

低共熔溶剂在食品样品前处理中的应用

陈培云*, 徐唐芸, 鲁东昊, 陆翔, 陈凌涛, 陈雪, 姚孝燕

(浙江万里学院生物与环境学院, 宁波 315000)

摘要: 低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DESs)作为近年来新兴的绿色溶剂, 因其具有低挥发性、可生物降解、环境友好、成本低和组合灵活等特点, 可结合各种萃取技术如超声辅助萃取、微波辅助萃取、中空纤维萃取和固相萃取等, 在预处理过程中有多种应用, 不仅可以提高提取效率、降低常规分析的成本, 而且减少对人类健康和环境污染影响。本文综述了近几年基于低共熔溶剂在样品前处理技术在食品样品分析中的研究进展。

关键词: 低共熔溶剂; 食品样品; 样品前处理

Application of deep eutectic solvents in preparation of food sample

CHEN Pei-Yun*, XU Tang-Yun, LU Dong-Hao, LU Xiang, CHEN Ling-Tao, CHEN Xue, YAO Xiao-Yan

(College of Biological and Environmental Science, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315000, China)

ABSTRACT: Deep eutectic solvent (DESs) is a kind of emerging green solvents which is of characteristics, such as low volatility, biodegradability, environmental friendliness, low cost and flexible combination. It can be combined with various extraction technologies such as ultrasonic assisted extraction and microwave assisted extraction. There are many applications in the pretreatment process, which can not only improve the extraction efficiency, reduce the cost of routine analysis, but also reduce the impact on human health and environmental pollution. This paper reviewed the different detection and pretreatment techniques and advances in food sample.

KEY WORDS: deep eutectic solvent; food sample; sample pretreatment

0 引言

食品安全是一项关系到人民健康的重要公共卫生问题, 更是公众关注的热点和焦点问题。研究发展新型高效可靠的食品分析方法是保障食品安全的关键所在。近年来, 气相色谱检测技术、液相色谱检测技术和质谱等检测技术飞速发展, 在一定程度上实现了微型化和自动化检测^[1-3]。然而食品基体复杂, 有害污染物含量极微, 难以直接对目标污染物进行分析, 有效的样品前处理是痕量污染物分析

必不可少的环节。在传统的溶剂液固萃取、液液萃取、柱层析净化等前处理方法的基础上, 研究出多种能够减少样品、减少基体干扰和有机溶剂用量、缩短萃取时间的固相萃取、固相微萃取、液相微萃取等新兴的样品前处理技术, 但样品前处理过程仍然是在整个分析过程中最薄弱、最耗时的环节。开发更高效、更简单、更准确、更快速、更高回收率和环境友好的样品前处理技术是目前现代分析技术的一个重要发展方向和研究热点^[4-5]。

低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)是由一定化学

基金项目: 浙江万里学院新引进博士科研启动项目(SC1032010880190)、浙江省大学生创新创业训练项目

Fund: Supported by the Newly Introduced Doctoral Research Project of Zhejiang Wanli University (SC1032010880190), Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Zhejiang Province

*通信作者: 陈培云, 博士, 高级实验师, 主要研究方向为食品分析检测。E-mail: cpy333@sohu.com

*Corresponding author: CHEN Pei-Yun, Ph.D, Senior Engineer, College of Biological and Environmental Science, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315000, China. E-mail: cpy333@sohu.com

计量比的氢键受体(如季铵盐)和氢键供体(如酰胺、羧酸和多元醇等化合物)组合而成的两组分或三组分低共熔混合物^[6-7]。低共熔溶剂的物理化学性质与离子液体非常相似,因此也有学者将其归为一类新型离子液体或离子液体类似物。具有和离子液体相似的物理性质,低共熔溶剂作为一种“类离子液体”,更具有优势与开发前景:(1)低共熔溶剂原材料成本低,制备过程简单易操作,且制备过程中原子利用率可达到 100%;(2)低共熔溶剂可生物降解,绿色环保;(3)低共熔溶剂为多元体系,可调节组分种类与配比,从而达到“定制”溶剂的效果;(4)低共熔溶剂具有几乎可忽略的蒸气压,所以挥发性极小,更为安全。据文献报道,有许多可化合物可作为氢键供体和氢键受体的用于制备低共熔溶剂。作为一种可设计的绿色溶剂,因 DESs 的制备简单、成本低、无需复杂的纯化步骤,同时具有高热稳定性、低导热率、低挥发性,可与先进的分离技术(高效液相色谱或气相色谱技术)结合,近年来其在分离分析领域的应用层出不穷。

