

低共熔溶剂在食品质量安全检测中的研究进展

王超^a, 杨雪^{a,b,c}, 于照^a, 李硕^{a,b,c}, 孙鹏^{*a,b,c}

(黑龙江八一农垦大学 a.食品学院, b.农业农村部农产品及加工品质量监督检验测试中心(大庆),

c.国家杂粮工程技术中心, 黑龙江 大庆 163319)

摘要:低共熔溶剂(DESs)作为一种可设计的绿色溶剂,具有取代传统萃取剂的潜力。概述了近几年 DESs 作为萃取剂在食品的样品前处理中的研究进展,综述了其在各类食品样品中农药残留、兽药残留、重金属、食品添加剂和合成色素分析检测中的应用,同时与其他常规方法进行比较,并且对 DESs 作为萃取剂在食品质量安全检测领域应用中存在的问题及今后的发展方向进行了讨论和展望。

关键词:低共熔溶剂;样品前处理;食品质量安全;检测方法;发展

中图分类号:TS251.7 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2023)07-0128-08

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0038

Research Progress of Deep Eutectic Solvents in Food Safety Testing WANG Chao^a, YANG Xue^{a,b,c}, YU Zhao^a, LI Shuo^{a,b,c}, SUN Peng^{*a,b,c} (a.College of Food Science, b.Agricultural Products and Processed Products Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture, c.National Coarse Cereals Engineering Research Center, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: Deep eutectic solvents (DESs) have the potential to replace conventional extracts as a designable green solvent. The article outlined the progress of research on DESs as an extract from sample pretreatment for food products during recent years. An overview of its application for the analysis and detection of pesticide residues, veterinary drug residues, heavy metals, food additives, and synthetic pigments in various food samples. Also compared with other conventional methods. The problems with applications of DESs as the extract in the field of food quality and safety testing and its future application development were also discussed and prospected.

Key words: deep eutectic solvent; sample pretreatment; food quality and safety; testing methods; development

随着近几年新冠疫情的持续影响,食品安全问题得到了国际界的广泛关注,更是成为普通民众眼中的焦点^[1-3]。根据世界卫生组织的定义,食品安全问题是“食物中有毒、有害物质对人体健康影响的公共卫生问题”。有害成分主要来源于农业种植、畜牧养殖、食品卫生及加工储存等。通过食物的摄入,它们直接影响人类甚至动物的身体素质,因此,建立完善的食品安全检验检测方法,是保障食品安全科学管控的重要手段^[4]。

样品前处理是食品检测体系中的关键步骤,可以确保后续对于复杂基质检测的灵敏度,以便精确的提取目标物。传统样品前处理技术如固相萃取^[5]、索氏提取^[6]、固-液萃取^[7]和液-液萃取^[8]等,通常周期长、重复性差,最主要的缺陷为有机溶剂的大量消耗。针对绿色分析化学中减少或消除有害成分的理念^[9],已经诞生出较成熟的微型前处理技术,例如固相微萃取(SPME)^[10]和液-液微萃取(LPME)^[11]技术。目前,这两类技术应用最为广泛的提取剂大多为正己烷、乙腈、甲醇等溶

剂,但这些溶剂由于挥发性大、毒性高,会造成严重的环境污染,并威胁人类健康^[12]。在绿色分析化学中所提倡的绿色溶剂在当今科研生产领域中的发展尤为迅速,许多相关的提取技术已经出现,并成功替代了传统的提取程序,用来增强检测程序的安全性。研究者们在过去几十年中提出了几种绿色溶剂:离子液体(ILs)^[13]、超临界流体^[14]和低共熔溶剂(DESs)^[15]。由于其存在大量的可能性,这些新型的溶剂引起了科学界的浓厚兴趣,因此,它们能够开拓新颖的设计思路产生巨大的影响力。虽然 ILs 环保,但是粘度大、回收不易,

收稿日期:2023-01-28;网络首发日期:2023-04-14

基金项目:低共熔溶剂掺杂碳材料的制备及其对有害物质的吸附研究项目(ZRCPY202124)。

作者简介:王超(1998-),男,黑龙江鸡西人,硕士生,主要研究方向为食品样品前处理。

通讯作者:孙鹏, E-mail: byndsunpeng@163.com。

引用本文: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。

而超临界流体设备造价高,且对水溶性成分萃取效果差。综合考虑到成本、制备方法等客观因素,低共熔溶剂以其特有的环保、廉价、获取简单、粘度低等特点可作为科研人员的最佳选择。

低共熔溶剂是替代 SPME 和 LPME 技术等常用传统溶剂的一种很有前景的新型溶剂^[16],自 Abbot 首次发现以来就备受关注,利用其可设计性广泛运用于环境、医药和食品领域中的痕量检测。本文主要介绍了低共熔溶剂的合成、性质及分类,综述了近年来在食品质量安全中农药兽药残留、重金属累积、合成色素及添加剂等有害成分样品前处理的应用并展望了未来的开发方向。

