

食品中重金属元素形态分析前处理与检测研究进展

周朗君¹, 古君平^{2*}, 施文庄², 韩冰², 李攻科¹, 胡玉玲^{1*}

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 2. 广东中烟工业有限责任公司, 广州 510145)

摘 要: 重金属的摄入可使人体的蛋白发生不可逆转的变性而危害人体健康。近年来, 食品中具有生物毒性的重金属含量越发受到关注, 但重金属的总量往往很难表示其污染特性及危害。食品中重金属元素形态决定其生物可利用性、毒性和迁移, 是食品安全检测关注的重要内容。本文从样品前处理、分析检测、联用技术等方面综述了食品中重金属的元素形态分析方法, 包括固相萃取等前处理技术、电感耦合等离子体原子发射光谱法等分析检测技术及高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用等联用技术, 介绍了各种方法的原理、优点及不足。最后, 探究了其研究发展方向。生物、材料等领域的发展将推动重金属形态分析样品前处理技术的进步, 而联用技术将成为未来分析检测技术的发展方向。

关键词: 食品; 重金属; 形态分析; 样品前处理

Research progress of sample preparation and analysis techniques on speciation analysis of heavy metals in food

ZHOU Lang-Jun¹, GU Jun-Ping^{2*}, SHI Wen-Zhuang², HAN Bing², LI Gong-Ke¹, HU Yu-Ling^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510145, China)

ABSTRACT: The intake of heavy metals can make the proteins of human body occur irreversible degeneration and endanger human health. Biologically toxic heavy metals content received more and more attention in recent years, but the total amount of heavy metals are often difficult to represent the pollution characteristics and harm. Bioavailability, toxicity and migration of heavy metals in food were determined by the heavy metal elements form, which has become an important part of food safety inspection. Several aspects of speciation analysis of heavy metals in food, including sample preparation method, analysis and detection method, coupling technique were summarized in this review. Sample preparation method including solid phase extraction, detection method including inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy and coupling technique including high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry were discussed. Moreover, their principles, advantages and disadvantages were introduced. The future development of

基金项目: 广东中烟工业有限责任公司科技计划项目(粤烟工 05XM-QK [2012] 023)

Fund: Supported by Science and Technology Project of China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd. (05XM-QK [2012] 023)

*通讯作者: 古君平, 工程师, 主要研究方向为烟草分析。E-mail: gujp@gdzygy.com

胡玉玲, 副教授, 主要研究方向为色谱分析、分离介质研制。E-mail: ceshyl@mail.sysu.edu.cn

*Corresponding author: GU Jun-Ping, Engineer, China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510145, China. E-mail: gujp@gdzygy.com
HU Yu-Ling, Associate Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, No. 135, Xingang West Road, Guangzhou 510275, China. E-mail: ceshyl@mail.sysu.edu.cn

speciation analysis of heavy metals in food was also prospected, in which the development of sample preparation method is driven by developments in the field of biology and materials and coupling technique will be the development direction of the future in the aspect of analysis and detection method.

KEY WORDS: food; heavy metals; speciation analysis; sample preparation

1 引言

自 20 世纪 70 年代以来重金属污染与防治的研究工作备受关注,目前重金属污染物已被众多国家列为环境优先污染物。2011 年,我国首个“十二五”专项规划—《重金属污染综合防治“十二五”规划》获批复。重金属的总量往往很难表示其污染特性和危害,重金属的迁移转化规律、毒性以及可能产生的环境危害更大程度上取决于其赋存形态。如金属有机化合物(有机汞、有机铅、有机砷、有机锡等)比相应的金属无机化合物毒性要强得多,可溶态的金属又比颗粒态金属的毒性要大,6 价铬比 3 价铬毒性要大等。

元素形态分析是 21 世纪分析化学领域的重要研究方向。形态分析分为物理形态分析和化学形态分析两大类。代表性物理形态分析由 Tessier 等^[1]提出,该研究组认为沉积物或土壤中金属元素形态可分为可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物结合态与残渣态。根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的定义^[2],形态分析是指确定特定物质的原子和分子组成形式的过程,即指特定样品中元素的各种存在形式,包括游离态、共价结合态、络合配位态、超分子结合态等定性和定量的分析方法。重金属元素形态分析现已广泛应用于食品安全^[3-6]、环境科学^[7-10]、生命科学^[11-12]等领域。

