

## 净水技术前沿与热点综述

马成正, 孙绍芳, 周伟伟, 等. 疏水性低共熔溶剂萃取水中酚类化合物研究进展[J]. 净水技术, 2026, 45(4): 1-8, 44.

Ma C Z, Sun S F, Zhou W W, et al. Research progress of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of phenol compounds in aqueous system[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(4): 1-8, 44.

## 疏水性低共熔溶剂萃取水中酚类化合物研究进展

马成正<sup>1</sup>, 孙绍芳<sup>1</sup>, 周伟伟<sup>2</sup>, 郭志鹏<sup>1</sup>, 邱琪<sup>1,3,\*</sup>

(1. 济南大学土木建筑学院, 山东济南 250022; 2. 山东城市建设职业学院市政与交通工程系, 山东济南 250103; 3. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东青岛 266520)

**摘要** 【目的】水环境中酚类化合物的高毒性、持久性、生物累积特性严重威胁人体健康和生态系统安全。传统生物法、吸附法和膜分离等技术在处理高浓度含酚废水时存在效率低、成本高、易产生二次污染等问题。【方法】疏水性低共熔溶剂(HDES)凭借其分子结构可设计、环境友好、制备简单、成本低、可生物降解及疏水优异等优点,为含酚废水的处理提供了一种极具潜力的绿色解决方案。【结果】本文聚焦HDES萃取水中酚类化合物的最新研究进展,系统梳理了HDES的分子组成与设计策略,重点阐述脂肪酸类HDES、季铵盐类HDES、萘烯类HDES体系设计;通过密度泛函理论(DFT)和分子动力学(MD)分析等理论手段,深入阐明了HDES萃取酚类过程中氢键作用、疏水作用及 $\pi$ - $\pi$ 相互作用的萃取机制。同时,详细归纳了HDES组分与摩尔比、酚类化合物的分子结构、水体中有机物含量和pH对萃取效率的影响,并重点总结了脂肪酸类HDES、季铵盐类HDES、萘烯类HDES 3种不同类型HDES处理含酚废水的应用。【结论】未来研究仍需着力于理论计算分析萃取过程中相互作用力,通过机器学习模型和已有数据库设计兼具高选择性、强抗干扰能力的新型HDES体系,发展低能耗耦合技术与高效再生和循环利用策略,以降低处理成本,最终推动HDES在酚类废水处理领域走向规模化实际应用。

**关键词** 酚类化合物 疏水性低共熔溶剂(HDES) 萃取机制 实际应用 影响因素

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)04-0001-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.04.001

## Research Progress of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Extraction of Phenol Compounds in Aqueous System

Ma Chengzheng<sup>1</sup>, Sun Shaofang<sup>1</sup>, Zhou Weiwei<sup>2</sup>, Guo Zhipeng<sup>1</sup>, Qiu Qi<sup>1,3,\*</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Municipal and Transportation Engineering Department, Shandong Urban Construction Vocational College, Jinan 250103, China;

3. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

**Abstract** [Objective] The high toxicity persistence and bioaccumulation characteristics of phenolic compounds in the water environment seriously threaten human health and the safety of ecosystems. Traditional technologies such as biological method, adsorption, and membrane separation face bottlenecks like low efficiency, high costs and susceptibility to secondary pollution when treating high-concentration phenolic wastewater. [Methods] Hydrophobic deep eutectic solvents (HDES), with their designable molecular structure, environmental friendliness, simple preparation, low cost, biodegradability and excellent hydrophobic properties, offer a highly promising green solution for phenol-containing wastewater. [Results] This paper focuses on the latest research progress in the extraction of phenolic compounds from water using HDES, systematically sorting out the molecular composition and design strategies of HDES, and emphatically elaborating on the design of fatty acid-based HDES, quaternary ammonium salt-based HDES,

[收稿日期] 2026-01-26

[基金项目] 国家自然科学基金(52300089);山东省住房和城乡建设厅科技计划项目(2025RKX-LSDT054)

[作者简介] 马成正(2000—),男,硕士研究生,研究方向为疏水性低共熔溶剂液液萃取技术,E-mail:1519709185@qq.com。

[通信作者] 邱琪(1994—),女,博士研究生,研究方向为新型低共熔剂的制备及应用,E-mail:stu\_qiuq@ujn.edu.cn。

and terpene-based HDES systems. Through theoretical approaches such as density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) analysis, it deeply clarifies the extraction mechanisms involving hydrogen bonding, hydrophobic interactions, and  $\pi$ - $\pi$  stacking during the extraction of phenols by HDES. Meanwhile, it details the effects of HDES components, molar ratios, the molecular structure of phenolic compounds, content of organic substances in water and pH on extraction efficiency, and summarizes the applications of three different types of HDES (fatty acid-based, quaternary ammonium salt-based, and terpene-based) in treating phenolic wastewater. [ **Conclusion** ] Future research should focus on theoretical calculation process, designing new HDES systems with high selectivity and strong anti-interference capability using machine learning models and existing databases, developing low-energy consumption coupling technologies and efficient regeneration and recycling strategies to reduce treatment costs and ultimately promote the large-scale application of HDES in the field of phenolic wastewater treatment.

