

分离提取技术

低共熔溶剂提取冻干树莓总多酚的工艺优化

密成杰, 邢一帆, 王楠, 柴军红, 赵楠*

(牡丹江师范学院 生命科学与技术学院, 黑龙江 牡丹江 157011)

摘要:小浆果树莓素有“第三代水果”的美誉,其鲜果美味且营养丰富,在食品、医药、保健等领域广泛应用。但树莓鲜果不易储藏与运输,常加工成冻干树莓、果酱等产品。以冻干树莓为研究对象,通过绿色溶剂低共熔溶剂提取其中多酚成分,并优化提取工艺,同时对总多酚抗氧化活性进行评价。研究结果表明,以 n (氯化胆碱): n (果糖)=1:1、含水量 55% 制备的低共熔溶剂为提取溶剂,在料液比 1:40 (g/mL) 条件下 50 °C 超声提取 40 min,树莓总多酚提取率达 34.86%,自由基清除能力测试表明具有一定的抗氧化活性,但弱于维生素 C。为树莓加工和多酚的绿色提取奠定了理论基础。

关键词:低共熔溶剂;树莓;多酚;响应面法;抗氧化

中图分类号:TS255 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)11-0061-06

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0236

Optimization of Total Polyphenols Extraction Process from Freeze-dried Raspberry with Deep Eutectic Solvents

*MI Cheng-jie, XING Yi-fan, WANG Nan, CHAI Jun-hong, ZHAO Nan** (College of Life Science and Technology, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: Raspberry, known as the “third generation fruit”, is delicious and nutrient-rich, and widely used in food, medicine, healthcare fields. However, fresh raspberry is hardly stored or transported and is often processed into freeze-dried raspberries, jams, and other related products. Herein, the total polyphenols were extracted from freeze-dried raspberries with deep eutectic solvent, and the extraction process was optimized. Meanwhile, the antioxidant activity was evaluated. The results showed that the deep eutectic solvent was prepared with a choline chloride to fructose ratio of 1:1 and water content of 55%, the extraction rate reached 34.86% under the condition of a solid-liquid ratio of 1:40 (g/mL) at 50 °C for 40 min. The total polyphenols had certain antioxidant activity but were weaker than vitamin C. This study laid a theoretical foundation for raspberry processing and green extraction.

Key words: deep eutectic solvents; raspberry; polyphenols; response surface method; antioxidant

树莓为蔷薇科悬钩子属(*Rubus*.L.)植物的成熟果实,又称山莓、马林、托盘等,被联合国粮农组织誉为“第三代水果”之一,在我国主要栽培于黑龙江、辽宁、新疆、青海等多个省市^[1,2]。作为小浆果类,树莓果实硬度低、结构组织脆弱、呼吸速率高等特点^[3]使其鲜果不易储藏,因此树莓除鲜果食用外,常加工成果酱、果汁、酿酒、冻干品、烘焙食品等产品^[4,5]。树莓富含多酚、黄酮以及维生素、矿物质、氨基酸等营养成分^[6,7],广泛用于食品、医药、保健等领域,具有较高的营养与经济价值^[8,9]。

低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DESs)是于 2004 年由 Abbott 等^[10]首次提出的一类绿色溶剂,这类溶剂是由受氢体和供氢体通过氢键作用而形成的共熔物^[11],通常季铵盐为受氢体,金属

盐其他组分为供氢体。目前报道的多为基于胆碱这种季铵阳离子的 DESs^[12],胆碱阳离子无毒,价格低廉,与传统有机溶剂相比,具有低毒性、高可用性、低挥发性、不易燃等显著优点^[13]。与离子液体相比,DESs 制备方法简单,只需一步加热即完成,可根据需求制备不同性质的 DESs,作为新

收稿日期:2024-04-10;网络首发日期:2024-08-01

基金项目:牡丹江师范学院科研项目(MNUQN202304);国家级大学生创新创业训练计划项目(202310233012);黑龙江省省属高校基本科研业务费项目(1452TD009)。