对于食品中的同一种重金属元素,元素形态决定其生物可利用率、毒性和迁移,是食品安全检测关注的重要内容。目前,重金属的元素形态分析多用于对液体样品的检测,这是由于在食品等复杂体系中,重金属元素的提取仍是一个难题。如何保持元素形态不改变同时保证每一种形态下的金属元素完全提取正是难题的关键所在。本文针对食品中的重金属形态分析方法从前处理、分析检测、联用技术三方面的进展作了综述。

2 样品前处理

样品的前处理包括重金属元素的提取和形态分离,但有时候,提取与形态分离的操作可能没有明显的界限,通过选择合适的提取溶液,甚至可以在提取重金属元素的同时实现元素形态的分离。在进行重金属元素形态分析时,重金属元素提取方法的选取比重金属总量的测定受到更多的限制,要同时考虑元素提取完全程度与保持元素在样品中的原始存在形态,因此提取强度,包括提取试剂的氧化性、酸度,提取的温度等存在相互制约。

从形态提取完全的角度出发,往往希望增强提取的强度,使该形态的重金属能从复杂的食物样品中被提取;但为了保证提取过程元素形态不发生改变,则往往希望能够在温和的条件下进行提取。因此,要求充分考虑待测食品的基体、需要测定的元素形态性质,从而选取适当的提取溶剂和提取强度。重金属元素经提取后,需要根据具体的形态分析要求,采用合适的方法进行分离和富集,其目的是满足痕量元素形态的分别测定以及降低复杂基体对测定的干扰。固相萃取法、浊点萃取等萃取方法在重金属元素形态的形态分离上使用较多,对于价态不同的元素形态分离,离子交换法的使用最为广泛。

2.1 溶液提取

目前,低浓度的酸液^[13]、碱溶液^[14-15]、络合剂^[16]、有机溶剂^[17]均被报道应用于重金属元素的提取。其中,低浓度的酸液使用的局限性较大,即使浓度较低,在较高温度下也容易使低价的重金属发生氧化,改变元素的形态;碱溶液提取可以防止低价形态发生氧化,甚至可以直接分离元素形态,在铬的元素形态分离中已经得到应用^[14-15];络合剂通过络合作用提取复杂基体中的重金属元素,络合作用结合能力大,甚至可以从有机物结合态中夺取重金属元素;有机溶剂萃取较早用于元素形态的提取,但有机溶剂使用量较大,萃取效率不高。

Figueiredo 等^[14]研究发现,将蘑菇样品在 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中振摇 7 h, 然后加入 1 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液稍加振荡, 高速离心下获取的上清液为蘑菇样品中 Cr(VI)的提取液。以不同浓度的 Cr(III)溶液加标到蘑菇样品中进行同样的碱液提取, 采用石墨炉原子吸收法测得的 Cr(VI)含量不变, 充分表明 NaOH 溶液能具有选择性地只提取样品中的 Cr(VI)而不提取 Cr(III)。Soares 等^[15]采用与 Figueiredo 等^[14]相同的碱液提取方法, 证实该碱液提取方法也适用于面包样品中的 Cr(VI)提取。

应英等^[16]将络合剂 EDTA 与 NH_4NO_3 的混合溶液加入保健食品中, 超声波振荡水浴, 保持水温 60 °C, 持续超声 2 h 提取 Cr(III)和 Cr(VI)。利用离子交换树脂装填的色谱柱, 使 Cr(III)和 Cr(VI)得以分离, 洗脱液分别引入石墨炉原子吸收光谱仪进行测定。

2.2 微波辅助提取

微波辅助提取具有快速高效、操作简便、节省溶剂等优点, 在食品分析中得到广泛应用^[18-19]。在微波萃取中, 吸收微波能力的差异可使基体物质的某些区域或萃取体系中的某些组分被选择性加热, 从而使被萃取物质从基体或体系中分离, 进入到具有较小介电常数、微波吸收能力相对较差的萃取溶剂中。