DESs 作为萃取剂可以结合各种萃取技术(如超声辅助萃取、微波辅助萃取、中空纤维萃取和固相萃取等)应用在样品前处理中,与传统的有机溶剂相比,DESs 具有低毒性、可生物降解、环境友好、易再生等优点^[8-9],为其在样品前处理领域的应用提供了较大空间。

本文综述了近几年基于低共熔溶剂在样品前处理技术在食品样品分析中的研究进展,为推动低共熔溶剂在食品样品前处理中的进一步应用提供参考。

1 DES 在重金属预处理方法上的应用

在食品安全领域,重金属涵盖的范围较广,正常情况下,人体只需极少的数量或者人体可以耐受极小的数量,如剂量稍高,即可出现毒性的元素,即为重金属。食品的质量和直接关系关系到痕量金属特别是有毒金属的浓度。从健康角度,测定各种食品样品中的痕量金属非常重要。

KARIMI 等^[10]开发了 1 种基于低共熔溶剂作为液相微萃取剂(deep eutectic solvent-liquid-phase microextraction, DES-LPME)的方法,与电热原子吸收光谱法(electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, ETAAS)相结合,用于分离、预浓缩和测定食用油中的铅和镉。以摩尔比为 1:2 的氯化胆碱和尿素制得的 DES 与 2% 硝酸(200 μ L)按照体积比为 4:1 加入植物油样品中,50 $^{\circ}$ C 恒温水浴中振荡搅拌 5 min,离心分离 DES 相,使用 ETAAS 测定低共熔溶剂相中的富集分析物,检出限分别为 8 和 0.2 ng/kg。该方法通过简单的样品前处理步骤分析复杂基质,如亲脂性样品植物油中的重金属,具有较高的准确度、精密度、可以接受的回收率,而且简单、易操作、萃取时间短及环境友好等特点。

HABIBOLLAHI 等^[11]开发了 1 种基于分散液-液微萃取和低共熔溶剂的新萃取方法,与石墨炉原子吸收光谱

法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)相结合,成功用于分离、预浓缩和测定土壤和蔬菜中的重金属 Hg、Pd 和 Cd,以摩尔比为 1:2 的 1-癸基-3-甲基咪唑鎓氯化物和 1-十一烷醇组成的低共熔溶剂用作提取溶剂,在最佳条件下,富集因子在 114~172 范围内,线性范围 0.02~200 μ g/kg,检出限为 0.01~0.03 μ g/kg,分析样品中 0.80 μ g/kg Hg、0.20 μ g/kg 的 Pd 和 Cd 的重复性和重现性分别在 2.3%~4.1%和 3.7%~6.6%范围内。

ZOUNR 等^[12]开发了 1 种简单、快速、绿色、灵敏且具有选择性的超声辅助低共熔溶剂-液相微萃取技术结合电热原子吸收光谱法进行水和食品样品中镉(Cd)的预浓缩和萃取。此方法中使用合成试剂(Z)-N-(3,5-二苯基-1H-吡咯-2-基)-3,5-二苯基-2H-吡咯-2-亚胺(偶氮)作为 Cd 络合剂,以电热原子吸收光谱法摩尔比为 1:4 的氯化胆碱和苯酚形成的 DES 作为提取溶剂对 Cd 富集和萃取,利用电热原子吸收光谱法进行测定,该方法检出限、定量限、相对标准偏差和预浓缩系数分别为 0.023 ng/L、0.161 ng/L、3.1%和 100。实现了水和食品样品中痕量水平的镉的测定。AAPRS^[13]进行低共熔混合物的设计,使用柠檬酸、苹果酸和木糖醇合成 3 种不同的天然深共熔溶剂(natural deep eutectic solvent, NADES),根据密度和粘度值选择 3 种合成溶剂各自的最佳比例。然后,将 NADES 用作生物组织和植物材料样品的超声辅助提取和微波辅助提取中的溶剂,通过电感耦合等离子体-质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定 As、Cd、Hg、Pb、Se 和 V。并将此方法的测定结果与微波辅助酸消化(microwave-assisted acid digestion, MW-AD)进行比较。结果表明,对于大多数确定的元素,提取回收率为 80%~120%。