1 低共熔溶剂的合成、性质和分类

1.1 低共熔溶剂的合成

DESs 是一类由氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA)按照一定的物质的量比例,通过分子间氢键的结合而形成的一种绿色溶剂,其制备是两种或三种化合物在 50~100 °C 下混合组分来形成液态的低共熔混合物。2003 年,Abbott 等^[17]通过在 80 °C 下加热搅拌,以氯化胆碱和尿素为材料合成了类似离子液体的新溶液,因其熔点比单个组分熔点低,因此被命名为低共熔溶剂。该方法可称为搅拌加热法,方法操作简单、得率高,因此被广泛用于 DESs 的制备^[18,19]。之后又出现两种小众制备法,其一是冷冻干燥法,将各固态单组分经由水溶液混合,通过冷冻干燥制备出 DESs^[20];另一个为研磨法,是将两组分混合后研磨至形成均匀态^[21]。

1.2 低共熔溶剂的性质

1.2.1 熔点

DESs 的熔点是各原料成分熔化制造 DESs 时的温度,它限制了该 DESs 产生共熔现象的最低温度。例如,最初发现的以氯化胆碱和尿素合成的 DESs,其熔点为 12 °C,远低于单独成分的熔点(302 和 133 °C)^[22]。DESs 的熔点取决于 HBD 中羟基的数目和 HBA 与 HBD 种类的影响^[23]。不同胆碱盐和尿素组成的 DESs 的熔点的大小顺序为 $\text{ChF} > \text{ChNO}_3 > \text{ChCl} > \text{ChBF}_4$,表明 DESs 的熔点确实受氢键强度的影响。因此,选择合适的 HBA 和 HBD 种类配比,可以得到该组分 DESs 的最适熔点。

1.2.2 挥发性

DESs 的组成成分大多数为固态或液态物质,

然而,通过两种组分混合而产生的 DESs,挥发性极低。因此,比起挥发性有机溶剂,使用 DESs 时可大大降低爆炸的风险,保证实验操作安全。

1.2.3 密度

大多数季铵盐与氢键供体合成的 DESs 密度在 1.0~1.35 g/cm³ 之间。通常,温度与 DESs 的密度具有相关性,DESs 的密度随着温度的升高而降低。绝大多数 DESs 的密度均大于水和有机溶剂,已知密度最大的 DESs 是由 $n(\text{氯化锌}) : n(\text{尿素}) = 1 : 3.5$ 混合制成,密度高达 1.63 g/cm³^[24]。

1.2.4 粘度

DESs 的粘度多使用粘度计测定,大多数 DESs 在室温下的粘度较大,通常大于 100 mPa·s^[25]。DESs 是通过氢键相互作用合成的,形成的氢键越多或者氢键的作用力越强,则粘度越大,流动性也越差,这意味着低粘度的液体很容易流动,而高粘度的液体则展现出流动较慢类似糖浆的流动特征,随着温度的升高而急剧下降^[26]。一般来说粘度受到组分配比、温度和含水量等因素的影响,因此,作萃取剂时使用低粘度 DESs 以降低干扰很有必要。

1.2.5 极性

DESs 对 Fe_3O_4 、 Cu_2O 、 MnO_2 、 SO_2 、 CO_2 等无机物质和难溶的有机物具有良好的溶解性。低共熔溶剂的溶解性大小取决于其单组分表现出的极性。Abbott 等^[27]报道,[氯化胆碱/甘油]的极性类似于咪唑类离子液体,并测定了不同物质的量比的 DESs[氯化胆碱/甘油]的极性,研究表明随着氯化胆碱与甘油物质的量比的增加,DESs 的极性值随之增加。另外,低共熔溶剂中含有的烷基链越长,其极性越弱。

1.2.6 毒性

DESs 不仅挥发性低,而且其组成成分大部分为绿色的化合物,合成过程中不需要任何有机溶剂的加入。低共熔溶剂的毒性通常低于离子液体,只有一小部分低共熔溶剂达到一定的毒性水平才会抑制生物细胞的生长^[28]。Hayyan 等^[29]初次研究了氯化胆碱基和季膦盐基 DESs 的毒性和细胞毒性,最终发现 DESs 的毒性和细胞毒性归因于所用成分的结构差异。

2 低共熔溶剂的分类

DESs 具有盐和中性分子(氢键供体),是由两种或两种以上化合物混合形成的一种复合物。

混合物的熔点或纯化合物的熔点降低,归因于氢键产生的阴离子电荷的迁移。氢键和范德华力相互作用阻止了初始化合物的结晶,混合物即呈现溶液状态,这现象被称为低共熔。DESs 按配合剂性质通常分为 4 种类型^[30]。

表 1 4 种常规的 DESs 类型

Tab.1 Four types of conventional DESs

类型	组合	举例
I 型	金属氯化物、季铵盐	ZnCl ₂ +ChCl(氯化胆碱)
II 型	水合金属氯化物、季铵盐	CoCl ₂ ·6H ₂ O+ChCl
III 型	季铵盐、氢键供体	ChCl+Urea(尿素)
IV 型	水合金属氯化物、氢键供体	ZnCl ₂ +Urea

