DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240124005

基于低共熔溶剂同时清洗植物性食品中多种 污染元素可行性研究

陈玉珍^{1,2},梁志森^{1,2*},李建华^{1,2},尧向洁^{1,2},黄伟乾^{1,2},廖启照^{1,2}

[1. 广州检验检测认证集团有限公司, 广州 511447; 2. 国家加工食品质量检验检测中心(广东), 广州 511447]

摘 要:目的 探究基于低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DESs)同时清洗植物性食品中多种污染元素的可 行性。方法 室温下, 以六偏磷酸钠为氢键受体, D-葡萄糖酸、山梨醇和尿素为氢键供体制备 3 种新型 DESs, 即六偏磷酸钠-D-葡萄糖酸(sodium hexametaphosphate-gluconic acid, SHMP-GlcA)、六偏磷酸钠-山梨醇(sodium hexametaphosphate-sorbitol, SHMP-Sbt)及六偏磷酸钠-尿素(sodium hexametaphosphate-urea, SHMP-Ur), 测定 3 种 DESs 的黏度、密度、熔点和 pH, 并利用傅里叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、热重法(thermo-gravimetry, TG)进行表征。超声辅助下,将3种DESs用于清洗植物性食品中22种污 染元素,利用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定清洗前后 样品中7种重金属元素(Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、Ba和Pb)、1种类金属元素(As)、14种稀土元素(La、Ce、Pr、 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu)的含量,并探究 DESs 的残留量。结果 DESs 的黏度、 密度和熔点与氢键的形成有关, FTIR 结果表明 DESs 中存在氢键。pH 与 DESs 前体组分有关。SHMP-GlcA、 SHMP-Sbt 和 SHMP-Ur 的分解温度分别为 185、348 和 167℃。与纯水清洗对照相比, DESs 对植物性食品中多 种污染元素的清洗效果大幅提高;变异系数法赋权综合评分显示,SHMP-GlcA对元素的去除率最优(综合评分 0.6281), 次之 SHMP-Ur(综合评分-0.1335), SHMP-Sbt 第三(综合评分-0.4946)。 DESs 在样品中残留的磷元素含 量不超过磷酸盐类物质的每日最大容许摄入量(70 mg/kg bw, 以 P 计)。结论 制备的低挥发性的新型 DESs 能高效去除植物性食品中多种污染元素,在保障食品安全方面具有应用前景。 关键词: 低共熔溶剂; 植物性食品; 多种污染元素; 清洗; 变异系数法

Feasibility study on removal of multi-polluting elements in plant food by deep eutectic solvents

CHEN Yu-Zhen^{1,2}, LIANG Zhi-Sen^{1,2*}, LI Jian-Hua^{1,2}, YAO Xiang-Jie^{1,2}, HUANG Wei-Qian^{1,2}, LIAO Qi-Zhao^{1,2}

[1. Guangzhou Inspection and Testing Certification Group Company Limited, Guangzhou 511447, China; 2. National Quality Inspection and Testing Center for Processed Foods (Guangdong), Guangzhou 511447, China]

ABSTRACT: Objective To explore the feasibility of simultaneous cleaning of various contaminated elements in

基金项目: 广州市市场监督管理局科技项目(2022kj50)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of Guangzhou Market Supervision Administration (2022kj50) *通信作者:梁志森,博士,高级工程师,主要研究方向为食品安全与分析检测技术。E-mail: 522794556@qq.com

^{*}Corresponding author: LIANG Zhi-Sen, Ph.D, Senior Engineer, Guangzhou Inspection and Testing Certification Group Company Limited, Guangzhou 511447, China. E-mail: 522794556@qq.com

plant food based on deep eutectic solvents (DESs). Methods Three kinds of new DESs were prepared at room temperature by sodium hexametaphosphate as hydrogen bond acceptor with D-gluconic acid, sorbitol and urea as hydrogen bond donors, namely sodium hexametaphosphate-D-gluconic acid (SHMP-GlcA), sodium hexametaphosphate-sorbitol (SHMP-Sbt) and sodium hexametaphosphate-urea (SHMP-Ur). The viscosity, density, melting point and pH of DESs were measured, and the DESs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermos-gravimetry (TG). With ultrasound assistance, 3 kinds of DESs were used to clean 22 kinds of polluting elements in plant food. The content of 7 kinds of heavy metal elements (Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba and Pb), 1 kinds of metalloid element (As) and 14 kinds of rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) in the samples before and after cleaning were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), and the residual amount of DESs were explored. Results The viscosity, density and melting point of DESs were related to the formation of hydrogen bonds. The FTIR results showed that hydrogen bonds existed in DESs. The pH values were related to the precursor components of DESs. The decomposition temperatures of SHMP-GlcA, SHMP-Sbt and SHMP-Ur were 185, 348° and 167°C, respectively. Compared with the removal effect of pure water, the removal effect of DESs on multiple polluting elements in plant food was substantial improved. The comprehensive score of variation coefficient method showed that SHMP-GlcA had the best removal rate of elements (comprehensive score was 0.6281), followed by SHMP-Ur (comprehensive score was -0.1335), and SHMP-Sbt was the third (comprehensive score was -0.4946). The residual phosphorus content of DESs in the sample did not exceed the maximum daily intake of phosphates (70 mg/kg bw, calculated as P). Conclusion Novel types of DESs with low volatile is prepared, which can effectively remove multiple polluting elements in plant food, and has application prospects in ensuring food safety.

