

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

Determination of cadmium in milk samples using deep eutectic solvent based liquid-liquid microextraction-graphite furnace atomic absorption spectrometry system

王素利 曹 钧 丁 伟 潘新亮 石庆东 李 智

WANG Su-li CAO Jun DING Wei PAN Xin-liang SHI Qing-dong LI Zhi

(重庆食品工业研究所有限公司, 重庆 400042)

(Chongqing Food Industry Research Institute Co., Ltd., Chongqing 400042, China)

摘要:目的:加强牛奶中镉含量的监测。方法:建立一种以疏水性低共熔溶剂为萃取剂的液液微萃取方法,结合石墨炉原子吸收分光光度计进行定量测定。通过对不同种类低共熔溶剂(EDS)进行筛选,发现百里香酚和乳酸在摩尔比为 1:1 时形成的疏水性低共熔溶剂萃取回收率最高,同时对低共熔溶剂(DES)的用量、待测液 pH 值、样品前处理方式等条件进行优化。结果:在最佳试验条件下,镉在 0~3.0 ng/mL 的质量浓度范围内线性良好,相关系数为 0.998,方法检出限为 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$;加标回收率为 94.7%~113.0%,相对标准偏差(RSD)为 0.38%~7.00%。结论:以疏水性低共熔溶剂为萃取剂的液液微萃取方法简单快速、检出限低、结果准确,适用于牛奶中镉的测定。

关键词:镉;疏水性低共熔溶剂;液液微萃取;牛奶;石墨炉原子吸收光谱法

Abstract: Objective: This study aimed to improve the safety supervision of cadmium in milk samples. Methods: A liquid-liquid microextraction method based on hydrophobic deep eutectic solvent (DES) was developed for the determination of cadmium in milk samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The types of deep eutectic solvents were selected for high extraction efficiencies and it was found that DES composed of thymol and lactic acid at the molar ratio of 1:1

provided higher extraction efficiency. In addition, several important experimental conditions including the volume of DES, sample pH value, the pretreatment methods of samples were optimized. Results: Under the optimized conditions, Cd had good linearity in the range of 0~3.0 ng/mL, and the correlation coefficient was 0.998. The detection limit was 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recoveries ranged from 94.7% to 113.0% with relative standard deviations (RSD) of 0.38%~7.00%. Conclusion: With the advantages of simplicity, rapidness, exactness and low detection limit, this method could be used for the detection of cadmium in milk samples.

Keywords: cadmium; hydrophobic deep eutectic solvent; liquid-liquid microextraction; milk; graphite furnace atomic absorption spectrometry

镉是一种严重危害人体健康的剧毒重金属^[1],摄入过量镉会导致肾脏、肝脏、骨骼、肺部、生殖器官等的损伤,引起泌尿系统、心血管系统、免疫系统的功能病变^[2]。随着环境污染的加剧,奶牛在饲养过程中摄入含有重金属的饲料及饮用水的风险也逐渐提高,通过生物迁移和富集,容易导致牛奶中重金属含量超标^[3]。

目前比较常用的镉含量测定方法主要有石墨炉原子吸收法^[4-5]、原子荧光光谱法^[6]、电感耦合等离子体质谱法^[4,7-8]、电感耦合等离子体发射光谱法^[9]、比色分析法^[10]等。这些检测方法一般采用湿法消解、微波消解、干法灰化、压力消解罐消解等对样品进行前处理,步骤繁琐,耗时较长,试剂消耗量大,容易造成环境污染,而且前处理过程中样品溶液易受到污染造成假阳性的结果。

分散液液微萃取技术(DLLME)是一种简单、快速、高效的样品前处理方法,具有简单、廉价、快速、富集倍数

基金项目:重庆市科研机构绩效激励引导专项项目(编号: cstc2022jxjl110002);重庆市渝中区基础研究与前沿探索项目(编号:20180145)