从 DESs 首次诞生到现在,DESs 的研发一直未间断过,DESs 的类型已经不限制于以上 4 类两种组分合成的常规 DESs。2005 年,Imperato 等^[31]报道了多元醇(糖醇)/尿素/铵盐组合而成的三元 DESs。2011 年,Choi 等^[32]提出自然界中存在类似 DESs 的物质的可能性,并称之为天然低共熔溶剂(Natural deep eutectic solvent, NADES)。自此以后,研究者将胆碱类衍生物、有机酸、糖和氨基酸等小分子作为组分合成了一系列的 NADESs^[33-35]。从经济和环境角度考虑,NADESs 的生物相容性和可持续性均优于 DESs,在食品安全的检测分析领域中展现出巨大的潜力。

3 DESs 在食品安全样品预处理中的应用

3.1 DESs 在农药残留预处理中的应用

农药残留问题是食品安全中最主要的问题之一。近五十年,随着农业的发展,人工合成的有机农药数量庞大、种类繁多,广泛应用于农业生产^[36]。因为部分农药存在着耐受性,所以每年有许多新型化合物用作杀虫剂、除草剂和抗菌剂。农药的过度投放,其次是农药残留在土壤、水体以及食物链的传递,直接或间接影响人类的健康^[37,38]。因此,开发同时检测农产品和食品中农药残留检测方法十分必要。

Nemati 等^[39]提出了一种新的蒸发辅助液-液微萃取法来提取果汁中拟除虫菊酯农药,后续使用气相色谱-质谱法分析。该团队以氯化胆碱和丁酸为原料合成 DESs 作为萃取剂,氯仿作为密度改性剂,与分析物混合,将液相中氯仿蒸发出去导致萃取剂液滴释放。随着氯仿的去除,分析物因两相间的密度差而从水相向上移动,富集分析

物。在最终条件下,萃取回收率和富集因子分别在 83%~92%和 623~690 之间,RSD<6.9%,检出限和定量限范围在 9~21 ng/mL 和 31~69 ng/mL 之间。与以往报道的方法相比,该方法具有更好的精密度和准确度。

Sereshti 等^[40]采用了一种热诱导自由基聚合物(AIBN)作引发剂,制备聚 2-甲基丙烯酸和十四醇组合的新型 DESs 并结合静电纺丝工艺。首次使 DESs 与聚酰胺 6 混合,并结合静电纺丝工艺,将其静电纺丝成复合纤维支架,作为吸附剂对谷物面粉中农药残留进行富集,用气相色谱-质谱法分析。优化条件下,获得定量限范围为 0.016~1.805 μg/L,日内和日间精度分别在 1.1%~5.8%和 2.4%~8.5%之间。该方法对玉米、水稻、小麦和糕点面粉样品中各类农药残留的回收率在 71%~118%之间,RSD<7.5%。与其他发表著作的方法相比,这是一种新颖、环保、高效的谷物样品农药残留检测技术。

Phosiri 等^[41]合成了一种基于氯化胆碱和蔗糖合成的 NADES 改性的磁层氢氧化物复合材料,并应用于有机氯农药的萃取分析。在优化的磁性固相萃取方法下,富集系数为 158,检出限较低,添加水和土壤样品的回收率分别为 80.9%~104.7%(RSD<7.9%)和 88.8%~104.1%(RSD<7.3%)。与其他检测技术相比,该方法对环境微量有机氯农药残留的测定敏感且可靠。

由于 DESs 具有低毒性、环境友好性、生物降解性特点,可作为有机物分析程序中的替代溶剂。此外,DESs 在应用过程中还可以减轻对环境的二次污染。因此,对于环境和样品中的农药残留检测,DESs 相比其他萃取剂具有独特优势。

3.2 DESs 在兽药残留预处理中的应用

兽药用于控制不同的动物疾病,促进动物源性食品的生产并增强产品质量^[42]。但在生产食品的动物中使用兽药可能会导致动物源性食品中残留兽药,肉类和食用组织中兽药含量超过允许的最大残留限量,可能会影响食品贸易和人类健康^[43]。因此,设计出快速分析食品中多类兽药残留的方法具有重要意义。

目前 DESs 制备已经不局限于二元共熔,逐渐趋向多元化^[44]。Sereshti 等^[45]开发了一种基于新型疏水 DESs 的绿色液-液微萃取技术,以百里香酚、乙二醇和苯甲醇合成的三元 DESs,提取婴儿配方中的四环素,并结合高效液相色谱法分

析。得到定量限为 3 ~ 9.32 $\mu\text{g/L}$, 回收率在 68.9% ~ 102.0% 之间, RSD 在 9% 以内。本方法可替代涡旋辅助乳化液-液微萃取法, 是一种安全、简便、环境友好的技术。

Zhao 等^[46]建立了一种涡旋辅助液-液微萃取液微萃取和磁性固相萃取相结合的方法, 测定牛奶中 3 种性激素残留。作者以氯化胆碱和尿素等 DESs 作为萃取剂, 磁性多壁碳纳米管作为吸附剂, 将 DESs 吸附至表面, 结合涡旋辅助和盐析改善萃取效果。最佳实验条件下, 方法检出限和定量限分别低至 1.0 ~ 1.3 ng/mL 和 2.5 ~ 4.5 ng/mL , 不同牛奶样品中回收率均在 80.1% ~ 116.4% 范围内。与以前的检测方法相比较, 检测系统回收率好、更能节省时间。

