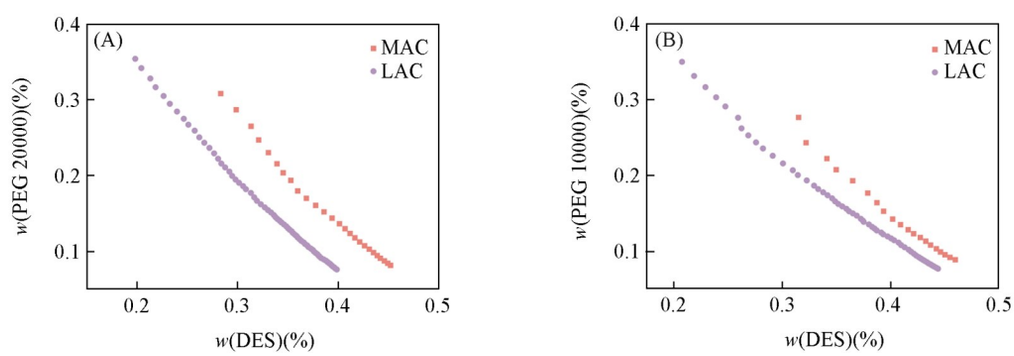


Fig. 6　Phase diagrams of DES-ATPS comprising LAC/MAC and PEG 20000(A) or PEG 10000(B) at 25 ℃

2.2.4　HBA和HBD的摩尔比对双水相形成的影响　HBA和HBD的摩尔比对DES-ATPS形成有很大影响，PEG 20000分别与LAC-1~LAC-4或MAC-1~MAC-4在25 ℃下形成ATPS的相图见图7. 左旋肉碱作为DES中的HBA，随着它的比例增大，双节线靠近原点，体系的相分离能力增强. 这可能是因为左旋肉碱($\lg K_{ow}$=−4.52)亲水性大于*L*-乳酸和*DL*-苹果酸，故HBA的含量越高，DES的亲水性越强，DES与PEG更容易形成ATPS[33,36]；同时HBA过量，可能增加盐析效应，促进了相分离[37].

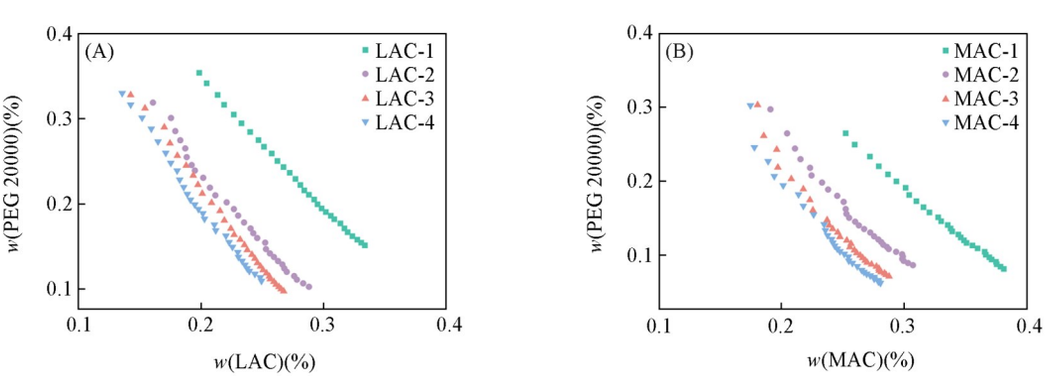


Fig. 7　Phase diagrams of DES-ATPS comprising LAC(A) or MAC(B) and PEG 20000 at 25 ℃

2.3 LAC-PEG的ATPS对香兰素的萃取

香兰素凭借独特的香味和优异的抗肿瘤、抗菌、抗氧化性能，在化妆品和疾病治疗方面应用广泛[38,39]. 本文以香兰素为模型萃取物、以香兰素萃取率和分配系数为评价指标，探究两相组成、PEG平均分子量、香兰素浓度和温度对LAC-PEG的ATPS萃取能力的影响.

2.3.1 两相组成对萃取能力的影响 香兰素有一定的疏水性($\lg K_{ow}$=1.05)，故其更倾向于富集在更加疏水的富PEG相(上相)中. 控制萃取温度为25 ℃，PEG平均分子量为20000，香兰素水溶液浓度为1.0 g/L，改变LAC与PEG 20000的质量比为8∶2，7.5∶2.5，7∶3，6.5∶3.5和6∶4，形成的ATPS对香兰素的萃取率和分配系数见图8(A). 随着PEG 20000质量分数增加，香兰素萃取率和分配系数逐渐增大，当m(LAC)∶m(PEG 20000)=6∶4时，萃取率达到92.5%. 由ATPS的上相、下相体积与LAC和PEG 20000质量比的关系可知[图8(E)]，随着PEG 20000占比增加，上相体积增大，下相体积减小. 因此，当PEG 20000含量较低时，上相的体积很小，此时有部分PEG 20000存在于下相中，导致香兰素的萃取率低；而随着PEG 20000含量增多，上相体积增大，更多的香兰素转移到上相中，萃取率增大.