作者简介:王素利,女,重庆食品工业研究所有限公司高级工程师,硕士。

通信作者:李智(1983—),女,重庆食品工业研究所有限公司高级工程师,硕士。E-mail: 13810392@qq.com

收稿日期:2022-10-18 **改回日期:**2023-04-26

高、提取溶剂用量少等特点^[11]。传统 DLLME 的提取溶剂通常为有机溶剂和离子液体,毒性较大且对环境不友好^[12]。低共熔溶剂(DESs)是由氢键受体(HBA)和氢键供体(HBD)在一定温度下通过氢键作用形成的液体混合物^[13]。与传统溶剂相比,低共熔溶剂具有毒性低、合成简单、原料来源丰富、价格低廉、可生物降解等优势^[14],作为一种新型绿色的 DLLME 提取溶剂,已广泛应用于样品中农兽药残留^[15-17]、食品添加剂^[14,18-19]、重金属^[20-22]等的萃取。

研究拟以百里香酚和乳酸为原料,通过加热搅拌合成一种新型二元疏水性低共熔溶剂。以此低共熔溶剂作为提取溶剂,吡咯烷二硫代氨基甲酸铵作为螯合剂,采用分散液液微萃取技术对牛奶样品中的镉进行萃取,同时结合石墨炉原子吸收分光光度计对目标物进行分析,以期实现对牛奶中镉的快速准确测定,为牛奶质量安全提供相关技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

一级水:符合 GB/T 6682—2008 一级水要求,自制;

硝酸、盐酸:优级纯,重庆川东化工(集团)有限公司;

乙酸、氢氧化钠:分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司;

无水乙酸钠、三氯乙酸:分析纯,成都市科隆化学有限公司;

磷酸二氢铵:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

百里香酚:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

乳酸:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

铬标准溶液:1 000 mg/L,中国计量科学研究院;

镍标准溶液:1 000 mg/L,北京曼哈格生物科技有限公司;

镉、钠、钾、铜、铝、锌、铅、铁、钙、镁、锰标准溶液:1 000 mg/L,美国 Inorganic Ventures 公司;

牛奶样品:市售。

1.1.2 主要仪器设备

石墨炉原子吸收分光光度计:ICE3500 型,美国赛默飞世尔科技公司;

超纯水器:GWB-1 型,北京普析通用仪器有限责任公司;

高速冷冻离心机:TGL-1650 型,四川蜀科仪器有限公司;

电子分析天平(0.001 g):JA3003A 型,上海精天电子仪器有限公司;

微波消解仪:TOPEX 型,上海屹尧仪器科技发展有限公司;

漩涡混合器:VM-B 基本型,上海安谱实验科技股份有限公司;

恒温磁力搅拌器:JB-2A 型,上海雷磁创益仪器仪表有限公司。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制 称取 5 g 空白牛奶样品,加入不同梯度的镉标准品使用液,按 1.2.4 进行处理,分别配制成质量浓度为 0.50,1.00,1.50,2.00,3.00 ng/mL 的基质标准工作溶液,现配现用。

1.2.2 石墨炉原子吸收分光光度计工作条件 检测波长为 228.8 nm,狭缝宽为 0.5 nm,灯电流为 8 mA,载气为氩气,背景校正为塞曼效应,进样体积 10 μ L。干燥温度 100 $^{\circ}$ C,干燥时间 30 s;灰化温度 550 $^{\circ}$ C,灰化时间 20 s;原子化温度 1 500 $^{\circ}$ C,原子化时间 3 s;净化温度 2 400 $^{\circ}$ C,净化时间 3 s。基体改进剂为 10 g/L 磷酸二氢铵溶液,由仪器自动进样器在线加入,加入量为 5 μ L。

1.2.3 低共熔溶剂的制备 将百里香酚和乳酸分别按照摩尔比为 3:1,2:1,1:1,1:2,1:3 加入到 100 mL 带盖的玻璃瓶中,将玻璃瓶置于 60 $^{\circ}$ C 水浴中进行磁力搅拌,直至形成均匀透明的液体。冷却后,提取溶剂(DES)在室温下密封保存。

