



食品工业科技

Science and Technology of Food Industry

ISSN 1002-0306, CN 11-1759/TS



《食品工业科技》网络首发论文

题目：天然低共熔溶剂对坛紫菜中重金属的去除效果及其品质的影响
作者：杨茜，徐永强，臧园园，陈志刚
网络首发日期：2020-06-17
引用格式：杨茜，徐永强，臧园园，陈志刚. 天然低共熔溶剂对坛紫菜中重金属的去除效果及其品质的影响. 食品工业科技.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20200617.1723.042.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

天然低共熔溶剂对坛紫菜中重金属的去除效果及其品质的影响

杨茜¹, 徐永强², 臧园园¹, 陈志刚^{1*}

(1 南京农业大学 食品科技学院, 江苏 南京 210000;

2 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要：天然低共熔溶剂 (natural deep eutectic solvents, NADESs) 是一种绿色溶剂。本文制备了 2 类 28 种 NADESs, 旨在研究利用 NADESs 去除坛紫菜中 Pb、Cd、Cr、As 和 Cu 五种重金属, 并对去除条件进行优化, 同时探究去除过程中对坛紫菜品质的影响。结果表明, 与对照纯水相比, NADESs 对重金属的去除率均显著提高, Pb、Cd、Cr、As 和 Cu 的去除率分别为 17.4%~87.54%, 57.54%~100%, 9.8%~48.59%, 21.32%~78.24% 和 11.68%~79.73%。NADESs 去除坛紫菜中重金属的最佳条件是含水量 (v/v) 为 10%, 固液比为 1:20。此外, 添加 20% (v/v) 的天然表面活性剂阿拉伯胶 (arabic gum, AG, 浓度 1%) 可以进一步提高 NADESs 的重金属去除率。在重金属去除过程中, 不同基质的 NADESs 会对坛紫菜品质造成不同的影响, 与对照组水相比, 坛紫菜中可溶性蛋白含量在经过洗脱后显著降低, 多糖和脂肪无显著变化 ($p>0.01$), NADESs 不会对紫菜的感官品质产生影响, 对质构的影响主要是弹性降低。由此, 本研究首次建立了一种绿色有效的去除坛紫菜中重金属的方法, 丰富了 NADESs 在食品中的应用, 也为其它食品中重金属的去除提供了新思路。

关键词：天然低共熔溶剂 (NADESs), 重金属, 坛紫菜, 去除, 品质

Removal of Natural Deep Eutectic Solvents on Heavy Metals in *Porphyra Haitanensis* and Its Effect on Its Quality

YANG Xi¹, XU Yongqiang², ZANG Yuanyuan¹, CHEN Zhigang^{1*}

(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Jiangsu Nanjing 210095, China;

College of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China)

Abstract: Natural deep eutectic solvents (NADESs) are green solvents. In this paper, 28 kinds of NADESs of 2 types were prepared, and this manuscript aims to study the removal of Pb, Cd, Cr, As, Cu from *Porphyra haitanensis* (*P. haitanensis*) by using NADESs and to optimize the removal conditions. At the same time, it explored the impact on the quality of *P. haitanensis* during removal. Results showed that the removals were significantly improved by NADESs compared with control where the removal rates of Pb, Cd, Cr, As and Cu were 17.4%-87.54%, 57.54%-100%, 9.8%-48.59%, 21.32%-78.24% and 11.68%-79.73%, respectively. The optimal condition was 10% water content (v/v) and solid-liquid ratio of 1:20. In addition, the addition of 20% (v/v) natural surfactant arabic gum (AG, 1%) can further increase the heavy metals removal rates of NADESs. During the removal of heavy metals, NADESs of different substrates have different effects on the quality of *P. haitanensis*. Compared with the control, the soluble protein content in *P. haitanensis* significantly decreased after elution, and there was no significant change in polysaccharides and fats ($p>0.01$). NADESs would not affect the sensory quality of *P. haitanensis*, and the main impact on the texture was the reduction of elasticity. Therefore, for the first time, a green and effective method for removing heavy metals from *P. haitanensis* was established in this study, which enriched the application of NADESs in food and provided new ideas for the removal of heavy metal in algae food.

Keywords: natural deep eutectic solvents (NADESs); heavy metals; *Porphyra haitanensis*; removal

中图分类号: TS201.2 文献标志码: A

基金项目: 江苏农业产业技术体系(JATS-2019-442); 江苏省高等学校优势学科建设项目(080-820830)

第一作者简介: 杨茜 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工。E-mail: 2017108007@njau.edu.cn

*通信作者简介: 陈志刚 (1971-), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品加工。E-mail: zgchen@njau.edu.cn

近年来,随着现代工业的不断发展,过量的重金属离子释放进入水体从而导致了严重的环境污染问题^[1]。重金属具有较高的毒性和致癌性,且无法生物降解,可通过食物链进行生物富集,最终威胁人类健康^[2]。坛紫菜是一种集中养殖在近海海域的可食藻类,含有丰富的营养物质和生物活性物质,在全世界范围内被广泛销售与食用^[3],但是坛紫菜的细胞壁中多糖和蛋白质所携带的羧基、硫酸根和磷酸根是优异的重金属结合位点,具有很强的吸附能力,重金属超标情况十分严峻^[4,5],所以对坛紫菜进行重金属治理显得尤为重要。

目前国内外对藻类中重金属的脱除研究较少,主要是采用化学法进行去除,包括利用有机酸(柠檬酸、醋酸)、无机酸(盐酸)、碱液、乙醇等^[6-8],以及超声辅助法^[9,10]。综合考虑去除效果、安全性和环保性,开发出更加绿色、高效的洗脱剂具有重大意义。

天然低共熔溶剂(NADESs)是一种绿色、可持续溶剂,在化工、医药及生物方面已有广泛的应用^[11-14]。NADESs是指在合适温度下混合一定摩尔比的天然产物原料作为氢键供体和氢键受体并且在室温下为液态的低共熔混合物^[15,16],它具有合成方便、成本低、原料易获得、毒性低且性质可调节等优点^[11]。现阶段 NADESs 更多地被用于土壤和污水中的重金属去除^[17-20],研究表明 NADESs 可以通过攻击富含电子对的有机碳位来释放土壤中的铅离子,且在进行洗涤后土壤没有发生腐蚀或矿物质变化,同时,NADESs 易溶于水,可以很好的与洗涤后的样品进行分离^[18]。然而,NADESs 从未被用作从藻类食品中去除污染物的洗脱剂。本研究通过加热的方法制备了 28 种不同基质的 NADESs,通过洗涤的方式对坛紫菜进行了重金属去除,同时研究了 NADESs 与表面活性剂的协同去除效果,并且分析了重金属去除前后坛紫菜中主要营养物质和质构的变化,为 NADESs 去除紫菜中重金属提供了理论依据,也为 NADESs 在其他食品中的应用提供了一定的理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

紫菜成分分析标准物质 GBW10023 购自国家标准物质中心; Pb、Cd、Cr、As、Cu 五种标准贮备溶液(1000 mg/L) 来自中国计量科学研究院; 氯化胆碱(≥98.0%)、D-(+)-木糖、蔗糖、D-(+)-葡萄糖(≥99.5%),果糖、山梨糖、甘露糖、D-(+)-半乳糖、L-(+)-阿拉伯糖、L-(+)-鼠李糖、海藻糖、木糖醇、山梨醇、甘油、L-脯氨酸、L-丙氨酸、甘氨酸、L-组氨酸、L-赖氨酸、L-精氨酸(≥99.0%)、1,2-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、皂素、十二烷基硫酸钠(医药级)、甜菜碱、阿拉伯树胶(医药级)均购自阿拉丁化学试剂有限公司;大豆分离蛋白 购自恒天然(上海)有限公司;硝酸(优级纯) 购自上海凌峰化学试剂有限公司;浓硫酸 购自南京化学试剂有限公司;苯酚、无水葡萄糖(分析纯)、牛血清蛋白,考马斯亮蓝、石油醚 均购自南京杰汶达生物科技有限公司。

ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱仪 美国赛默飞世尔科技有限公司; MARS5 XP1600 微波消解仪 美国 CEM 公司;09C20 赶酸仪 上海博通化学科技有限公司;NUT-II-5T 超纯水处理系统 南京优普实验仪器有限公司; UP 型超声清洗仪 南京垒君达超声电子设备有限公司; SHZ-82A 水浴恒锅 金坛市科析仪器有限公司; G16-WS 台式高速离心机 长沙湘智离心机仪器有限公司; TLP 质构仪 美国 FTC 公司; UV BlueStar A 型紫外可见分光光度计 美国莱伯泰科有限公司; PQ001 低场核磁共振仪 上海纽迈电子科技有限公司;NDJ-9S 数显粘度计 上海平轩科学技术有限公司;HPG-2132 便携式色差仪 上海汉谱光电科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 NADESs 的制备 按照表 1 的摩尔比例准确称取氢键受体与氢键供体,通过搅拌两组分,并在适宜的温度下加热(90~100 °C)直至形成均一、稳定的液体。冷却至室温,放置于干燥器中直至恒重。