**Keywords** phenolic compound hydrophobicity deep eutectic solvent (HDES) extraction mechanism practical application influencing factor

酚类化合物作为新污染物和优先控制污染物,兼具高生物毒性、致癌性、致突变性、环境持久性与生物蓄积性,对生态环境和人体健康构成显著危害<sup>[1-2]</sup>。目前,传统的生物法、吸附法和膜分离等技术在处理高浓度、难降解酚类废水方面存在局限性,亟需开发更加绿色高效的处理技术<sup>[3-4]</sup>。近年来,低共熔溶剂(DES)作为“绿色”新型溶剂,因其低熔点、低挥发性、可设计性以及环境友好性,已在萃取分离领域展现出巨大的应用潜力<sup>[5]</sup>。通过合理地设计氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA),构建具有良好疏水性的低共熔溶剂(HDES),使其能与水相实现良好分离,从而为从水体中高效萃取疏水性或两亲性有机物(如酚类化合物)提供了全新的、极具吸引力的绿色替代方案<sup>[6]</sup>。目前,HDES萃取水中酚类化合物引起广泛关注,各种新型HDES体系不断涌现,萃取效能和机制的深入探索对于推动该技术的实际应用具有重要意义。

本文综述了HDES萃取废水中酚类污染物的研究,对HDES的组成进行了系统梳理,并深入探讨了其萃取酚类化合物的机理,包括疏水作用、氢键作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等。阐述了萃取效率与溶剂组分摩尔比及酚类化合物分子结构之间的关系,重点讨论了HDES在处理不同含酚废水的应用。最后展望了HDES在萃取分离领域的应用前景及挑战。

## 1 HDES的组成和分类

HDES作为一种新型绿色溶剂,具有可设计性强、生物相容性好、制备成本低等优点,使其成为替代传统挥发性有机溶剂的理想选择,在环境污染物萃取领域展现出巨大的应用潜力<sup>[7]</sup>。HDES根据HBD种类的不同(图1),可分为季铵盐类HDES、脂肪酸类HDES和萜烯类HDES。

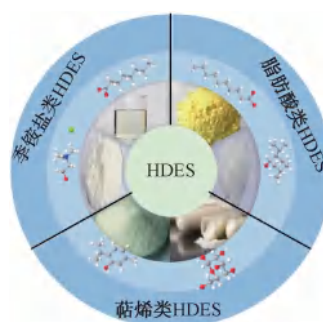


图1 HDES分类

Fig. 1 HDES Classification

### 1.1 季铵盐类 HDES

季铵盐,尤其是带有长烷基链的季铵盐,是HDES中最常用的阳离子组分,其正电荷中心和庞大的疏水性烷基链赋予了HDES良好的疏水性和可调控性。常用的季铵盐包括氯化胆碱、四丁基溴化铵、四庚基溴化铵、甲基三辛基氯化铵等<sup>[8-9]</sup>。调控季铵盐的结构,可实现HDES疏水性、黏度等关键性质的精准调控,进而为不同目标污染物的高效萃取提供支撑。van Osch等<sup>[6]</sup>系统考察了不同季铵盐与癸酸形成的HDES的理化性质和萃取性能发现,随着季铵盐烷基链长增加,HDES的黏度变高,疏水性增强,有利于酚类萃取。相比于对称的季铵盐,不对称的季铵盐具有较低的立体位阻,可以增强氢键作用与疏水作用,提高萃取选择性与效率。丁磊<sup>[10]</sup>的研究表明,通过调节HDES中烷基链长度可以精准调节其疏水性,进而提升苯酚和愈创木酚的萃取率。

### 1.2 脂肪酸类 HDES

脂肪酸既可以作为HBA又可以充当HBD制备HDES,而且具有可生物降解性,已成为HDES领域研究热点(表1)。Maletta等<sup>[11]</sup>以亚油酸(LIN)为HBD,桉叶油醇(CIN)、香芹酮(CAR)、樟脑(CAM)

为 HBA 制备了具有独特香味的 HDES,用于分离水中硝基酚,发现 CAR : LIN、CAM : LIN 和 CIN : LIN 对硝基酚均有较强的萃取效果(95%~97%),并且通过密度泛函理论(DFT)和分子动力学(MD)证明了 HDES 与 2-硝基苯酚(2-NP)和 4-硝基苯酚(4-NP)之间形成氢键。Li 等<sup>[12]</sup>以十烷酸为 HBA, L-脯氨酸为 HBD 制备的 HDES,对苯酚的萃取率达到 62%。此外,在分离应用过程中,该 HDES 具有良好的循环再生性,经过 6 次循环萃取后,萃取率仍能达到 57%。在后处理中,只需加水作为抗溶剂和调节 pH 便可实现双酚 A(BPA)的反萃取,而且 HDES 损失较少易于循环利用。研究者还尝试使用 2 种或多种脂肪酸组合,构建环境友好型 HDES。与传统离子液体-盐双水相体系相比,该类 HDES 具有无需盐析、不会乳化等优势。Florindo 等<sup>[13]</sup>开发了分别以十二

烷酸为 HBA,以辛酸、壬酸、癸酸为 HBD 的二元或三元 HDES,并考察了不同 HDES 对 BPA 的萃取效能。研究发现,三元 HDES 对 BPA 的萃取率都高于二元 HDES 体系,其中二元 HDES 对 BPA 的萃取遵循壬酸 : 十二烷酸 > 癸酸 : 十二烷酸 > 辛酸 : 十二烷酸的规律。此外,试验还发现通过调整 HDES 组分及摩尔比可以优化 BPA 的萃取率,壬酸 : 癸酸 : 十二烷酸(摩尔比为 3 : 1 : 1)三元体系对 BPA 萃取率最高达到 91.52%。这是由于在二元 HDES 的基础上引入第 3 个组分后会显著降低制备的三元 HDES 的吉布斯自由能,使萃取体系更加稳定,黏度和熔点进一步降低,改善了 HDES 的物理化学性质,有利于传质。三元 HDES 可以恰当地组合其组分来增强溶剂和酚类化合物之间的相互作用(如氢键、 $\pi$ - $\pi$  和静电相互作用),从而显著提高萃取性能。