ALTUNAY 等^[14]基于深共熔溶剂的涡流辅助微萃取方法,结合氢化物发生-原子吸收光谱法测定了大米中预先富集 As 和 Se,以摩尔比为 1:1 的脯氨酸和苹果酸形成的 DES 和非质子溶剂为提取溶剂,在 pH 5.5 时,35 $^{\circ}$ C 超声提取 7 min,As(III)的回收率为 97.2%~98.8%,Se(IV)的回收率为 97.7%~98.9%。

ARAIN 等^[15]用摩尔比为 1:4 的氯化胆碱和苯酚制备的低共熔溶剂,并将其应用于基于超声辅助液相微萃取用于钴的预浓缩。通过微量样品注射系统与火焰原子吸收光谱仪测量 DES 富集相中的钴浓度。在最佳条件下,LOD, LOQ, 预浓缩系数(preconcentration factor, PF)和 %RSD 分别为 1.10 μ g/L、3.60 μ g/L、15%和 7.1%。样品的回收率在 97%~105%之间。

MENGHWAR 等^[16]比较了不同摩尔比氯化胆碱和苯酚制备的低共熔溶剂,通过比较,选择摩尔比为 1:4 的氯化胆碱和苯酚制备的 DES,开发了 1 种绿色且简单的基于低共熔溶剂的超声辅助液相微萃取方法,以 2-(5-溴-2-吡啶基偶氮)-5-(二乙基氨基)苯酚螯合物的形式预浓缩铜,成功应用于橄榄油和水样品中铜的测定,见图 1。

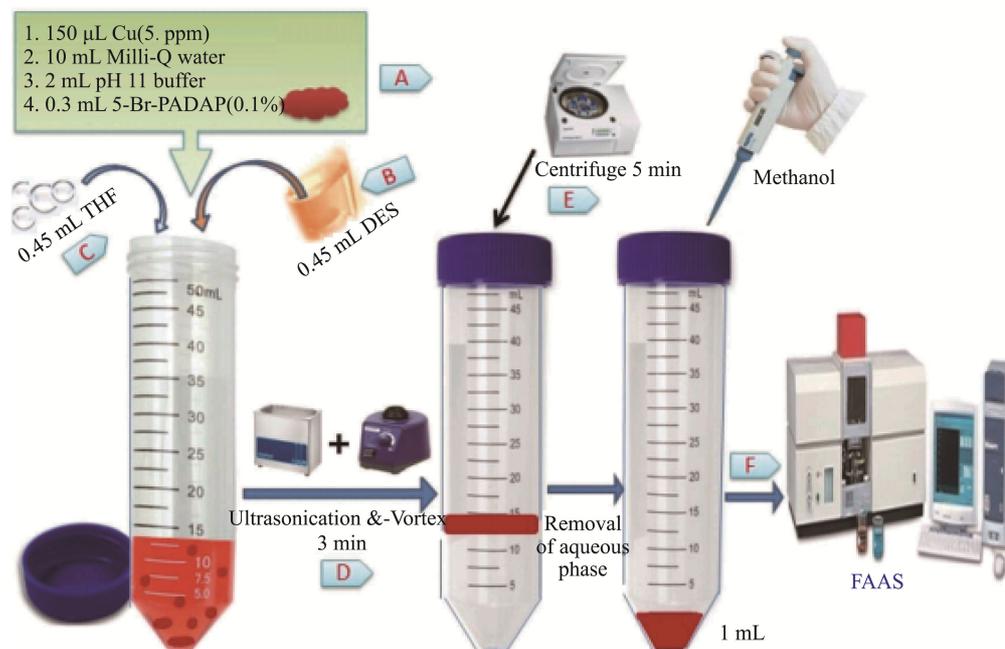


图 1 超声辅助 DES 液相微萃取-火焰原子吸收方法测定铜
Fig.1 Graphical representation of the developed DES-UALPME method

2 DES 在合成色素的预处理方法上的应用

食品着色剂的使用使食品具有悦目的色泽,对增加食品的嗜好性及刺激食欲有重要意义,但其使用范围和剂量在许多国家都受到严格的限制。然而有些不法企业在食品中违规添加合成色素会对人体造成很大的伤害,可能导致生育力下降、畸胎等,有些色素在人体内可能转换成致癌物质。食品中色素检测是食品常规检测的一个重要内容。DES 在合成色素的预处理上是作为萃取剂进行样品处理,结合高效液相色谱进行分离检测^[17-18]。