作者简介:密成杰(2000-),女,黑龙江哈尔滨人,硕士生,主要研究方向为植物学。

通讯作者:赵楠, E-mail:swxzn0@126.com。

引用本文:密成杰,邢一帆,王楠,等.低共熔溶剂提取冻干树莓总多酚的工艺优化[J].化学试剂,2024,46(11):61-66。

一代的绿色溶剂, DESs 广泛应用于材料化学^[14]、有机合成^[15]、溶解及萃取分离^[16,17]等领域。近年来,应用 DESs 提取分离天然产物的研究逐渐增多,本文通过 DESs 对冻干树莓总多酚进行提取与工艺优化,并测定其对 DPPH· 和 ABTS⁺· 自由基清除能力评价抗氧化活性,以期对树莓多酚的提取提出一种绿色高效的方法,为树莓深加工提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HJ-1 型恒温加热磁力搅拌器(天津红杉实验设备厂);SB-5200DT 型超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司);T6 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);BSA224S-CW 型电子分析天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司);3K15 型离心机(曦玛离心机扬州有限公司)。

冻干树莓为黑龙江地区市售;没食子酸标准品(纯度 $\geq 98\%$,合肥博美生物有限公司);维生素 C 标准品(纯度 $\geq 99.7\%$,天津聚恒达化工有限公司);无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司);氯化胆碱、乙二醇、葡萄糖、果糖、乳酸(上海百舜生物科技有限公司);乙酰丙酸(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);甘油(天津市凯通化学试剂有限公司);1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH,上海源叶生物科技有限公司);2'-联氨-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS,上海毕得医药科技有限公司);所用试剂均为分析纯。蒸馏水为实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 DESs 的制备

以氯化胆碱为受氢体,多元醇(甘油、乙二醇)、糖类(葡萄糖、果糖)和有机酸(乳酸、乙酰丙酸)为供氢体,在 $n(\text{受氢体}):n(\text{供氢体})=1:1$ 、

表 1 低共熔溶剂的组成

Tab.1 Composition of deep eutectic solvents

溶剂简称	受氢体(HBA)	供氢体(HBD)
DES-1	氯化胆碱	甘油
DES-2		乙二醇
DES-3		葡萄糖
DES-4		果糖
DES-5		乳酸
DES-6		乙酰丙酸

含水量 50%、80℃ 加热条件下搅拌使形成透明均匀的液体,制备得到的 DESs 依次标记为 DES-1~DES-6(表 1),现用现制。

1.2.2 树莓多酚的提取

取 1.0 g 冻干树莓粉,使用制备的 DESs 或蒸馏水作为提取溶剂,在一定的料液比、超声温度和时间等提取条件下进行总多酚的提取,提取液经离心后取上清液备用。

1.2.3 标准曲线的绘制与提取率计算

参考文献[18]中 Folin-Ciocalteu 比色法,以没食子酸为标准品绘制标准曲线,以吸光度值(y)对没食子酸(x)进行线性回归,其回归方程为 $y=0.6396x+0.0212$ ($R^2=0.9991$),在 0.35~0.75 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内具有良好的线性关系。取 1.2.2 的供试品溶液,通过比色法测定吸光度值,根据 1.2.3 中回归方程计算树莓总多酚浓度,并按如下公式计算提取率。

$$\text{总多酚提取率}(\%) = [(c \times V \times n)/m] \times 100\%$$

其中: c 为通过标准曲线回归方程计算的总多酚浓度, mg/mL ; V 为提取溶剂体积, mL ; n 为稀释倍数; m 为干燥树莓粉末质量, g 。

1.2.4 DES 的筛选

称取 1.0 g 树莓粉末,在料液比 1:10 (g/mL)、30℃ 下超声辅助提取 20 min,使用制备的 DESs 或蒸馏水作为提取溶剂,按照 1.2.2 和 1.2.3 中方法进行提取、测定和数据处理,筛选出最佳 DES 类型进行树莓总多酚提取的工艺优化。