表 1 脂肪酸基 HDES 的萃取性能  
Tab. 1 Extraction Performance of Fatty Acid-Based HDES

HDES	HBA	HBD	HBA : HBD(摩尔比)	污染物	文献
二元 HDES	十二烷酸	壬酸、癸酸、辛酸	3 : 1~2 : 1	BPA(萃取率为 76.04%~81.81%)	[13]
	薄荷醇、辛酸、十烷酸	十二烷酸、薄荷醇	2 : 1	苯酚、邻苯二酚、丁香酚(萃取率>85%)	[14]
	DL-薄荷醇	壬酸、癸酸、十烷酸、十八烷酸	5 : 2~2 : 3	苯酚(萃取率为 70%~90%)	[15]
	辛酸	十二烷酸	3 : 1	苯酚(萃取率为 87%~91%)	[16]
三元 HDES	四丁基溴化铵	辛酸、百里酚	1 : 1 : 3	4-NP、2,4-二硝基苯酚(萃取率为 91.0%~98.5%)	[17]
	十二烷酸	壬酸、癸酸、辛酸	1 : 1 : 1~3 : 2 : 1	BPA(萃取率为 77.75%~91.52%)	[13]

### 1.3 萜烯类 HDES

为进一步提升 HDES 生物相容性,研究者<sup>[18]</sup>积极探索以萜烯类天然化合物作为 HBA 构建 HDES。常用的萜烯类多为单萜和倍半萜,薄荷醇、香茅醇、桉叶素、柠檬烯应用最为广泛,这类萜烯与羧酸等 HBD 合成 HDES,已经在活性成分萃取、废水处理等领域展现出应用潜力<sup>[19-20]</sup>。Illoussamen 等<sup>[21]</sup>以薄荷醇为 HBA,以樟脑、冰片、辛酸、乳酸为 HBD 制备 HDES,用于从橄榄油废水中萃取酚类化合物,发现薄荷醇 : 乳酸(摩尔比为 1 : 2)对酚类的萃取率最高,达到 79.2%,并且 HDES 经过树脂吸附再生,循环使用 3 次仍保持萃取效率稳定。研究还发现,不同的 HDES 对特定酚类化合物表现出高选择性;薄荷醇 : 樟脑对咖啡酸的萃取率达到 100%;薄荷醇 : 冰片对山奈酚的萃取率达到 100%。Makoş 等<sup>[22]</sup>以百里酚为 HBD,以樟脑、十烷酸、癸酸为 HBA 制备 HDES 为萃取剂,研究发现,在超声辅助

分散液液微萃取条件下,百里酚 : 樟脑(摩尔比为 1 : 1)对多环芳烃(PAHs)的萃取效果最佳,并且结合气相色谱-质谱联用技术成功应用于沥青生产废水中 PAHs 的实际分析。与传统方法相比,基于 HDES 的样品前处理方法在具有相似灵敏度和回收率的同时,其精密度更高,样品制备时间更短。Sadrmousavi-Dizaj 等<sup>[23]</sup>探究了一种由百里酚 : 辛酸 : 癸酸(摩尔比为 1 : 1 : 1)构成的三元 HDES,用于从水溶液中萃取 2-甲基苯酚、3-甲基苯酚和苯酚。研究发现,三元 HDES 对 3 种酚类化合物均表现出良好的萃取效果,其萃取效果为 3-甲基苯酚 > 2-甲基苯酚 > 苯酚,并通过 DFT 分析了溶剂与酚类分子间的静电势、相互作用能和弱相互作用,从分子层面解释了萃取机理,证实了甲基酚与溶剂之间存在更强的非共价相互作用。

## 2 HDES 的萃取机理

HDES 从水中萃取酚类化合物是一个复杂的多

相过程。其萃取率和选择性不仅取决于溶剂与溶质的性质,还受到溶质与水分子之间多种分子间作用力协同效应的影响。与传统的单一组分有机溶剂不同,HDES 内部本身就存在着复杂的氢键作用、范德华力等相互作用。当溶质(酚类化合物)加入后,它

会参与并扰动这个相互作用体系。基于现有光谱学、核磁共振以及理论模拟研究,证实 HDES 对水中酚类化合物的萃取机理主要涉及氢键作用、疏水作用和  $\pi$ - $\pi$  相互作用(图 2),这些机理相互关联、协同作用,共同决定了萃取过程的热力学和动力学行为。