Shishov 等^[47]提出了一种三组分 DESs (季铵盐、羧酸和中链脂肪酸) 对固体样品进行预处理的方法, 用于鸡肉中磺胺类兽药的分离。首先以四丁基溴化铵、丙二酸和己酸合成最优 DESs 溶解样品中分析物, 在此溶剂相基础上加入水相, 实现对磺胺药物的液-液微萃取, 最后结合高效色谱法分析。丙二酸发挥降低 DESs 粘度的作用, 为分析物在溶剂相中电离提供帮助, 提高了萃取效率。在最佳条件下, 磺胺甲噁唑和磺胺甲嘧啶检出限分别为 3.7 $\mu\text{g/L}$ 。与普通检测相比, 溶剂消耗更小, 并允许排除吸附时间。

兽药残留不同于农药残留, 含量更低, 毒性当量更大, 代谢物更多, 检测基质更加复杂。上述内容可以证明 DESs 作萃取剂对常见的几种兽药残留 (如磺胺类、抗生素类、激素类等) 都有可靠的萃取能力, 由此可见, DESs 的应用对动物源性食品的安全监管更有意义。

3.3 DESs 在重金属预处理中应用

食物中的金属元素污染已经对食品安全和公众健康造成了严重威胁^[48]。人体非必需微量元素, 也就是重金属 (如 Hg、Cu、Fe、Pb、Ag、Cd、Cr、As 及其混合物), 主要来源于农业投入和食品加工过程。重金属摄入后难以清除, 在体内会改变生物分子构象或高级结构, 当累积到一定水平甚至会诱导神经类疾病^[49,50]。因此高效准确的报告食品相关基质中的重金属残留水平是尤为重要的。

Karimi 等^[51]以氯化胆碱基 DESs 用于富集不同种食用油中铅离子与镉离子, 最后用于火焰原子吸收法鉴定。最佳条件下, 该方法的检出限分

别为 8.0.2 ng/mL , 回收率均在 95.3% ~ 104.9% 内, 两种离子的 RSD 分别在 2.0% ~ 5.0% 和 5.0% ~ 8.3% 范围之间。通过比较其他传统方法, 基于 DESs 的液-液微萃取法富集因子高, 检出限低, 提取时间短。

Elahi 等^[52]采用超声波辅助方式, 以四丁基氯化铵和癸酸为原料合成疏水性 DESs, 并用于鱼类和牛奶等食品中镍和锌的萃取, 最后使用 ICP-MS 测定。憎水性 DESs 可适用于各种复杂食品基质, 相较于亲水性 DESs 对金属离子效果更显著。在最优条件下, 该方法检出限分别为 0.029、1.5 $\mu\text{g/L}$, 回收率分别在 102.6% ~ 103.3% 和 101.4% ~ 103.9% 内, RSD 在 1.6% ~ 1.8% 和 2.4% ~ 2.7% 内。与其他常规方案比较, 这种新开发的方法操作简单、选择性高且绿色度更高。

最近衍生出许多亲水 DESs 与纳米级材料联用的技术应用用于目标分析物的萃取吸附^[53]。Alomar 等^[54]以四丁基溴化铵和甘油合成 DESs 作为碳纳米管的功能化剂, 作为水样中汞离子的吸附剂。该功能化 CNT 表现出对汞离子的吸附潜力, 最大吸附量为 177.76 mg/g 。此类功能化 CNT 的表面积明显增加, 证明这种组合材料是对重金属离子的充分吸附剂。在方法基础上尝试不同 DESs 功能化基团, 结合原子吸收法或 ICP 法可用作食品中多种重金属的痕量分析。

利用 DESs 作为萃取剂萃取重金属, 可从不同食品环境萃取所需的金属离子, 本身价格便宜、制备简单、操作方便, 还能防止再次污染。DESs 溶剂可同时作为配合剂与萃取剂, 降低资源损耗, 为食品质量监管提供帮助。

3.4 DESs 在食品添加剂预处理中的应用

食品添加剂是食品生产和加工的重要组成部分, 其功能特性不仅对改善感官质量至关重要, 而且对防止变质从而延长货架期也十分重要。如果添加剂用量超标或不符合标准, 将违背消费者的意愿, 对人体肠道菌群产生影响以至于损害健康^[55]。因此建立对精准测定食品中添加剂含量的分析方法具有实际意义。