周佳等^[19]采用四丁基氯化铵和辛酸以摩尔比 1:2,在 40 °C 油浴中合成低共熔溶剂,并以其为萃取剂建立了快速测定饮料,配制酒中柠檬黄、日落黄、苋菜红、胭脂红、诱惑红、酸性红、亮蓝、靛蓝、赤藓红、新红、喹啉黄等 11 种有机合成色素的高效液相色谱方法。样品经水稀释,以 200 μL 低共熔溶剂萃取后,采用高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)检测,外标法定量。结果表明,11 种有机合成色素在各自的质量浓度范围内均呈良好的线性关系,相关系数(r^2)均大于 0.996,检出限为 0.03~0.31 mg/kg,定量下限为 0.08~1.02 mg/kg。加标回收率为 92.6%~103%,相对标准偏差(RSD)为 0.98%~4.3%。该方法操作简单、回收率高、快速高效、目标物多,适用于饮料,配制酒中有机合成色素的检测。

ZHU 等^[20]选用季铵盐与辛酸或癸酸制备了 4 种疏水性 DES。筛选出摩尔比为 1:2 的四丁基氯化铵:辛酸合成的 DES 作为液相微萃取溶剂提取不同饮料中柠檬黄、日落

黄、靛蓝、胭脂红、诱惑红、亮蓝和赤藓红常用 8 种合成色素,结果表明所建立的 LLME-HPLC 方法精度高、线性范围宽、检出限低和令人满意的回收率。

除此之外朱书强等^[21]用摩尔比 1:2 氯化胆碱/乙二醇合成的 DES 作为萃取剂,超声波辅助萃取,建立 1 种绿色和有效的萃取食品样品中非法添加物碱性橙 21、碱性橙 2 和碱性橙 22 方法。实验结果表明,DES 作为萃取剂可以通过简单的操作提供令人满意的回收率和较少的有机溶剂消耗,该方法可成功地用于分析不同固体食品中的 3 种碱性橙非法染料。

3 DES 在农兽药残留预处理方法上的应用

食品中的农兽药的残留,摄入后会在人体内长期停留,当积累到一定剂量时,造成各种急慢性中毒,产生三致危害^[22],很多国家和组织规定动物源性食品中兽药的最大残留限量(maximum residue limits, MRLs),目前,分析仪器已经基本达到分析检测的要求。而动植物源性食品中的复杂基质会影响农兽药残留的提取效率。农兽药残留的提取、富集是检测中非常重要的一环^[23-24]。

HEIDARI 等^[23]利用摩尔比为 1:2 的氯化胆碱与苯酚制备低共熔溶剂,对红葡萄汁和酸樱桃汁中残留的机磷农药与毒死蜱进行富集,在优化的萃取条件下,平均回收率为 87.3%~116.7%,有机磷农药与毒死蜱检出限分别为 0.070 ng/mL 与 0.096 ng/mL,线性范围为 1~500 ng/mL,该方法与传统方法相比具有富集效率高、试剂用量少等

显著优势。

KACHANGOON 等^[24]建立以癸酸为氢键供体, 四丁基溴化铵(tetrabutylammonium bromide, TBABr)为氢键受体合成的疏水性 DES, 并用傅立叶变换红外光谱进行了结构表征, 利用表面活性剂和乙腈作为分散剂, 离心后 10 min 使用疏水萃取相, 结合高效液相色谱联用分析新烟碱类杀虫剂残留。将该方法应用于水、土壤、蛋黄样品中新烟碱类杀虫剂残留量的测定, 均得到了可接受的回收率。

JI 等^[25]利用三辛基甲基氯化铵与辛醇制备了疏水性 DES, 在超声辅助下从 5 种饮料中萃取出磺胺类药物。最低检出限为 0.02~0.05 $\mu\text{g/mL}$, 线性范围在 0.1~50 $\mu\text{g/mL}$, 回收率高达 88.09%~97.84%。此方法在富集食品基质中的药物残留中有很大潜力。

陈素娥等^[26]用体积比为 1:1 的 ChCl -乙二醇(1:2, 物质的量比)和 ChCl -丙三醇(1:4, 物质的量比)制成混合体系的低共熔溶剂, 结合超声辅助液液萃取技术提取葡萄皮中甲霜灵、吡虫啉、多菌灵 3 种农药, 结果表明此低共熔溶剂能有效地萃取出葡萄皮中甲霜灵、吡虫啉、多菌灵 3 种农药, 其提取回收率分别为 91%、112%、85%。