表 1 天然低共熔溶剂组分及比例

Table 1 List of NADESs prepared from natural products

编号	NADES	成分 1	成分 2	成分 3	摩尔比	水分含量 (w/w)
1	ChXyl	氯化胆碱	D-(+)-木糖	水	3:1:3	8.67%
2	ChGlu	氯化胆碱	D-(+)-葡萄糖	水	5:2:5	7.84%
3	ChFru	氯化胆碱	果糖	水	5:2:5	7.84%
4	ChMan	氯化胆碱	甘露糖	水	5:2:5	7.84%
5	ChSuc	氯化胆碱	蔗糖	水	4:1:4	7.4%
6	ChAra	氯化胆碱	L-(+)-阿拉伯糖	水	5:2:5	8.27%
7	ChRha	氯化胆碱	L-(+)-鼠李糖	水	2:1:2	7.24%
8	ChTre	氯化胆碱	海藻糖	水	4:1:4	7.14%
9	ChCit	氯化胆碱	柠檬酸	水	1:1:2	9.79%
10	ChMal	氯化胆碱	DL-苹果酸	水	1:1:2	11.62%
11	ChTar	氯化胆碱	L-(+)-酒石酸	水	1:1:2	11.05%
12	ChXy	氯化胆碱	木糖醇	水	5:2:5	8.24%
13	ChSo	氯化胆碱	山梨糖醇	水	5:2:5	7.81%
14	ChPri	1,2-丙二醇	氯化胆碱	a	1:1	0
15	GlyPro	甘油	L-脯氨酸	a	3:1	0
16	GlyAla	甘油	L-丙氨酸	a	3:1	0
17	GlyGly	甘油	甘氨酸	a	3:1	0
18	GlyHis	甘油	L-组氨酸	a	3:1	0
19	GlyLys	甘油	L-赖氨酸	a	4.5:1	0
20	GlyArg	甘油	L-精氨酸	a	4.5:1	0
21	PriPro	1,2-丙二醇	L-脯氨酸	a	3:1	0
22	PriGly	1,2-丙二醇	甘氨酸	a	3:1	0
23	PriHis	1,2-丙二醇	L-组氨酸	a	3:1	0
24	EgPro	乙二醇	L-脯氨酸	a	3:1	0
25	EgGly	乙二醇	甘氨酸	a	3:1	0
26	EgHis	乙二醇	L-组氨酸	a	3:1	0
27	HexPro	1,6-己二醇	L-脯氨酸	a	3:1	0
28	HexGly	1,6-己二醇	甘氨酸	a	3:1	0

注： a: 无水添加。

1.2.2 NADESs 去除坛紫菜中重金属效果研究

1.2.2.1 NADESs 去除坛紫菜重金属的方法 将 80 °C 烘干 4 h 的紫菜样品与水按照 1:50 的固液比进行混合，使其充分吸水溶胀，随后转速 8000 r/min，离心 30 min，弃上清计算吸水率。

将紫菜样品与 NADESs 按照 1:10 进行混合，涡旋使其混合均匀后放入 60 °C 水浴锅中恒温 1 h。此间，每隔 15 min 在 40 ± 1 °C 的条件下超声 5 min。随后转速 8,000 r/min，离心 10 min，弃上清。再分别加入等体积超纯水，转速 8,000 r/min，离心 10 min，取沉淀。每个处理 3 个重复，以等体积的水为对照组。

1.2.2.2 坛紫菜中重金属测定方法 经去除处理后的紫菜样品，每份加入 8 mL 优级纯浓硝酸，静置消化过夜，用微波消解仪消解充分，消解条件参考表 2，消解完成后于赶酸仪上进行赶酸处理，直至

约剩 0.5~1 mL 的溶液；后定容于 25 mL 容量瓶，0.45 μm 水系微孔滤膜过滤，待测。

参考 GB5009.268-2016《食品中多元素的测定》，采用电感耦合等离子体质谱法测定样品液中铅、镉、铬、铜及总砷含量，并计算去除率。

表 2 MARS6 XP 1600 微波辅助消解系统程序

Table 2 The program of MARS6 XP 1600 microwave-assisted digestion system

阶段	功率 (W)	升温时间 (min)	控制温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (min)
1	800	5:00	120	0
2	800	5:00	160	5
3	800	5:00	180	10

1.2.3 NADESs 去除重金属条件优化 根据 1.2.2 的实验结果选择一种 NADES 进行紫菜中重金属脱离单因素条件优化。

1.2.3.1 GlyAla 的浓度对紫菜中重金属去除效果影响 选择去离子水对 GlyAla 进行稀释，分别稀释至 0%、10%、20%、30%、40% 的含水量，按照 1.2.2 中的方法进行重金属去除并测定不同含水量的 GlyAla 处理后坛紫菜中的重金属含量。

1.2.3.2 固液比对紫菜中重金属去除效果影响 根据 1.2.3.1 中的结果，选择重金属去除率较高的含水量为最适条件，调整固液比为 1:5、1:10、1:15、1:20、1:25，按照 1.2.2 中的方法进行重金属去除并测定不同固液比处理后坛紫菜中的重金属含量。

1.2.4 NADESs 与表面活性剂协同去除紫菜中重金属

1.2.4.1 表面活性剂对紫菜中重金属的去除 选取 5 种不同类型的表面活性剂为代表，分别是为：阳离子表面活性剂：皂素 (Saponin)；阴离子表面活性剂：十二烷基硫酸钠 (SDS)；两性离子表面活性剂：甜菜碱 (Betaine)；多糖类表面活性剂：阿拉伯树胶 (AG) 及蛋白类表面活性剂：大豆分离蛋白 (SPI)，均配制为浓度 1% (v/v) 的表面活性剂溶液，按照 1.2.2 中的方法进行重金属去除并测定不同表面活性剂处理后坛紫菜中的重金属含量。

1.2.4.2 表面活性剂与 NADESs 协同去除紫菜中重金属效果研究 根据 1.2.4.1 结果，选择重金属去除率较高的表面活性剂作为研究对象，与重金属去除率较低的 NADESs (6 种) 按照体积比 1:9 进行混合，保持固液比 1:20 按照 1.2.2 中的方法进行重金属去除并测定协同处理后坛紫菜中的重金属含量。

1.2.4.3 表面活性剂含量对紫菜中重金属去除影响 根据 1.2.4.2 结果，选择协同效果较好的组分进行优化，分别将表面活性剂含量为 0%、10%、20%、30%、40% 和 50% (v/v) 的 NADESs，保持固液比 1:20 按照 1.2.2 中的方法进行重金属去除并测定不同表面活性剂含量处理后坛紫菜中的重金属含量。

1.2.5 NADESs 去除重金属对紫菜品质的影响 选择去除效果较好的 NADESs 在最优化条件下按照 1.2.2 中的方法进行重金属去除处理，并测定去除前后坛紫菜主要营养物质及其色泽和质构的变化。

1.2.5.1 多糖测定 精密量取 0.1 mg/mL 标准葡萄糖工作溶液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 置于具塞试管中，分别加水至 1 mL，将标准溶液配制成 0、20、40、60、80、100 mg/L。分别精密加入 5% 苯酚溶液 1 mL，摇匀，后迅速精密加入浓硫酸 5 mL，摇匀，放置 10 min，置 30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中保温 20 min，冷却，以相应的试剂为空白。按照紫外可见分光光度法，在 490 nm 的波长处测定吸光度。以葡萄糖质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

准确称取样品 0.3 g，精确到 0.001 g，于 50 mL 具塞离心管中。用 5 mL 去离子水湿润样品，然后缓慢加入 20 mL 无水乙醇，使用涡旋振荡器进行充分振荡，使混合均匀，样品置于超声波提取器中超声 30 min，提取结束后，于 4000 rpm 离心 10 min，弃去上清液。不溶物用 10 mL 80% 乙醇溶液洗涤、离心，沉淀中加入 50 mL 水，于 120 W 超声提取 30 min，重复两次，冷却至室温，过滤，将滤液转移至 200 mL 容量瓶中，并且将残渣洗涤 2-3 次，洗涤液也转移至容量瓶中，加水定容。取样液 1 mL 置于 10 mL 比色管中，测定吸光度。

1.2.5.2 可溶性蛋白测定 分别吸取 0.10 mg/mL 牛血清蛋白标准溶液 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6,

0.7, 0.8, 0.9 mL 于 10 mL 的比色管中, 加蒸馏水至 1mL。然后在各支试管中分别加入 5 mL 考马斯亮蓝 G250 溶液, 摇匀, 在室温下反应 5 min。在 595 nm 波长处测定吸光度, 以牛血清白蛋白标准溶液浓度为横坐标, 以吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

准确称取样品 0.1 g, 精确到 0.001 g, 加入 5 mL 水摇匀, 超声 15 mL, 稀释 50 倍后取 1.5 mL 离心, 取 3 支比色管, 分别吸取 1 mL 离心后的上清液, 各加 5 mL G250 考马斯亮蓝溶液, 摇匀, 在室温下反应 5 min。在 595 nm 波长处测定吸光度。

1.5.2.3 脂肪测定 准确称取样品 5 g, 用滤纸包好, 抽提 6 h, 水浴温度 50 °C。拿出滤纸包, 通风橱中先挥发残余的石油醚, 105 °C 干燥至恒重, 分别称取样品滤纸包抽提前后的重量。

1.5.2.4 色泽测定 用色差仪测定紫菜表面的颜色变化, 记录 L (亮度) 值, A (红度) 值, B (黄度) 值, 每个样品测定 3 次, 结果取平均值。