Mogaddam 等^[56]将 n (四丁基氯化铵) : n (对苯二酚) = 1 : 2 制成新型疏水 DESs, 从油样中提取 3 种酚类抗氧化剂, 并结合气相色谱法分析。食用油中一般会加入少量的抗氧化剂阻止或延缓油脂变质, 提高稳定性。作者使用了一种“可切换萃取”的方法, 在碱性环境下通过酸碱反应调节

pH 来改变萃取剂形式对抗氧化成分进行富集,可以增强萃取效果。碱性条件由氢氧化钠构成,主要作用是使分析物去质子化,然后提取至水相,不同 pH 状态时萃取剂会由疏水转换为亲水,并且过程可逆,萃取剂与分析物充分接触,因此萃取效率得到提高。该方法具有良好的重复性和可靠的灵敏度,检出限在 0.13~0.42 ng/mL 之间,回收率在 74%~89% 内,富集因子为 370~445,容易应用于不同食品的抗氧化剂测定。

Shi 等^[57]首次提出了一种利用 2-乙基己基-4-羟基苯甲酸酯(EE)与荧光增白剂 52(FWA52)原位在线合成疏水 DESs,于面条、鱼丸、蘑菇和纸杯等食品接触类材料中分析和提取 FWA52。在最优实验条件下,线性范围为 0.20~25 $\mu\text{g/L}$ ($R^2=0.9995$),检出限和定量限分别为 0.045 和 0.20 $\mu\text{g/L}$,实际样品回收率为 82%~113%,RSD 为 4.7%~9.9%。EE 和 FWA52 结构间可以形成强氢键,正因如此 FWA52 的溶解度逐渐降低,最后从水相中分离。该方法能从食品 and 食品接触材料中高效提取和分析 FWA52,与其他方法相比操作简单、省时、不使用有毒溶剂。

防腐剂在食品工业中是最常见的添加剂,以延长食品保质期和维护消费者健康,但是由于产品制造中不正规使用或超剂量添加,会严重威胁公众健康^[58]。Alimoradi 等^[59]首次研究了一种表面活性剂辅助的 DESs 基液-液微萃取技术,以氯化胆碱、乙酸和丁醇合成三元 DESs,用于从果汁中分离纳他霉素,并结合高效色谱-紫外检测法分析。作者将分析物、表面活性剂和水混溶提取剂形成均匀态,采用盐析作用打破均匀溶液,增强萃取效率。在最佳的萃取工艺条件下,检出限为 0.78 ng/mL,回收率为 76%,RSD 在 4.9%~7.1% 范围内。与其他方法相比,其精密度较高,且能够进行绿色、简便和高效的监测。

传统萃取方法通常消耗大量有机溶剂,而以 DESs 为基础的萃取方法普遍成本低、操作简单且更加环保。可以用于食品中食品添加剂的精准检测和严格管控。

3.5 DESs 在合成色素预处理方法中的应用

色泽是食品感官评价的一项重要指标。天然色素在加工储存过程中不易保存,而人工合成色素更加稳定^[60]。生产商因天然色素价格昂贵而选择廉价的合成色素,更有少部分使用食品违禁染料(如孔雀石绿、苏丹红、酸性橙等)。合成色

素的违规使用会造成巨大的食品安全隐患^[61,62]。因此,检测食品中合成色素的使用量以及是否添加违规染料十分重要。

针对各类食品中合成色素的检测分析手段较多,但部分标准方法步骤复杂,在批量化检测时成本高和效率低的劣势非常明显,而基于 DESs 的色素检测技术能够弥补不足^[63,64]。Ozak 等^[65]利用百里香酚和香豆素合成新型 DESs,结合超声辅助萃取,对香料样品中的苏丹红(I~IV)进行简单、环保的分析。最优参数下, R^2 值高于 0.9989,定量限小于 1.17 $\mu\text{g/L}$,添加样品回收率在 85.55%~92.99% 之间,RSD 在 3.17% 以下。与以往报道方法相比,提取时间相当短,该法可成功应用于不同食品中性质相似的人造色素。

Zhang 等^[66]在 PPG400/ Na_2SO_4 双水相体系的基础上添加氯化胆碱和尿素合成的 DESs,用于饮料中的苋菜红、甲基绿等色素含量。双水相具备生物相容性和可持续性,却无法在一定阶段控制分析物的分布。DESs 的加入影响两相组分,导致各相极性的区别,从而控制色素的位置。同时,研究通过改变 Na_2SO_4 质量产生底相和顶相的相反转现象,上层苋菜红有下降趋势,从 94.45% 减少到 4.09%。与其他使用不同试剂的方法比较,加入 DESs 可以实现对两相中色素的完全控制分配,提高了色素的选择性分离能力。

Xu 等^[67]以亲水性(四丁基溴化铵和聚丙二醇 400)和疏水性(氯化胆碱和甘油)DESs 构建新型双水相系统,针对不溶于水的色素进行分离。实际样品的回收率为 92.3%~106.1%,混合样品中各类色素的回收率在 88.64% 以上。色素的分布关键在于色素的疏水性和成相组分,这极大扩展了双水相系统的设计性能。该方法在色素萃取领域具有出色的裁剪能力,可作为不同疏水性色素的可调控分离系统。

综合上述文献可以看出,DESs 可用于从不同食品样品中萃取分离不同种类的目标化合物,因此,DESs 作为萃取溶剂具有独特的优势,与传统萃取体系相比,DESs 在农药残留、兽药残留、食品添加剂、金属离子、合成色素等物质萃取检测中展现出良好的应用前景。