赵桐桐等^[27]建立了低共熔溶剂液相萃取高效液相色谱法测定 5 种杀菌剂(三唑醇、啉霉胺、三唑酮、烯唑醇、啉菌环胺)的农药残留分析方法, 该方法以苯酚作为氢键给体, 氯化胆碱作为氢键受体组合而成的低共熔溶剂作为提取溶剂, THF 作为分散剂, 形成浑浊小液滴, 目标分析物被萃取出到微量的 DESs 相中, 经过离心, 吸取 DESs 相进高效液相色谱分析。研究表明, 氯化胆碱与苯酚在 1:2 的比率形成的低共熔溶剂萃取效果最好, 同时, 在最佳的萃取条件(样品容量为 5 mL, DES 为 150 L, THF 为 150 L, 超声时间为 20 min, 离心时间为 10 min 下进行添加回收率实验, 回收率在 73.7%~102.3%之间, 相对标准偏差(RSD)为 0.7%~7.19%, 最小检出限为 0.026~0.052 g/L。为实际检测残留农药提供安全可靠的提取和分离技术, 减少有机溶剂的使用对环境及人体健康构成的危害。该方法提取效率高、简便、快速、环保。

ZHAO 等^[28]使用脯氨酸和丙二醇合成了不同配比的低共熔溶剂, 利用 BoxBehnken 设计响应面方法对提取条件进行统计学优化, 选择比例为 1:3 的脯氨酸和丙二醇组成的 DES, 建立低共熔溶剂萃取与功能化磁性多壁碳纳米管固相萃取相结合的用于预浓缩和萃取水果和蔬菜中的噻虫啉、氟虫腈、甲霜灵、多效唑、霉菌腈、戊康唑、萘丙胺 7 种常见杀虫剂, 结合高效液相色谱-紫外检测同时分离和定量目标农药的方法。其检出限和定量限分别为 0.02~0.05 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.05~0.10 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内, 检测农药的平均回收率在 76.09%至 97.96%之间, 相对标准偏差为 0.13%~10.05%。

4 DES 在天然产物预处理方法上的应用

传统的有机溶剂(如乙醇、甲醇等)被广泛应用在从天然产物资源中萃取生物活性化合物。然而, 大量有机溶剂的使用不仅会在提取物中有残留还会造成环境污染。DESs 在提取生物活性分子方面具有很多优势, 如其可持续性、生物降解性以及可接受的药物毒性特征, 以及极性和非极性化合物的高增溶能力, 低共熔溶剂作为萃取剂为绿色高效萃取提供了新方法和新思路。

栾琳琳等^[29]以新型绿色低共熔溶剂为提取剂, 采用微波辅助法从桑葚果渣中提取花青素。在单因素实验结果基础上, 应用响应面分析法对影响花青素提取量的提取条件进行优化。结果表明, 桑葚果渣花青素最佳提取工艺条件为: 以含水量为 40%的氯化胆碱/1,2-丙二醇低共熔溶剂为最佳提取剂, 料液比为 1:50, 微波功率为 600 W, 微波温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 微波时间为 40 s。在此条件下, 花青素提取量为 35.97 mg/g。

倪玉娇等^[30]以一系列低共熔溶剂为提取剂, 采用超声辅助法从沙棘籽粕中提取多酚。在单因素试验结果基础上, 利用 Box-Behnken 实验设计, 运用响应面分析法对影响沙棘籽粕多酚得率的主要因素(超声功率、超声时间、超声温度)进行优化。结果表明, 含水量 30%的氯化胆碱-草酸制备的低共熔溶剂, 在液料比为 14:1, 超声功率 420 W, 超声时间 56 min, 超声温度 44 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 多酚得率为(3.31 \pm 0.008)%。经对比试验, 氯化胆碱-草酸低共熔溶剂对沙棘籽粕多酚的得率明显优于传统溶剂, 与热回流提取相比, 具有明显的优势。