KEY WORDS: deep eutectic solvents; plant food; multiple-polluting elements; removal; variation coefficient method

0 引 言

食用植物性食品是目前受欢迎的一种潮流生活方式, 也符合国家提倡的生态环保理念和绿色饮食习惯^[1]。但植 物性食品在种植过程中,其元素含量易受到大气沉降、水 体污染、土壤组成和施肥管理等因素影响^[2-4]。目前已有报 道对茶叶^[5]和蔬菜^[6]的元素含量进行风险评估,并指出重 金属元素、类金属元素容易累积在植物根茎从而造成污染, 而营养元素与肥料种类、土壤类型有关。污染元素包括重 金属元素、类金属元素和稀土元素等,是农产品的4大化 学污染之一,通过膳食进入人体后不容易通过代谢排出体 外,长期低剂量暴露可引起肾功能障碍、不孕不育和骨密 度降低等不良后果^[7-9]。为有效控制食品中的污染元素,减 少粮食浪费,开发一种低挥发性、低毒并同时高效去除植 物性食品中多种污染元素的低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DESs),在提高食品质量、保障食品安全方面显得 尤其重要。

DESs 作为一种创新的绿色解决方案,由 ABBOTT 等^[10] 首次提出并成功制备,其具有低挥发性、热稳定性高、功 能可设计、价格低廉和生物相容性强的特点^[11-12]。DESs 是一种类离子溶剂,主要是由氢键供体(hydrogen bond donor, HBD)和氢键受体(hydrogen bond acceptor, HBA)组 成的二元或多元混合物,混合物原始组分在各自纯态下具 有高熔点, 但混合后由于 HBD 氢键的电荷离域导致熔点 降低, 使 DESs 在室温下呈现液体状态, 且氢键作用越强 熔点越低^[13-14]。目前, 采用 DESs 对食品中元素进行提取 或清洗的研究中, 涉及的 DESs 合成原料主要有四丁基氯 化铵和癸酸^[15]、氯化胆碱和苯酚^[16]、1-癸基-3-甲基咪唑鎓 氯化物和1-十一烷醇^[17]、四丁基溴化铵和甘油^[18],但这些 研究合成 DESs 的原料对环境和人体有一定的毒性。现阶 段也有研究者合成了绿色环保的 DESs, 应用于米粉中镉 的去除[19]、牛奶中镉的萃取[20]、坛紫菜中铅、镉、铬、砷 和铜的去除^[21]以及结合超声辅助提取植物基质中的无机 元素^[22-23],但这些研究主要集中在氯化胆碱、多元醇和有 机酸等传统的 DESs 合成原料,由于氯化胆碱物理化学性 质的限制, 以氯化胆碱为前体的 DESs 还未能实现对重金 属、类金属和稀土元素等多种污染元素同时进行清洗。此 外, 涉及多种元素去除的研究结果多以萃取回收率或去除 率简单地展示, 未运用统计学方法客观系统地分析去除效 果。变异系数法根据指标数据计算权重,反映指标数据变 化的信息, 是一种客观的求权重方法^[24]。变异系数法可以 较好地避免主观偏差,同时兼顾数据的稳定性与差异性,

具有较强的说服力[25-27]。

现有的研究报道鲜有以六偏磷酸钠作为 HBA 制备 DESs。而六偏磷酸钠作为食品添加剂已被列入 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》, 允许用于多种食品类别。本研究以六偏磷酸钠为 HBA、 D-葡萄糖酸、山梨醇、尿素分别为 HBD,在室温下制备了 3 种新型 DESs,采用傅里叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、热重法 (thermo-gravimetry, TG)对其进行表征。在超声辅助下,对 绿茶、生生姜、紫菜和胡萝卜4种基质中22种元素进行清 洗效果研究并使用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)进行测定,通过 变异系数法对3种新型 DESs 同时清洗植物性食品中22种 元素的去除率进行评价分析,并探究 DESs 在样品中的残 留量,为基于六偏磷酸钠的新型 DESs 高效去除植物性食 品中多种污染元素的研究开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

绿茶成分分析标准物质 GBW10052a(绿茶标样)、紫菜 成分分析标准物质 GBW10023(紫菜标样)、胡萝卜成分分 析标准物质 GBW10047(胡萝卜标样,其中 Lu 元素为参考 值,其余需测定的 21 种元素均为认定值)、生姜成分分析 标准物质 GBW10202(生姜标样,需测定的 22 种元素均为 认定值)均购于中国地质科学院地球物理地球化学勘查研 究所。

Mn、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Ba、Pb、La、Ce、Pr、 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、P、 Rh、In、Re单元素标准溶液(1000 mg/L,国家有色金属及 电子材料分析测试中心); 六偏磷酸钠(分析纯)、D-葡萄糖 酸溶液(质量分数 49%~53%,上海麦克林生化科技股份有 限公司); 山梨醇、尿素(分析纯,国药集团化学试剂有限公 司); 硝酸(优级纯,质量浓度 65%,德国默克公司)。

1.2 仪器与设备

XPE 304 电子天平(感量 0.1 mg)、S220 pH 计(瑞士梅 特勒-托利多公司); ETHOS UP 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); 7900 电感耦合等离子体质谱仪、5100 VDV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国安捷伦公司); Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); TGA 8000 热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司); HT-200 多管涡旋混匀仪(上海沪析公司); KQ3200DE 型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公 司); 3K15高速离心机(美国 Sigma 公司); 11050 中心温度计 (美国 Delta TRAK 公司); DV2T 旋转黏度计(美国 Brookfield 公司); DMA 4100M 密度计(奥地利 Anton Paar 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 DESs 的制备