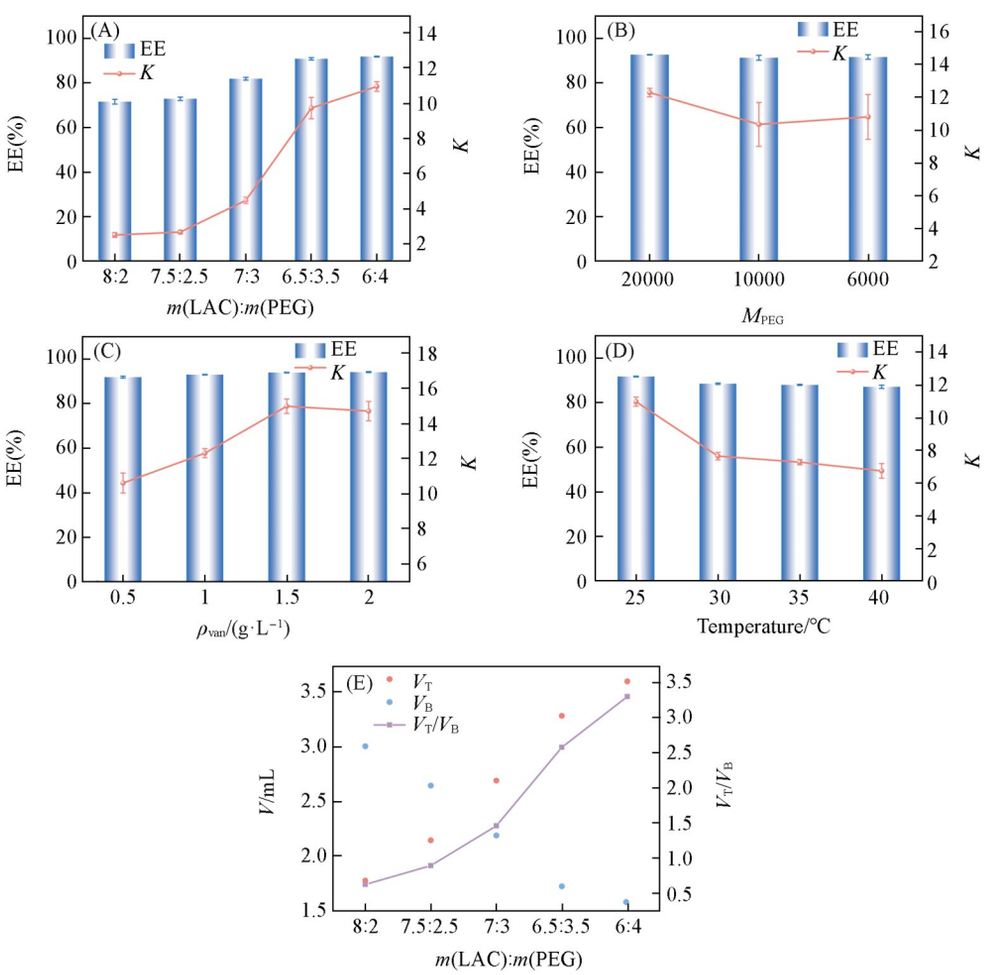


Fig. 8 Effects of mass ratio of LAC and PEG(A), average molecular weight of PEG(B), concentration of vanillin(C) and temperature on extraction efficiency and partition coefficient(D), and the top and bottom phase volumes of LAC-PEG ATPS(E)

2.3.2 PEG平均分子量对萃取能力的影响 控制萃取温度为25 ℃，香兰素水溶液浓度为1.0 g/L，m(LAC)∶m(PEG)=6∶4，改变PEG平均分子量分别为20000，10000和6000形成的ATPS对香兰素的萃取率和分配系数如图8(B)所示. 体系对香兰素的萃取率保持在91.1%~92.5%之间，且随着PEG平均分子量增加，体系萃取香兰素的能力略有增大. 这可能是因为增大PEG的平均分子量，其疏水性增

强，与LAC形成ATPS的能力也更强(图5)，导致上、下两相的亲/疏水性差异增大[40]，从而更有利于香兰素的富集.

2.3.3 香兰素浓度对萃取能力的影响 控制萃取温度为25 ℃，PEG平均分子量为20000，m(LAC)∶m(PEG)=6∶4，改变香兰素水溶液浓度分别为0.5，1.0，1.5和2.0 g/L形成的ATPS对香兰素的萃取结果[图8(C)]. 增加香兰素水溶液浓度，该ATPS对其萃取能力随之增加，香兰素浓度从0.5 g/L增大到2.0 g/L，萃取率从91.3%增加到93.6%. 该ATPS有利于萃取浓度大的香兰素溶液体系.