4 结论与展望

DESs 在化合物分离领域中已经显示出巨大的应用潜力,这不仅是因为它的“绿色性”,还因

为它独特的物理化学性质。作为固相萃取和液-液微萃取中流动相和固定相制备溶剂时, DESs 的可电离性和强大的氢键使其具有与传统有机溶剂不同的效果。用 DESs 代替传统溶剂展现的主要优点,如操作更简单,成本更低和环境安全等。此外,基于食品中农药残留、兽药残留、金属离子、添加剂及染料的安全质量新分析方法的选择性和敏感性往往优于传统的提取技术。然而,对于 DESs 的内在理论和微观结构方面的研究仍不足,其相对于传统有机溶剂的优势尚未充分显现。同时, DESs 因其可设计性具有更大的开拓空间。毫无疑问,在未来利用 DESs 维护食品安全的应用程度将持续增长,以后的研究和发展主要集中在下列 3 个方向:(1)合成新型的 DESs、三元 DESs 或 NADESs,并用于食品样品分析中新型检测技术的开发;(2) DESs 与各种纳米材料结合,提高从复杂食品基质中萃取目标物的萃取效果;(3)探索各种技术与 DESs 的联合使用,改善 DESs 对食品中目标化合物的选择性和萃取性能。

参考文献:

- [1] FAOUR-KLINGBEIL D, OSAILI T M, AL-NABULSI A A, et al. How has public perception of food safety and health risks changed a year after the pandemic and vaccines roll out? [J]. *Food Control*, 2022, **139**: 109 073.
- [2] MIN S, XIANG C, ZHANG X H. Impacts of the COVID-19 pandemic on consumers' food safety knowledge and behavior in China [J]. *J. Integr. Agr.*, 2020, **19**(12): 2 926-2 936.
- [3] DJEKIC I, NIKOLIC A, UZUNOVIC M, et al. Covid-19 pandemic effects on food safety-multi-country survey study [J]. *Food Control*, 2021, **122**: 107 800.
- [4] WONG S K, SIN D W M, KAARLS R, et al. International symposium on "food and health: From measurement science to quality and safety" [J]. *Accredit. Qual. Assur.*, 2012, **17**: 557-560.
- [5] ZHANG C, XING H F, YANG L G, et al. Development trend and prospect of solid phase extraction technology [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2022, **42**: 245-255.
- [6] CASTRO M D L D, PRIEGO-CAOOTE F. Soxhlet extraction: Past and present panacea [J]. *J. Chromatogr. A*, 2010, **1 217**(16): 2 383-2389.
- [7] HIDAYAH N N, ABIDIN S Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review [J]. *Miner. Eng.*, 2017, **112**: 103-113.
- [8] SPRAKEL L M J, SCHUUR B. Solvent developments for liquid-liquid extraction of carboxylic acids in perspective [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **211**: 935-957.
- [9] KAYA S I, CETINKAYA A, OZKAN S A. Green analytical chemistry approaches on environmental analysis [J]. *Trends Environ. Anal.*, 2022, **33**: e00 157.
- [10] GHORBANI M, AGHAMOHAMMADHASSAN M, CHAMSAZ M, et al. Dispersive solid phase microextraction [J]. *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 2019, **118**: 793-809.
- [11] SAJID M. Dispersive liquid-liquid microextraction: Evolution in design, application areas, and green aspects [J]. *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 2022, **152**: 116 636.
- [12] XU H Q, JIA Y, SUN Z D, et al. Environmental pollution, a hidden culprit for health issues [J]. *Eco. Environ. Health*, 2022, **1**(1): 31-45.
- [13] GOUTHAM R, ROHIT P, VIGNESHWAR S S, et al. Ionic liquids in wastewater treatment: A review on pollutant removal and degradation, recovery of ionic liquids, economics and future perspectives [J]. *J. Mol. Liq.*, 2022, **349**: 118 150.
- [14] DIAS A L B, AGUIAR A C, ROSTAGNO M A. Extraction of natural products using supercritical fluids and pressurized liquids assisted by ultrasound: Current status and trends [J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2021, **74**: 105 584.
- [15] SANTOS L B, ASSIS R S, BARRETO J A, et al. Deep eutectic solvents in liquid-phase microextraction: Contribution to green chemistry [J]. *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 2022, **146**: 116 478.
- [16] SAINI A, KUMAR A, PANESAR P S, et al. Potential of deep eutectic solvents in the extraction of value-added compounds from agro-industrial by-products [J]. *Appl. Food Res.*, 2022, **2**(2): 100 211.
- [17] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chem. Commun.*, 2003, **1**: 70-71.
- [18] CHEN Y, XU F X, PANG M M, et al. Microwave-assisted hydrodistillation extraction based on microwave-assisted preparation of deep eutectic solvents coupled with GC-MS for analysis of essential oils from clove buds [J]. *Sustain. Chem. Pharm.*, 2022, **27**: 100 695.
- [19] 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]. *J. Chromatogr. A*, 2022, **1 662**: 462 728.
- [20] GUTIERREZ M C, FERRER M L, MATEO C R, et al. Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: A suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(10): 5 509-5 515.
- [21] FLORINDO C, OLIVEIRA F S, REBELO L P N, et al. Insights into the synthesis and properties of deep eutec-