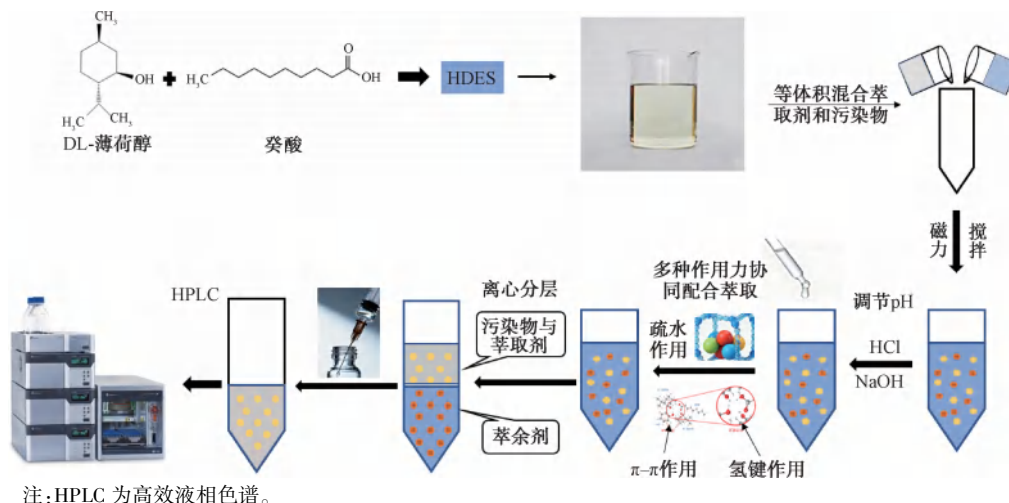


图 2 HDES 萃取过程相互作用力

Fig. 2 Interaction Forces in the HDES Extraction Process

氢键作用是 HDES 与酚类化合物作用的核心驱动力。傅里叶红外光谱 (FT-IR) 中酚羟基振动峰的红移、核磁共振氢谱 ( $^1\text{H NMR}$ ) 中的化学位移以及 DFT 和 MD 模拟,均证实酚类化合物中的羟基可以与 HDES 组分中氯离子、羰基氧等强 HBA 位点形成作用力更强的氢键,从而打破酚类与水分子之间的氢键网络,实现污染物的高效萃取。除氢键外,疏水作用和  $\pi$ - $\pi$  相互作用在酚类萃取中也起到关键作用。当 HDES 含有长烷基链(如脂肪酸)时,其非极性部分与酚类分子的苯环发生强烈的疏水作用,显著提高了 HDES 对污染物的整体亲和力。Florindo 等<sup>[13]</sup>研究发现,BPA 与脂肪酸类 HDES 混合后,其苯环 C—H 伸缩振动峰及苯环、羟基质子化学位移均向低场移动,证实了疏水作用的存在。此外,Makoś 等<sup>[22]</sup>试验发现,由芳香族组分(如百里酚)构成的 HDES, $\pi$ - $\pi$  相互作用提供了额外的强化机制。HDES 的芳香环与酚类苯环发生  $\pi$ - $\pi$  堆叠,增加了结合位点,从而强化了对污染物的萃取能力。HDES 的种类不同,其从水中萃取污染物的萃取机制也各不相同(表 2)。

### 3 萃取效能的影响因素

HDES 萃取酚类化合物的效能主要受 HBD 与

表 2 HDES 的萃取机制

Tab. 2 Extraction Mechanism of HDES

HDES	萃取机制	参考文献
季铵盐类 HDES	萃取过程中主要存在氢键作用和静电相互作用;季铵盐种类的不同也会导致立体位阻的不同,进而影响疏水作用和氢键作用	[6, 24]
脂肪酸类 HDES	通过 $^1\text{H NMR}$ ,FT-IR 可以证明氢键作用发挥重要作用,但氢键分散在大量水中时会被破坏,萃取时需注意相比;酚类化合物中取代基的存在会影响溶质的疏水性,进而影响萃取率,同时会使酚类物质的体积增加,促进立体阻碍,从而使空间效应限制溶质-溶剂的有效相互作用	[15, 25]
萜烯类 HDES	氢键与疏水作用在萃取过程中起到主要作用	[26]

HBA 的种类、摩尔比及酚类化合物的结构等因素的影响。这些因素不仅影响 HDES 物理化学性质,也决定了酚类化合物的分配行为和萃取率。深入理解这些因素的调控机制,有助于优化 HDES 的设计,从而提高其在废水处理和环境修复中的应用潜力。

#### 3.1 HDES 的组分和摩尔比

HDES 的萃取效能与其组分(HBD 与 HBA)的分子结构和摩尔比密切相关。烷基链的长度是调控 HDES 疏水性的关键。较长的烷基链能提供更强的疏水作用,有利于从水相中萃取疏水性或弱极性目

标物质。例如,Florindo 等<sup>[13]</sup>发现长链脂肪酸(如癸酸)的疏水烷基与 BPA 中苯环的强疏水作用可显著提高 BPA 萃取率。然而,链长的增加是一把“双刃剑”,疏水作用增加的同时也会显著增加 HDES 的黏度,从而增加传质阻力,降低萃取动力学速率。在 Cheng 等<sup>[15]</sup>的研究中发现,随着脂肪酸链长度的增加,HDES 对污染物的萃取率略有下降(壬酸>癸酸>十二烷酸>十八烷酸)。因此,在保证黏度的前提下,尽可能增加脂肪酸链长。此外,HBD 与 HBA 的配比直接影响 HDES 的黏度、极性和表面张力等物理化学性质,进而影响萃取效能。Gao 等<sup>[27]</sup>发现,通过调整氯化胆碱与甘油的摩尔比,可以找到一个“最适黏度点”,适度降低比例可降低黏度、促进传质,从而提高萃取率;但比例过低(甘油过量)则会削弱 HDES 的整体疏水性,反而导致萃取率下降。同样,薄荷醇与壬酸的摩尔比也存在一个平衡点,增加薄荷醇比例可提供更多  $\pi-\pi$  作用位点强化萃取,但过量则会破坏体系极性平衡,导致萃取率下降。