1.5.2.5 感官评定 选择身体健康、无感官缺陷的评价员 12 名 (男生 6 名, 女生 6 名), 分别以未处理、NADEs 处理和对照组水处理的坛紫菜为研究对象, 按表 3 标准进行感官评定。

表 3 坛紫菜的感官评定标准

Table 3 Sensory evaluation criteria for *Porphyra haitanensis*

色泽 (35 分)	气味 (35 分)	形态 (30 分)
深黑褐色, 光泽明亮 (25~35 分)	具有紫菜特有的气味, 无异味 (25~35 分)	质地均匀, 结构完整 (20~30 分)
黑褐色, 光泽较亮 (15~25 分)	具有紫菜特有的气味, 有轻微异味 (15~25 分)	质地较均匀, 结构较完整 (10~20 分)
浅黑褐色, 光泽较亮 (0~15 分)	紫菜气味淡, 异味明显 (0~15 分)	质地不均匀, 有其他缺陷 (0~10 分)

1.5.2.6 质构测定 采用质构仪进行测试, 以硬度、剪切力、弹性和咀嚼性为指标。将湿坛紫菜样品装于塑料容器中, 样品高度为 0.5 cm, 使用 P50 探头, 测试前后移动速度为 5 mm/s, 测试时的移动速度为 1 mm/s, 测试距离为 0.1 mm, 变形量为 30%, 停留间隔为 5 s。每个样品测定 10 次, 结果取平均值。

1.3 数据分析

每个样品设 3 个平行, 所有数据采用 Microsoft Excel 和 Origin2018 软件进行统计处理, 采用 SPSS 23 软件进行方差分析, 测定结果以平均值±标准差表示。

1.3.1 坛紫菜中重金属含量计算方式 样品经 ICP-OES 测定, 其测定值经过下式换算, 使之与国标规定重金属检出限单位相同。

$$c = \frac{c_0 \times V_0}{m}$$

式中: c: 坛紫菜样品重金属含量, mg/kg; c₀: 样品测试液浓度, mg/L; m: 坛紫菜样品质量, g; V₀: 样品测试液体积, mL。

1.3.2 坛紫菜重金属去除率计算方式

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

式中: r: 重金属去除率, %; c₁: 洗脱前坛紫菜重金属含量, mg/kg; c₂: 洗脱后坛紫菜重金属含量, mg/kg;

2 结果与分析

2.1 NADEs 对坛紫菜中重金属的脱除效果分析

本次实验所选取的 28 种 NADEs 主要分为两大类; 1~14 为氯化胆碱类, 15~28 为多元醇类。氯化胆碱类又可细分为氯化胆碱-糖类、氯化胆碱-有机酸类及氯化胆碱-醇类; 多元醇类则可细分为甘油-氨基酸类、1,2-丙二醇-氨基酸类、乙二醇-氨基酸类及 1,6-己二醇-氨基酸类。

不同种类的 NADEs 对坛紫菜重金属的去除效果如图 1 所示。图 1A 显示, 铅与坛紫菜的结合较为牢固, 对照组水对铅的去除率仅为 6.22%, 除了 ChSuc 之外, 其他 NADEs 的去除率与水相比均

显著提高,表现出良好的去除效果。氯化胆碱类的去除效果随基质的不同有明显差异,去除率最高的是氯化胆碱-有机酸类(9~11),去除范围为74.55%~87.54%,其中ChMal和ChTar的去除率达到80%以上;其次是氯化胆碱-醇类(12~14),去除范围为54.46%~65.32%,氯化胆碱-糖类(1~8)的去除效果受到不同糖类基质的影响较大,去除范围为17.40%~66.21%;多元醇类(15~28)的去除效果差异不大,去除率范围为45.47%~66.92%。

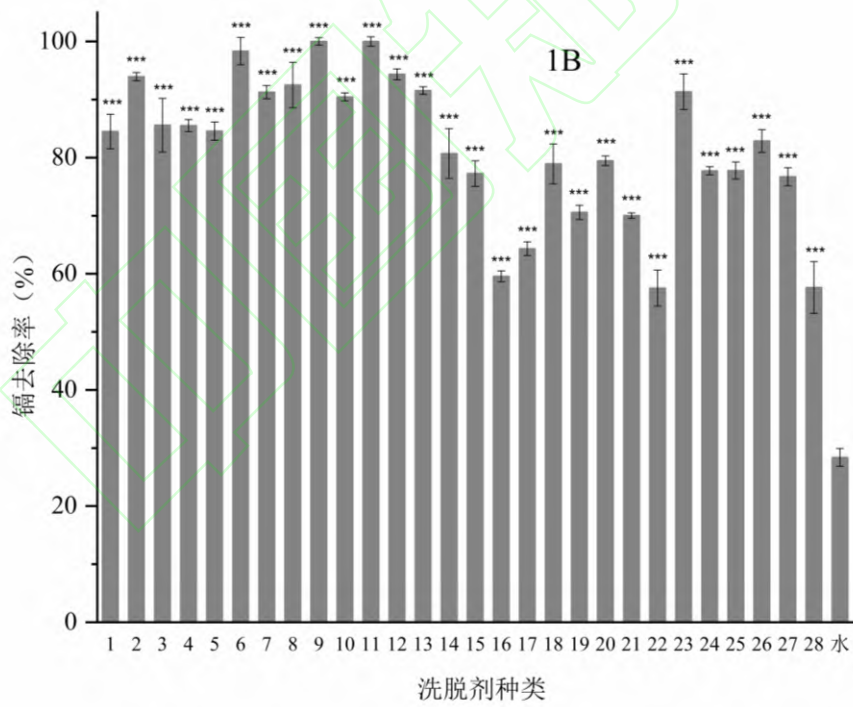
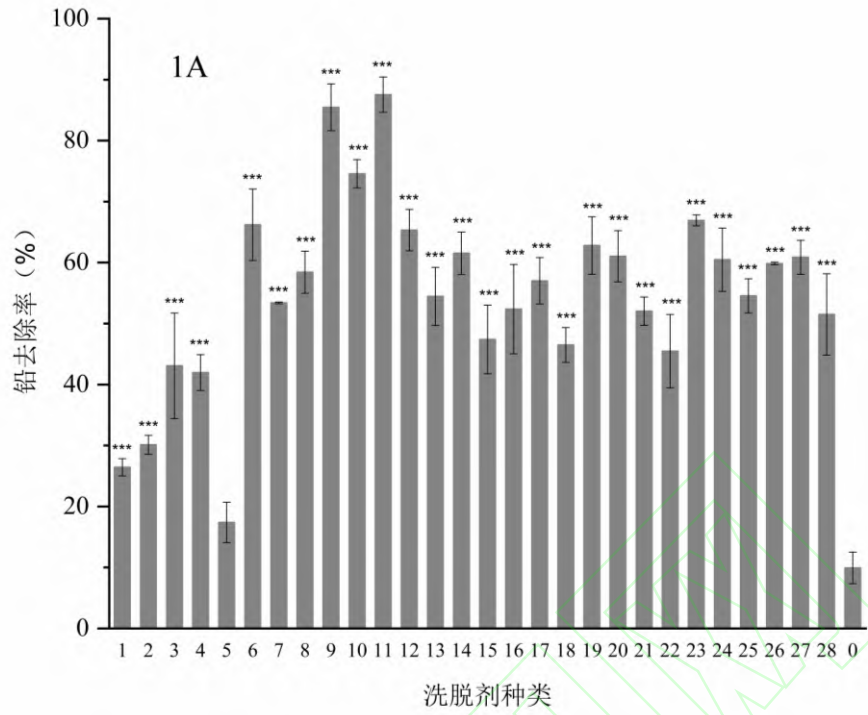
图1B显示了不同种类的NADESs对坛紫菜中重金属镉的去除效果,由图可得,所有NADESs的镉去除率与对照组水均存在显著差异,去除效果均优于水。氯化胆碱类(1~14)的镉去除率普遍优于多元醇类(15~28),其去除范围为80.72%~100%,其中ChCit和ChTar的镉去除率达到100%(洗脱后样品中未检出镉),ChGlu、ChAra、ChRha、ChTre、ChMal、ChSo和ChXy的镉去除率达到90%以上;多元醇类的镉去除率随基质的不同存在差异,去除范围为57.54%~91.35%,其中多元醇-组氨酸类(18、23和26)的镉去除效果最佳,均达到80%以上,EgHis的去除率最高,为91.35%。