1.2.5 单因素试验

称取 1.0 g 冻干树莓粉,在不同提取条件下进行超声辅助提取,根据文献[19]及预实验结果设计单因素水平,考察受氢体和供氢体的物质的量比 $n(\text{受氢体}):n(\text{供氢体})$ (10:1、5:1、1:1、1:5、1:10)、含水量(30%、40%、50%、60%、70%)、料液比(1:10、1:20、1:30、1:40、1:50 (g/mL))、提取时间(20、30、40、50、60 min)、提取温度(20、30、40、50、60℃)5 种单因素对树莓总多酚提取率的影响。

1.2.6 响应面优化设计

通过单因素试验结果的综合分析,固定超声

表 2 响应面因素设计

Tab.2 Responsive design of surface factors

水平	含水量/%	物质的量比	料液比/($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
-1	50	1:1	1:20
0	60	5:1	1:30
1	70	10:1	1:40

辅助提取的时间 40 min,提取温度 50 ℃,以 DES-4 受氢体和供氢体的物质的量比、含水量和料液比为自变量,以树莓总多酚的提取率为响应值,设计响应面优化试验,见表 2。

1.3 体外抗氧化能力测定

参考李斌等^[20]的方法,通过 DPPH·自由基清除能力和 ABTS⁺·自由基清除能力测定 DES 提取的树莓总多酚体外抗氧化能力,维生素 C 为对照品,并计算半数清除质量浓度(IC₅₀)值。

1.4 数据处理

所有试验平行重复 3 次,结果取平均值;利用 Office 2021、Design Expert 12 和 SPSS 26.0 软件进行数据分析与实验设计。

2 结果与讨论

2.1 DES 的筛选

以蒸馏水为溶剂作为参考,考察氯化胆碱为受氢体、不同类型供氢体所制备的 DES-1~DES-6 对树莓总多酚提取的影响。由图 1 可知,以多元醇和糖类为供氢体的 DESs 对树莓总多酚的提取优于蒸馏水,而以有机酸为供氢体的 DESs 提取效果较差。与其他 DESs 相比,由氯化胆碱-果糖制备的 DES-4 的提取率最高,因此选择 DES-4 作为树莓总多酚提取工艺优化的提取溶剂。

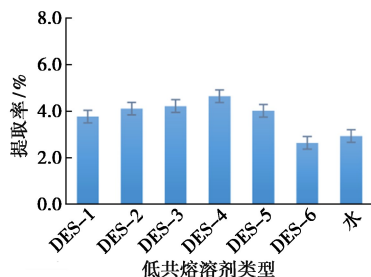


图 1 不同溶剂对提取率的影响

Fig.1 Effects of different solvents on extraction ratio

2.2 单因素试验结果

2.2.1 物质的量比对提取率的影响

如图 2 所示,随着供氢体果糖的比例增加,总多酚的提取率呈增加趋势,在 $n(\text{受氢体}):n(\text{供氢体})=1:5$ 时达最大提取率 9.33%,增加果糖的比例可能影响了低共熔溶剂的偶极性、可极化性,从而改变了低共熔溶剂的极性,更有利于多酚的溶出;供氢体果糖的比例继续增加,受氢体和供氢体之间形成的复杂氢键网络之间存在较大的静电引力或范德华力,则低共熔溶剂体系的黏度过大^[21],不利于溶质的溶出,提取率下降。故选择

低共熔溶剂的 $n(\text{受氢体}):n(\text{供氢体})=1:5$ 为宜。

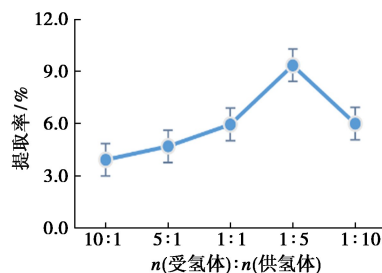


图 2 物质的量比对提取率的影响

Fig.2 Effects of molar ratio on extraction ratio

2.2.2 含水量对提取率的影响

如图 3 所示,随着含水量增加,低共熔溶剂中离子之间的距离增大,空穴体积增大,使其黏度降低,更有利于溶质的溶出,含水量为 60% 时,总多酚的提取率最高达 7.61%;当低共熔溶剂的含水量继续增加,破坏了低共熔溶剂体系中的氢键,使其分解为供氢体和受氢体,影响了低共熔溶剂的理化性质,对多酚的提取率反而下降。故选择低共熔溶剂的含水量 60% 为宜。