1.2.4 样品前处理及试验条件优化

(1) 样品前处理:称取 5 g 牛奶样品于 15 mL 离心管中,加入 25 μ L 硝酸,振荡 30 s 后,在 8 000 r/min 下离心 5 min,取出全部上清液于另一 15 mL 离心管中。在上清液中补加水至 10 mL,加 1 mL 乙酸—乙酸钠缓冲溶液(pH 约为 4),再加入 1 mL 10 g/L 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵水溶液(现配现用)。混匀后,加入 0.5 mL DES,涡旋 2 min,使 DES 与样液充分接触,得到乳白色浑浊溶液。将此浑浊溶液于 8 000 r/min 离心 5 min,DES 与水相分层,吸取上层 DES 于进样杯中,待测。

(2) 试验条件优化:在空白牛奶样品中添加 0.2 μ g/kg 的 Cd²⁺ 制成加标样品,按照上述方法进行检测,分别单独考察提取溶剂(DES)用量(100,200,300,400,500,600,700 μ L)及待测液 pH 值(即在牛奶样品沉淀蛋白质得到的上清液中补加水至 10 mL 后,加入 0.1 mol/L 的盐酸或氢氧化钠溶液,将 pH 值调节为 2.0,4.0,5.0,6.0,7.0,10.0,12.0)对镉萃取回收率的影响。另外,由于牛奶样品中蛋白质含量丰富,在进行液液微萃取前需去除样品中的蛋白质,因此考察蛋白质沉淀剂种类(三氯乙酸、硝酸)和硝酸用量(10,25,50,100 μ L)对试验效果的影响。

1.2.5 其他共存离子的干扰影响 在 5 g 空白牛奶样品中加入 0.2 μ g/kg 的 Cd²⁺,再分别加入 200 μ g/kg 的其他

金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+})，其余操作步骤同 1.2.4(1)，考察牛奶样品中常见共存离子对 Cd^{2+} 吸光度值的影响。

1.2.6 方法学评价

(1) 线性关系与检出限：以标准曲线工作液的浓度为横坐标，相应的吸光度值为纵坐标，绘制标准曲线。平行测定空白溶液 20 次，计算吸光度值的标准偏差 S ，按式(1)计算检出限。

$$C_L = 3S/b, \quad (1)$$

式中：

C_L ——检出限，ng/mL；

S ——测定 20 次空白溶液的标准偏差；

b ——标准工作曲线的斜率。

(2) 回收率和精密度：选取不同种类的牛奶样品进行加标回收试验，添加水平分别为 0.050, 0.100, 0.200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，每个添加水平进行 3 次平行试验，计算回收率和精密度。

1.2.7 实际样品测定 按照建立的方法对市售 20 批次牛奶样品中的镉含量进行测定。

2 结果与分析

2.1 DES 种类的影响

当百里香酚和乳酸摩尔比为 3:1, 2:1, 1:1 时，镉的回收率分别为 73.9%, 81.6%, 94.0%；即随百里香酚和乳酸摩尔比的减小，回收率逐渐增大，摩尔比为 1:1 时，回收率最大。但当百里香酚和乳酸的摩尔比为 1:2 和 1:3 时，萃取后上层萃取溶剂体积明显减少，且摩尔比为 1:3 时的比 1:2 时的减少更为明显，可能是因为乳酸过量没有足够的百里香酚与其结合未能形成 DES，以乳酸单体的形式存在，而混合在萃取溶剂中的乳酸在萃取过程中溶解于水中使得萃取后上层萃取溶剂体积比加入时减少。同时，由于上层萃取溶剂无法完全取出，所以无法定量计算镉的回收率。因此，百里香酚和乳酸的最佳摩尔比例选择为 1:1。

