

天然低共熔溶剂提取栀子中活性成分的工艺研究

冯智翱¹, 杨丹¹, 薄或坤¹, 赵龙山², 安明^{1*}

(1. 包头医学院, 内蒙古 包头 014040; 2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110000)

摘要:采用星点设计-效应面法优化天然低共熔溶剂(NADESs)提取栀子中绿原酸、栀子苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的工艺,合成了 15 种 NADESs,在单因素实验的基础上优选出最佳提取工艺并进行验证。筛选出氯化胆碱(ChCl)-醋酸为最佳提取溶剂,提取工艺经优化后得到最佳提取条件为:ChCl 与醋酸摩尔比为 1:2、含水量 45%、固液比(栀子粉末与 NADESs 的比) 1 g:15 mL、超声时间 45 min、超声温度 55℃。此条件下绿原酸、栀子苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的提取率分别为 1.46、48.44、6.17、0.81 mg/g,总得率为 56.88 mg/g,与模型理论值 57.21 mg/g 的相对误差为 0.58%,证明建立的模型能较为准确地预测实验结果。

关键词:天然低共熔溶剂;星点设计-效应面法;栀子;活性成分

中图分类号:R917

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0258-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.051

Study on extraction of active ingredients from *Gardenia jasminoides*

Ellis by natural deep eutectic solvent

FENG Zhi-ao¹, YANG Dan¹, BO Yu-kun¹, ZHAO Long-shan², AN Ming^{1*}

(1. Baotou Medical College, Baotou 014040, China;

2. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110000, China)

Abstract: Central composite design-response surface method is utilized to optimize the extraction of chlorogenic acid, gardenoside, crocin-I and crocin-II by natural deep eutectic solvent. Fifteen kinds of NADESs are synthesized. On the basis of single factor experiment, the optimal extraction process is obtained and verified by CCD-RSM. Choline chloride-acetic acid is selected as the best solvent. The optimal extraction process conditions are obtained as follows: the molar ratio between choline chloride and acetic acid is 1:2, water content is 45%, the ratio of *Gardenia jasminoides* Ellis powder to NADES is 1:15, the extraction process spends 45 min and extraction temperature remains at 55℃. Under these optimal conditions, the extraction rates of chlorogenic acid, gardenoside, crocin-I and crocin-II are 1.46 mg·g⁻¹, 48.44 mg·g⁻¹, 6.17 mg·g⁻¹ and 0.81 mg·g⁻¹, respectively. Total yield is 56.88 mg·g⁻¹, representing a relative error of 0.58% compared with the theoretical value of 57.21 mg·g⁻¹, which indicates that the established model is reliable.

Key words: natural deep eutectic solvent; central composite design-response surface method; *Gardenia jasminoides* Ellis; active components

栀子 (*Gardenia jasminoides* Ellis) 是茜草科 (Rubiaceae) 栀子属植物^[1]的干燥成熟果实,是天然色素的原料,具有抗炎、镇痛、抗氧化、调节血脂的作用^[2]。栀子性味苦寒,有泻火除烦、清热利湿、凉血散瘀的功效,广泛应用于各类中药处方中,主治热病心烦、湿热黄疸、淋证涩痛、目赤肿痛和外伤扭挫伤痛^[3]。栀子中富含环烯醚萜苷类、萜类、有机酸酯类、黄酮类、多糖及色素类成分^[4]。

绿色提取天然产物的关键在于保证活性化合物的提取率、抗氧化活性、生物利用度的前提下做到提

取溶剂的绿色、高效、无残留。为符合绿色化学的发展趋势,利用天然低共熔溶剂(NADESs)提取植物中活性成分的趋势日益显著^[5]。NADESs 是由细胞代谢物作为组成成分制备的溶剂,如氯化胆碱(ChCl)、甜菜碱作为氢键受体(HBA),糖类、尿素、醇类作为氢键供体(HBD),80℃下磁力搅拌水浴加热制备而成。NADESs 的化学特性优越,例如较高的电导率,对酸性气体的分离、挥发性较低,不易燃,与水不反应^[6]。

研究多因素多水平的工艺优化通常采用正交设

收稿日期:2022-01-12;修回日期:2022-02-26

基金项目:内蒙古自然科学基金(2021MS08011);内蒙古自治区科技创新引导项目(00120209);内蒙古自治区卫生健康科技计划项目(202201367)