阮怿航等^[31]为探索绿色、环保、安全的儿茶素提取新方法, 首先筛选出最适的儿茶素低共熔溶液提取体系: 乳酸-甜菜碱; 在单因素试验的基础上, 应用 Box-Behnken 试验设计及响应面分析法对此工艺进行优化分析, 得出的优化提取工艺条件为: 低共熔溶剂组分乳酸与甜菜碱摩尔比 2:1, 低共熔溶剂含水率 32%、固液比 1:40 g/mL、提取时间 40 min, 提取温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 时, 儿茶素提取率为 15.22%。对儿茶素提取物进行 HPLC 组分分析, 结果表明儿茶素中的主要成分是表没食子儿茶素没食子酸酯和表儿茶素没食子酸酯, 占总量的 69.20%。李梅等^[32]使用低共熔溶剂微波辅助提取薏苡叶的总黄酮, 筛选出摩尔比为 1:3 氯化胆碱/乙二醇, 含水量为 30%的低共熔溶剂为最佳提取溶剂, 在此基础上, 选择微波提取工艺参数温度、时间和功率正交实验, 得出总黄酮的最佳提取工艺参数。实验表明具有操作简单、成本低、便捷快速、绿色、环保等特点。

李婷婷^[33]采用加热方法制备低共熔溶剂, 考察低共熔溶剂的体系、组成比例、含水量以及微波辅助提取温度、液固比、提取时间对 4 种黄酮类成分提取的影响, 确定摩尔比 1:2 的氯化胆碱/乳酸含水量为 20%的低共熔溶剂为最佳

提取溶剂,微波提取温度 60 °C,液固比 15: 1 mL/g,提取时间 12 min 条件下,黄芩苷、汉黄芩苷、黄芩素与汉黄芩素的平均提取率分别为 33. 104~1.02 mg/g、8.324~0.34 mg/g、9.214~0.36 mg/g、1.6374~0.060 mg/g。以绿色、环保的低共熔溶剂微波提取方法提取黄芩中的主要黄酮成分,为节能环保的创新生产模式提供了重要的科学参考。

DAI 等^[34]研究了一系列天然离子液体和由天然化合物组成的低共熔溶剂,用于提取不同极性的酚类化合物。并以红花为例,不同 NADES 的实验和多元数据分析表明,NADES 对极性和极性较小的代谢物的可提取性均大于常规溶剂。NADES 中的水分含量对酚类化合物的产率影响最大。大多数主要酚类化合物可以从 NADES 中回收,产率在 75%至 97%之间。揭示了 NADES 在从天然来源提取生物活性化合物方面的应用潜力。

OZTURK 等^[35]分别合成了不同配比的氯化胆碱与甘油、氯化胆碱与乙二醇的 DES,以此为萃取剂从废弃物桔皮中提取多酚类化合物。结果表明:氯化胆碱基 DES 的提取性能明显优于基准溶剂 30% 乙醇溶液,DES 对目标多酚类化合物的选择性更强,并且提取的产物具有更高的抗氧化性。

5 结论与展望

近年来,DESs 作为一种新兴的绿色溶剂在食品样品前处理中应用显示出许多的优势,如制备简单,成本低、萃取效率高、环境友好、减少对环境和身体健康的影响等。合成不同极性、不同溶解性能的 DESs,以其作为萃取剂,提高提取的选择性,帮助简化萃取和分离过程。或将 DESs 作为吸附剂或改性剂,结合新颖的萃取技术,分析不同复杂样品基质中的多种分析物等,都是未来 DESs 的发展方向,DES 在食品分析领域有更大发展潜力与更广阔的发展空间。