- tic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids[J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**(10): 2 416-2 425.
- [22] TANG B K, ZHANG H, ROW K H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples [J]. *J. Sep. Sci.*, 2015, **38**(6): 1 053-1 064.
- [23] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **15**(4): 1 280-1 282.
- [24] MOTA-MORALES J D, GUTIERREZ M C, SANCHEZ I C, et al. Frontal polymerizations carried out in deep-eutectic mixtures providing both the monomers and the polymerization medium [J]. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(18): 5 328-5 330.
- [25] TANG B K, ROW K H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences [J]. *Monatsh. Chem.*, 2013, **144**: 1 427-1 454.
- [26] HANSEN B B, SPITTLE S, CHEN B, et al. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2021, **121**(3): 1 232-1 285.
- [27] ABBOTT A P, HARRIS R C, RYDER K S, et al. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems [J]. *Green Chem.*, 2011, **13**(1): 82-90.
- [28] TORREGROSA-CRESPO J, MARSET X, GUILLENA G, et al. New guidelines for testing “Deep eutectic solvents” toxicity and their effects on the environment and living beings [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2020, **704**: 135 382.
- [29] HAYYAN M, HASHIM M A, AL-SAAD M A, et al. Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(2): 455-459.
- [30] TOME L I N, BAIÃO V, SILVA W D, et al. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials [J]. *Appl. Mater. Today*, 2018, **10**: 30-50.
- [31] IMPERATO G, EIBLER E, NIEDERMAIER J, et al. Low-melting sugar-urea-salt mixtures as solvents for Diels-Alder reactions [J]. *Chem. Commun.*, 2005, **9**: 1 170-1 172.
- [32] CHOI Y H, SPRONSEN J V, DAI Y, et al. Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? [J]. *Plant Physiol.*, 2011, **156**(4): 1 701-1 705.
- [33] RADOSEVIC K, ĆURKO N, SRCEK V G, et al. Natural deep eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity [J]. *LWT*, 2016, **73**: 45-51.
- [34] DAI Y, ROZEM E, VERPOORTE R, et al. Application of natural deep eutectic solvents to the extraction of anthocyanins from *Catharanthus roseus* with high extractability and stability replacing conventional organic solvents [J]. *J. Chromatogr. A*, 2016, **1 434**: 50-56.
- [35] NIA N N, HADJMOHAMMAD M R. Amino acids-based hydrophobic natural deep eutectic solvents as a green acceptor phase in two-phase hollow fiber-liquid microextraction for the determination of caffeic acid in coffee, green tea, and tomato samples [J]. *Microchem. J.*, 2021, **164**: 106 021.
- [36] SABZEVARI S, HOFMAN J. A worldwide review of currently used pesticides’ monitoring in agricultural soils [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2022, **812**: 152 344.
- [37] EL-NAHHAL I, EL-NAHHAL Y. Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options [J]. *J. Environ. Manage.*, 2021, **299**: 113 611.
- [38] DHANANJAYAN V, RAVICHANDRAN B. Occupational health risk of farmers exposed to pesticides in agricultural activities [J]. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, 2018, **4**: 31-37.
- [39] NEMATI M, FARAJZADEH M A, MOGADDAM M R A, et al. Development of a gas-controlled deep eutectic solvent-based evaporation-assisted dispersive liquid-liquid microextraction approach for the extraction of pyrethroid pesticides from fruit juices [J]. *Microchem. J.*, 2022, **175**: 107 196.
- [40] SERESHTI H, MOHAMMADI Z, SOLTANI S, et al. Development of a gas-controlled deep eutectic solvent-based evaporation-assisted dispersive liquid-liquid microextraction approach for the extraction of pyrethroid pesticides from fruit juices [J]. *J. Mol. Liq.*, 2022, **364**: 120 077.
- [41] PHOSIRI P, SANTALADCHAIYAKIT Y, BURAKHAM R. Natural deep eutectic solvent-decorated magnetic layered double hydroxide as a sorbent for the enrichment of organochlorine pesticides in environmental samples [J]. *J. Chromatogr. A*, 2022, **1 673**: 46 311.
- [42] ROCHA D C, ROCHA C S, TAVARES D S, et al. Veterinary antibiotics and plant physiology: An overview [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2021, **767**: 144 902.
- [43] TURNIPSEED S B, ANDERSEN W C. Comprehensive analytical chemistry [M]. The Netherlands: Elsevier Besloten Vennootschap, 2008: 307-338.
- [44] RASHID S N, HAYYAN A, HAYYAN M, et al. Ternary glycerol-based deep eutectic solvents: Physicochemical properties and enzymatic activity [J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2021, **169**: 77-85.
- [45] SERESHTI H, ZAREI H M, SOLTANI S, et al. Green vortex-assisted emulsification microextraction using a ternary deep eutectic solvent for extraction of tetracy-