2.2 DES 用量的影响

当 DES 用量为 100, 200 μL 时，由于表面张力的作用，在现有试验条件下，上层 DSE 溶液不易吸取。DES 用量 $\geq 300 \mu\text{L}$ 时，镉的萃取回收率基本一致，无显著性差异(如图 1)。考虑到 DES 用量为 300, 400 μL 时，吸取萃取后的 DES 体积较少，且需小心吸取避免吸入水相，较为耗时，因此，选择 DES 用量为 500 μL 。

2.3 pH 值的影响

如图 2 所示，在试验范围内，pH 值对萃取效果的影响不大。测定萃取后的下层水相的 pH 值时发现，所有下层水相的 pH 值均在 3.0 与 4.0 之间，可能是在萃取过程中有少量组成 DES 的乳酸在不同 pH 值的环境中发生了不同程度的解离，使得下层水相的 pH 值维持在相对稳定

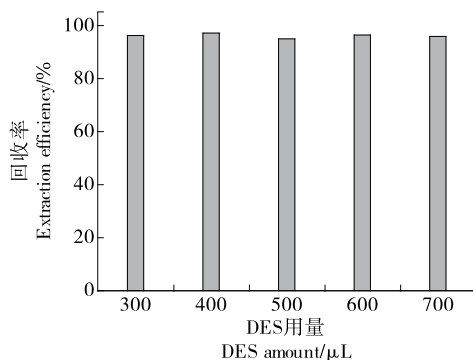


图 1 DES 用量对镉萃取回收率的影响

Figure 1 Effects of DES amount on the extraction efficiency of cadmium ($n=6$)

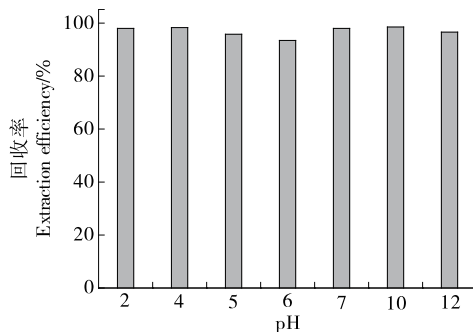


图 2 pH 值对镉萃取回收率的影响

Figure 2 Effects of pH value on the extraction efficiency of cadmium ($n=6$)

的水平。同时牛奶样品沉淀蛋白质得到的上清液补加水至 10 mL 后，测得的 pH 值一般在 3.5 左右，因此，试验无需调节 pH 值。

2.4 牛奶样品沉淀蛋白质方式的选择

一般使用三氯乙酸^[22]或硝酸^[23]进行牛奶样品中蛋白质的沉淀。参照文献[22]的方法在 5 g 牛奶样品中加入 50 mg 三氯乙酸代替 1.2.4(1)中 25 μL 硝酸，其余步骤同 1.2.4(1)。结果发现，三氯乙酸可以实现牛奶中蛋白质的变性，但是萃取后上层 DES 溶液消失，可能是三氯乙酸与 DES 溶液发生了反应，使其全部溶于水相中。在 5 g 牛奶样品中分别加入 10, 25, 50, 100 μL 硝酸，考察硝酸用量沉淀蛋白质的效果。加入 10 μL 硝酸时，蛋白质沉淀不完全；加入量为 25 μL 及以上时，蛋白质沉淀完全，综合考虑，选择加入 25 μL 硝酸沉淀蛋白质。

2.5 其他共存离子的干扰影响

试验中吡咯烷二硫代氨基甲酸铵与镉整合形成有机化合物吡咯烷二硫代氨基甲酸镉，再利用 DES 将该有机化合物萃取到有机相中。吡咯烷二硫代氨基甲酸铵与其他金属离子也会形成配合物可能会对试验结果造成干扰，因此需考察牛奶样品中常见共存离子对镉吸光度值的影响。如图 3 所示，在 1 000 倍浓度其他离子存在的情况下，吸光度值相对于单独的 Cd^{2+} 并未发生显著性变化，