### 3.2 酚类化合物的结构和性质

酚类化合物的羟基数量、位置也是影响萃取效

能的核心因素。吴宏伟等<sup>[28]</sup>发现,含双羟基的 BPA 可以与 HBD(如甘油)形成多重氢键,强化氢键作用,其萃取率高于单羟基苯酚或间位双羟基的间苯二酚。此外,尽管间苯二酚和 BPA 都含有 2 个羟基,但是间苯二酚的 2 个羟基处于间位,空间位阻效应导致其与 HBD 间的作用力减弱,从而降低了萃取率。

### 3.3 实际水体环境的影响

现有研究多使用实验室模拟废水,在实际废水处理中 HDES 萃取酚类废水还会受到有机物和无机物等离子体的影响。在橄榄植被废水的研究中,除去目标酚类物质外,还含有大量有机组分,但 HDES 对酚类有较高的萃取率;兰炭废水中含有大量“高农谷油类物质、高浓度酚类和氰化污染物、大量煤焦油和低分子有机物”,但基于薄荷醇的 HDES 对酚类污染物的萃取率保持在 90%以上,并且兰炭废水中 pH 的波动会影响酚类的存在形态(分子态/离子态),酚类的萃取率随着初始 pH 的升高而降低<sup>[29-31]</sup>。

## 4 HDES 萃取酚类化合物的应用

近年来,HDES 在萃取水中各类酚类化合物的应用研究中取得了显著进展(表 3)。

表 3 HDES 萃取酚类化合物  
Tab. 3 Extraction of Phenolic Compounds with HDES

HBA	HBD	HBA : HBD (摩尔比)	目标物	备注	参考文献
薄荷醇	辛酸、壬酸、癸酸	1 : 1~1 : 4	实验室模拟含酚废水(质量浓度为 182.73~4 548.25 mg/L,萃取效果为单元酚>二元酚>三元酚)	三级萃取后,酚类浓度为痕量	[32]
DL-薄荷醇、十二烷酸	辛酸、癸酸	1 : 1~1 : 3	苯酚、邻甲酚、2-氯苯酚(质量浓度为 5~1 500 g/L,萃取率>85%)	对于个别酚类需多次循环萃取	[33]
薄荷醇	百里酚、己酸、辛酸、十烷酸	1 : 1~1 : 4	2-氯酚、3-氯酚、2,4-二氯酚(质量浓度为 5~1 000 mg/L,萃取率均>94%)	—	[34]
氯化胆碱	乙二醇	1 : 2	煤焦油中酚类化合物(质量浓度为 100~300 g/L,萃取效果为苯酚>间甲酚>邻甲酚)	—	[35]
氯化胆碱	乙二醇、丙三醇、乳酸	1 : 2	模型低温煤焦油酚类化合物(质量分数达 30%,萃取率最高为 98.41%)	D/S 随酚类质量分数增加而降低	[36]
氯化胆碱、三乙胺盐酸盐、乙胺盐酸盐	酚类	2 : 3	油混合物中的苯酚、甲酚(质量浓度为 50~180 g/L,萃取率为 86%~92%)	—	[37]
咪唑及其同系物	酚类	0.3~1.2	模拟油中酚类化合物(质量浓度为 40~80 g/L,萃取率>90%)	—	[38]
薄荷醇	癸酸、辛酸	1 : 1 : 1	实验室模拟含酚废水(萃取效果为间甲酚>邻甲酚>苯酚)	D>1, S>1	[39]

注:表中所述 HDES 对高浓度酚类均有较高的萃取率,经过多级萃取后,低浓度酚类物质也可达到后续处理单元进水标准;其中 D 代表分配系数,S 代表选择性系数。

#### 4.1 脂肪酸类 HDES 的应用

陈苏文<sup>[32]</sup>分别以薄荷醇和脂肪酸(壬酸、辛酸等)为 HBA 和 HBD,制备了不同摩尔比的 HDES,通过调整油水比和萃取级数,对单元酚和多元酚进行萃取,发现萃取效果受羟基数量、取代基类型的影响,呈单元酚>二元酚>三元酚的规律。这是因为单元酚结构简单容易与 HDES 形成氢键被萃取,而多元酚内部羟基之间的氢键作用较强,阻碍了其 HDES 间氢键形成,导致其萃取效率降低。Florindo 等<sup>[13]</sup>研究了基于脂肪酸的二元 HDES 和三元 HDES 对 BPA 的萃取效率,发现随着脂肪酸碳链长度的增加,BPA 的萃取率呈上升趋势,这是由于碳链长度越长,所形成 HDES 的疏水性越强,进而强化 BPA 与 HDES 的相互作用,提高了萃取率。Adeyemi 等<sup>[34]</sup>以薄荷醇为 HBA,百里酚和长链脂肪酸为 HBD 制备了一系列 HDES,用于萃取水相中的氯酚。研究显示,所制备的 HDES 对氯酚均具有良好的萃取效果,但使用烷酸构建的 HDES 萃取率总体高于使用百里酚构建的 HDES。这是因为百里酚中的苯环结构使得 HDES 内部分子间作用力更紧密,削弱了 HDES 与氯酚的相互作用;且烷酸比百里酚极性更强,具有更多氢键接受位点。Sadrmousavi-Dizaj 等<sup>[39]</sup>将薄荷醇:癸酸:辛酸按 1:1:1 摩尔比制备 HDES,用于萃取废水中的苯酚、间甲酚和邻甲酚,发现间甲酚萃取率最高,优于邻甲酚和苯酚,这是由于间甲酚的分子结构与 HDES 可以形成更稳定的结构。