按照摩尔比分别称取一定量的 HBA 和 HBD 于 50 mL 离心管中,加入 80 mol 水,在室温振荡至混合物呈澄清透 明液体,所得 DESs 保存在干燥环境。

1.3.2 DESs 的物理化学性质表征

(1)黏度测定

在室温下,使用旋转黏度计对 DESs 进行测定。将 DESs 倒入测试容器中,选用合适的转子插入待测溶液中 并浸没,调整合适的转速并读数。

(2)密度测定

室温下(25℃), 使用密度计对 DESs 进行测定。

(3)熔点测定

将 DESs 置于--25℃的冰箱中冷冻 24 h, 成为固体后, 在室温下融化 DESs, 温度计测量温度, 记录熔点。

(4) pH 测定

参照 GB/T 9724—2007《化学试剂 pH 测定通则》,使用 pH 计对 DESs 进行测定。

(5)傅里叶红外变换光谱表征

在衰减全反射模式下, DESs 和前体组分在 4000~400 cm⁻¹ 范围内进行扫描, 光谱分辨率为 4 cm⁻¹, 平均累积扫描次数为 30 次。

(6)热重分析仪表征

分别取 10 mg DESs 和前体组分,在 30~800℃温度范 围内加热,氮气流量 20 mL/min,加热速率 10℃/min。

1.3.3 DESs 同时清洗植物性食品中多元素的效果研究 (1)清洗方法

将样品与 DESs 按照 1:50 质量比进行混合,涡旋使其 混合均匀后,超声 1 h,超声功率 100 W。随后离心 8 min, 转速 8000 r/min,弃去上清液。再加入 15 mL 超纯水,涡旋 30 min,离心 5 min,转速 8000 r/min,弃去上清液。用水洗 涤的步骤重复 3 次,取沉淀物。两次平行实验,以等体积 的超纯水作为对照组。

(2)去除率的测定

参照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中 多元素的测定》和 GB 5009.94—2012《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》,对清洗前后的样品进行 消解,采用 ICP-MS 测定样品消解液中 22 种元素的含量, 内标法进行校正,内标元素为 Rh、In、Re,外标法进行定 量并计算去除率。去除率按照公式(1)计算^[21]:

$$r/\% = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中, r 为样品中各元素去除率, %; c₁ 为清洗前样品中各元 素含量, mg/kg; c₂ 为清洗后样品中各元素含量, mg/kg。 (3)综合评分

参考文献^[25-27]的变异系数法对不同 DESs 清洗植物性 食品后 22 种污染元素的含量指标进行综合评分,并以水 作为对照。将各指标实验数据进行标准化处理,各指标变 异系数计算如公式(2):

$$V_{i} = \frac{\sigma_{i}}{X_{i}}$$
(2)

式中,*V*_i为第*i*项指标的变异系数;*o*_i为第*i*项指标的标准差; *X*_i为第*i*项指标的平均值。

各指标权重计算如公式(3):

$$W_{i} = \frac{V_{i}}{\sum_{i=1}^{n} V_{i}}$$
(3)

式中, Wi为第 i 项指标的权重。

通过 Z-score 标准化法把各项指标所得的原始数据进 行标准化处理, 计算如公式(4):

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - X_i}{\sigma_i} \tag{4}$$

式中, Z_{ij} 为标准化后的各指标变量值; X_{ij} 为各指标的实际 测量值; σ_i 为第 *i* 项指标的标准差; X_i 为平均值。

将各项指标标准化后分别与权重相乘,计算总和得 到不同 DESs 清洗植物性食品的综合评分。

1.3.4 DESs 残留量测定

按照 1.3.3 步骤(1)和(2)处理和消解后,参照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》,采用电感耦合等离子体发射光谱法测定已清洗样品的消解液中磷元素含量,与样品清洗前磷元素含量相比,计算清洗后增加的磷元素含量则为残留量(以 P 计)。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2007 软件进行数据处理, Origin 9.0 软件进行作图。

2 结果与分析

2.1 DESs 的合成与表征

本研究选取了六偏磷酸钠作为 HBA, 葡萄糖酸、山梨醇和尿素分别属于有机酸、多元醇和有机氮化物, 作为HBD, 在室温下制备了 3 种 DESs。六偏磷酸钠的氢键受体数为 18, 葡萄糖酸、山梨醇和尿素氢键供体数分别为 6、6和 2, 将氢键受体数与氢键供体数 1:1 进行合成制备 DESs。所合成的 DESs 组分见表 1。

表 1 合成 DESs 的组分 Table 1 Components of the synthesized DESs

DESs	HBA	HBD	氢键受 体数	氢键供 体数	摩尔比
SHMP-GlcA	六偏磷酸钠	D-葡萄糖酸	18	6	1:3
SHMP-Sbt	六偏磷酸钠	山梨醇	18	6	1:3
SHMP-Ur	六偏磷酸钠	尿素	18	2	1:9