作者简介:冯智翱(1996-),女,硕士生,研究方向为药物质量标准的制订和蒙药药效、药代,15124849909@163.com;安明(1972-),男,硕士,教授,研究方向为药物分析,通讯联系人,610283014@qq.com。

计、均匀设计法以及星点设计等方法。本研究采用单因素实验结合星点设计-效应面法(CCD-RSM)^[7-8]优化提取工艺。CCD-RSM主要考察独立变量效果的5级实验设计,具有实验次数少、精度高、预测性好的优势。正交设计、均匀设计法是基于线性数学模型的设计,而实际上不同变量相互间可能是曲线关系,因此,上述两种方法存在一定的不准确性。

1 实验材料与设备

栀子:购自江西省,将粉碎过60目筛的干燥栀子粉末袋装保存。试剂:绿原酸、栀子苷、西红花苷I、西红花苷II(纯度均 $\geq 98\%$,成都埃法有限公司);ChCl、丙二酸、乳酸、醋酸、丙三醇、乙二醇、尿素(上海罗恩试剂有限公司);乙酰丙酸、脯氨酸、甜菜碱(上海麦克林生化科技有限公司)。

Ultimate 3000系列高效液相色谱仪DAD检测器、Sartorius BSA224S-CW电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);AS10200超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);磁力搅拌器(Heidolph MR Heidolp Tec);TDZS-WS多管架自动平衡离心机。

2 实验方法

2.1 色谱条件

SHIMADZU-C18色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m);流动相为乙腈(A)-0.1%磷酸水溶液(B),梯度洗脱 A 10%平衡8 min, 0~13 min A 10%~13%, 13~22 min A 13%~18%, 22~23 min A 18%~23%, 23~40 min A 23%~37%^[9];柱温40 $^{\circ}$ C;检测波长0~23 min 238 nm, 28~40 min 440 nm^[10-11];流速0~22 min 1 mL/min, 23~40 min 0.8 mL/min;进样量10 μ L。

2.2 对照品溶液的制备

取适量绿原酸、栀子苷、西红花苷I、西红花苷II对照品加70%乙醇溶于5 mL容量瓶中制成混合对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备

取栀子粉末约0.3 g,精密称定后置于锥形瓶中,加4.5 mL NADESs, 35 $^{\circ}$ C下超声提取30 min, 5 000 r/min离心10 min,取上清液用去离子水稀释2倍体积,过0.45 μ m的滤膜,进高效液相色谱仪。

2.4 线性关系的考察

梯度稀释后的混合对照品溶液分别以进样量10 μ L进入高效液相色谱仪,记录色谱图。以浓度

为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线得到绿原酸、栀子苷、西红花苷I和西红花苷II的回归方程、相关系数和线性范围。4个成分在选择的质量浓度范围内线性度良好(表1)。

表1 线性关系考察

成分	标准曲线	R^2	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
绿原酸	$Y=0.2971X-0.329$	0.9999	11.2~89.6
栀子苷	$Y=0.2958X-8.8314$	0.9999	355.6~2844.8
西红花苷I	$Y=1.4133X-5.8235$	0.9999	45.8~366.4
西红花苷II	$Y=1.6109X-1.3532$	0.9999	7.8~62.4

2.5 NADESs 类型

NADESs 种类见表2。

表2 NADESs 种类

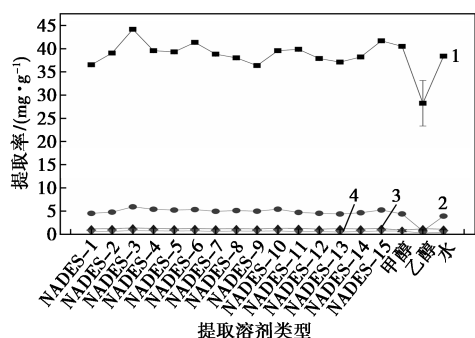
编号	HBA	HBD	$n(\text{HBA}):n(\text{HBD})$
NADES-1	ChCl	丙二酸	1:1
NADES-2	ChCl	乳酸	1:2
NADES-3	ChCl	醋酸	1:2
NADES-4	ChCl	乙酰丙酸	1:2
NADES-5	丙三醇	乙酰丙酸	1:1
NADES-6	乙二醇	乙酰丙酸	1:1
NADES-7	脯氨酸	尿素	1:2
NADES-8	ChCl	1,3-丙二醇	1:4
NADES-9	ChCl	1,3-丁二醇	1:4
NADES-10	甜菜碱	1,3-丙二醇	1:4
NADES-11	ChCl	苹果酸	1:2
NADES-12	ChCl	柠檬酸	1:2
NADES-13	ChCl	葡萄糖	1:2
NADES-14	苹果酸	丙二酸	1:1
NADES-15	1,4-丁二醇	醋酸	1:1