熊文明等^[20]采用微波辅助提取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定了水产品中的甲基汞和乙基汞。为保证样品中汞的各形态能完全提取并准确分析, 实验使用 5 mol/L 盐酸溶液微波辅助提取样品中的甲基汞和乙基汞。提取液在液相色谱中分离后, 进入电感耦合等离子体质谱检测, 5 min 内可完成甲基汞和乙基汞的定量分析。

Mar 等^[21]采用微波辅助酶提取的方法, 实现了使用 α -淀粉酶和蛋白酶 X IV 在温和的条件下提取大米中的 As(III)和 As(V), 进而采用离子色谱-电感耦合等离子体质谱法实现了 As(III)和 As(V)的分离和检测。

2.3 超声辅助提取

超声辅助提取是基于超声波的特殊物理性质, 主要通过高频机械振动波来破坏目标萃取物与基体之间的作用力, 从而实现提取。该法具有提取时间短、提取温度低、成本低、操作简单等优点。

冯敏玲等^[22]应用超声辅助提取-高效液相色谱-

电感耦合等离子体质谱法测定南美白对虾中的砷形态。以磷酸-水混合液作为萃取剂, 超声辅助提取样品中的砷化合物。采用 Hamilton PRP-X100 柱分离砷化合物, 以磷酸氢二铵溶液为流动相。在优化的检测条件下, 9 min 内完成亚砷酸、砷酸、MMA(V)和砷甜菜碱 4 种砷化合物的定量分析。

2.4 固相萃取法

固相萃取是通过固体吸附剂富集待测组分的样品前处理技术。由于食品提取液的基体往往较为复杂, 固相萃取法实现了重金属元素与食品复杂基体的分离, 极大地减少了食品基体的干扰。用于重金属元素形态分离的吸附材料主要有树脂^[23-24]、纤维、金属氧化物(Al_2O_3 、 TiO_2)、生物吸附及其他无机吸附材料等。其中, 纳米材料是一种新型功能材料, 具有不同于其他传统固体材料的特异性质, 如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应等, 对许多金属离子具有很强的吸附能力, 具有响应速度快、灵敏度高、选择性好等优点, 是一种理想的分离富集材料。

江晓红^[25]采用固相萃取-原子吸收法对食品中钴的化学形态进行分析研究。食品中的钴通常以无机钴与维生素 B_{12} 两种化学形态存在, 样品经提取、净化后, 采用固相萃取柱 Oasis HLB 3cc 将无机态钴和维生素 B_{12} 分离, 石墨炉原子吸收法进行检测。样品中的无机钴和维生素 B_{12} 能完全分离, 方法的定量下限分别为 0.5、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.5 浊点萃取法

浊点萃取法是基于中性表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象, 通过改变实验参数引发相分离, 将疏水性物质与亲水性物质分离的方法。它是一种安全、绿色且具有普适性的萃取方法。由于表面活性剂富集相的分散特性, 浊点萃取法能达到更快的萃取速度, 更高的萃取容量以及富集倍数。浊点萃取法在金属离子的分离与富集过程中, 首先使金属离子与配体结合生成疏水性配合物, 利用表面活性剂富集相应配合物来实现重金属的分离富集。同样地, 浊点萃取法也实现了重金属与食品提取液复杂基体的分离, 降低了食品基体对重金属检测的干扰。

Zhu 等^[26]建立了浊点萃取分离烟草中 Cr(III)与 Cr(VI)的方法。以 8-羟基喹啉为螯合剂, Triton X-114 为表面活性剂萃取烟草中的 Cr(III), 实现了烟草中

Cr(III)与 Cr(VI)的分离,再通过石墨炉原子吸收光谱法测定总铬含量,差减得到 Cr(VI)的含量。

3 重金属元素的检测

对于食品中重金属元素的检测,选择检测仪器时要着重考虑仪器的检测限。往往经过形态分离后,单一形态的重金属含量是非常低的,有必要选择适当低检测限的仪器。同时,对于具有复杂基体的食品,选择检测仪器时也要充分考虑基体干扰对信号的影响。高频电感耦合等离子体具有基体效应小、线性范围宽等优点,作为原子光谱法、质谱法的光源能获得准确、精密的实验结果。原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、原子发射光谱法是重金属检测较为成熟的方法。