2.3.4 温度对萃取能力的影响 控制PEG平均分子量为20000，m(LAC)∶m(PEG)=6∶4，香兰素水溶液浓度为1.0 g/L制得ATPS，分别在25，30，35和40 ℃下搅拌20 min后，再置于对应温度的超级恒温水浴锅中静置12 h，使体系自然彻底分相. ATPS在不同温度下对香兰素的萃取率和分配系数如图8(D)所示. 温度从25 ℃升高至45 ℃，萃取率从92.5%降低至87.1%. 虽然温度升高有助于ATPS成相，但两相组成m(LAC)∶m(PEG)=6∶4时，体系在4个实验温度下均已成ATPS. 故温度升高可能主要会使香兰素的溶解度增大，而富LAC相中的水含量更高，一部分香兰素可能会溶解在富LAC相中，从而导致萃取率降低. 因此在该体系中低温更有利于对香兰素的萃取，这与文献[41]规律一致.

在实验萃取条件下，该ATPS对香兰素的萃取率为71.5%~93.6%，分配系数为2.5~14.7，与氯化胆碱-K_3PO_4的ATPS[42](萃取率为71.9%~94.0%)和聚乙二醇-葡聚糖的ATPS[43](分配系数为1.2~1.4)相比，具有更好或相当的萃取能力.

3 结 论

以两种左旋肉碱基低共熔溶剂(LAC和MAC)和聚乙二醇(PEG)构建了一种低共熔溶剂双水相体系(DES-ATPS)，通过浊点滴定法绘制其相图，发现温度升高有利于ATPS形成，呈现LCST型相行为特征. PEG平均分子量增大其疏水性增强，使得PEG与DES的亲/疏水性差异增大，促进ATPS形成. DES的结构也影响ATPS成相能力，DES的氢键供体的碳链增长和羧基数量增多以及氢键受体摩尔占比增大均会增大DES与PEG的亲/疏水性差异，促进相分离. 以LAC和PEG 20000形成的ATPS为模型体系，香兰素为模型萃取物，验证了该DES-ATPS的萃取性能. 实验结果表明控制萃取温度为25 ℃，香兰素水溶液浓度为2.0 g/L，以LAC-1和PEG 20000质量比6∶4构筑的ATPS对香兰素的萃取效率达到93.6%. 该结果初步证实了所构建的DES-ATPS用于分离萃取香兰素的可行性. 本研究不仅拓宽了可构筑ATPS的低共熔溶剂种类，而且加深了对左旋肉碱基低共熔溶剂双水相成相规律的理解，为DES-ATPS的实际应用乃至双水相乳液的研究提供了有价值的信息.

参 考 文 献

[1] Albertsson P. A., *Adv. Protein Chem.*, **1970**, *24*, 309—341
[2] Tang Y. T., Zhang Y. G., Chen X., Xie X. W., Zhou N., Dai Z. F., Xiong Y. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202215722
[3] Wang B. Y., Zhang L. L., Lu X. X., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, *13*, 115373
[4] Li M., He S. S., Wang H. Y., Zhuang J. Y., Jin Y. R., Li X. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(3), 20230469(李敏, 贺姗姗, 王宏宇, 庄家莹, 金永日, 李绪文. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(3), 20230469)
[5] Gidlöf Z., Andersson J., Nilsson L., Nordström R., Wahlgren M. C., Millqvist-Fureby A., *Food Hydrocoll.*, **2025**, *171*, 111832
[6] Yu L., Zhang H. D., Yang L. Q., Tian K. Y., *Protein Expr. Purif.*, **2019**, *156*, 8—16
[7] Chen Q. Q., Liang B. T., Yuan X., Yu X. Y., Li C. C., Wei L., Ye J., Wu J. J., Dai Z.Y., Lu Y. B., *Food Hydrocoll.*, **2025**, *168*, 111524
[8] Li X. H., van de Ven J. J. M. M., Li Z., Binnemans K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, *61*, 5927—5935
[9] Xavier L., Rocha M., Pisani J., Zecchi B., *Appl. Food. Res.*, **2024**, *4*, 100381
[10] Mumcu T., Seyhan Bozkurt S., *Sep. Sci. Technol.*, **2021**, *57*, 433—443
[11] Areekal N. N., Boravelli J. A. R., Raghavarao K. S. M. S., Vir A. B., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2025**, *339*, 103418
[12] Ji S. Q., Jin Z., Guan W. N., Pan X. Y., Guan T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(6), 20220008(季双琦, 靳钊, 观文娜, 潘翔宇, 关彤. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(6), 20220008)
[13] Lei Z. G., Chen B. H., Koo Y. M., MacFarlane D. R., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*(10), 6633—6635
[14] Goutham R., Rohit P., Vigneshwar S. S., Swetha A., Arun J., Gopinath K. P., Pugazhendhi A., *J. Mol. Liq.*, **2022**, *349*, 118150