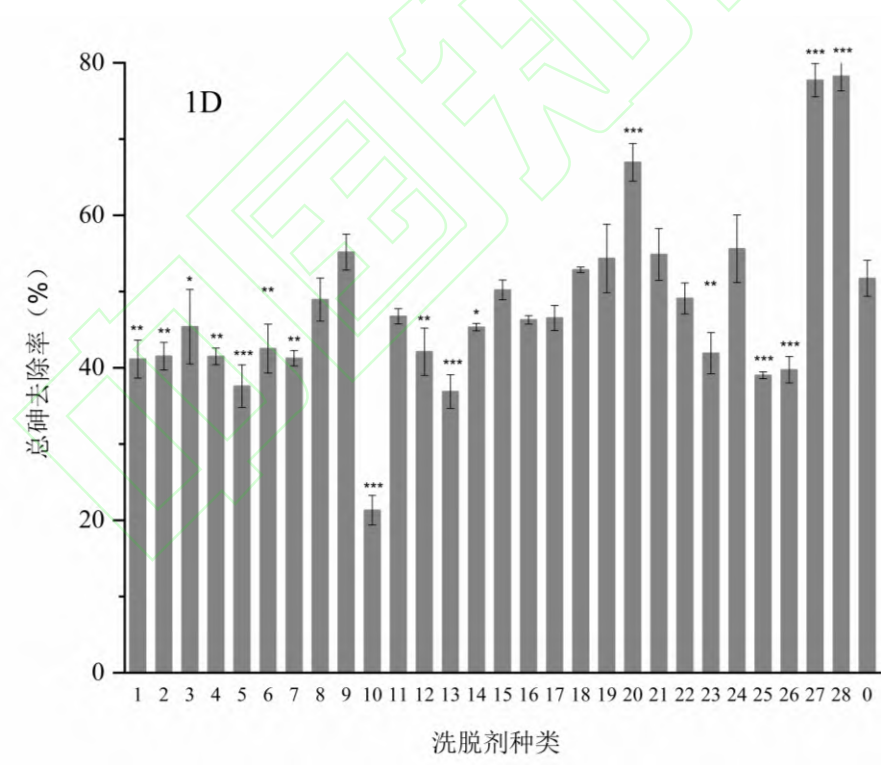
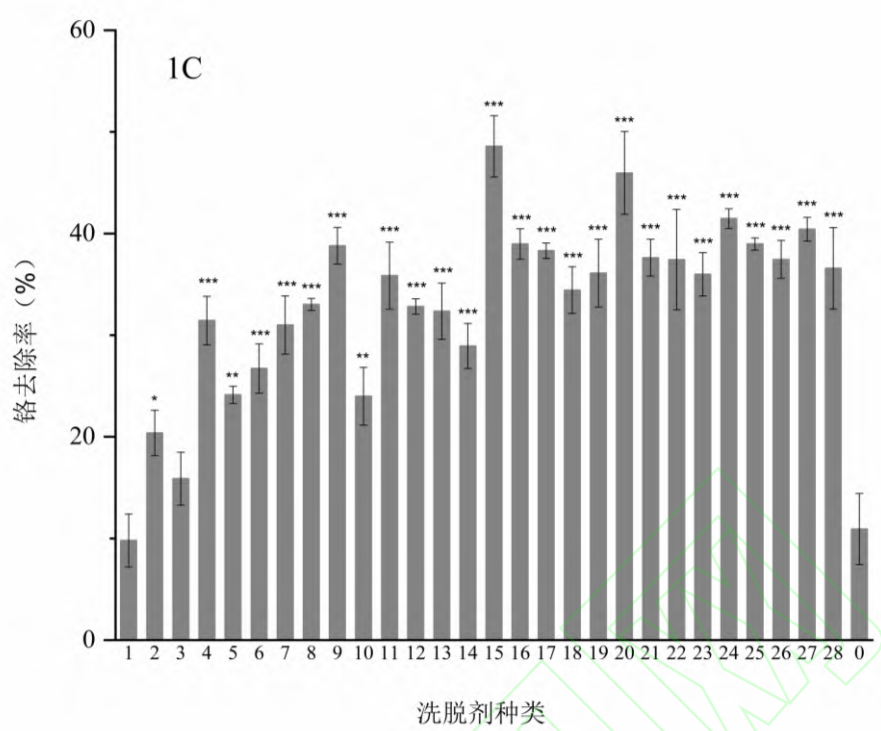
图1C显示了不同种类的NADESs对重金属铬的去除效果,对照组水的去除率为10.93%,除了ChXyl和ChFru之外,其他NADESs的去除率与水相比均显著提高,但总体去除效果一般,氯化胆碱类(1~14)的去除效果随基质的不同存在差异,去除范围为9.80%~43.78%,只有ChGlu的去除率超过40%;多元醇类(15~28)的去除效果差异不大,去除范围为34.44%~48.59%,其中多元醇-脯氨酸类(15、21、24和27)的去除效果最佳,均达到40%以上,其中GlyPro的去除率最高,为48.59%。

图1D显示了不同种类的NADESs对总砷的去除效果,由图可知,对照组水的去除率高达51.72%,而大部分NADESs的去除效果与对照组水的去除效果相当,甚至有些去除率低于水,并没有表现出明显的更加优秀的去除能力,只有HexPro和HexGly这两个1,6-己二醇-氨基酸类(27和28)的去除率显著高于水,分别是77.72%和78.24%。

图1E显示了不同种类的NADESs对重金属铜的去除效果,其中对照组水的去除率为20.02%,NADESs的去除范围为11.68%~79.73%,部分NADESs的去除率低于水,且不同基质的NADESs的去除率差异较大,有16种氯化胆碱类的去除率显著高于水,其中氯化胆碱-有机酸类(9~11)的去除率最高,均高达70%以上;而多元醇类的NADESs中多元醇-组氨酸类(18、23和26)的去除率最高,可达60%以上,其他多元醇类中GlyArg和HexPro的去除率也超过60%。

综合分析NADESs对不同重金属的去除效果发现,其对铅和镉的去除能力普遍较好,对铬的去除能力不佳,对总砷和铜的去除能力则根据其基质的不同有较大的差异;氯化胆碱类的NADESs中氯化胆碱-有机酸类(9~11)对5种中重金属的去除效果均较好,多元醇类的NADESs中多元醇-组氨酸类(18、23和26)则对除了砷之外的其他重金属均有良好的去除效果,尤其是镉和铜。





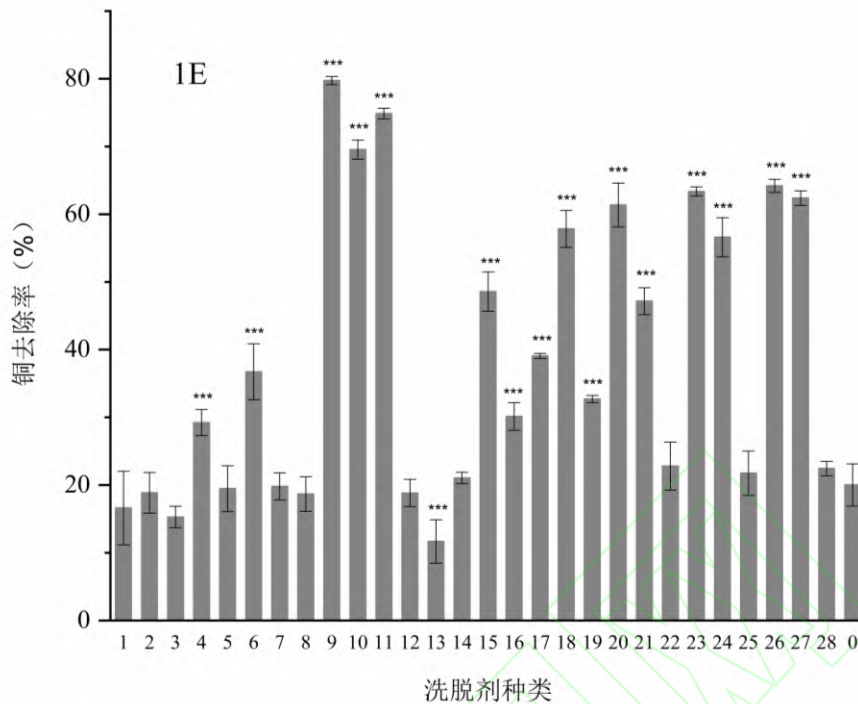


图 1 不同 NADESs (1-28) 对坛紫菜中重金属 Pb (A), Cd (B), Cr (C), As (D), Cu (E) 去除的影响。
 注: 0-纯水对照, 实验条件: 样品: NADESs = 1:10, 60 °C 洗脱 1 h; *, **, ***表示处理组与对照组之间在 $p < 0.05$, $p < 0.01$, $p < 0.001$ 置信区间下的差异。

Fig.1 Effect of different NADESs (1-28) on removal of heavy metals Pb(A), Cd(B), Cr(C), As(D), Cu(E) from *P. haitanensis*.