参考文献

- [1] SHISHOV A, VOLODINA N, NECHAEVA D, *et al.* Deep eutectic solvents as a new kind of dispersive solvent for dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *RSC Advan*, 2018, 8: 38146-38149.
- [2] DING Y, HUA X, SUN N, *et al.* Development of a phage chemiluminescent enzyme immunoassay with high sensitivity for the determination of imidacloprid in agricultural and environmental samples [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 609: 854-860.
- [3] SHISHOV A, GAGARIONOVA S, BULATOV A. Deep eutectic mixture membrane-based microextraction: HPLC-FLD determination of phenols in smoked food samples [J]. *Food Chem*, 2020, 314: 126097.
- [4] 朴惠兰. 基于离子液体/低共熔溶剂的新型样品前处理技术的研发及应用[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
PIAO HL. Development and application of new sample pretreatment technology based on ionic liquid/eutectic solvent [D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [5] 刘江花, 吴颀, 韩皓宇, 等. 新兴纳米材料在食品安全检测样品前处理中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(17): 9-25.
LIU JH, WU K, HAN HY, *et al.* Application of new nano materials in sample pretreatment of food safety testing [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(17): 9-25.
- [6] ZHANG Q, KARINE DOV, ROYER, *et al.* Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(21): 7108-7146.
- [7] 孙进贺, 贾永忠. 类离子液体及其应用[J]. *中国科学: 化学*, 2016, (12): 1317-1329.
SUN JH, JIA YZ. Ionic liquids and their applications [J]. *Chin Sci: Chem*, 2016, (12): 1317-1329.
- [8] SMITH EL, ABBOTT AP, RYDER KS. Deep eutectic solvents(DESs) and their applications [J]. *Chem Rev*, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [9] 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, (26): 2490-2499.
HOU YC, WANG Z, REN SX, *et al.* Application of eutectic solvent in mixture separation [J]. *Sci Bull*, 2015, (26): 2490-2499.
- [10] KARIMI M, DADFARNIA S, SHABANI AMH, *et al.* Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and preconcentration of lead and cadmium in edible oils [J]. *Talanta*, 2015, 144: 648-654.
- [11] HABIBOLLAHI MH, KARIMYAN K, ARFAEINIA H, *et al.* Extraction and determination of heavy metals in soil and vegetables irrigated with treated municipal wastewater using new mode of dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidified deep eutectic solvent followed by GFAAS [J]. *J Ence Food Agric*, 2019, 99: 656-665.
- [12] ZOUNR RA, TUZEN M, DELIGONUL N, *et al.* A highly selective and sensitive ultrasonic assisted dispersive liquid phase microextraction based on deep eutectic solvent for determination of cadmium in food and water samples prior to electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Food Chem*, 2018, 253(JUL. 1): 277-283.
- [13] AAPRS, BDF A, ATGSG, *et al.* Synthesis of natural deep eutectic solvents using a mixture design for extraction of animal and plant samples prior to ICP-MS analysis [J]. *Talanta*, 2020, 216: 120956.
- [14] ALTUNAY N, ELIK A, DEMIRBAS A. Developing a new and simple natural deep eutectic solvent based ultrasonic-assisted microextraction procedure for determination and preconcentration of As and Se from rice samples [J]. *Anal Methods*, 2019, 6: 3429-3438.
- [15] ARAIN MB, YILMAZ E, SOYLAK M. Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt [J]. *J Mol Liquids*, 2016, 224: 538-543.
- [16] MENGHWAR P, YILMAZ E, SHERAZI STH, *et al.* A sensitive and selective deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted liquid phase microextraction procedure for separation-preconcentration and determination of copper in olive oil and water samples [J]. *Separat Sci*, 2019, 54(15): 2431-2439.
- [17] PING K, NING W, LI TW, *et al.* A sustainable and efficient preparation process of anthocyanins from bluehoneysuckle fruit and comprehensive bioactivity assessment [J]. *Article Press*, 2020, 4: 1-8.
- [18] 戚平, 刘佳, 毛新武, 等. 食品中色素检测的研究进展[J]. *食品与机械*, 2018, 34(11): 173-179.