3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱法

等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES)根据各元素特征谱线的存在和强度对待测样品中相应元素定性和定量分析。此法能实现同时检测多种元素,检出限低,基体效应小,检测效率高。

仇佩虹等^[27]建立了超声波提取电感耦合等离子体-原子发射光谱分析黄芪中 7 种元素的形态的方法。样品经微波消解仪消化,超声波提取,微孔滤膜过滤, D101 大孔树脂分离,电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)测定,对黄芪中的 Cu、Ni 等 7 种元素进行形态分析。

3.2 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)是新发展的无机元素分析技术。它以独特接口技术,将 ICP 的高温(8000 K)电离特性与四极杆质谱灵敏快速扫描的优点相结合,形成一种新型的元素和同位素分析技术,具有检测限低、线性范围宽、干扰少、精密度高,可同时测定多元素的特点^[28-29]。但长时间运行易产生信号漂移。现在,ICP-MS 法一般都与色谱技术联用进行元素形态分析。

袁友泉等^[30]采用 D101 树脂分离了 4 种初级形态的 10 种元素,进行 ICP-MS 分析得到各元素形态的含量。施玉峰等^[31]应用 ICP-MS 法,分析了新疆紫草中 20 多种无机元素的初级形态。

3.3 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)灵敏度高、特异性好、适用性广,广泛用于元素形态的分析^[32-34]。通过衍生化增大干扰元素形态与待测元素形态间的挥发性差异,调节合适的石墨炉原子吸收灰化温度,可以使干扰元素形态在石墨炉原子吸收的灰化阶段挥发除去,因而在原子化阶段测得的仅为未挥发的待测元素形态,该方法无需对元素形态进行预先的分离处理,节省时间成本与经济成本。

肖亚兵等^[35]基于 Cr(III)与噻吩甲酰三氟丙酮(thenoyltrifluoroacetone, TTA)生成的络合物在石墨炉中的挥发性,利用在灰化阶段除去该易挥发的 Cr(III)络合物,建立了一种前处理简单、灵敏度高的直接测定鸡蛋中 6 价铬的分析方法。测试液中 Cr(VI)质量浓度在 0.001~0.010 mg/L 范围内呈良好线性关系,定量下限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 。

3.4 原子荧光光谱法

将氢化物发生技术(hydrogen generation, HG)与原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)相结合建立 HG-AFS 检测法,实用性强、高效、消耗低,效果良好。

唐艳梅等^[36]应用水-盐酸将三七中的形态砷原样提取后,采用阴、阳离子交换树脂成功分离了 4 种形态砷,再用氢化物发生原子荧光光谱仪,对各形态砷进行测定。

Zhang 等^[37]采用电化学蒸汽发生法,通过控制 L-半胱氨酸修饰的石墨电极上的电流成功分离了蚌、蛭子、赤贝中的 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ ,低电流下仅 Hg^{2+} 生成汞蒸汽,高电流下 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 均生成汞蒸汽,再利用原子荧光光谱法,测定了汞含量,实现了 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 两种汞的形态分析。

4 联用技术在食品中重金属元素形态分析中的应用

随着检测限减低、检测时间缩短、操作简便等一系列新需求的提出,原子光谱法等独立的检测技术已经渐渐不能满足新的需求。仪器联用技术成为满足新需求的突破口,仪器联用技术是重金属元素形态检测的发展方向。联用技术中,重金属元素形态在线分离主要依靠色谱技术。气相色谱只适用于易挥发或

中等挥发的有机金属化合物分离,但分离之前的衍生化步骤不仅使分离分析过程复杂化,而且增加待测形态丢失或玷污的可能性。目前,在重金属元素形态分析领域气相色谱分离仅限于烷基铅、烷基锡和烷基汞化合物等。高效液相色谱适用于生物活性物质、高沸点和热不稳定化合物的分离,最大的优点是无需衍生即能直接分离,简单快速,且分离效率高,缺点是往往需要使用大量溶剂,但高效液相色谱法是目前最成熟的方法,因此得到广泛的使用。在元素形态分离方法中,毛细管电泳法成为近年来发展最快的方法之一。在联用的检测仪器中,电感耦合等离子体质谱应用最为广泛,而电喷雾质谱由于能提供分子碎片的结构信息,也受到一定的关注。