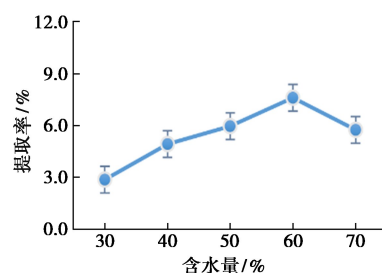


图 3 含水量对提取率的影响

Fig.3 Effects of water content on extraction ratio

2.2.3 料液比对提取率的影响

如图 4 所示,料液比由 1:10 (g/mL) 增加到 1:30 (g/mL),总多酚的提取率显著增加,溶剂用量增大有助于溶质的释放与溶出;当料液比超过 1:30 (g/mL) 后,其提取率增加的不明显,可能因为发生了扩散平衡^[22],限制了溶质的进一步溶出。综合考虑提取结果和节约溶剂的因素,选择

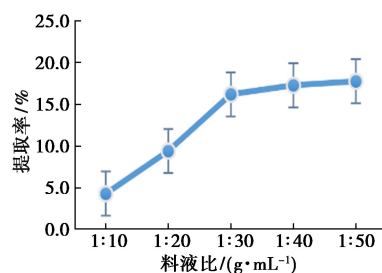


图 4 料液比对提取率的影响

Fig.4 Effects of solid-liquid ratio on extraction ratio

树莓与低共熔溶剂的料液比为 1 : 30 (g/mL) 为宜。

2.2.4 提取温度对提取率的影响

如图 5 所示,提取温度在 20~50 ℃ 区间,提取率随温度的升高而增加,温度升高减弱了低共熔溶剂组分间的范德华力和氢键,分子获得足够动能来克服分子间作用力而自由行动,导致黏度下降,有利于溶质的溶出,当提取温度为 50 ℃ 时,提取率达最大值 5.20%;当提取温度超过 50 ℃ 后,提取率反而下降,可能是由于温度过高破坏了低共熔溶剂体系中的氢键,使低共熔溶剂的热稳定性变差,或者是由于温度过高破坏了多酚的化学结构从而导致提取率降低。故选择超声辅助提取的温度为 50 ℃ 为宜。

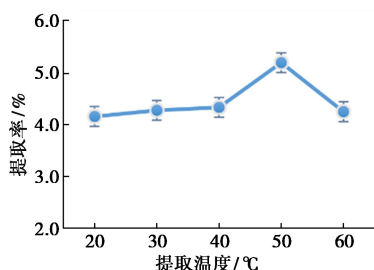


图 5 提取温度对提取率的影响

Fig.5 Effects of extraction temperature on extraction ratio

2.2.5 提取时间对提取率的影响

如图 6 所示,提取时间在 20~40 min 之间,总多酚随着时间的延长逐渐溶出,提取率随着时间的延长而增加,当提取时间为 40 min 时,总多酚提取率最高达 4.72%;当提取时间继续增加,树莓总多酚的提取率随着时间延长而降低,长时间加热可能会导致多酚中酚羟基发生化学反应而破坏了多酚的结构,导致提取率降低。故提取时间为 40 min 为宜。