2.1.1 DESs 的理化性质分析

DESs 的理化性质,如黏度、密度、熔点和 pH 取决于 其组分的化学性质及其分子间相互作用^[28],具体见表 2。 氢键的存在使分子间相互作用, 使 DESs 成为高度结构化 的溶剂,密度和黏度增大^[23]。3 种 DESs 的密度相当。 SHMP-GlcA 在 3 种 DESs 中黏度最大,相比于其他两种 HBD, D-葡萄糖酸对 DESs 黏度影响更大。DESs 黏度较高, 导致样品处理困难,添加水可以降低 DESs 黏度,提高传 质效率^[21],从而增加 DESs 的可操作性。但随着水的加入, DESs 分子间的氢键和范德华力等会被减弱^[29],从而降低 DESs 对元素的去除率。综合考虑 DESs 的易使用性和元素 去除率,按照1.3.1保持其他条件不变通过预实验优化40、60、 80、100、120 mol水的用量,结果表明每种 DESs 均加入 80 mol 水较优。从熔点数据可看出, DESs 熔点远远低于各自初始组 分的熔点(六偏磷酸钠 616℃, D-葡萄糖酸 131℃, 山梨醇 88~102℃, 尿素 132℃), 符合 DESs 的定义^[10,30-31]。DESs 含 有大的不对称离子,晶格能低,因此熔点低^[30]。HBA 和 HBD 之间的氢键发生电荷离域,导致混合物的熔点相对于单个组 分的熔点降低^[10]。DESs的pH和初始组分酸碱度有关。六偏 磷酸钠在水中呈弱酸性 pH=5.54, D-葡萄糖酸在水中呈强 酸性 pH=1.81, 山梨醇在水中呈酸性 pH=3.93, 尿素在水中 呈弱碱性pH=8.58。由于D-葡萄糖酸的酸性较强,3种DESs 中, SHMP-GlcA的 pH 最小。DESs 的溶解能力与其 pH 有 关^[32],稀土元素以氧化物的形式稳定存在^[33],DESs 呈酸性 则对金属氧化物有着较强溶解能力。

表 2 DESs 的理化性质 Table 2 Physiochemical properties of DESs

DESs 种类	黏度 /(mPa·s)	密度 /(g/cm ³)	熔点/℃	pН
SHMP-GlcA	32.3±0.4	$1.34{\pm}0.03$	$-11.5{\pm}1.0$	$2.54{\pm}0.01$
SHMP-Sbt	27.2 ± 0.5	1.31 ± 0.04	$-12.2{\pm}1.2$	$5.48{\pm}0.02$
SHMP-Ur	26.5 ± 0.7	$1.28{\pm}0.02$	$-15.9{\pm}0.6$	$5.89{\pm}0.01$

2.1.2 傅里叶红外变换光谱表征结果分析

为证明 DESs 的成功合成,利用 FTIR 对所制备的物质 进行表征。由图 1 可知,从 D-葡萄糖酸的 FTIR 谱图中可看 到-COOH 上羰基的特征吸收峰为 1722 cm⁻¹, O-H 特征吸收 峰为 3210 cm⁻¹。与六偏磷酸钠和 D-葡萄糖酸的 FTIR 谱图 相比, SHMP-GlcA 的 O-H 吸收峰向高波数移动至 3310 cm⁻¹, -COOH 上羰基的吸收峰移到 1639 cm⁻¹,发生双分子共轭。 由图 2 可知,在山梨醇的 FTIR 谱图中,3224 cm⁻¹ 为山梨醇 中 O-H 键的振动,在 SHMP-Sbt 的 FTIR 谱图中,O-H 吸收 峰向高波数移至 3301 cm⁻¹。由图 3 可知,在尿素的 FTIR 谱图中,3427 cm⁻¹和 3328 cm⁻¹为尿素中酰胺上 N-H 键的 振动,尿素属于伯酰胺,因此 N-H 键出现双峰,在 SHMP-Ur 的 FTIR 谱图中,伯酰胺形成氢键面缔合,位于 3350 cm⁻¹和 3229 cm⁻¹。合成的 3 种 DESs 在 3229~3350 cm⁻¹ 处出现吸收特征峰,且峰宽相对于纯物质的 O-H 吸收峰更宽,这是由于 O-H 基团的拉伸。FTIR 谱图表明 HBA 和 HBD 之间产生了氢键作用,这是 DESs 形成的特征。根据文献报



图 1 六偏磷酸钠、D-葡萄糖酸及其合成的 SHMP-GlcA 的 FTIR 光谱图









图 3 六偏磷酸钠、尿素及其合成的 SHMP-Ur 的 FTIR 光谱图 Fig.3 FTIR spectra of sodium hexametaphosphate, urea and SHMP-Ur

道的机制^[34-35],结合 FTIR 结果,本研究推测所制备 DESs 的形成机制为:六偏磷酸根上的 O 分别与 HBD 上羟基、羧基和酰胺基的 H 存在氢键连接,使得两者缔合成 DESs。 2.1.3 热重分析

挥发和分解会同时发生, 而低挥发性和高稳定性是 绿色溶剂的特征之一[12]。本研究利用热重分析研究了 DESs 的热稳定性, TG 结果和微分热重法(derivative thermo-gravimetry, DTG)结果分别见图 4 和图 5。DESs 随 着温度的升高而逐渐分解,3种 DESs 的分解均分为两个阶 段。第一阶段分解发生在 60℃附近, 3 种 DESs 中的水分均 开始发生挥发。对于 SHMP-Ur, 第二阶段分解温度在 167℃左右, 与尿素的分解温度197℃有关。对于 SHMP-Sbt, 第二阶段分解温度在 348℃左右, 与山梨醇的分解温度 343℃接近。六偏磷酸钠分解温度为 521℃附近, SHMP-GlcA 在185℃左右分解, 而 D-葡萄糖酸分解温度为 238℃, 这是由于 D-葡萄糖酸中存在分子内氢键, 需要更 多能量来打破分子内氢键,而 HBA 的加入降低了 D-葡萄 糖酸分子内氢键的形成^[36],从而使得 SHMP-GlcA 的分解 温度稍低于 D-葡萄糖酸的分解温度。正如 SHAHBAZ 等^[37] 的报道, DESs 的分解温度接近 HBD 的分解温度。DESs 的 热稳定性主要依赖于弱分子间相互作用, HBD 通过氢键与 HBA 形成 DESs, 当温度升高到一定程度时, 氢键就会断裂, HBD 由于热稳定性较差或沸点较低,在热重分析过程中首 先分解或挥发^[36]。综上表明,本研究制备的 DESs 可在室温 中使用,具有低挥发性和高稳定性。