#### 4.2 季铵盐类 HDES 的应用

Sawant 等<sup>[40]</sup>发现以四辛基溴化铵、四丁基溴化铵等为 HBA 与亚油酸、油酸等为 HBD 构建的 HDES,对水中 2-NP、4-NP 及 2-氯苯酚等污染物表现出良好的萃取效果。HBA 的卤素离子与酚类分子中的原子存在特定的作用峰,表明存在较强的静电作用,有利于污染物的分离过程。此外,短链 HBA 构建的 HDES 的萃取效能普遍高于长链 HBA 构建的 HDES,这是因为长链 HBA 的空间位阻效应,阻碍分子间近距离接触,削弱了 HDES 与污染物间的作用力。Qiao 等<sup>[41]</sup>以四丁基氯化铵为 HBA、甲基水杨酸酯为 HBD,制备了低黏度 HDES,并结合超声辅助技术,实现了对 BPA、4,4-亚甲基双酚、六氟双酚及 4-异丙基苯酚等内分泌干扰物(EDCs)的

高效萃取。试验发现,水杨酸酯的羟基基团与 EDCs 的酚羟基之间形成的氢键作用,以及 EDCs 结构中的苯环与水杨酸酯的芳香环形成的  $\pi$ - $\pi$  共轭作用共同驱动 EDCs 萃取过程。

#### 4.3 萜烯类 HDES 的应用

Kaufmann 等<sup>[42]</sup>合成了 9 种二元萜类 HDES,用于从酸性水相中萃取香兰素、丁香醛和对羟基苯甲醛。试验表明,基于小茴香醇的 HDES 对对羟基苯甲醛的萃取率最高(93.08%),而基于萜烯的 HDES 对香兰素和丁香醛的萃取效果更优。通过<sup>1</sup>H NMR 验证,小茴香醇与十二烷酸/十二烷醇等组分之间形成了较强的氢键作用,增强了对芳香醛的溶解能力;而萜烯分子结构缺乏强氢键供体和受体,与其他组分相互作用较弱,导致其萃取能力略逊于小茴香醇基 HDES。Rodríguez-Llorente 等<sup>[29]</sup>研究了利用基于萜烯的 HDES 从橄榄厂废水中提取酚类化合物的方法。试验表明,香叶醇、薄荷醇、樟脑形成的 HDES 对酚类化合物(如酪醇、儿茶酚、咖啡酸)的萃取率较高,尤其是在供料比为 3.0 时,HDES 对总酚类的萃取率达 93.00%。通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FT-IR)分析验证了溶剂在反萃取过程中的化学稳定性。研究还表明,使用碱性反萃取可将酚类浓缩至初始浓度的 49.3 倍,并能通过调节 pH 分离出富含咖啡酸的沉淀物和富含酪醇的上清液。分离后的浓缩酚类化合物混合液可以通过膜过滤、真空蒸发、冷冻干燥、冷却结晶和熔融结晶等方式,进一步地分离纯化以获得高附加值的酚类化合物<sup>[30]</sup>。Rodríguez-Llorente 等<sup>[26]</sup>采用 COSMO-RS 分子模拟结合试验验证,桉叶油素、香叶醇及薄荷醇-樟脑形成的 HDES 在宽质量浓度范围(5~100 mg/L)和低供料比(0.05~2.00)下均对 BPA 有较高萃取率(>99%),并且在循环 6 次后仍能保持>98.5%的萃取率。经 ATR-FT-IR 证实,萃取剂通过 1 mol/L NaOH 碱性反萃再生后,化学性质稳定,结构未发生变化。反萃取相中的 BPA 经过盐酸沉淀法可以完成回收再利用。

#### 5 未来展望与挑战

综上所述,HDES 作为一类新兴的绿色溶剂,结合了传统有机溶剂及 DES 的优势,在萃取废水中污染物等领域展现出了巨大的应用前景。不过,在未来仍有许多问题需要进一步研究。

(1)HDES 的选择及机理探究:目前 HDES 种类繁多、筛选盲目性大,在 HDES 选择和 HDES 萃取过程中的理论计算方面研究较少,在将来的研究中,通过 COSMO-RS 预测分配系数,构建萃取分离体系模型,并结合 DFT 和 MD,分析分子间相互作用能计算,结合机器学习模型,利用已有的数据库对 HDES 的物理性质及相平衡进行预测,从而筛选出最优的萃取剂。

(2)HDES 的强化与循环利用:将 HDES 萃取法与微波辅助萃取、超声波辅助萃取等低能耗技术相耦合,强化萃取过程,提高萃取率,并结合膜分离技术、电化学等方式对 HDES 再生,实现循环利用,减少二次污染与能源消耗。

(3)拓展 HDES 的应用方向:现有的实际应用多数集中在废水萃取分离领域,建议根据其物理化学性质,与其他技术相结合并将其应用于大气治理、环境污染防治、土壤修复等领域。