2.2 NADESs 去除坛紫菜中重金属条件优化

2.2.1 GlyAla 的含水量对坛紫菜中重金属去除效果影响 GlyAla 是一种制备时间短, 成本低, 具有代表性的常用 NADESs, 其粘度较高, 去除率较低, 具有进一步优化空间, 故选择 GlyAla 为代表加水稀释, 研究 NADESs 含水量对去除效果影响, 优化坛紫菜中重金属去除条件。高粘度是 NADESs 的一个缺点, 这不仅阻碍了物质运输, 而且导致了处理上的困难^[21]。研究表明, 添加水会影响 NADESs 的粘度和密度, 从而改变其对重金属的去除效果^[16]。

图 2 显示了含水量为 0、10%、20%、30% 和 40% 的 GlyAla 的粘度变化。随着含水量的增加, GlyAla 的粘度不断降低, 当含水量为 10% 时, 混合体系的粘度显著下降, 当含水量为 40% 时, 粘度降低到其原始值的 1/50。图 3 显示了具有不同含水量的 GlyAla 的弛豫时间曲线, 反映了液体分子之间的相互作用, 在 10% 的含水量下, 弛豫时间较短, 为 44 ms 至 109 ms, 表明 GlyAla 与水之间的相互作用仍然很强。随着含水量的增加, 弛豫时间不断增加, 这表明 GlyAla 与水之间的相互作用逐渐减弱。

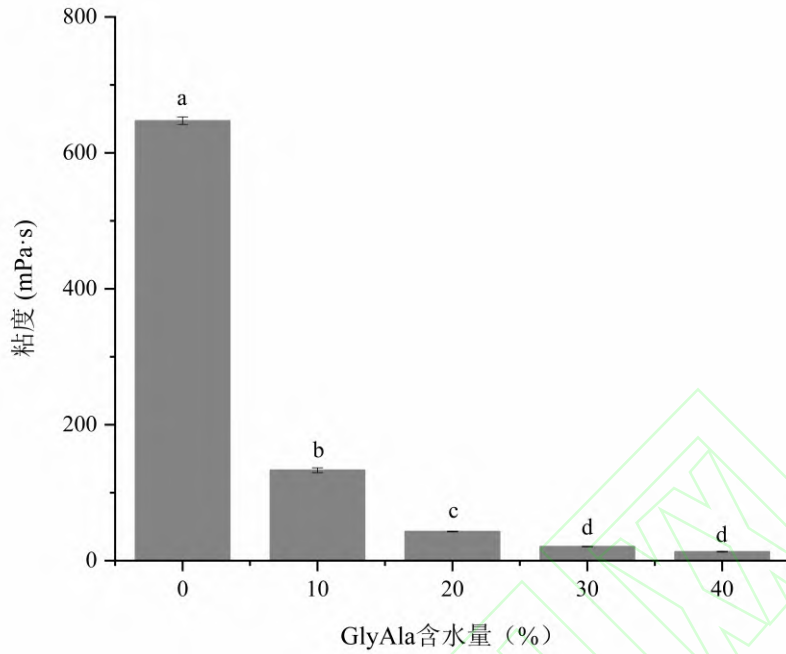


图 2 不同含水量的 GlyAla 的粘度 (a, b, c 和 d 表示不同处理组之间在 $p < 0.01$ 置信区间下的差异)

Fig.2 The viscosity of GlyAla diluted with different water content

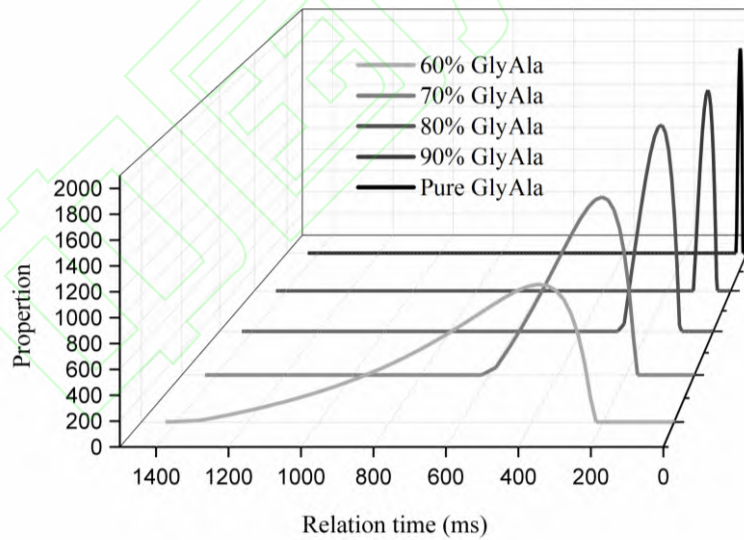


图3 不同含水量GlyAla的弛豫时间

Fig. 3 Relaxation time for different water content of GlyAla

图 4 显示了 GlyAla 含水量对坛紫菜中重金属去除效果的影响, 结果表明 GlyAla 加水稀释后会提高五种重金属的去除率, Cd、Cr、As 和 Cu 在含水量为 10% 时达到最大值, Pb 在含水量为 20% 时达到最大, 但不会持续增加, 因为含水量的增加会降低 NADES 的粘度并提高传质效率, 从而提高重金属去除率, 但 NADES 的结构变化会影响其理化性质及其应用, 过量的水会影响 NADES 化学键的形成并降低重金属的络合能力^[11], 从而降低重金属去除率。综合五种重金属的去除效果, 选择 10% 的含水量为最优条件。

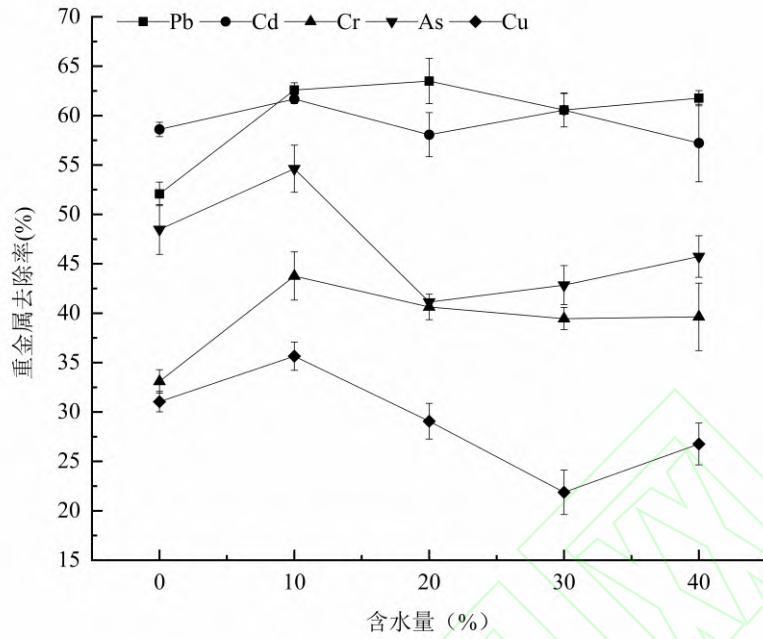


图 4 GlyAla 含水量对坛紫菜中重金属去除效果影响

Fig.4 Effect of water content of GlyAla on removal of heavy mentals from *P. haitanensis*

2.2.2 固液比对紫菜中重金属去除效果影响 如图 5 所示, 随着天然低共熔溶剂 GlyAla 添加量的增加, 五种重金属的去除率都增加, Pb、Cr、As 和 Cu 在固液比为 1:20 时达到最大, Cd 在固液比为 1:25 时达到最大, 提高洗脱剂用量会增加样品与洗脱剂之间的接触面积, 并且增大重金属吸附容量, 综合重金属去除率 and 经济效益, 选择含水量为 10% 且固液比为 1:20 为最优去除条件, 在此条件下, GlyAla 对 Pb、Cd、Cr、As 和 Cu 的去除率分别为 66.66%、73.6%、44.67%、65.68% 和 48.55%, 比未优化前分别提高了 28.01%、25.6%、34.95%、35.48% 和 56.35%。

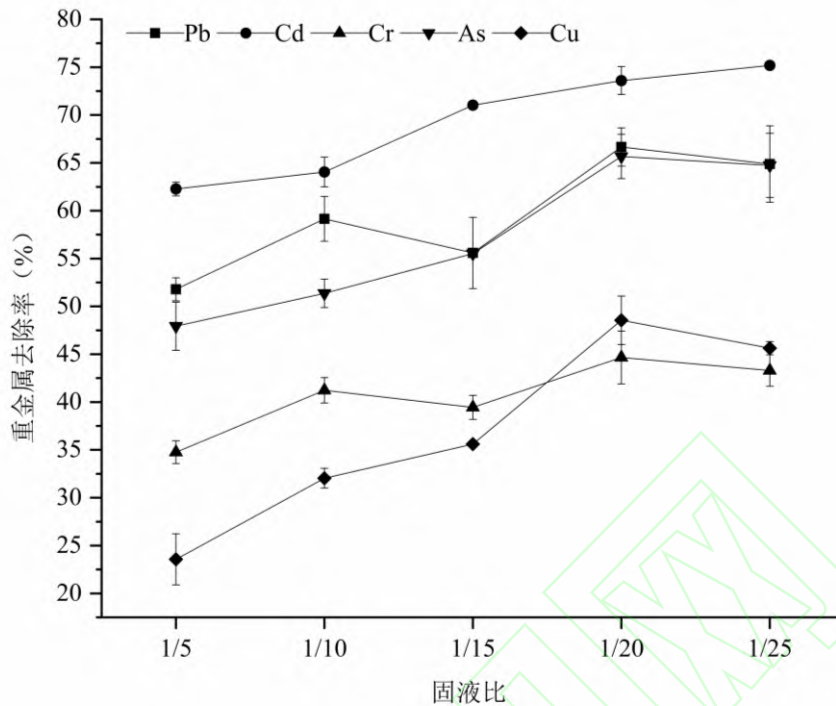


图 5 固液比对坛紫菜中重金属去除效果影响

Fig.5 Effect of solid-liquid ratio on removal of heavy metals from *P. haitanensis*