3 单因素实验结果与分析

3.1 NADESs 种类对4种活性成分提取率的影响

HBA和HBD的类型决定着NADESs的黏度、极性和氢键作用力大小,直接影响了提取效率。选择合适的提取溶剂是后续进行方法学验证的前提。本研究共筛选了15种NADESs。由图1可知,NADES-3 ChCl-醋酸(1:2)、NADES-6 乙二醇-乙酰丙酸(1:1)、NADES-15 醋酸-1,4-丁二醇(1:1)

的提取效果较优^[12],其中 ChCl-醋酸(1:2)的提取效率最佳。

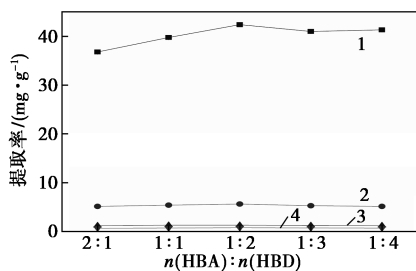


1—栀子苷;2—西红花苷 I;3—绿原酸;4—西红花苷 II

图 1 NADESs 类型对 4 种活性成分提取率的影响

3.2 摩尔比对 4 种活性成分提取率的影响

由图 2 可知,提取效率在 ChCl-醋酸摩尔比为 1:2 时达到最大值。ChCl 为碱性,醋酸为酸性。4 种活性成分中摩尔比对栀子苷的提取率影响最显著,表明栀子苷在酸性环境下的提取效果最佳^[13]。

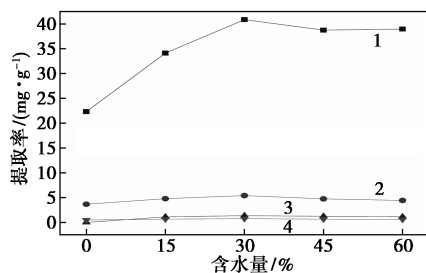


1—栀子苷;2—西红花苷 I;3—绿原酸;4—西红花苷 II

图 2 摩尔比对 4 种活性成分提取率的影响

3.3 含水量对 4 种活性成分提取率的影响

黏度是影响 NADESs 提取效率的关键因素,可以通过加适量的水来降低黏度。由图 3 可知,含水量为 0 时的提取效果极差,在含水量 30% 时达到峰值,之后略有下降。这是因为较多的水会破坏 NADESs 的结构,过量稀释的 NADESs (大约 50%)