说明高浓度的其他金属离子不会对 Cd^{2+} 吸光度值产生干扰,因此,该方法具有较好的选择性和抗干扰能力。

2.6 方法学验证

2.6.1 线性关系与检出限 按照仪器工作条件对系列基质匹配工作溶液进行测定,镉质量浓度为 $0\sim 3.0\text{ ng/mL}$ 时,标准工作曲线线性良好,相关系数为 0.998 。按照式(1)计算得到的检出限为 0.20 ng/mL ,当称样量为 5 g ,DES用量为 $500\text{ }\mu\text{L}$ 时,方法的检出限为 $0.02\text{ }\mu\text{g/kg}$,为GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》中方法检出限(0.001 mg/kg)的 $1/50$ 。

2.6.2 回收率和精密度 由表1可知,3个添加水平的加标回收率为 $94.7\%\sim 113.0\%$,相对标准偏差(RSD)为 $0.38\%\sim 7.00\%$,符合GB/T 27404—2008《实验室质量

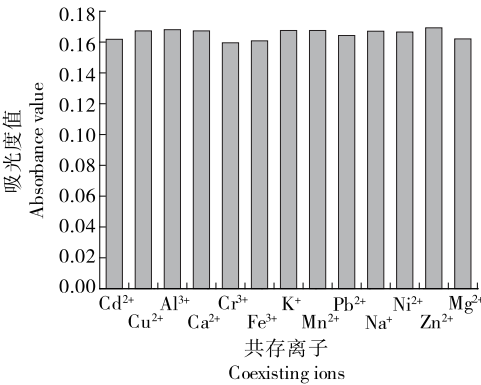


图3 共存离子的干扰性试验结果

Figure 3 The results of interference of coexisting ions ($n=6$)

表1 精密度及回收率试验结果

Table 1 The results of recoveries and relative standard deviations ($n=3$)

样品	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标值 $0.050\text{ }\mu\text{g/kg}$			加标值 $0.100\text{ }\mu\text{g/kg}$			加标值 $0.200\text{ }\mu\text{g/kg}$		
		测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
纯牛奶1	未检出	0.048 9	97.9	4.27	0.094 7	94.7	6.70	0.198	99.0	5.11
纯牛奶2	未检出	0.054 4	109.0	3.58	0.099 0	99.0	5.23	0.211	105.0	0.60
纯牛奶3	未检出	0.053 4	107.0	4.45	0.108 0	108.0	7.00	0.210	105.0	1.93
低脂纯牛奶	未检出	0.056 6	113.0	2.47	0.104 0	104.0	4.38	0.207	103.0	4.92
高钙低脂奶	未检出	0.056 4	113.0	0.38	0.109 0	109.0	2.69	0.206	103.0	5.19
早餐奶	0.040 0	0.090 7	101.0	4.46	0.145 0	105.0	1.00	0.230	95.2	2.80

控制规范 食品理化检测》附录F的要求,说明该方法具有较好的准确性和重复性。

2.7 与国标方法比较

为了进一步验证该方法测定牛奶中镉的可行性,将该方法与GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》进行比较。如表2所示,两种方法的测定结果之间无显著差异,说明试验方法适用于牛奶中镉的测定。

表2 试验方法与国标方法测定结果比较[†]

Table 2 Comparison between the results of this method and national standard method ($n=3$) $\mu\text{g/kg}$

样品	试验方法	国标方法
1#	0.206 ± 0.008	0.195 ± 0.007
2#	0.258 ± 0.013	0.263 ± 0.014
3#	0.264 ± 0.011	0.247 ± 0.017
4#	0.197 ± 0.008	0.204 ± 0.014
5#	0.210 ± 0.013	0.194 ± 0.007

[†] ① 因国标方法检出限高于试验方法检出限,为了使两种方法在同一浓度水平进行比较,在国标方法的前处理过程中增大了样品称样量并且减少了最后的定容体积;② 所使用样品是人为添加目标物的阳性样品。

2.8 样品测定

采用该方法对随机抽取的20批次牛奶样品中的镉进行测定,每个样品平行测定3次。如表3所示,在3批次牛奶样品中检出镉,其余未检出。检出含量分别为 $0.152, 0.206, 0.040\text{ }\mu\text{g/kg}$,均低于GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》中的方法的检出限($1\text{ }\mu\text{g/kg}$),表明牛奶中镉的污染度较低。