2.3 NADESs 与表面活性剂协同去除紫菜中重金属

2.3.1 表面活性剂对紫菜中重金属的去除效果 表面活性剂是一类在添加后可以改变溶液系统界面状态的物质，可以通过络合和离子交换吸附重金属^[22]。根据极性基团的解离性质，表面活性剂可分为阴离子、阳离子、非离子和两性表面活性剂^[22]。本次实验中，选择了具有代表性的不同类型的质量分数为 1% (w/w) 的表面活性剂来研究它们与 NADESs 的协同作用。

表面活性剂对坛紫菜中重金属的去除效果如图 6 所示，不同类型的表面活性剂对重金属具有不同的去除效率，其中，SDS 的重金属去除效果最好，对 Pb、Cd、Cr、As 和 Cu 的去除率分别为 36.35%、90.01%、74.1%、91.28% 和 78.5%，但是参考 GB2760-2014《食品添加剂使用标准》，SDS 不能作为合法添加剂添加到食品中，所以它仅可用于非食品类样品的重金属去除研究，AG 的去除效果仅次于 SDS，是一种可以用于食品中的天然表面活性剂，其对 Pb、Cd、Cr、As 和 Cu 的去除率分别为 35.13%、40.41%、32.3%、54.47% 和 28.12%，因此选择 AG 与 NADESs 协同以提高 NADESs 的去除效果。

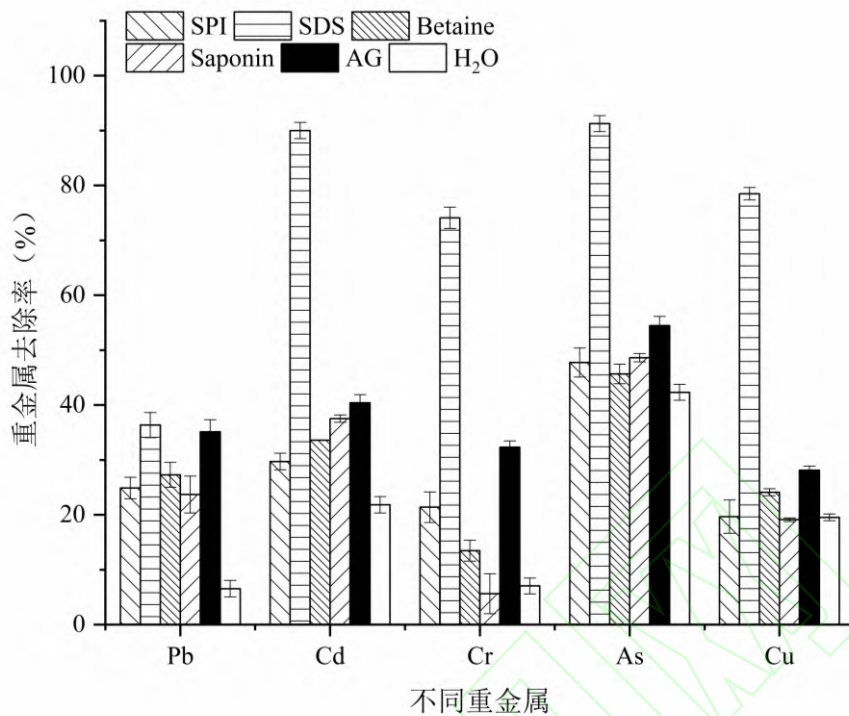


图 6 不同表面活性剂对坛紫菜中重金属去除的影响

Fig.6 Effect of different surface active agents on removal of heavy metal from *P. haitanensis*

2.3.2 AG 与 NADESs 协同去除紫菜中重金属效果研究 本次协同研究中分别选取了不同基质中代表性的 6 种 NADESs 与 AG 进行协同去除，分别是 ChXyl (1, 氯化胆碱-糖类)、ChMal (10, 氯化胆碱-有机酸类)、ChPri (14, 氯化胆碱-醇类)、GlyAla (16, 甘油-氨基酸类)、PriGly (22, 1,2-丙二醇-氨基酸类) 和 EgGly (25, 乙二醇-氨基酸类)，这 6 种 NADESs 制备时间短，成本低，且去除率相对降低，可以更加明显的观察到 AG 对 NADESs 去除重金属效果的提升和优化。如表 4 所示，不同种类的 NADESs 在与 AG 混合后，其对重金属去除率的提高有所不同，氯化胆碱类 (1,10 和 14) 的 NADESs 的协同效果好于多元醇类 (16,22 和 25)，其中 ChXyl 与 AG 协同后五种重金属的去除率均明显增加，对 Pb、Cd、Cr、As 和 Cu 的去除率分别提高 8.9%、5.89%、38.56%、10.52% 和 18.56%，故选择 ChXyl 与 AG 进行进一步条件优化实验。

表 4 不同 NADESs 协同 AG 对不同重金属去除率(%)的影响

Table 4 Effect of NADESs and AG on the removal rate(%) of different heavy metals

溶剂	重金属去除率 (%)				
	Pb	Cd	Cr	As	Cu
ChXyl	30.07±1.71	87.32±1.08	10.14±0.58	51.69±2.67	15.30±1.47
ChXyl+AG	32.75±1.63	92.46±0.66	14.05±0.06	57.13±2.52	18.14±3.24
ChMal	61.63±0.88	100.00±0.00	27.43±1.43	53.25±1.04	64.81±2.59
ChMal+AG	70.73±4.22	100.00±0.00	30.15±0.94	55.87±2.30	67.20±1.58
ChPri	66.78±0.87	86.01±0.79	31.01±1.21	52.53±0.88	20.39±0.96
ChPri+AG	76.47±1.62	91.97±1.29	34.07±2.32	52.09±4.47	27.60±1.42
GlyAla	55.58±2.95	61.25±2.45	37.68±1.04	64.41±1.83	35.99±1.34
GlyAla+AG	58.30±0.39	69.22±2.10	40.92±1.04	63.58±2.03	42.41±1.52
PriGly	49.81±1.67	65.35±1.34	43.33±0.74	86.94±1.34	59.46±1.45
PriGly+AG	48.38±0.89	66.47±3.19	35.80±0.91	82.83±1.02	52.05±4.62

EgGly	62.14±1.00	76.48±1.38	40.24±0.92	57.69±1.10	35.71±0.30
EgGly+AG	69.22±1.20	77.87±0.06	42.55±0.72	65.19±2.89	42.79±0.32

2.3.3 AG 溶液添加量对协同去除紫菜中重金属的影响 图 7 显示了 AG 溶液添加量为 0、10%、20%、30%、40% 和 50% 时 ChXyl 的粘度变化，当 AG 溶液添加量为 10% 时，ChXyl 和 AG 混合体系的粘度显著下降至初始粘度的 1/7，并且随着 AG 添加量的增加而不断下降。图 8 显示了不同 AG 溶液添加量对 ChXyl 弛豫时间的影响，由图可知添加超过 20% 的 AG 溶液后，ChXyl 弛豫时间明显增加，表明 ChXyl 和 AG 混合体系中的相互作用急剧减弱，过量的 AG 溶液会影响 ChXyl 化学键的形成，从而影响重金属去除效果。图 9 显示了 AG 溶液添加量对坛紫菜中重金属去除率的影响，随着 AG 溶液添加量的增加至 20%，五种重金属的去除率不断提高并达到最大值，相较于协同前分别提高 37.98%、11.22%、126.8%、30.54% 和 89.04%，ChXyl 和 AG 溶液表现出较好的协同效果，AG 溶液的最佳添加量为 20%。

影响重金属去除的因素有很多，包括吸附，传质，溶解和界面张力等^[21]。添加表面活性剂将导致 NADESs 稀释并引入更多的 H₂O 分子，这不仅可以降低洗脱液的粘度，而且还可以作为介质从坛紫菜表面上浸出已经松散金属离子^[18]。在 2.2.1 的研究中，含水量对去除重金属的影响主要集中在 0~10% 的范围内，继续添加表面活性剂至 20% 会导致坛紫菜中的重金属离子胶束增溶^[18]，因此 ChXyl 和 AG 混合体系的去除率将进一步提高。

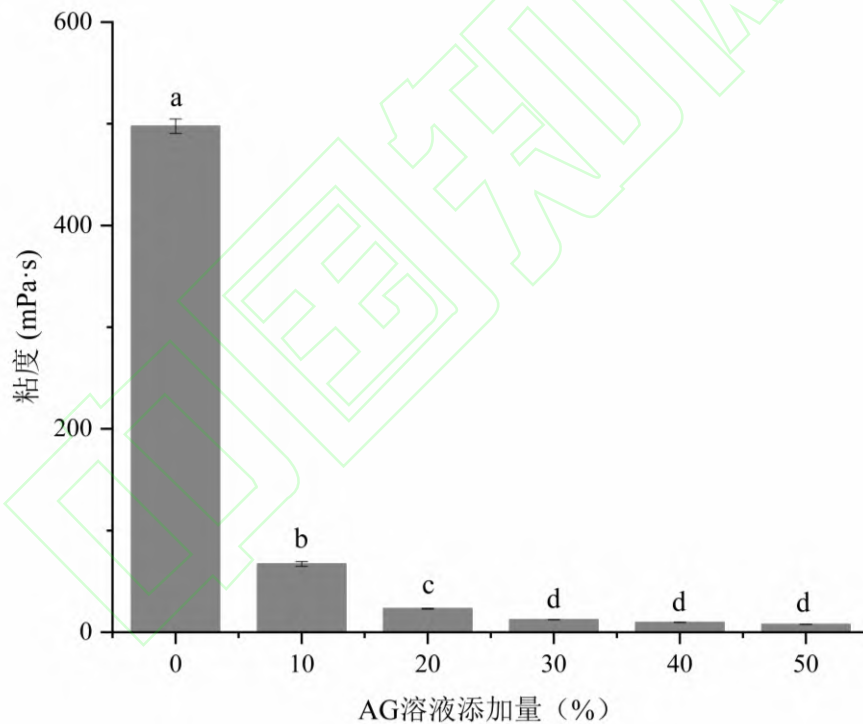


图 7 不同 AG 溶液添加量的 ChXyl 的粘度 (a, b, c 和 d 表示不同处理组之间在 $p < 0.01$ 置信区间下的差异)