2.2 DESs 同时清洗植物性食品中多元素的效果分析

2.2.1 不同 DESs 对 22 种污染元素的去除分析

本研究利用所制备的 3 种 DESs 对绿茶标样中 22 种 污染元素同时进行清洗,表现出良好的去除效果。22 种污 染元素可分为 3 类:重金属元素(Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、 Ba 和 Pb)、类金属元素(As)和稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、







图5 3种DESs (A)及其对应初始试剂(B)的DTG图 Fig. 5 DTG diagrams of 3 kinds of DESs (A) and their corresponding initial reagents (B)

Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu)。绿茶 标样在清洗前各元素测定值均符合其证书范围。由表3可 知,对于7种重金属元素同时清洗的效果,SHMP-GlcA的 去除率达到 90%以上,是 3 种 DESs 中最高的;而 SHMP-Sbt 和 SHMP-Ur 的去除率相当, 这可能与 DESs 的 pH 有关, pH 越低, 越有利于重金属元素释放并与 DESs 结 合。对于 14 种稀土元素, 3 种 DESs 的去除率相当。对于 类金属元素 As, SHMP-GlcA 的去除率最优, SHMP-Sbt 次 之, 而 SHMP-Ur 较差。水作为对照溶剂, 3 类元素的去除 效果远不如 DESs, 说明 DESs 在清洗植物性食品中污染元 素具有良好的效果。DESs 对多元素的去除能力主要与 DESs 和被分析物之间形成氢键的能力有关。DESs 作为路 易斯酸,当样品存在给电子基团时,样品中的无机元素就 会被萃取到 DESs 中^[19,38]。然而植物性食品基质复杂,二 氧化硅含量较高^[39], 推测 As 元素和植物组织成分紧密结 合, 较难释放到 DESs 中, 这是 As 元素在绿茶中去除率只 有 75% 左右的主要原因。



	8	•	
DESs	重金属元素/%	类金属元素/%	稀土元素/%
SHMP-GlcA	91.7~99.4	75.4	82.9~94.4
SHMP-Sbt	72.7~99.2	56.7	81.2~92.8
SHMP-Ur	74.4~99.6	35.2	83.5~96.6
水	6.0~88.4	41.1	15.5~46.4

2.2.2 植物性食品基质中的应用

为验证 DESs 对其他植物性食品基质的适用性,使用 DESs 对生姜标样、紫菜标样和胡萝卜标样进行清洗,并采 用 ICP-MS 对清洗前后的样品进行测定 22 种污染元素的含 量,各基质标样在清洗前各元素测定值均符合其证书范 围。以 SHMP-GlcA 为例, 22 种元素的平均去除率: 生姜标 样为 81.2%, 紫菜标样为 86.6%, 胡萝卜标样为 80.0%, 具 体见图 6。对于不同植物性食品基质, 22 种污染元素的清 洗效果稍有差异, 但平均去除率均达到 80%以上。实验证 明, SHMP-GlcA 能应用到绿茶、生姜、紫菜和胡萝卜等植 物性食品基质中, 清洗植物性食品中多种污染元素。



图 6 SHMP-GlcA 对生生姜、紫菜和胡萝卜中 22 种元素的平均 去除率

Fig. 6 Average removal rates of 22 kinds of elements from ginger, seaweed and carrot by SHMP-GlcA

2.2.3 综合评分

由上述分析可知, 仅分析不同的 DESs 对植物性食品 多元素的去除率, 难以系统地分析每种 DES 的优劣。因此, 本研究以绿茶基质为例, 采用变异系数法对多种污染元素 同时清洗进行综合评分。以 22 种污染元素的去除率作为评 价指标, 计算各个指标的平均值、标准偏差、变异系数和 权重, 结果见表 4。其中 As、Cu 和 Pb 指标的权重较大, 表 明这 3 个指标因 DESs 不同, 去除率有较大差异, 从而也说 明 As、Cu 和 Pb 相对其他 19 种元素较难清洗。通过计算 得出不同 DESs 清洗绿茶中多种污染元素的综合评分, 见 表 5。由高到低依次为: SHMP-GlcA (0.6281)>SHMP-Ur (-0.1335)>SHMP-Sbt (-0.4946)。SHMP-GlcA 的综合评分 为 0.6281, 清洗效果最优, SHMP-Sbt 和 SHMP-Ur 则表现稍 逊色。实验结果表明本研究基于六偏磷酸钠和 *D*-葡萄糖酸 制备的 DES 能同时高效去除植物性食品中多种污染元素。

2.3 DESs 残留量分析

六偏磷酸钠作为食品添加剂已列入 GB 2760—2014 《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》,允许用于多 种食品类别。D-葡萄糖酸作为营养增补剂,无毒^[40]。六偏 磷酸钠和D-葡萄糖酸均易溶于水,作为清洗剂清洗植物性 食品后,可以用水清洗 DESs。本研究以磷酸盐的残留量为 指标,探究 DESs 的残留情况。国家卫生健康委员会公告 2020 年第 8 号公告提到,根据联合国粮农组织/世界卫生