3 结论

建立了基于低共熔溶剂的液液微萃取结合原子吸收分光光度计检测牛奶中镉的分析方法,并对建立的方法进行方法学验证。该方法无需消耗大量酸性试剂,对人

表3 实际样品测定结果

Table 3 The results of real sample determination

样品	样品批次	检出批次	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
纯牛奶	10	1	0.152
低脂纯牛奶	4	0	/
高钙低脂奶	3	1	0.206
早餐奶	3	1	0.040

奶中镉的测定。下一步将继续探索将该方法应用于其他基质样品中镉的测定的可行性,同时可研究该前处理提取富集方法对于其他种类重金属如铅、铬等的适用性,以期进一步扩大该方法的适用范围。

参考文献

- [1] 赵旭, 吴世嘉, 乐琳, 等. 基于核酸适配体的镉离子可视化检测方法[J]. 食品与机械, 2018, 34(6): 35-38.
ZHAO X, WU S J, YUE L, et al. Aptamer-based colorimetric detection of Cd²⁺[J]. Food & Machinery, 2018, 34(6): 35-38.
- [2] ERCAL N, GURERORHAN H, AYKINBURNS N. Toxic metals and oxidative stress part I: Mechanisms involved in metal induced oxidative damage[J]. Current Topics in Medicinal Chemistry, 2001, 1(6): 529-539.
- [3] 程国栋, 张良政, 孙玉梅, 等. 石墨炉原子吸收光谱法同时测定牛奶中铅、铬[J]. 中国乳品工业, 2017, 45(10): 39-41.
CHENG G D, ZHANG L Z, SUN Y M, et al. Graphite furnace atomic absorption spectrometric method for the simultaneous determination of lead and chromium in milk [J]. China Dairy Industry, 2017, 45(10): 39-41.
- [4] 杨晓忱. 石墨炉原子吸收光谱法及电感耦合等离子体质谱法测定大米粉中镉含量[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(7): 114-121.
YANG X C. Cadmium determination in rice flour by graphite furnace atomic absorption spectrometry and verification by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. China Food Additives, 2021, 32(7): 114-121.
- [5] 王松, 毕容, 褚添, 等. 微波消解—石墨炉原子吸收法对多种进口婴幼儿米粉中铅、镉的测定分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(4): 415-417.
WANG S, BI R, CHU T, et al. Determination and analysis of lead and cadmium in a variety of imported rice noodles for infants and young children by microwave digestion-atomic absorption graphite furnace method [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2022, 32(4): 415-417.
- [6] 晏廷照, 李佳华, 陈艳晶. 原子荧光光谱法测定山药中砷、汞、铅的含量[J]. 轻纺工业与技术, 2020, 49(7): 120-121.
YAN T Z, LI J H, CHEN Y J. Determination of arsenic, mercury, cadmium and lead in yam by atomic fluorescence spectrometry[J]. Light and Textile Industry and Technology, 2020, 49(7): 120-121.
- [7] 严正, 沈建红, 邱香, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定婴幼儿谷类辅食中 17 种金属元素[J]. 食品科技, 2021, 46(2): 309-314.
YAN Z, SHEN J H, QIU X, et al. Determination of 17 kinds of metallic elements in cereal-based complementary foods for infants and young children by microwave digestion and ICP-MS method[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(2): 309-314.
- [8] 夏拥军, 曹文忠. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法与原子吸收光谱(AAS)法测定西洋参中的镉[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(4): 28-32.