Fig.7 The viscosity of ChXyl diluted with different AG solution content

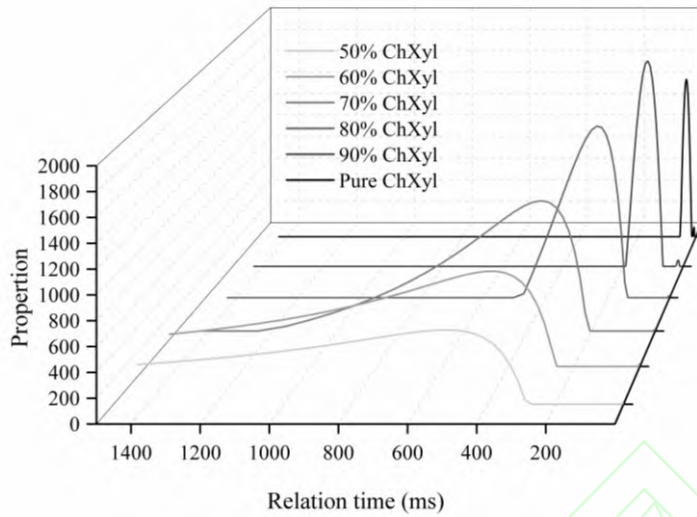


图 8 不同 AG 溶液添加量的 ChXyl 的弛豫时间

Fig.8 Relaxation time for different AG solution content of ChXyl

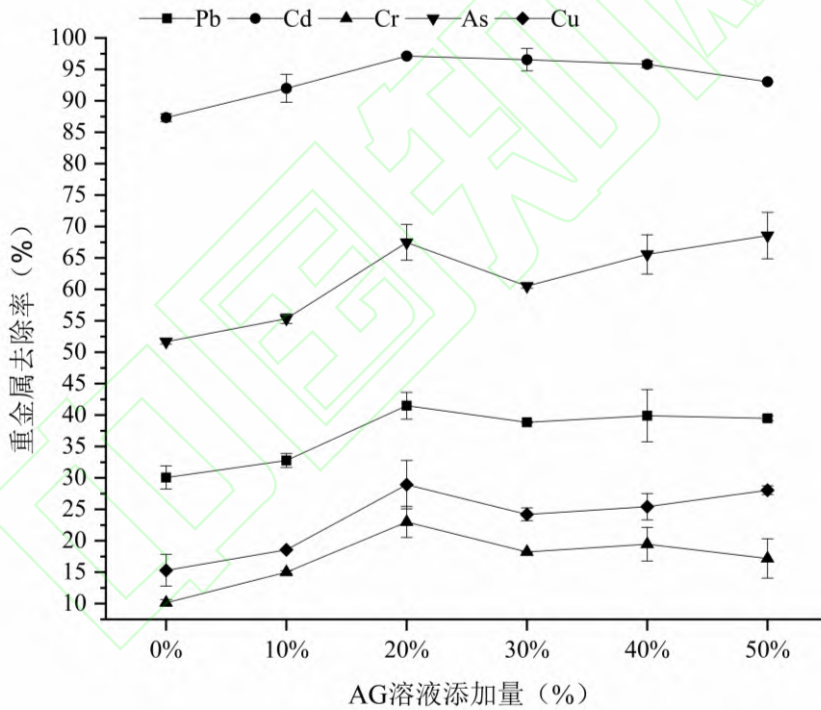


图 9 AG 溶液添加量对坛紫菜中重金属去除率的影响

Fig.9 Effect of AG solution content in ChXyl on removal of heavy metal from *P. haitanensis*

2.4 NADESs 对坛紫菜品质的影响

本研究中选取了氯化胆碱类 NADESs 中去除效果较好的 ChCit (9) 和多元醇类 NADESs 中去除效果较好的 PriHis (23) 在最优条件下进行去除, 同时选取了 ChXyl (1) 与 AG 溶液协同去除, 研究该混合体系对坛紫菜品质的影响。

2.4.1 NADESs 对坛紫菜中主要营养物质的影响

如表 5 所示, 分别测定了坛紫菜脱除重金属前后多糖、可溶性蛋白和脂肪的变化, 其中纯水为对照组, 由图可以看出, ChXyl 和 PriHis 两种洗脱剂处理后的多糖含量与未处理组的无显著差异, 且均

高于对照组,表明 ChXyl 和 PriHis 对坛紫菜中多糖没有影响,且优于水处理,ChCit 处理后多糖含量显著降低,但与对照组无显著差异;对于可溶性蛋白,包括对照组在内的四种洗脱剂处理后其含量均显著降低,其中 PriHis 对可溶性蛋白的影响相对较小;对比坛紫菜脱除重金属前后脂肪含量的变化可以看出,四种洗脱剂处理后脂肪含量均降低,但降幅不大,其中 ChXyl 和 PriHis 与对照组水处理后的脂肪含量没有显著差异。

脱除重金属过程中营养成分的降低主要是由于紫菜中重金属的结合位点多为蛋白质与多糖,在处理过程中随着洗脱剂对重金属的脱除,结合的蛋白质与多糖也同时被去除^[23],其次是在处理过程中结合超声辅助,导致紫菜部分细胞壁破裂,营养成分溶出。不过 NADESs 对紫菜主要营养成分的破坏与其基质组成有较大关系。总体来看,ChCit 对三种主要营养成分的影响最大,其主要成分是氯化胆碱和柠檬酸,pH 较低,可以提供更多的 H⁺与多糖和蛋白质中与重金属结合的官能团进行络合和离子交换,同时酸性环境下辅助超声处理更易导致紫菜细胞壁的破裂^[21],PriHis 对三种主要营养成分的影响最小,且效果优于对照组。

表 5 不同洗脱剂对坛紫菜营养成分的影响

Table 5 Effects of different eluents on nutritional content of *P. haitanensis*

	处理前	水	ChXyl+AG	ChCit	PriHis
多糖含量 (g/100g)	15.71±2.58 ^a	14.68±3.62 ^{ab}	15.69±1.78 ^a	8.4±1.87 ^b	15.38±2.34 ^a
可溶性蛋白含量 (g/100g)	13.42±0.25 ^a	4.29±0.13 ^c	2.01±0.35 ^d	1.29±0.07 ^d	9.07±0.19 ^b
脂肪含量 (g/100g)	0.92±0.01 ^a	0.82±0.05 ^b	0.8±0.04 ^b	0.7±0.03 ^c	0.86±0.02 ^b

注: a, b, c 和 d 表示不同处理组之间在 p < 0.01 置信区间下的差异。

2.4.2 NADESs 对坛紫菜感官品质的影响 色泽和气味是坛紫菜重要的品质指标,影响其商业价值,优质坛紫菜呈黑褐色,光泽明亮,具有紫菜特有的鲜香气味,质地均匀,结构完整^[24,25]。本研究对重金属脱除前后坛紫菜的 L、A、B 值进行测定,探讨了 NADESs 脱除重金属对坛紫菜色泽的影响,同时对坛紫菜的色泽、气味和形态进行了感官评定。

由表 6 可以看出,经过 4 种洗脱剂处理后的坛紫菜 L 值均与处理前无显著差异,说明对坛紫菜的亮度没有影响,a 值在处理均显著降低,但均为正值,表明处理后红度降低,b 值在处理均无显著变化,但是脱除后的色泽仍可达到紫菜色泽要求,不影响紫菜质量,表 7 为不同洗脱液处理后坛紫菜的感官评定,评定结果表明,ChXyl、ChCit 和对照组处理后坛紫菜依然保持明亮的深黑褐色,无异味,且质地均匀结构完整,即不会对坛紫菜的感官品质造成影响,PriHis 处理会对坛紫菜造成轻微褪色,但不会影响其气味和形态。

表 6 不同洗脱剂对坛紫菜色泽的影响

Table 6 Effects of different eluents on the color of *P. haitanensis*

	处理前	水	ChXyl+AG	ChCit	PriHis
L	36.89±0.1a	36.64±0.52a	36.73±0.52a	36.33±0.91a	36.92±0.44a
A	5.24±0.83a	4.07±0.15ab	3.97±0.12b	1.79±0.37c	1.58±0.47c
B	2.09±0.39ab	3.01±0.37a	2.37±0.43ab	1.6±0.45b	2.78±0.21a

注: a, b, c 表示不同处理组之间在 p < 0.01 置信区间下的差异。

表 7 不同洗脱液处理后坛紫菜的感官评定

Table 7 Sensory evaluation of *P. haitanensis* after treatment with different eluents