表 4 不同 DESs 清洗下绿茶基质各指标的权重 Table 4 Weights of various indicators of green tea substrate under different DESs

评价指标	平均值	标准偏差	变异系数	权重
Mn	99.4065	0.1841	0.0019	0.0018
Ni	91.6871	2.1114	0.0230	0.0227
Cu	80.2540	9.8863	0.1232	0.1216
Zn	94.1231	1.7639	0.0187	0.0185
Cd	95.2117	1.1104	0.0117	0.0115
Ba	92.5491	5.6796	0.0614	0.0606
Pb	83.2076	10.1115	0.1215	0.1199
As	55.7763	20.0959	0.3603	0.3556
La	86.0812	1.4179	0.0165	0.0163
Ce	82.5098	1.2063	0.0146	0.0144
Pr	83.3520	0.4084	0.0049	0.0048
Nd	84.3820	1.1022	0.0131	0.0129
Sm	86.1841	1.3500	0.0157	0.0155
Eu	88.4425	2.4640	0.0279	0.0275
Gd	88.0725	2.4727	0.0281	0.0277
Tb	88.9013	2.0080	0.0226	0.0223
Dy	90.5332	1.8936	0.0209	0.0206
Но	90.8689	2.2178	0.0244	0.0241
Er	90.8411	2.3969	0.0264	0.0260
Tm	91.8710	2.9114	0.0317	0.0313
Yb	94.6022	1.9168	0.0203	0.0200
Lu	90.8548	2.2318	0.0246	0.0242

表 5	不同 DESs 清洗下绿茶基质各指标的标准化数据		
Table 5	Standardized values of various indicators of green tea		

substrate under different DESs				
评价指标	SHMP-GlcA	SHMP-Sbt	SHMP–Ur	
Mn	0.1562	-1.0689	0.9127	
Ni	1.0789	-0.1832	-0.8957	
Cu	1.1546	-0.5645	-0.5901	
Zn	0.3576	-1.1296	0.7720	
Cd	1.0035	-0.9965	-0.0070	
Ba	0.9722	-1.0256	0.0534	
Pb	0.9550	-1.0396	0.0846	
As	0.9767	0.0450	-1.0218	
La	0.1025	-1.0473	0.9448	
Ce	0.2893	-1.1127	0.8235	
Pr	-0.5926	-0.5620	1.1546	
Nd	-0.3397	-0.7859	1.1256	
Sm	-0.9246	-0.1367	1.0613	
Eu	0.7504	-1.1352	0.3848	
Gd	-0.1401	-0.9225	1.0627	
Tb	-0.7757	-0.3529	1.1286	
Dy	-0.5892	-0.5654	1.1546	
Но	-0.2232	-0.8695	1.0928	
Er	-0.7036	-0.4411	1.1447	
Tm	-0.4747	-0.6742	1.1489	
Yb	-0.0844	-0.9551	1.0395	
Lu	-0.3052	-0.8118	1.1170	
综合评分	0.6281	-0.4946	-0.1335	

组织食品添加剂联合专家委员会评估结果,磷酸盐类物质的每日最大容许摄入量为 70 mg/kg bw(以 P 计)。若以成年 人体重 60 kg 计算,则每日最大容许摄入 4200 mg 磷酸盐 (以 P 计)。测定已被 SHMP-GlcA 清洗的绿茶样品的消解液, 结果显示磷元素含量增加 1513 mg/kg。根据《中国居民膳 食指南科学研究报告(2021)》,食物推荐量按每日 1.245 kg 计算,假设 1.245 kg 食品均经过 SHMP-GlcA 清洗,则每日 摄入 1884 mg 磷酸盐(以 P 计),远低于磷酸盐类物质的每 日最大容许摄入量 4200 mg(以 P 计)。因此,基于六偏磷酸 钠制备的 DESs 用于清洗植物性食品中多种污染元素,其 残留量符合相应食品安全要求,证明其具有安全性。

3 讨论与结论

本研究基于食品添加剂六偏磷酸钠、D-葡萄糖酸、山 梨醇和尿素, 在室温下制备了3种新型 DESs, 具有低挥发 性和热稳定性等特点。在超声辅助条件下,分别使用 SHMP-GlcA、SHMP-Sbt 和 SHMP-Ur 3 种 DESs 清洗绿茶 食品中 22 种污染元素。与水对照相比,实验结果表明 3 种 DESs 均能高效去除 22 种污染元素, 且磷酸盐类物质的残 留量不会造成二次污染。将 SHMP-GlcA 应用于生姜、紫 菜和胡萝卜基质,清洗效果良好,22 种元素平均去除率达 到 80%以上。变异系数综合评价结果显示 SHMP-GlcA 的 综合评分为 0.6281, 远超于 SHMP-Sbt 和 SHMP-Ur 的综合 评分,去除效果最优。7种重金属平均去除率达到 91.7%~99.4%, 14 种稀土元素平均去除率达到 82.9%~94.4%, 类金属元素 As 平均去除率达到 75.4%。对 于食品中游离态的 Na、K 等营养元素以及蛋白质、多糖等 营养成分, DESs 清洗和水对照相比, 未见明显差异。本研 究主要关注去除食品中多种污染元素,并考虑到食品工业 中可使用营养强化剂和食品添加剂补充营养物质,因此, 本研究对于营养物质的清洗效果暂未进行深入探究,并将 于后续实验对相关因素进行深入探讨和优化。本研究制备 的 DESs 是一种很有前途的元素清洗绿色溶剂, 为防治植 物性食品中的多种元素污染、避免粮食浪费提供了理论支 持,也丰富了 DESs 在食品工业中的应用。