4.1 高效液相色谱-原子荧光光谱法联用

高效液相色谱-原子荧光光谱法(high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, HPLC-AFS)能有效改善原子荧光光谱法基线噪音大,化合物分离度差等问题,提高了分析的准确度与精密度,被广泛应用于食品中砷、汞等金属元素的形态分析中。但由于仪器工作温度等限制条件,要想得到满意的分析结果,对样品前处理提出了很大的挑战。

Yu^[38]采用浊点萃取法同时预富集了鱼中的无机二价汞、甲基汞、乙基汞、苯基汞,再进行 HPLC-AFS 测定了 4 种汞的形态,检测限达 2~9 ng/L。

蒋天成等^[39]以高效液相色谱为汞形态分离方法,结合原子荧光法测定了海产品中无机汞(Hg(II))、甲基汞(MeHg)、乙基汞(EtHg)的含量。色谱柱为反相 C₁₈ 柱,流动相为 5%乙腈(v/v)、0.462%乙酸铵(m/v)及 0.12% L-半胱氨酸。

王亚等^[40]采用水-微波辅助提取法提取紫菜中的砷,以 HPLC-AFS 法测定了紫菜中的 5 种砷形态。杨慧等^[41]采用微波辅助萃取, HPLC-AFS 法测定了稻米中的 3 价砷、5 价砷、一甲基砷酸、二甲基砷酸 4 种形态的砷。

4.2 气相色谱-电感耦合等离子体质谱联用

气相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(gas chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry, GC-ICP-MS)中,气相色谱适用于易挥发或中等挥发的有机金属化合物的分离,但分离之前的衍生化步骤不仅使分离与分析过程复杂化,而

且增加了待测形态丢失或玷污的可能性。因此 GC 与 ICP-MS 联用应用于元素的形态分析具有一定局限性。GC-ICP-MS 联用技术在食品元素形态分析领域主要应用于水(海)产品中金属有机化合物形态的分析,对各种有机汞、有机锡等形态检出限能达到 ng/g 级。

Jitaru 等^[42]采用固相微萃取技术分离了有机汞和无机汞,再进行 GC-ICP-MS 分析,实现了有机汞和无机汞的元素形态分析。

4.3 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用

ICP-MS 常与 HPLC 分离技术联用于重金属元素形态分析,也是目前食品中重金属形态分析常用的方法。优点是灵敏度高且快速,缺点是需要与标准物相对比来确定未知物,在缺少标准物的情况下,用该技术就无法鉴定分析物。常用的色谱分离模式包括反相色谱(reversed phase liquid chromatography, RPLC)、离子色谱(ion chromatography, IC)、排阻色谱(size exclusion chromatography, SEC)等。由于 HPLC 与 ICP-MS 的接口技术较为成熟,因此, HPLC 与 ICP-MS 联用技术在金属的元素形态分析中已经得到广泛的应用。

Nookabkaew 等^[43]建立了 RPLC-ICP-MS 法对大米中的砷进行元素形态分析。采用 α -淀粉酶在 37 °C 下保持 30 min 水解提取大米中的砷,以 C18 反相色谱柱分离,与 ICP-MS 联用测定了大米提取液中的 3 价砷、5 价砷、一甲基砷酸、二甲基砷酸 4 种形态的砷。

Kannamkumarath 等^[44]建立了 IC-ICP-MS 法对坚果中的砷进行元素形态分析。采用氯仿-甲醇-去离子水提取坚果中的砷,进而采用阴离子交换柱 Hamilton PRP-X100 实现了 3 价砷、5 价砷、一甲基砷酸、二甲基砷酸的分离,与 ICP-MS 联用实现了 4 种形态砷的检测。