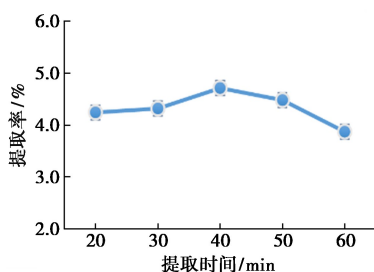


图 6 提取时间对提取率的影响

Fig.6 Effects of extraction time on extraction ratio

2.3 响应面试验结果

在单因素试验结果的基础上,以料液比(A)、含水量(B)和物质的量比(C)为自变量,树莓总

多酚提取率为响应值(Y)进行响应面设计,每组试验测定 3 次,试验设计与结果见表 3,其方差分析结果见表 4。通过数据分析,模型的回归方程为:

$$Y = 24.4 + 8.64A - 0.325B - 0.3125C + 0.95AB - 1.52AC + 0.8BC - 0.6125A^2 - 0.1875B^2 + 0.5375C^2$$

表 3 响应面试验设计与结果

Tab.3 Design and results of response surface experiments

试验号	A	B	C	Y/%
1	1	-1	0	31.26
2	0	0	0	23.88
3	-1	0	-1	14.58
4	1	1	0	32.76
5	0	-1	1	24.41
6	0	0	0	24.29
7	0	0	0	24.71
8	1	0	-1	35.26
9	1	0	1	31.01
10	0	1	-1	23.49
11	0	-1	-1	25.98
12	0	0	0	24.38
13	-1	1	0	14.02
14	0	1	1	25.10
15	-1	0	1	16.42
16	0	0	0	24.71
17	-1	-1	0	16.35

表 4 方差分析结果^注

Tab.4 Results of variance analysis

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	616.76	9	68.53	294.75	<0.000 1	**
A	596.85	1	596.85	2 567.10	<0.000 1	**
B	0.85	1	0.85	3.63	0.098 3	
C	0.78	1	0.78	3.36	0.109 4	
AB	3.61	1	3.61	15.53	0.005 6	**
AC	9.30	1	9.30	40.01	0.000 4	**
BC	2.56	1	2.56	11.01	0.012 8	*
A ²	1.58	1	1.58	6.79	0.035 1	*
B ²	0.15	1	0.15	0.64	0.451 1	
C ²	1.22	1	1.22	5.23	0.056	
残差	1.63	7	0.23			
失拟项	1.19	3	0.40	3.60	0.124	
纯误差	0.44	4	0.11			
总和	618.39	16				

注: ** 表示差异极显著 ($P < 0.01$); * 表示差异显著 ($P < 0.05$)。

由表 4 的方差分析结果可知,模型的 P 值 < 0.01,说明该模型极显著;失拟项的 P 值 > 0.05,

说明失拟项相对于纯误差不显著。该模型决定系数 $R^2=0.997\ 4$, $R^2_{\text{adj}}=0.994\ 0$, 说明该模型拟合度较好, 不存在显著误差, 综合以上结果分析该模型可用于树莓总多酚提取率的预测与分析。A、AB、AC、BC、 A^2 项的 P 值均小于 0.05, 说明这 5 项对总多酚的提取有显著影响。根据各因素的 F 值可知, 各因素对树莓总多酚提取率的影响由大到小依次为液料比、低共熔溶剂含水量、低共熔溶剂受氢体和供氢体的物质的量比。

最佳提取工艺的验证, 通过响应面模型结果分析, 树莓总多酚的最佳提取工艺条件为料液比 1:40 (g/mL), 含水量 55%, n (受氢体): n (供氢体)=1:1, 在此条件下总多酚的预测提取率为 34.81%。根据实际情况调整低共熔溶剂含水量 55% 进行最佳工艺验证, 进行 3 次平行试验, 树莓总多酚提取率为 $(34.86 \pm 0.66)\%$, 接近预测值, 表明该模型适用于树莓总多酚的提取工艺优化。

2.4 体外抗氧化能力结果

由图 7、8 可知, 冻干树莓总多酚对 DPPH· 自由基和 ABTS⁺· 自由基的清除能力随着浓度的增加而增加, 呈正相关性。当总多酚浓度为 1.0 mg/mL 时, 对 DPPH· 自由基的清除率为 54.06%, 明显弱于相同浓度的维生素 C (96.08%), 而对 ABTS⁺· 自由基的清除率 (98.44%) 与维生素 C (98.72%) 相当。总多酚对 ABTS⁺· 自由基的清除