参考文献

- 杨姗姗. 植物性饮食对提升长跑运动员运动能力的意义[J]. 食品研究 与开发, 2022, 43(18): 235-236.
 YANG SS. The significance of plant-based diet in improving the athletic ability of long-distance runners [J]. Food Res Dev, 2022, 43(18): 235-236.
 王奇, 陈丽娜, 彭韵洁, 等. 五味子中金属元素分析及膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(4): 1310-1317.
 WANG Q, CHEN LN, PENG YJ, *et al.* Analysis of metallic elements in Schisandra chinensis and assessment of dietary risk [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(4): 1310-1317.
- [3] 杨辰,黄建立,林滉,等.稻米中矿物质元素的检测及其在产地溯源中

的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(20): 1-8. YANG C, HUANG JL, LIN H, et al. Research progress on the detection of mineral elements in rice and the elements-based identification of rice geographical origin [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(20): 1-8.

- [4] 开建荣,王彩艳,李彩虹,等.基于稀土元素和稳定同位素指纹的枸杞 道地性表征[J]. 食品安全质量检测学报,2023,14(13):169–176.
 KAI JR, WANG CY, LI CH, *et al.* Authentic characterization of *Lycium barbarum* based on the fingerprint characteristics of rare earth elements and stable isotope [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(13): 169–176.
- [5] 陈世金,蔡群兴,赵辉,等.常见茶叶中 14 种元素含量分析及重金属风险评价[J]. 化学通报, 2021, 84(6): 591–595. CHEN SJ, CAI QX, ZHAO H, *et al.* The content analysis of 14 elements and risk evaluation of heavy metals in common teas [J]. Chem Bull, 2021, 84(6): 591–595.
- [6] 程家丽,任硕,刘婷婷,等.2001—2017年我国部分地区蔬菜中砷和重 金属累积特征及膳食暴露风险[J].中国食品卫生杂志,2018,30(2): 187–193.

CHENG JL, REN S, LIU TT, *et al.* Accumulation and dietary exposure risk of arsenic and heavy metals in the vegetables from some areas of China, 2001-2017 [J]. Chin J Food Hyg, 2018, 30(2): 187–193.

[7] 李丽梅,李红艳,陈勇达,等.黄骅市冬枣和果园土壤中重金属元素分析与膳食暴露风险评估[J].食品安全质量检测学报,2022,13(17): 5671-5678.

LI LM, LI HY, CHEN YD, *et al.* Risk assessment of dietary exposure and analysis of heavy metals in orchards soil and *Ziziphus jujuba* Mill. cv. 'Dongzao' fruit in Huanghua City [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(17): 5671–5678.

- [8] LEE JD, WU SM, LU LY, et al. Cadmium concentration and metallothionein expression in prostate cancer and benign prostatic hyperplasia of humans [J]. J Formos Med Ass, 2009, 108(7): 554–559.
- [9] 张晓. 吸附稀土元素和磷元素的海藻酸钠和壳聚糖复合材料的研制及 性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023. ZHANG X. Preparation and properties study of sodiumalginate and chitosan composites foradsorption of rare earthelements andphosphorus elements [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [10] ABBOTT AP, CAPPER G, DAVIES DL, et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains [J]. Chem Commun, 2001, (19): 2010–2011.
- [11] YU DK, XUE ZM, MU TC. Eutectics: Formation, properties, and applications [J]. Chem Soc Rev, 2021, 50: 8596–8638.
- [12] CHEN Y, MU TC. Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents [J]. Green Ch E, 2021, 2(2): 174–186.
- [13] 侯昕彤,李再兴,姚宗路,等. 深度共熔溶剂预处理木质纤维素研究进展[J]. 科学通报, 2022, 67(23): 2736–2748.
 HOU XT, LI ZX, YAO ZL, *et al.* Research advances on deep eutectic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. Chin Sci Bull, 2022, 67(23): 2736–2748.
- [14] SATLEWAL A, AGRAWAL R, BHAGIA S, et al. Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities [J]. Biotechnol Adv, 2018, 36(8):

2032-2050.