### 参考文献

- [ 1 ] Chen B K, Yang S Y, Wu Y Y, et al. Intensified phenols extraction and oil removal for industrial semi-coking wastewater: A novel economic pretreatment process design [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 242: 118453. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118453.
- [ 2 ] Khan A S, Ibrahim T H, Abdel Jabbar N, et al. Ionic liquids and deep eutectic solvents for the recovery of phenolic compounds: Effect of ionic liquids structure and process parameters [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(20): 12398–12422.
- [ 3 ] Dehmani Y, Dridi D, Lamhasni T, et al. Review of phenol adsorption on transition metal oxides and other adsorbents [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 102965. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102965.
- [ 4 ] de Farias M B, Prediger P, Vieira M G A. Conventional and green-synthesized nanomaterials applied for the adsorption and/or degradation of phenol: A recent overview [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367: 132980. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132980.
- [ 5 ] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chemical Communications*, 2002(1): 70–71. DOI: 10.1039/b21074g.
- [ 6 ] van Osch D J G P, Zubeir L F, van den Bruinhorst A, et al. Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(9): 4518–4521.
- [ 7 ] Florindo C, Branco L C, Marrucho I M. Quest for green-solvent design: From hydrophilic to hydrophobic ( deep ) eutectic solvents [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(8): 1549–1559.
- [ 8 ] Tang W Y, Liu L L, Li G Z, et al. Optimal separation of phenol from model oils by forming deep eutectic solvents with quaternary ammonium salts [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(3): 814–821.
- [ 9 ] Florindo C, Monteiro N V, Ribeiro B D, et al. Hydrophobic deep eutectic solvents for purification of water contaminated with Bisphenol-A [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 297: 111841. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111841.
- [ 10 ] 丁磊. 疏水性低共熔溶剂萃取含酚废水及金属离子的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2021.
- Ding L. Study on the extraction of phenol and metal ions from aqueous environments with hydrophobic deep eutectic solvents [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2021.
- [ 11 ] Maletta A, Gutiérrez A, Piao J T, et al. Separation of phenolic compounds from water by using monoterpene and fatty acid based hydrophobic deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 381: 121806. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121806.
- [ 12 ] Li M Y, Liu Y Z, Hu F J, et al. Amino acid-based natural deep eutectic solvents for extraction of phenolic compounds from aqueous environments [J]. *Processes*, 2021, 9(10): 1716.
- [ 13 ] Florindo C, Romero L, Rintoul I, et al. From phase change materials to green solvents: Hydrophobic low viscous fatty acid-based deep eutectic solvents [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3888–3895.
- [ 14 ] Cablé P A, Le Brech Y, Mutelet F. Liquid-liquid extraction of phenolic compounds from aqueous solution using hydrophobic deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 366: 120266. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120266.
- [ 15 ] Cheng H M, Huang Y, Lü H Q, et al. Insights into the liquid extraction mechanism of actual high-strength phenolic wastewater by hydrophobic deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 368: 120609. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120609.
- [ 16 ] Saien J, Bahiraei M, Jafari F. A green hydrophobic deep eutectic solvent for extraction of phenol from aqueous phase [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 17449. DOI: 10.1039/s41598-023-44600-x.
- [ 17 ] Faraji M, Noormohammadi F, Adeli M. Preparation of a ternary deep eutectic solvent as extraction solvent for dispersive liquid-liquid microextraction of nitrophenols in water samples [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103948.
- [ 18 ] 张艺欣, 鄢旭然, 何若菡, 等. 天然低共熔溶剂萃取酚类物质研究进展 [J]. *食品与机械*, 2022, 38(11): 212–216, 240.
- Zhang Y X, Wu X R, He R H, et al. Research progress on extraction of phenols with natural deep eutectic solvent [J]. *Food and Machinery*, 2022, 38(11): 212–216, 240.
- [ 19 ] Radošević K, Čurko N, Gaurina Srček V, et al. Natural deep

- eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity [J]. *LWT*, 2016, 73: 45–51. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.05.037.
- [20] Bertolo M R V, Martins V C A, Plepis A M G, 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, 327: 129471. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129471.
- [21] Illoussamen B, Le Brech Y, Khay I, et al. Hydrophobic deep eutectic solvents as green solvents for phenolic compounds extraction from olive mill wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(3): 116336.
- [22] Makoš P, Przyjazny A, Boczkaj G. Hydrophobic deep eutectic solvents as "green" extraction media for polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1570: 28–37. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.07.070.
- [23] Sadrmousavi-Dizaj A, Xu D M, Zhang L Z, et al. Liquid-liquid equilibria and intermolecular interactions for extraction of 2-methyl phenol, 3-methyl phenol and phenol from water by a ternary hydrophobic deep eutectic solvent [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2025, 167: 105845. DOI: 10.1016/j.jtice.2024.105845.
- [24] McGaughy K, Reza M T. Liquid-liquid extraction of furfural from water by hydrophobic deep eutectic solvents; Improvement of density function theory modeling with experimental validations [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(35): 22305–22313.
- [25] González E J, González-Miquel M, Díaz I, et al. Enhancing aqueous systems fermentability using hydrophobic eutectic solvents as extractants of inhibitory compounds [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117184. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117184.
- [26] Rodríguez-Llorente D, Navarro P, Santiago R, et al. Extractive removal and recovery of Bisphenol A from aqueous solutions using terpenoids and hydrophobic eutectic solvents [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106128.
- [27] Gao M Z, Cui Q, Wang L T, et al. A green and integrated strategy for enhanced phenolic compounds extraction from mulberry (*Morus alba* L.) leaves by deep eutectic solvent [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 154: 104598. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104598.
- [28] 吴宏伟, 杨婷婷, 苗英昌, 等. 疏水性低共熔溶剂超声辅助联合高效液相色谱萃取测定环境水样中 3 种酚类污染物 [J]. *分析实验室*, 2022, 41(8): 934–939.
- Wu H W, Yang T T, Miao Y C, et al. Determination of three phenolic pollutants in environmental water samples by high performance liquid chromatography coupled with ultrasonic-assisted extraction based on hydrophobic deep eutectic solvent [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2022, 41(8): 934–939.
- [29] Rodríguez-Llorente D, Martín-Gutiérrez D, Suárez-Rodríguez P, et al. Sustainable recovery of phenolic antioxidants from real olive vegetation water with natural hydrophobic eutectic solvents and terpenoids [J]. *Environmental Research*, 2023, 220: 115207. DOI: 10.1016/j.envres.2022.115207.
- [30] Kontos S S, Katrivesis F K, Constantinou T C, et al. Implementation of membrane filtration and melt crystallization for the effective treatment and valorization of olive mill wastewaters [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 193: 103–111. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.11.005.
- [31] Almas M, Sada Khan A, Ullah S, et al. Fast and efficient extraction of phenol from aqueous phase using deep eutectic solvents: Experimental and density functional theory investigation for interactions studies [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 404: 124942. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124942.
- [32] 陈苏文. 薄荷醇-脂肪酸基 DESs 的合成、理化性质及在废水净化中的应用 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2020.
- Chen S W. Synthesis, physical and chemical properties of menthol-fatty acid DESs and its application in wastewater purification [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2020.
- [33] Sas O G, Castro M, Domínguez Á, et al. Removing phenolic pollutants using deep eutectic solvents [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227: 115703. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115703.
- [34] Adeyemi I, Sulaiman R, Almazroui M, et al. Removal of chlorophenols from aqueous media with hydrophobic deep eutectic solvents: Experimental study and COSMO RS evaluation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 311: 113180. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113180.
- [35] 胡定凯, 王强, 张迎霜, 等. 氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂萃取煤焦油中酚类化合物机理探究 [J]. *中国科学: 化学*, 2023, 53(8): 1539–1549.
- Hu D K, Wang Q, Zhang Y S, et al. Exploration of the mechanism for the extraction of phenolic compounds in model coal tar by choline chloride: Ethylene glycol deep eutectic solvents [J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 2023, 53(8): 1539–1549.
- [36] 刘潜, 张香兰, 李志平, 等. 油酚分离过程低共熔溶剂的筛选及萃取性能研究 [J]. *化工学报*, 2022, 73(9): 3915–3928.
- Liu Q, Zhang X L, Li Z P, et al. Screening of deep eutectic solvents and study on extraction performance for oil-hydroxybenzene separation [J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(9): 3915–3928.
- [37] Pang K, Hou Y C, Wu W Z, et al. Efficient separation of phenols from oils via forming deep eutectic solvents [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(9): 2398.