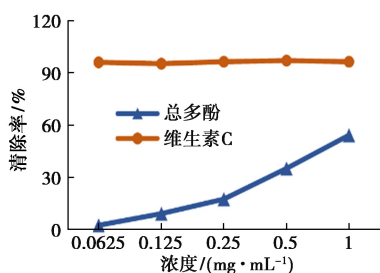


图7 DPPH· 自由基清除率

Fig.7 Eliminating rate of DPPH· free radical

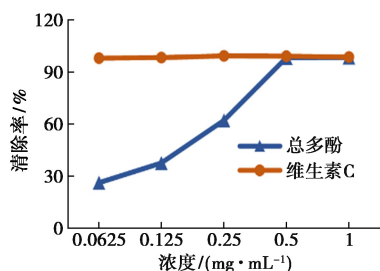


图8 ABTS⁺· 自由基清除率

Fig.8 Eliminating rate of ABTS⁺· free radical

率较高, 其 IC_{50} 值为 0.144 g/L, 维生素 C 的 IC_{50} 值为 0.007 g/L; 总多酚对 DPPH· 自由基的 IC_{50} 值为 0.849 g/L, 维生素 C 的 IC_{50} 值为 0.008 g/L。

3 结论

3.1 小浆果树莓软嫩多汁、酸甜可口、色泽艳丽, 越来越受到广大消费者的青睐。由于鲜果不易储藏和运输, 仅有约 13% 的树莓作为鲜果食用, 其余树莓需经过加工处理。加工方式以速冻冷藏为主, 除此之外还可冷冻干燥成冻干树莓, 或制成果汁、果酱、果酒等产品。随着对健康和天然成分的追求, 人们越来越关注于冻干树莓在保留了树莓原本的香味和颜色的同时, 是否还具有保健价值。树莓的抗氧化能力主要归功于其中的多酚成分, 因此, 研究冻干树莓的多酚成分及评价其抗氧化能力, 对冻干树莓的应用和开发具有一定的理论价值。

3.2 以冻干树莓为研究对象, 通过超声法辅助绿色低共熔溶剂提取其总多酚成分, 采用单因素结合响应面法优化其提取工艺。筛选出提取树莓总多酚的最佳低共熔溶剂体系为氯化胆碱和果糖。响应面优化最优提取条件为料液比 1:40 (g/mL)、含水量 55%、受氢体与供氢体物质的量比 1:1, 在 50 °C 超声辅助提取 40 min, 树莓总多酚提取率达 34.86%。

氯化胆碱和果糖均为生物体内小分子代谢物, 由它们制备的低共熔溶剂属于天然低共熔溶剂, 其制备工艺简单、可生物降解、无毒、原料廉价易得, 无论从环境保护还是节约能源的角度, 都是传统有机溶剂的最佳绿色替代溶剂。可通过低共熔溶剂提取冻干树莓中有效成分, 开发为绿色产品、保健品等, 低共熔溶剂在食品加工或天然产物提取的研究中具有一定的推广价值。