- clines in infant formulas [J]. *Food Chem.*, 2022, **396**: 133-143.
- [46] ZHAO Z X, LIU C, LIAN J X, et al. Development of extraction separation technology based on deep eutectic solvent and magnetic nanoparticles for determination of three sex hormones in milk [J]. *J. Chromatogr. B*, 2021, **1** **166**: 122-158.
- [47] SHISHOV A, GORBUNOV A, BARANOVSKII E, et al. Microextraction of sulfonamides from chicken meat samples in three-component deep eutectic solvent [J]. *Microchem. J.*, 2020, **158**: 105-114.
- [48] VELLINGIRI B, SURIYANARAYANAN A, SELVARAJ P, et al. Role of heavy metals (copper (Cu), arsenic (As), cadmium (Cd), iron (Fe) and lithium (Li)) induced neurotoxicity [J]. *Chemosphere*, 2022, **301**: 134-162.
- [49] ALEKSANDRO A P, MIRKOV I, TUCOVIC D, et al. Immunomodulation by heavy metals as a contributing factor to inflammatory diseases and autoimmune reactions: Cadmium as an example [J]. *Immunol. Lett.*, 2021, **240**: 106-122.
- [50] ZHAO X G, LI Z L, WANG D L, et al. Pollution characteristics, influencing factors and health risks of personal heavy metals exposure: Results from human environmental exposure study in China [J]. *Build Environ.*, 2022, **220**: 109-117.
- [51] KARIMI M, DADFARNIA S, SHABANI A M H, 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.
- [52] ELAHI F, ARAIN M B, KHAN W A, 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**: 133-143.
- [53] RAHMATI N, RAHIMNEJAD M, POURAL 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. Interfac. Sci.*, 2021, **40**: 100-107.
- [54] ALOMAR M K, ALSAADI M A, JASSAM T M, et al. Novel deep eutectic solvent-functionalized carbon nanotubes adsorbent for mercury removal from water [J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2017, **497**: 413-421.
- [55] CAO Y, LIU H L, QIN N B, et al. Impact of food additives on the composition and function of gut microbiota: A review [J]. *Trends Food Sci. Tech.*, 2020, **99**: 295-310.
- [56] MOGADDAM M R A, FARAJZADEH M A, TUZEN M, et al. Organic solvent-free elevated temperature liquid-liquid extraction combined with a new switchable deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction of three phenolic antioxidants from oil samples [J]. *Microchem. J.*, 2021, **168**: 106-113.
- [57] SHI Y Y, LI X, SHANG Y, et al. Effective extraction of fluorescent brightener 52 from foods by in situ formation of hydrophobic deep eutectic solvent [J]. *Food Chem.*, 2020, **311**: 125-130.
- [58] DEY S, NAGABABU B H. Applications of food color and bio-preservatives in the food and its effect on the human health [J]. *Food Chem. Adv.*, 2022, **1**: 100-109.
- [59] ALIMORADI V, MOGADDAM M R A, FARAJZADEH M A, et al. Surfactant-assisted salting-out homogenous liquid-liquid extraction based on deep eutectic solvents using central composite design; application in the extraction of natamycin from fruit juices before its determination by HPLC-UV [J]. *Microchem. J.*, 2022, **179**: 107-114.
- [60] CORRADINI M G. Encyclopedia of food chemistry [M]. The Netherlands: Elsevier B.V., 2019: 291-296.
- [61] DURAZZO A, CAROCHO M, HELENO S, et al. Food dyes and health: Literature quantitative research analysis [J]. *Meas. Food*, 2022, **7**: 100-105.
- [62] LEMOINE A, TOUNIA P. Allergie aux colorants alimentaires: Une pathologie à évoquer avec parcimonie food-dye allergy: A pathology to be evoked sparingly [J]. *Rev. Fr. Allergol.*, 2018, **58**(7): 506-512.
- [63] LAWAL I A, KLINK M, NDUNGU P. Deep eutectic solvent as an efficient modifier of low-cost adsorbent for the removal of pharmaceuticals and dye [J]. *Environ. Res.*, 2019, **179**(B): 108-113.
- [64] ZHU S Q, ZHOU J, JIA H F, et al. Liquid-liquid microextraction of synthetic pigments in beverages using a hydrophobic deep eutectic solvent [J]. *Food Chem.*, 2018, **243**: 351-356.
- [65] OZAK S S, YILMAZ Y. Ultrasound-assisted hydrophobic deep eutectic solvent based solid-liquid microextraction of Sudan dyes in spice samples [J]. *Spectrochim. Acta A.*, 2020, **236**: 118-123.
- [66] ZHANG H M, XU K J, WANG Y Z. Constructing a phase-controllable aqueous biphasic system by using deep eutectic solvent as adjuvant [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **256**: 117-122.
- [67] XU K J, XU P L, WANG Y Z. Aqueous biphasic systems formed by hydrophilic and hydrophobic deep eutectic solvents for the partitioning of dyes [J]. *Talanta*, 2020, **213**: 120-125.