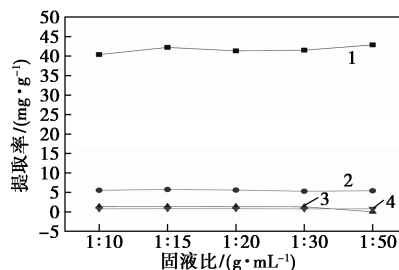
1—栀子苷;2—西红花苷 I;3—绿原酸;4—西红花苷 II

图 3 含水量对 4 种活性成分提取率的影响

打破了组分之间分子的相互作用,失去了其溶剂化性质^[14]。

3.4 固液比对 4 种活性成分提取率的影响

由图 4 可知,固液比在 1:15 时提取量达到最大值,之后随着提取溶剂的增加基本保持不变。

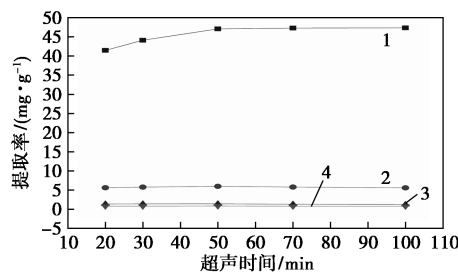


1—栀子苷;2—西红花苷 I;3—绿原酸;4—西红花苷 II

图 4 固液比对 4 种活性成分提取率的影响

3.5 超声时间对 4 种活性成分提取率的影响

由图 5 可知,超声时间在 50 min 时提取效率达到最大值,之后基本保持不变。为节约能源选择 50 min 为最佳超声时间。

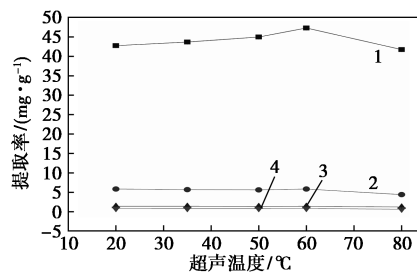


1—栀子苷;2—西红花苷 I;3—绿原酸;4—西红花苷 II

图 5 超声时间对 4 种活性成分得率的影响

3.6 超声温度对 4 种活性成分提取率的影响

提取温度的升高可以促进有效成分的溶出,降低 NADESs 的黏度。由图 6 可知,提取效率在 60℃ 时达到最大值后在 80℃ 时显著下降。这是因为较高的温度可能会导致目标成分被破坏,提取效率降低。



1—栀子苷;2—西红花苷 I;3—绿原酸;4—西红花苷 II

图 6 超声温度对 4 种活性成分得率的影响

4 CCD-RSM 优化提取工艺

4.1 CCD-RSM 实验结果

在单因素实验结果的基础上,以绿原酸、栀子苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的提取率为响应值;选取 A 含水量、B 超声时间、C 超声温度为考察因素水平;每组平行 3 次实验,取平均值作为响应值,共 20 个实验点^[15-16]。CCD-RSM 实验因素水平见表 3。CCD-RSM 实验设计结果见表 4。

表 3 CCD-RSM 实验因素水平

水平值	A 含水量/%	B 超声时间/min	C 超声温度/℃
+1.682	55.227	83.636	76.818
+1	45	70	70
0	30	50	60
-1	15	30	50
-1.682	4.773	16.364	43.182

表 4 CCD-RSM 实验设计及结果

编号	A 含水量/%	B 超声时间/min	C 超声温度/℃	绿原酸/(mg·g ⁻¹)	栀子苷/(mg·g ⁻¹)	西红花苷 I/(mg·g ⁻¹)	西红花苷 II/(mg·g ⁻¹)
1	15	30	50	1.29	40.53	5.56	0.78
2	45	30	50	1.40	46.84	5.86	0.79
3	15	70	50	1.30	43.76	5.52	0.79
4	45	70	50	1.35	46.82	5.60	0.76
5	15	30	70	1.22	43.05	4.88	0.69
6	45	30	70	1.37	48.69	5.45	0.73
7	15	70	70	1.22	43.60	4.38	0.64
8	45	70	70	1.27	46.49	4.90	0.67
9	4.7731	50	60	1.22	41.40	5.41	0.76
10	55.2269	50	60	1.40	48.92	5.85	0.80
11	30	16.3641	60	1.31	41.67	5.33	0.76
12	30	83.6359	60	1.30	41.91	5.18	0.71
13	30	50	43.1821	1.33	47.65	5.90	0.79
14	30	50	76.8179	1.17	49.26	4.66	0.64
15	30	50	60	1.43	47.92	5.77	0.80
16	30	50	60	1.36	47.98	5.80	0.80
17	30	50	60	1.36	47.99	5.76	0.79
18	30	50	60	1.37	48.00	5.79	0.80
19	30	50	60	1.37	48.08	5.66	0.79
20	30	50	60	1.38	48.15	5.64	0.79

CCD-RSM 二次模型方差分析见表 5。

表 5 方差结果分析

方差来源	绿原酸			栀子苷		
	方差	F 值	P 值	方差	F 值	P 值
模型	0.0100	15.20	0.0001	17.90	1543.55	<0.0001
A	0.03	48.69	<0.0001	68.33	5892.46	<0.0001
B	0.0018	2.73	0.1297	0.2823	24.35	0.0006
C	0.02	31.03	0.0002	3.18	274.05	<0.0001
AB	0.0032	4.84	0.0524	4.50	388.08	<0.0001
AC	0.0002	0.3028	0.5942	0.0882	7.61	0.0202
BC	0.0005	0.6813	0.4284	2.95	254.62	<0.0001
A ²	0.0058	8.74	0.0144	14.66	1264.10	<0.0001
B ²	0.0068	10.35	0.0092	69.75	6015.2750	<0.0001
C ²	0.02	37.09	0.0001	0.3527	30.4141	0.0003
残差	0.0007			0.0116		
失拟项	0.0006	0.8963	0.5464	0.0165	2.47	0.1716
R ²	0.9319			0.9993		
R ² _{adj}	0.8706			0.9986		