- QI P, LIU J, MAO XW, *et al.* Research progress of pigment detection in food [J]. *Food Mach*, 2018, 34(11): 173–179.
- [19] 周佳, 禹洁, 朱书强, 等. 饮料及配制酒中 11 种有机合成色素的低共熔溶剂萃取/高效液相色谱法测定 [J]. *分析测试学报*, 2019, 11: 1358–1363.
- ZHOU J, YU J, ZHU SQ, *et al.* Determination of 11 organic synthetic pigments in beverages and prepared wines by low melting solvent extraction/high performance liquid chromatography [J]. *Acta Anal Sin*, 2019, 11: 1358–1363.
- [20] ZHU SQ, ZHOU J, JIA H, *et al.* Liquid–liquid microextraction of synthetic pigments in beverages using a hydrophobic deep eutectic solvent [J]. *Food Chem*, 2018, 243: 351–356.
- [21] 朱书强, 周佳, 刘煜, 等. 一种低温共融物的制备以及提取辣椒中碱性橙工业染料的方法, 中国: CN201611155801.0 [P]. 2018.
- ZHU SQ, ZHOU J, LIU Y, *et al.* Preparation of a low temperature blend and method of extracting basic orange industrial dye from pepper, China: CN201611155801.0 [P]. 2018.
- [22] 宋跃进. 动物源性食品中兽药残留检测的绿色高效样品前处理技术研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2017.
- SONG YJ. Study on green and efficient sample pretreatment technology for detection of veterinary drug residues in animal derived food [D]. Yantai: Yantai University, 2017.
- [23] HEIDARI H, GHANBARI–RAD S, HABIBI E. Optimization deep eutectic solvent–based ultrasound–assisted liquid–liquid microextraction by using the desirability function approach for extraction and preconcentration of organophosphorus pesticides from fruit juice samples [J]. *J Food Compos Anal* 2020, 87: 103389.
- [24] KACHANGOON R, VICHAPONG J, SANTALADCHAIYAKIT Y, *et al.* An eco–friendly hydrophobic deep eutectic solvent–based dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of neonicotinoid insecticide residues in water, soil and egg yolk samples [J]. *Molecules*, 2020, 25(12).
- [25] JI Y, MENG Z, ZHAO J, *et al.* Eco–friendly ultrasonic assisted liquid–liquid microextraction method based on hydrophobic deep eutectic solvent for the determination of sulfonamides in fruit juices [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1609: 460520.
- [26] 陈素娥, 刘亮亮, 赵龙山, 等. 超声辅助低共熔溶剂法提取葡萄皮中残留农药[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(3): 202–207.
- CHEN SE, LIU LL, ZHAO LS, *et al.* Extraction of pesticide residues from grape skin by ultrasonic assisted eutectic solvent method [J]. *Food Res Dev*, 2020, 41(3): 202–207.
- [27] 赵桐桐, 张冬昊, 郭振福, 等. 低共熔溶剂液相萃取技术测定 5 种杀菌剂农药残留分析方法[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(8): 281–286.
- ZHAO TT, ZHANG DH, GUO ZF, *et al.* Analytical method for determination of pesticide residues of five fungicides by low eutectic solvent liquid phase microextraction [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2019, 35(8): 281–286.
- [28] ZHAO J, MENG Z, ZHAO Z, *et al.* Ultrasound–assisted deep eutectic solvent as green and efficient media combined with functionalized magnetic multi–walled carbon nanotubes as solid–phase extraction to determine pesticide residues in food products [J]. *Food Chem*, 2020, 310(25): 125863. 1–125863. 8.
- [29] 栾琳琳, 卢红梅, 陈莉, 等. 微波辅助低共熔溶剂提取桑葚果渣花青素的工艺研究[J]. *中国调味品*, 2020, (5): 191–196.
- LUAN LL, LU HM, CHEN L, *et al.* Study on microwave assisted extraction of anthocyanins from mulberry residue by eutectic solvent [J]. *Chin Cond*, 2020, (5): 191–196.
- [30] 倪玉娇, 赵春建, 李春英, 等. 超声辅助低共熔溶剂提取沙棘籽粕多酚的工艺优化[J]. *植物研究*, 2017,(3): 474–480.
- NI YJ, ZHAO CJ, LI CY, *et al.* Optimization of ultrasonic assisted extraction of polyphenols from seabuckthorn seed meal by eutectic solvent [J]. *Plant Res*, 2017, (3): 474–480.
- [31] 阮梓航, 吴昊宇, 鲁静, 等. 响应面法优化低共熔溶液提取儿茶素工艺及组分分析[J]. *食品工业*, 2020, (3): 121–125.
- RUAN YH, WU LY, LU J, *et al.* Optimization of extraction process and component analysis of catechin from eutectic solution by response surface methodology [J]. *Food Ind*, 2020, (3): 121–125.
- [32] 李梅, 卢秋榕, 韦迎春, 等. 微波辅助低共熔溶剂提取葱叶总黄酮的工艺研究[J]. *中国食品添加剂*, 2017, (5): 49–53.
- LI M, LU QR, WEI YC, *et al.* Microwave assisted extraction of total flavonoids from *Coix lacryma jobi* leaves by eutectic solvent [J]. *China Food Addit*, 2017, (5): 49–53.
- [33] 李婷婷. 微波辅助低共熔溶剂提取黄芩中主要黄酮成分研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014.
- LI TT. Microwave assisted extraction of flavonoids from *Scutellaria baicalensis* [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2014.
- [34] DAI Y, WITKAMP GJ, VERPOORTE R, *et al.* Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *Carthamus tinctorius* L. [J]. *Anal Chem*, 2013, 85(13): 6272–6278.
- [35] OZTURK B, PARKINSON C, GONZALEZ–MIQUEL M. Extraction of Polyphenolic antioxidants from orange peel waste using deep eutectic solvents [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 206: 1–13.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



陈培云, 博士, 高级实验师, 主要研究方向为食品分析检测。

E-mail: cpy333@sohu.com