3.3 体外抗氧化结果表明冻干树莓总多酚可清除 DPPH· 和 ABTS⁺· 自由基, 具有一定的抗氧化能力, 说明冻干树莓不仅保留新鲜树莓的香味和颜色, 同时保留了其抗氧化成分多酚以及营养价值。本文以氯化胆碱-果糖制备的天然低共熔溶剂为提取溶剂, 优化了冻干树莓中总多酚的提取工艺, 并评价其体外抗氧化能力, 以期为树莓的加工产业、冻干树莓的推广和应用提供理论基础, 同时为食品的绿色加工、天然产物的绿色提取、低共熔溶剂的研究等方面提供一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 王宏光,魏鑫,张舵,等.辽西北地区树莓产业现状、问题及发展建议[J].园艺与种苗,2023,43(10):74-76.
- [2] 任向荣,蔺国仓,回经涛,等.新疆地区小浆果产业发展现状及持续发展建议[J].北方园艺,2023,3:127-132.
- [3] 杜雅珉,阎然,杨晓颖,等.树莓果实贮藏保鲜技术研究进展[J].食品与发酵工业,2019,45(22):298-303.
- [4] SZYMANOWSKA U, MONIKA K, JUSTYNA B N. Antioxidant and anti-inflammatory potential and consumer acceptance of wafers enriched with freeze-dried raspberry pomace[J]. *Appl. Sci.*, 2021, 11(15):6 807.
- [5] LUO T, MIRANDA-GARCIA O, ADAMSON A, et al. Development of obesity is reduced in high-fat fed mice fed whole raspberries, raspberry juice concentrate, and a combination of the raspberry phytochemicals ellagic acid and raspberry ketone[J]. *J. Berry Res.*, 2016, 6(2):213-223.
- [6] LUANA A C M, RAFAEL P, MAYARA N S G, et al. Bioactive compounds, antioxidant activity and mineral composition of fruits of raspberry cultivars grown in subtropical areas in Brazil[J]. *Fruits*, 2013, 68(3):209-217.
- [7] 王丽敏,申刚,罗德强,等.树莓不同品种中主要活性成分含量的比较分析[J].热带农业科学,2024,44(5):77-83.
- [8] WRÓBLEWSKA W, PAWLAK J, PASZKO D. Economic aspects in the raspberry production on the example of farms from Poland, Serbia and Ukraine[J]. *J. Hort Res.*, 2019, 27(2):71-80.
- [9] 任向荣,蔺国仓,孙美乐,等.树莓的生物学特性及开发利用价值[J].园艺与种苗,2022,42(7):10-12;16.
- [10] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(29):9 142-9 147.
- [11] TAN J N, DOU Y Q. Deep eutectic solvents for biocatalytic transformations: Focused lipase-catalyzed organic reactions[J]. *Appl. Microbiol. Biot.*, 2020, 104(4):1 481-1 496.
- [12] NCOMEKA M, BAKUSELE K, INDRA B, et al. Deep eutectic solvents as sustainable solvents for industrial separation problems: A recent update[J]. *J. Ionic. Liq.*, 2023, 3(2):100 065.
- [13] CAO Y Y, SHAN S Y, LU Y T, et al. Tuning toxic properties of polyethylene glycol-based deep eutectic solvents for achieving greener solvents[J]. *J. Mol. Liq.*, 2023, 369:120 879.
- [14] MANIKANDAN R, SADHASIVAM S, LEE S, et al. Deep eutectic solvents assisted synthesis of AC-decorated NiO nanocomposites for hydrogen evolution reaction[J]. *J. Mol. Liq.*, 2023, 375:121 338.
- [15] 全争,王渝,何晓希,等.低共熔溶剂在生物催化中的应用研究进展[J].化学试剂,2022,44(12):1 723-1 730.
- [16] ALIA A, CHUA B L, CHOW Y H, et al. Development and characterisation of novel terpenoid-based hydrophobic deep eutectic solvents for sustainable extraction of bioactive antioxidants from *Rosmarinus officinalis* L.[J]. *J. Mol. Liq.*, 2023, 388:122 792.
- [17] 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.
- [18] 熊汝琴,李平,王锐. Folin-Ciocalteu 比色法测定昭通青花椒总酚含量[J].中国调味品,2019,44(10):140-143.
- [19] 于秋菊,耿凤英,张磊磊.微波辅助低共熔溶剂提取覆盆子总黄酮的工艺优化及活性研究[J].中国食品添加剂,2023,34(2):43-51.
- [20] 李斌,雷月,孟宪军,等.响应面试验优化超声波辅助提取蓝靛果多酚工艺及其抗氧化活性[J].食品科学,2015,36(22):33-39.
- [21] XU M L, RAN L, CHEN N, et al. Polarity-dependent extraction of flavonoids from citrus peel waste using a tailor-made deep eutectic solvent[J]. *Food Chem.*, 2019, 297:124 970.
- [22] 朱凯豪,徐中利,张研,等.超声辅助低共熔溶剂提取朝鲜蓟总多酚工艺优化[J].粮食与油脂,2023,36(7):104-108;129.