- XIA Y J, CAO W Z. Determination of cadmium in gen-seng by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption spectrometry (AAS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 28-32.
- [9] 杨秀芳, 许凌, 徐建峰, 等. 微波消解—电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中的镉[J]. 食品科学, 2011, 32(18): 218-220.
YANG X F, XU L, XU J F, et al. Determination of cadmium in tea using microwave digestion and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. Food Science, 2011, 32(18): 218-220.
- [10] GUO Y M, ZHANG Y, SHAO H W, et al. Label-free colorimetric detection of cadmium ions in rice samples using gold nanoparticles [J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(17): 8 530-8 534.
- [11] 张琰, 张耀海, 焦必宁. 离子液体—分散液液微萃取在食品及环境污染物检测中的应用[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 250-259.
ZHANG Y, ZHANG Y H, JIAO B N. Application of ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of contaminants in foods and environment: A review [J]. Food Science, 2015, 36(5): 250-259.
- [12] 林志豪, 张耀海, 焦必宁, 等. 深共晶溶剂—分散液液微萃取在食品及环境污染物检测中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(7): 260-268.
LIN Z H, ZHANG Y H, JIAO B N, et al. Application of deep eutectic solvents-dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of contaminants in food and environment[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(7): 260-268.
- [13] OVIEDO M N, FIORENTINI E F, LLAVER M, et al. Alternative solvent systems for extraction and preconcentration of trace elements[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2021, 137: 116227.
- [14] 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, 38(11): 1 358-1 363.
ZHOU J, YU J, ZHU S Q, et al. Determination of 11 organic synthetic pigments in drink and compound wine by deep eutectic solvent extraction/high performance liquid chromatography [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(11): 1 358-1 363.
- [15] 朱清, 龙冰华, 陈星航, 等. 疏水性低共熔溶剂液液微萃取/高效液相色谱法测定豆奶中三嗪类和苯脲类除草剂[J]. 分析测试学报, 2021, 40(10): 1 467-1 473.
ZHU Q, LONG B H, CHEN X H, et al. Determination of triazine and phenylurea herbicides in soy milk by high performance liquid chromatography with hydrophobic deep eutectic solvent based liquid-liquid microextraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(10): 1 467-1 473.
- [16] 张华, 陈强, 刘永静. 疏水性低共熔溶剂对水中 5 种非甾体抗炎药物的萃取研究[J]. 药学研究, 2020, 39(6): 320-325.
ZHANG H, CHEN Q, LIU Y J. Extraction of five non-steroidal anti-inflammatory drugs in water by hydrophobic deep eutectic solvent[J]. Journal of Pharmaceutical Research, 2020, 39(6): 320-325.