(下转第 44 页)

- [45] Gao L F, He C Y. Application of nanomaterials decorated with cyclodextrins as sensing elements for environment analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(42): 59499–59518.
- [46] Ye L, Zhong W, Zhang M, et al. New mobilization pathway of antimonite: Thiolation and oxidation by dissimilatory metal-reducing bacteria via elemental sulfur respiration [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 652–659.
- [47] Fontanella M C, Beone G M. Determination of Sb(III) and Sb(V) by HPLC—Online isotopic dilution—ICP MS [ J ]. *MethodsX*, 2016, 3: 102–109. DOI: 10.1016/j.mex.2015.12.001.
- [48] Lin Y A, Jiang S J, Sahayam A C. Determination of antimony compounds in waters and juices using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [ J ]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 76–81. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.03.014.
- [49] Miravet R, Hernández-Nataren E, Sahuquillo A, et al. Speciation of antimony in environmental matrices by coupled techniques[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(1): 28–39.
- [50] 刘德晔, 姜新. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中痕量无机锑(III)[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(23): 8056–8061.
- [51] Liu D Y, Jiang X. Detection of trace inorganic antimony ( III ) in water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [ J ]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(23): 8056–8061.
- [52] Li H, Gong K S, Jin X Y, et al. Mechanism for the simultaneous removal of Sb(III) and Sb(V) from mining wastewater by phytosynthesized iron nanoparticles [ J ]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135778. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135778.
- [53] 薛佳. 液相色谱-原子荧光光谱联用法测定土壤砷铬锑硒元素价态[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(2): 250–261.
- [54] Xue J. Determination of valences of As, Cr, Sb and Se in soil using HPLC-HG-AFS [ J ]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(2): 250–261.
- [55] Santos L, Lemos V. Vortex-assisted ionic liquid-based liquid-phase microextraction: A simple, low-cost, and environmentally friendly method for speciation of antimony in water [ J ]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2022, 33: 1008–1015. DOI: 10.21577/0103–5053.20220075.
- [56] Wu H, Wang X C, Liu B, et al. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column [ J ]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(1): 74–80.

(上接第8页)

- [38] Jiao T T, Li C S, Zhuang X L, et al. The new liquid-liquid extraction method for separation of phenolic compounds from coal tar [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 148–155. DOI: 10.1016/j.cej.2014.12.071.
- [39] Sadmousavi-Dizaj A, Xu D M, Zhang L Z, et al. Removal of phenolic compounds from aqueous solution using hydrophobic deep eutectic solvent: Liquid-liquid phase behavior and intermolecular interactions [ J ]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 408: 125385. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125385.
- [40] Sawant N, Alomari N, Aguilar J, et al. Enhanced water purification with hydrophobic natural deep eutectic solvents focused on phenolic compounds removal [ J ]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 67: 106106. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106106.
- [41] Qiao L Z, Sun R T, Tao Y, et al. New low viscous hydrophobic deep eutectic solvents for the ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of endocrine-disrupting phenols in water, milk and beverage [ J ]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1662: 462728. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462728.
- [42] Kaufmann A, Häcker L, Mayer J M, et al. Characterization of camphene- and fenchol-based hydrophobic eutectic solvents and their application in aldehyde extraction [ J ]. *Molecules*, 2024, 29(17): 4232.