- [15] ELAHI F, ARAIN MB, KHAN WA, et al. Ultrasound-assisted deep eutectic solvent-based liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of Ni(II) and Zn(II) in food samples [J]. Food Chem, 2022, 393(1): 133384.1–133384.7.
- [16] UIHAQ H, BIBI R, ARAIN MB, et al. Deep eutectic solvent (DES) with silver nanoparticles (Ag-NPs) based assay for analysis of lead (II) in edible oils [J]. Food Chem, 2022, 379(15): 132085.1–132085.7
- [17] 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 Sci Food Agric, 2019, 99(2): 656–665.
- [18] RAHMATI N, RAHIMNEJAD M, POURALI M, et al. Effective removal of nickel ions from aqueous solution using multi-wall carbon nanotube functionalized by glycerol-based deep eutectic solvent [J]. Colloid Interf Sci, 2021, 40: 100347.
- [19] HUANG Y, FENG F, CHEN ZG, et al. Green and efficient removal of cadmium from rice flour using natural deep eutectic solvents [J]. Food Chem, 2018, 244(1): 260–265.
- [20] 王素利,曹钧,丁伟,等.基于低共熔溶剂的液液微萃取-石墨炉原子 吸收光谱法测定牛奶中的镉[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 68–72, 151. WANG SL, CAO J, DING W, et al. Determination of cadmium in milk samples using deep eutectic solvent based liquid-liquid microextraction-graphite furnace atomic absorption spectrometry system [J]. Food Mach, 2023, 39(7): 68–72, 151.
- [21] 杨茜, 徐永强, 臧园园,等. 天然低共熔溶剂对坛紫菜中重金属的去除效果及对其品质的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(1): 217–226.
 YANG X, XU YQ, ZANG YY, *et al.* Removal of natural deep eutectic solvents on heavy metals in *Porphyra haitanensis* and its effects on its quality [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(1): 217–226.
- [22] SANTANA APR, ANDRADE DF, GUIMARAES TGS, 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.
- [23] SANTANA APR, ANDRADE DF, MORA-VARGAS JA, et al. Natural deep eutectic solvents for sample preparation prior to elemental analysis by plasma-based techniques [J]. Talanta, 2019, 199: 361–369.
- [24] 施文婷,莫秋怡,田甜,等. 变异系数法-AHP 综合加权结合响应面法 优选板蓝根配方颗粒提取工艺[J]. 中国药师, 2022, 25(5): 801–806. SHI WT, MO QY, TIAN T, *et al.* Extraction process optimization for lsatidis radix formula granules by variability coefficient method-AHP comprehensive weighting combined with response surface methodology [J]. China Pharm, 2022, 25(5): 801–806.
- [25] 孟灵旭,张静,张洪涛,等. 基于变异系数法评价不同干燥方式人参的 品质差异[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(10): 246–253. MENG LX, ZHANG J, ZHANG HT, *et al.* Evaluation of the quality of Panax ginseng at different drying methods based on the coefficient of variation method [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(10): 246–253.
- [26] 刘盼盼,任广跃,段续,等.基于变异系数法对不同干燥方式白萝卜品质及风味的评[J].食品与发酵工业,2022,48(13):218-226.

- [27] 任贵平, 王晓雨, 程竹林, 等. 基于变异系数法对不同温度干燥枸杞品质的评价[J]. 现代食品科技, 2022, 38(12): 264–271.
 REN GP, WANG XY, CHENG ZL, *et al.* Evaluation of the quality of wolfberry dried at different temperatures based on the coefficient of variation method [J]. Mod Food Sci Technol, 2022, 38(12): 264–271.
- [28] LIU Y, FRIESEN JB, MCAIPINE JB, et al. Natural deep eutectic solvents: Properties, applications, and perspectives [J]. J Nat Prod, 2018, 81(3): 679–690.
- [29] DAI YT, WITKAMP GJ, VERPOORTE R, et al. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications [J]. Food Chem, 2015, 187(15): 14–19.
- [30] SMITH EL, ABBOTT AP, RYDER KS. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications [J]. Chem Rev, 2014, 114(21): 11060–11082.
- [31] 王超,杨雪,于照,等. 低共熔溶剂在食品质量安全检测中的研究进展[J]. 化学试剂, 2023, 45(7): 128–135.
 WANG C, YANG X, YU Z, *et al.* Research progress of deep eutectic solvents in food safety testing [J]. Chem Reag, 2023, 45(7): 128–135.
- [32] RODRIGUEZ NR, MACHIELS L, BINNEMANS K. p-toluenesulfonic acid-based deep-eutectic solvents for solubilizing metal oxides [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(4): 3940–3948.
- [33] CHEN WJ, JIANG JY, LAN X, et al. A strategy for the dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents [J]. Green Chem, 2019, 21(17): 4748–4756.
- [34] 周敏, 吴友谊, 于芹, 等. 脂肪酸基天然低共熔溶剂悬浮固化分散液-液微萃取/液相色谱法检测水样和人尿中抗真菌药[J]. 分析测试学报,
 2023, 42(6): 657-665.
 ZHOU M, WU YY, YU Q, *et al.* Determination of antifungal drugs in

water and human urine samples by HPLC with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating natural containing deep eutectic solvent fatty acid [J]. J Instrum Anal, 2023, 42(6): 657–665.

[35] LI J, JIAO YJ, LUO Q, et al. Treatment of oil-based drill cuttings by hydrophobic deep eutectic solvents [J]. Can J Chem Eng, 2022, 100(8): 1747–1754.

- [36] CHEN WJ, XUE ZM, WANG JF, et al. Investigation on the thermal stability of deep eutectic solvents [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2018, 34(8): 904–911.
- [37] SHAHBAZ K, MJALLI FS, HASHIM MA, et al. Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures [J]. Thermochim Acta, 2021, 515(1–2): 67–72.
- [38] NAM MW, ZHAO J, LEE MS, et al. Enhanced extraction of bioactive natural products using tailor-made deep eutectic solvents: Application to flavonoid extraction from *Flos sophorae* [J]. Green Chem, 2015, 17(3): 1718–1727.
- [39] BOLIN DW, STAMBERG OE. Rapid digestion method for determination of phosphorus [J]. Ind Eng Chem Anal Ed, 1994, 16: 345.
- [40] 张蔡喆,杨套伟,周俊平,等.大肠杆菌全细胞转化联产 L-2-氨基丁酸和 D-葡萄糖酸[J]. 生物工程学报, 2017, 33(12): 2028–2034.
 ZHANG CJ, YANG TW, ZHOU JP, et al. Whole-cell biotransformation for simultaneous synthesis of L-2-aminobutyric acid and D-gluconic acid in recombinant Escherichia coli [J]. Chin J Biotechnol, 2017, 33(12): 2028–2034.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



陈玉珍,硕士,工程师,主要研究方向 为食品安全检测技术。 E-mail: 374905704@qq.com

梁志森,博士,高级工程师,主要研究 方向为食品安全与分析检测技术。 E-mail: 522794556@gq.com