方差来源	西红花苷 I			西红花苷 II		
	方差	F 值	P 值	方差	F 值	P 值
模型	0.3837	32.33	<0.0001	0.0062	90.52	<0.0001
A	0.3576	30.13	0.0003	0.001	14.65	0.0033
B	0.1880	15.84	0.0026	0.0034	48.83	<0.0001
C	1.8400	155.19	<0.0001	0.03	439.46	<0.0001
AB	0.0091	0.7678	0.4015	0.0003	4.55	0.0588
AC	0.0630	5.31	0.0439	0.001	14.73	0.0033
BC	0.0703	5.92	0.0352	0.001	14.73	0.0033
A ²	0.0493	4.15	0.0689	0.0007	10.84	0.0081
B ²	0.5261	44.33	<0.0001	0.0077	111.90	<0.0001
C ²	0.4786	40.32	<0.0001	0.01	190.89	<0.0001
残差	0.0119			0.0001		
失拟项	0.0190	4	0.0772	0.0001	3.58	0.0938
R ²	0.9668			0.9879		
R ² _{adj}	0.9369			0.9770		

注: $P < 0.05$, 显著差异; $P < 0.01$, 极显著差异。

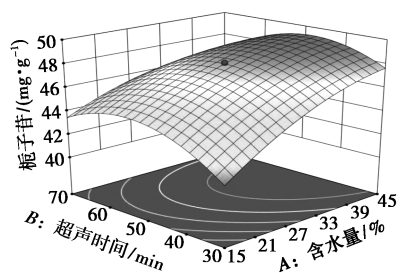
由方差分析可知,4 种成分 $P < 0.01$, 说明模型回归方程差异极显著,模型拟合成功。绿原酸、栀子苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的失拟项分别为 0.546 4、0.171 6、0.077 2、0.093 8,均大于 0.05,说明数据没有异常。4 种成分的多元相关系数 $R^2 > 90%$,可知模型因变量对自变量影响显著,方程线性关系良好。 R^2 与校正决定系数 R^2_{adj} 的差值小于 0.2,表明该方

程与实际情况拟合良好^[17]。

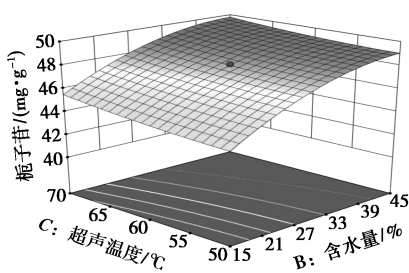
分析 A 含水量、B 超声时间、C 超声温度对各成分的影响可知,含水量对绿原酸的提取效率影响最显著,超声时间的影响不显著,两因素 AB、AC、BC 之间的影响均不显著;A、B、C 对栀子苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的影响均为极显著,对于西红花苷 I、西红花苷 II AB 两因素之间的相互影响不显著。4 种活性成分中含量最高的为栀子苷,各项指标均显著,说明模型的建立真实有效^[18]。

4.2 3D 响应曲面分析

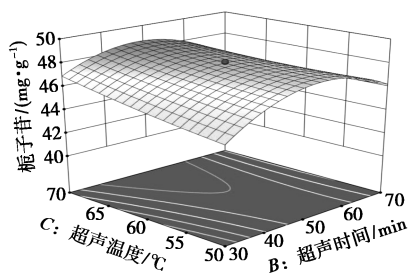
3D 响应面法不仅可以解释自变量之间的相互作用,而且可以解释反应变量之间的相互作用。由图 7 栀子苷的 3D 响应曲面图可直观地看出,B 超声时间的曲面坡度较缓,对提取率的影响不如 A 含水量和 C 超声温度。3D 曲面图为开口向下的抛物线,表示得率最初随因素的增大而升高,在超过各因素中心值后,得率随各因素的增大而下降,这与方差分析表中得到的结果一致^[19-20]。