不同处理	感官评定			
	色泽 (35 分)	气味 (35 分)	形态 (30 分)	总分 (100 分)
处理前	32	30	27	89
水	32	30	26	88
ChXyl+AG	30	31	25	86

ChCit	31	28	21	80
PriHis	20	25	28	73

2.4.3 NADESs 对坛紫菜质构的影响 质构是评价坛紫菜质量的重要因素，其主要指标会影响紫菜的口感^[26]。本实验对不同处理方式去除重金属后坛紫菜的硬度、剪切力、弹性和咀嚼性四个指标进行了测定，硬度是第一次压缩样品的最大峰值，剪切力反映了样品的嫩度，弹性是第二次压缩中样品恢复高度和第一次的压缩变形量之比。根据图 10 所示，ChCit 处理后四种指标均降低，ChCit 是酸性溶液，在络合重金属的同时易导致紫菜细胞壁的破裂从而影响其硬度、嫩度、弹性和咀嚼性，ChXyl 和 PriHis 处理对坛紫菜的硬度、嫩度和咀嚼性没有影响，弹性降低，但均优于对照组，主要原因是在去除过程中多糖溶出。

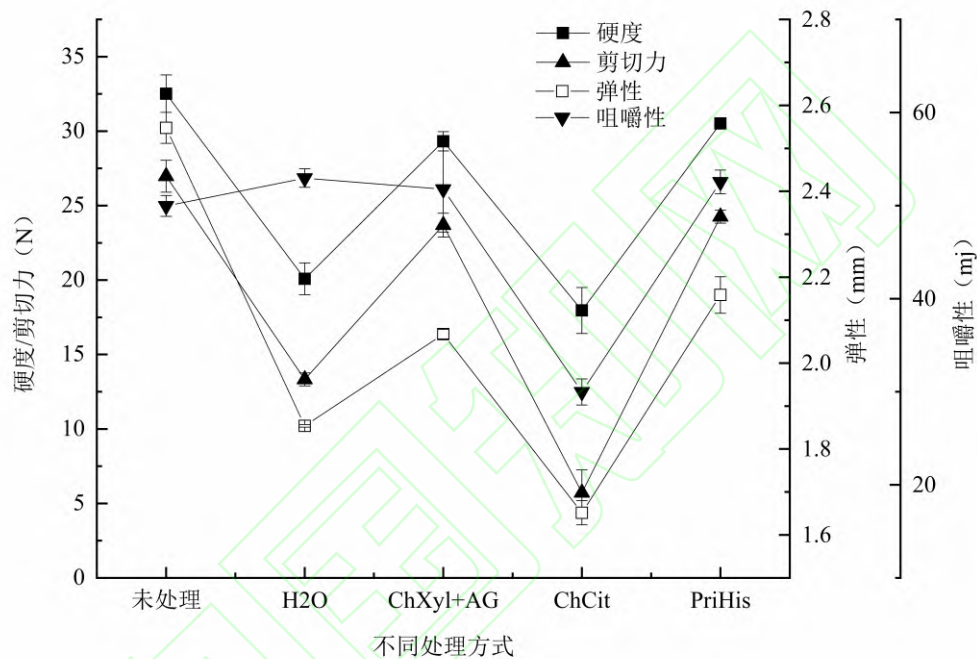


图 10 不同洗脱剂对坛紫菜质构的影响

Fig.10 Effects of different eluents on the texture of *P. haitanensis*

3 结论

天然低共熔溶剂 (NADESs) 是一种新型绿色溶剂，具有很好的加工性能和环境经济效益，在食品、医药和化妆品等领域引起了广泛的关注，本研究制备了 28 种 NADESs 对坛紫菜中重金属的去除效果进行研究，结果表明 Pb、Cd、Cr、As 和 Cu 的最高去除率分别可达到 87.54%、100%、48.59%、78.24% 和 79.73%，经过优化得到最佳去除条件为：NADESs 含水量为 10%，固液比 1:20，60 °C 洗脱 1h，期间每 15 分钟超声 2 分钟，在此条件下重金属去除率分别提高了 28.01%、25.6%、34.95%、35.48% 和 56.35%。表面活性剂也可用于重金属的去除，实验表明，NADESs 协同 AG 可以提高其原本的重金属去除率，20% 的表面活性剂含量为最佳的协同条件。

本研究选取了三种不同基质的 NADESs 研究其去除重金属前后对坛紫菜品质的影响，分别是 ChXyl、ChCit 和 PriHis，结果表明，与对照组水相比，三种洗脱剂处理后可溶性蛋白含量均显著降低，而 ChXyl 和 PriHis 对坛紫菜中脂肪和多糖无影响；结合色差和感官评定分析，只有 PriHis 对坛紫菜的色泽产生一定影响，其他处理均不影响坛紫菜的感官品质；ChCit 处理后四种质构指标均降低，ChXyl 和 PriHis 处理对坛紫菜的硬度、嫩度和咀嚼性没有影响，弹性降低，但均优于对照组。

本研究首次建立了一种环保、高效的 NADESs 去除坛紫菜中重金属的方法，为绿色防治藻类食

品中的重金属污染问题提供了理论依据和方法支持,也丰富了 NADESs 在食品工业中的应用。

参考文献

- [1]Deniz F, Karabulut A. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: Studies on phycoremediation system modeling and design[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 106: 101-108.
- [2]He J S, Chen J P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 67-78.
- [3]娄永江, 丁仲仲, 赵一霖, 等. 微波消解-ICP-AES 法测定坛紫菜中重金属及近年坛紫菜金属污染调查[J]. *食品与生物技术学报*, 2014, 33(9): 981-986.
- [4]陈星星, 吴越, 周朝生, 等. 浙江沿海藻类重金属含量测定及健康风险评估[J]. *浙江农业学报*, 2018, 30(6): 1029-1034.
- [5]Davis T A, Volesky B, Mucci A. A review on biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae[J]. *Water Research*, 2003, 37(18): 4311-4330.
- [6]樊琳, 娄永江, 陈小芳, 等. 响应面法优化海带中重金属的脱除工艺[J]. *食品与生物技术学报*, 2015, 34(1): 94-101.
- [7]姜桥, 刘永中, 金春文, 等. 去除海藻中砷的方法研究[J]. *食品工业科技*, 2007(8): 80-81, 85.
- [8]舒本胜, 翟毓秀, 刘俊荣, 等. 正交试验优化海带中砷的脱除方法[J]. *食品科学*, 2012, 33(24): 11-15.
- [9]丁仲仲. 坛紫菜中重金属脱除技术研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2014.
- [10]江浩. 坛紫菜中重金属元素的检测方法和脱除技术研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2009.
- [11]Huang Y, Feng F, Jiang J, et al. Green and efficient extraction of rutin from tartary buckwheat hull by using natural deep eutectic solvents[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1400-1405.
- [12]Zhao B Y, Xu P, Yang F X, et al. Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: characterization and application to the extraction of rutin from *Sophora japonica*[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11): 2746-2755.
- [13]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.
- [14]Paradiso V M, Clemente A, Summo C, et al. Towards green analysis of virgin olive oil phenolic compounds: Extraction by a natural deep eutectic solvent and direct spectrophotometric detection [J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 43-47.
- [15]Dai Y, Van Spronsen J, Witkamp G J, et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 766(Complete): 61-68.
- [16]Francisco M, Bruinhorst A V D, Kroon M.C. Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents[J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2013, 52: 3074-3085.
- [17]Mukhopadhyay S, Mukherjee S, Hayyan A, et al. Enhanced removal of lead from contaminated soil by polyol-based deep eutectic solvents and saponin[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, 194: 17-23.
- [18]Mukhopadhyay S, Mukherjee S, Adnan N F, et al. Ammonium-based deep eutectic solvents as novel soil washing agent for lead removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294: 316-322.
- [19]Karimi M, Shabani A M H, Dadfarnia S. Deep eutectic solvent-mediated extraction for ligand-less preconcentration of lead and cadmium from environmental samples using magnetic nanoparticles[J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(2): 563-571.
- [20]Alomar M K, Alsaadi M A, Hayyan M, et al. Lead removal from water by choline chloride based deep eutectic solvents functionalized carbon nanotubes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 222: 883-894.
- [21]Huang Y, Feng F, Chen Z G, et al. Green and efficient removal of cadmium from rice flour using natural deep eutectic solvents[J]. *Food Chemistry*, 2018, 244: 260-265.
- [22]刘江红, 薛健, 魏晓航. 表面活性剂淋洗修复土壤中重金属污染研究进展[J]. *土壤通报*, 2019, 50(1): 240-245.
- [23]陆开形, 唐建军, 蒋德安. 藻类富集重金属的特点及其应用展望[J]. *应用生态学报*, 2006(1): 118-122.
- [24]张婷婷, 骆其君, 陈娟娟, 等. 坛紫菜干品色差测定条件的优化研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(23): 213-220.
- [25]史修周. 坛紫菜品质测定条件的优化及新品系品质分析[D]. 厦门: 集美大学, 2010.
- [26]宣仕芬, 朱煜康, 孙楠, 等. 不同采收期坛紫菜感官品质及蛋白组成分析[J/OL]. *食品工业科技*, 1-9[2020-02-03]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20200111.1813.010.html>.