[15] Chen B. Y., Guan W. N., Jin Z., Liu T. T., Zhou R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(4), 20230503(陈贝怡, 观文娜, 靳钊, 刘婷婷, 周睿. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(4), 20230503)
[16] Buarque F. S., Carniel A., Ribeiro B. D., Coelho M. A. Z., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *324*, 124539
[17] Nie L. R., Fu P. K., He X., Xing Z. X., Yang Y. J., Lu M. X., *J. Mol. Liq.*, **2024**, *415*, 126321
[18] Romero A., Santos A., Tojo J., Rodríguez A., *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *151*, 268—273
[19] Prabhune A., Dey R., *J. Mol. Liq.*, **2023**, *379*, 121676
[20] Teymoornejad G., Jabbari M., *J. Mol. Liq.*, **2023**, *375*, 121282
[21] Wang J. Q., Liu D. X., Wu D., Zhao H., Dong Y. L., Yuan J., Tian Y., Xue Y. L., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, *370*, 133292
[22] Hiemstra I. S. A., Lustig N., Eppink M. H. M., Wijffels R. H., Kazbar A., *J. Clean. Prod.*, **2025**, *536*, 147186
[23] Lu B. B., Bo Y. Y., Yi M. J., Wang Z. Y., Zhang J. C., Zhu Z. Y., Zhao Y. L., Zhang J. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*, 2102794
[24] Pan Z. C., Bo Y. Y., Liang Y. H., Lu B. B., Zhan J. B., Zhang J. C., Zhang J. H., *J. Mol. Liq.*, **2021**, *326*, 115283
[25] Merchuk J. C., Andrews B. A., Asenjo J. A., *J. Chromatogr. B*, **1998**, *711*, 285—293
[26] Wu X.Y., Chen Z. J., Li Y., Yu Q., Lu Y., Zhu Q. G., Li Y., An D. P., Qi J. P., Wu W., *Int. J. Pharm.*, **2019**, *558*, 380—387
[27] Jiménez Y. P., Freijeiro C. R., Soto A., Rodríguez O., *Fluid Phase Equilib.*, **2020**, *506*, 112387
[28] Rufino A., Bola J. M., Coutinho J. A. P., Silva F. A. E., Freire M. G., Capela E., *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2023**, *11*, 6343—6351
[29] Qiao Y. X., Ma W. B., Theyssen N., Chen C., Hou Z. S., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 6881—6928
[30] Tu S. S., Yu X. J., Ji Q. H., Ma Q. N., Zhou C. S., Chen L., Okonkwo C. E., *Renew. Energy*, **2022**, *189*, 392—401
[31] Cláudio A. F. M., Pereira J. F. B., McCrary P. D., Freire M. G., Coutinho J. A. P., Rogers R. D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 30009—30019
[32] Tomé L. I. N., Pereira J. F. B., Rogers R. D., Freire M. G., Gomes J. R. B., Coutinho J. A. P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 2271—2274
[33] Li H. J., Qiu S. G., Chen L., Fan T. T., Peng X., Yan Z.C., *J. Chem. Eng. Data*, **2021**, *67*, 212—220
[34] Farias F. O., Pereira J. F. B., Coutinho J. A. P., Igarashi-Mafra L., Mafra M. R., *Fluid Phase Equilib.*, **2020**, *503*, 112319
[35] Passos H., Tavares D. J. P., Ferreira A. M., Freire M. G., Coutinho J. A. P., *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 2881—2886
[36] Xu P. L., Wang Y. Z., Chen J., Wei X. X., Xu W., Ni R., Meng J. J., Zhou Y. G., *Talanta*, **2019**, *202*, 1—10
[37] Farias F. O., Passos H., Lima A. S., Mafra M. R., Coutinho J. A. P., *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 9402—9411
[38] Walton N. J., Mayer M. J., Narbad A., *Phytochemistry*, **2003**, *63*, 505—515
[39] Anklam E., Gaglione S., Muller A., *Food Chem.*, **1997**, *60*, 43—51
[40] Liu X. X., Li Z. Y., Pei Y. C., Wang H. Y., Wang J. J., *J. Chem. Thermodyn.*, **2013**, *60*, 1—8
[41] Cláudio A. F. M., Freire M. G., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Coutinho J. A. P., *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, *75*, 39—47
[42] Pourebrahimi F., Shahriari S., Salehifar M., Mozafari H., Bull. *Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*, 1494—1499
[43] Nouri M., Shahriari S., Pazuki G., *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 19665

(Ed.: F, K, V)