(a) 超声时间和含水量交互作用



(b) 超声温度和含水量交互作用



(c) 超声时间和超声温度交互作用

图 7 各因素交互作用对栀子苷得率的等高线图和响应面图

4.3 预测模型验证

用 Design-Expert 12 软件建立回归模型预测最佳提取条件为:含水量(A)45%,超声时间(B)44.79 min,超声温度(C)55.24℃;对其进行适当调整为:A=45%,B=45 min,C=55℃。进行 3 次平行实验,得到栀子中绿原酸、栀子苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的提取率分别为 1.46、48.44、6.17、0.81 mg/g,总得率为 56.88 mg/g,与模型理论值 57.21 mg/g 的相对误差为 0.58%,无明显差异。结果表明该模型适用于栀子中活性成分提取工艺的优化^[21]。

5 小结

本研究对 NADESs 提取栀子中活性成分的工艺进行了考察。CCD-RSM 优化提取工艺后得到含水量 45%、摩尔比 1:2 的 ChCl-醋酸为溶剂、固液比 1:15、超声温度 55℃、超声时间 45 min 的提取条件下,4 种活性成分可以得到最大的提取效率,显著高于传统提取溶剂。结果表明 NADESs 提取栀子中的活性成分具有可参考价值。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志(第 71 卷)[M].北京:科学出版社,1999:329.
- [2] Yin F,Liu J H.Research and application progress of *Gardenia jasminoides*[J].Chin Herb Med,2018,10(4):362-370.
- [3] 国家药典委员会.中国药典(一部)[M].北京:中国医药科技出版社,2015.
- [4] 卜妍虹,陆婷,吴虹,等.栀子化学成分及药理作用研究进展[J].安徽中医药大学学报,2020,39(6):89-93.
- [5] Murador D C,De Souza Mesquita L M,Vannuchi N,et al.Bioavailability and biological effects of bioactive compounds extracted with natural deep eutectic solvents and ionic liquids: Advantages over conventional organic solvents[J].Current Opinion in Food Science,2019,26:25-34.
- [6] 侯玉翠,王震,任树行,等.低共熔溶剂在混合物分离中的应用[J].科学通报,2015,60(26):2490-2499.
- [7] 许晓辉,杜清,徐媛,等.基于星点设计-效应面法优化化学药物复方制剂 HPLC 分析方法[J].转化医学电子杂志,2017,4(11):82-85.
- [8] Marcos A B,Ricardo E S,Eliane P O. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry[J].Talanta,2008,76(5):965-977.
- [9] 许林,皮家菊,满海燕,等.栀子不同部位栀子苷和西红花苷 I 的提取工艺和含量测定[J].中国农学通报,2019,35(4):136-142.
- [10] 王先敏,曹馨元,毛婷,等.HPLC 同时测定栀子中的 4 种成分[J].华西药理学杂志,2017,32(4):436-438.

(下转第 268 页)