(下转第 151 页)

- [22] 周慧娟, 高晓飒, 叶正文, 等. 基于相关性和时序分析的鲜食黄桃安全贮藏期的确定及品质预测[J]. 食品与机械, 2022, 38(8): 144-151, 226.
- ZHOU H J, GAO X F, YE Z W, et al. Prediction of safe storage period and quality of fresh yellow peach based on correlation and time series analysis[J]. Food & Machinery, 2022, 38(8): 144-151, 226.
- [23] 王燕霞, 王晓蔓, 关军锋. 梨肉质质地性状分析[J]. 中国农业科学, 2014, 47(20): 4 056-4 066.
- WANG Y X, WANG X M, GUAN J F. Flesh texture characteristic analysis of pear[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(20): 4 056-4 066.
- [24] 袁成龙, 董晓颖, 李培环, 等. TPA 质构分析硬肉桃果实采后质地变化[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 273-276.
- YUAN C L, DONG X Y, LI P H, et al. Changes in texture properties of crisp peach during postharvest storage by texture profile analysis[J]. Food Science, 2013, 34(20): 273-276.
- [25] 蒋爽, 岳晓燕, 滕元文, 等. 不同砂梨果实中糖酸含量及代谢相关基因表达分析[J]. 果树学报, 2016, 33(S1): 65-70.
- JIANG S, YUE X Y, TENG Y W, et al. The contents of sugars and acids, and the expression analysis of metabolism-associated genes in fruit of *Pyrus pyrifolia* [J]. Journal of Fruit Science, 2016, 33(S1): 65-70.
- [26] 姚改芳, 张绍铃, 吴俊, 等. 10 个不同系统梨品种的可溶性糖与有机酸组分含量分析[J]. 南京农业大学学报, 2011, 34(5): 25-31.
- YAO G F, ZHANG S L, WU J, et al. Analysis of components and contents of soluble sugars and organic acids in ten cultivars of pear by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2011, 34(5): 25-31.
- [27] 闫子茹, 岳肖肖, 赵江丽, 等. 基于电子鼻分析 1-MCP 对“香红梨”后熟进程的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(4): 271-275, 281.
- YAN Z R, YUE Y X, ZHAO J L, et al. Effect of 1-MCP on the ripening process of 'Xianghong' pears based on the electronic nose analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(4): 271-275, 281.
- [28] 赵策, 马飒飒, 张磊, 等. 基于电子鼻技术的皇冠梨腐败等级分类研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 246-258.
- ZHAO C, MA S S, ZHANG L, et al. Research on classification of rotten grades of huangguan pears on electronic nose technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 246-258.
- [29] 马天晓, 王佳慧, 刘震, 等. 泌阳瓢梨贮藏过程中香气成分组成及变化的研究[J]. 经济林研究, 2013, 31(3): 35-40.
- MA T X, WANG J H, LIU Z, et al. Composition and change of aroma components in *Pyrus breschneideri* during storage [J]. Nonwood Forest Research, 2013, 31(3): 35-40.
- [30] 李国鹏, 贾惠娟, 王强. 油红梨 (*Pyrusussuriensis*) 果实成熟过程中香气成分的变化[J]. 果树学报, 2012, 29(1): 11-16.
- LI G P, JIA H J, WANG Q, et al. Changes of aromatic composition in 'Youhongli' (*Pyrusussuriensis*) fruit during fruit ripening[J]. Journal of Fruit Trees, 2012, 29(1): 11-16.
- [31] 周慧娟, 杜纪红, 苏明申, 等. 水蜜桃果皮中色素和芳香物质变化与其内在品质的相关性[J]. 经济林研究, 2019, 37(1): 1-10.
- ZHOU H J, DU J H, SU M S, et al. Relationship of content changes of pigments and aromatic compounds in pericarp with internal quality of honey peach fruits [J]. Non-wood Forest Research, 2019, 37(1): 1-10.
- [32] ABIDI W, CANTIN C M, JIMENEZ S, et al. Influence of antioxidant compounds, total sugars and genetic background on the chilling injury susceptibility of a non-melting peach (*Prunus persica* (L.) Batsch) progeny[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95: 51-358.
- (上接第 72 页)
- [17] SHISHOV A, GERASIMOV A, NECHAEVA D, et al. An effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent decomposition: Determination of ketoprofen and diclofenac in liver[J]. Microchemical Journal, 2020, 156: 104837.
- [18] OZAK S S, YILMAZ Y. Ultrasound-assisted hydrophobic deep eutectic solvent based solid-liquid microextraction of Sudan dyes in spice samples[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 236: 118353.
- [19] LIU W, ZHANG K D, YU J J, et al. A green ultrasonic-assisted liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of TBHQ in edible oils [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(9): 3 209-3 215.
- [20] HABIBOLLAHI M H, 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]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(2): 656-665.
- [21] SOROURADDIN S M, FARAJZADEH M A, OKHRAVI T. Application of deep eutectic solvent as a disperser in reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of Cd (II) and Zn (II) ions from oil samples[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 93: 103590.
- [22] SOROURADDIN S M, FARAJZADEH M A, DASTOORI H. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method based on a ternary deep eutectic solvent as chelating agent and extraction solvent for preconcentration of heavy metals from milk samples[J]. Talanta, 2020, 208: 120485.
- [23] 吴平, 陈雷, 范立英. 免消解原子荧光法测定牛奶中的铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(7): 1 536-1 538.
- WU P, CHEN L, FAN L Y. Determination of lead in milk by non-digestion atomic fluorescence spectrometer[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 22(7): 1 536-1 538.