增加;二者 ΔH 均小于 40 kJ/mol,说明吸附反应主要为物理吸附。

参考文献

- [1] 杨强,刘明亮,韩轶才,等.钱塘江沉积物重金属污染源解析及生态风险评估[J].环境科学与技术,2017,40(12):278-283.
- [2] 杨伟红.惠济河底泥重金属污染特征及潜在生态风险评估[J].环境工程技术学报,2017,7(3):340-347.
- [3] 唐建勋,陶晓敏.重金属蓄积对渔业水环境的胁迫[J].广东微量元素科学,2008,15(9):1-7.
- [4] Elhame C, Hossein A, Kamaladdin K, *et al.* Dataset for effect comparison of irrigation by wastewater and ground water on amount of heavy metals in soil and vegetables: Accumulation, transfer factor and health risk assessment [J]. Data in Brief, 2018, 18: 1702-1710.
- [5] Seema P. Threats, management and envisaged utilizations of aquatic weed *Eichhornia crassipes*: An overview [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2012, 11(3): 249-259.
- [6] 王云,龙凤玲,丁艳梅,等.水葫芦生长对水质的影响规律研究[J].安徽农业科学,2011,39(34):21228-21230.
- [7] 周晓勇,田亚运,张举斌.水葫芦对水溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附研究[J].水处理技术,2015,42(2):56-61.
- [8] 吕宏虹,张慧,刘颖,等. MnO_2 /生物炭复合材料对土壤重金属的固化效果及其机理研究[J].环境化学,2021,40(9):2704-2714.
- [9] 侯少芹,孙金香,孙宝维,等.氧化镁/活性炭新型吸附剂的制备及其对 Cr(VI) 的吸附研究[J].环境工程学报,2009,3(12):2134-2136.
- [10] 苏琪,刘柏雄,谢泽明,等.多孔氧化镁/硅藻土吸附材料的制备及其吸附性能[J].有色金属科学与工程,2018,9(3):53-57.
- [11] 张连科.生物炭基复合材料对铅镉复合污染土壤的稳定化作用及机理研究[D].西安:西安建筑科技大学,2019.
- [12] 杭嘉祥,李法云,梁晶,等.镁改性芦苇生物炭对水环境中磷酸盐的吸附特性[J].生态环境学报,2020,29(6):1235-1244.
- [13] 范友华,喻宁华,邓腊云,等.氧化镁负载的油茶壳基生物炭的制备及其吸附镉性能研究[J].湖南林业科技,2019,46(3):1-8.
- [14] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [15] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. Bioresource Technology, 2016, 215: 209-214.
- [16] Yang Q, Wang X L, Luo W, *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 537-544.
- [17] 张连科,刘心宇,王维大,等.油料作物秸秆生物炭对水体中铅离子的吸附特性与机制[J].农业工程学报,2018,34(7):218-226.
- [18] 宋泽峰,石晓倩,刘卓,等.芦苇生物炭的制备、表征及其吸附铜离子与双酚 A 的性能[J].环境化学,2020,39(8):2196-2205.
- [19] 秦婷婷,王兆伟,朱俊明,等.花椰菜基生物炭对水中 Pb(II) 的吸附性能[J].环境科学学报,2017,37(8):2977-2988.
- [20] 黄菲,闫梦,常建宁,等.不同菌糠生物炭对水体中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能[J].环境化学,2020,39(4):1116-1128.
- [21] 高中省,涂佳勇,蔡毅猛,等.高锰酸钾改性核桃壳基生物炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能[J].天津科技大学学报,2020,35(5):25-31,65.
- [22] 刘剑楠,封吉猛,李丹,等.牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附研究[J].农业环境科学学报,2019,38(5):1142-1150.
- [23] 李飞跃,许吉宏,周亚林,等.不同温度条件下制备的生物炭对水相 Cu^{2+} 的吸附性能[J].生态与农村环境学报,2020,36(5):663-671.
- [24] 王耀.锰铁氧体复合材料的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附性能的研究[D].昆明:昆明理工大学,2018. ■
- (上接第 262 页)
- [11] 付小梅,彭水梅,刘婧,等.HPLC 法同时测定栀子类药材中 10 个主要有效成分的含量[J].药物分析杂志,2014,34(4):615-621.
- [12] Jia X, Ding C, Yuan S, *et al.* Extraction, purification and characterization of polysaccharides from Hawk tea [J]. Carbohydr Polym, 2014, 99: 319-324.
- [13] 刘丹宁.枳实黄酮的超声低共熔溶剂提取及其对化疗腹泻小鼠的影响[D].重庆:西南大学,2020.
- [14] Mariana R, Mariacruz F, Erwann D. Application of deep eutectic solvents (DES) for phenolic compounds extraction: Overview, challenges, and opportunities [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(18): 3591-3601.
- [15] 逢弓一郎,卓小玉,刘玉婷,等.星点设计-效应面法优化二氢槲皮素提取工艺[J].化学工程师,2021,35(2):10-13,16.
- [16] 王锐,李娅兰,白皓天,等.基于星点设计-效应面法优化红花多糖提取工艺研究[J].海南医学院学报,2022,28(5):332-338.
- [17] 章树梅.低共熔溶剂液相微萃取在中药肉桂酸类衍生物分析中的应用研究[D].太原:山西医科大学,2020.
- [18] 陈冉,李德慧,阮桂发,等.基于绿色低共熔溶剂法高效提取鸡骨草中的黄酮和皂苷[J].天然产物研究与开发,2019,31(9):1632-1640.
- [19] 孙悦,何莲芝,苏卓文,等.超声辅助低共熔溶剂提取甘草多糖的研究[J].食品研究与开发,2021,42(2):84-91.
- [20] 孙平,董萍萍,董丹华,等.超声波辅助低共熔溶剂提取野菊花总黄酮的工艺研究[J].食品工业科技,2020,41(20):147-152.
- [21] 李杰,李婧楠,王艺文,等.超声辅助低共熔溶剂法提取黄芩中 3 种黄酮类成分的工艺研究[J].中华中医药学刊,2021,39(2):143-146,277. ■