李莉等^[45]应用 IC-ICP-MS 技术建立了烟草中 As(III)、As(V)、一甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA) 4 种砷形态的检测方法。以甲醇-水(1:1)混合液为提取液, 30 °C 超声提取 20 min,以 (NH₄)₂HPO₄(pH 6.0)为流动相,采用 PRP-X100 阴离子交换柱对砷形态进行分离。

Wuilloud 等^[46]建立了 SEC-ICP-MS 法对蘑菇中的 Cu、Ni 等多种元素进行元素形态分析。

4.4 毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用

毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用(capillary electrophoresis, CE-ICP-MS)是一种新的分离检测技术,它综合了毛细管电泳技术的高效、快速分离和质谱的强大元素选择检测功能、低检出限等优点。在毛细管电泳分离过程中,样品中分析物的原始形态可能由于电解质或 pH 值的调节而发生变化,样品的组成也是影响 CE 分离的一个重要因素。由于 CE 与 ICP-MS 的接口远没有 HPLC 与 ICP-MS 的接口成熟,在一定程度上制约了 CE-ICP-MS 联用技术的应用。尽管如此,CE-ICP-MS 联用技术在食品元素形态分析领域已经开始有所发展。

Chen 等^[47]建立了 CE-ICP-MS 法对营养品和绿藻中的钴进行元素形态分析。采用微波辅助萃取营养品和绿藻中的钴,石英玻璃毛细管电泳分离了提取液中的维生素 B12(CN-Cbl)、羟钴胺素(OH-Cbl)和无机钴(Co^{2+}),与 ICP-MS 联用测定了 3 种形态的钴含量。CN-Cbl、OH-Cbl、 Co^{2+} 的检测限分别达到 0.3、0.2、1.7 ng/mL。

Liu 等^[48]研制了新型、高效、可直接作为喷雾器的接口连接 CE 与 ICP-MS,实现了 CE-ICP-MS 法同时分离检测中草药、鸡肉等样品中 10 种形态的砷。采用石英玻璃毛细管, NaH_2PO_4 和 HBO_3 , pH 9.2 作为缓冲液,施加 30 kV 的电压,实现了中草药、鸡肉等样品中 10 种形态的砷的分离。与 ICP-MS 联用,各种形态砷的检测限达到 0.9~3.0 ng/g。

赵云强等^[49]建立了一种利用 CE-ICP-MS 分离检测藻类样品中 6 种不同形态砷化合物的方法。毛细管柱为未涂层熔融石英毛细管,运行缓冲液为 50 mmol/L H_3BO_3 -12.5 mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9.0)。在最佳条件下,3 价砷(As^{3+})、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、5 价砷(As^{5+})、砷胆碱(AsC)和砷甜菜碱(AsB)6 种化合物在 25 min 内得到完全分离。

4.5 高效液相色谱-电喷雾质谱联用

电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)是一种新发展起来的软电离技术,通过对电离源工作条件的控制,可获得原子或分子碎片两者的信息。由于 HPLC-ICP-MS 和 CE-ICP-MS 均不能提供化合物的分子结构信息,电喷雾质谱(electrospray ionization-mass spectrometry, ESI-MS)在确定未知元素形态的分子及结构信息上具有不可取代的优势,在缺少

标准分析物时显得尤为重要。但其易受基体的干扰,需要通过预处理严格纯化样品。高效液相色谱-电喷雾质谱联用(high performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry, HPLC-ESI-MS)能通过 HPLC 分离纯化进样溶液,在一定程度上解决基体干扰问题,同时具备基体干扰减少与获取未知元素形态结构信息的优势。

Hsieh 等^[50]用离子色谱分离海藻提取液,联用 ICP-MS 定量测定了 6 种形态的砷,联用 ESI-MS 获取了未知物两种砷糖、4 甲基砷离子的信息,确证了未知物的砷形态。

4.6 高效液相色谱-电喷雾串联质谱联用

高效液相色谱-电喷雾串联质谱联用(high performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry/mass spectrometry, HPLC-ESI-MS/MS)在 HPLC-ESI-MS 的基础上增多了一级质谱,可以对 HPLC-ESI-MS 未能鉴定出的形态作进一步分析。ESI-MS/MS 可以在 ESI-MS 扫描母离子后,通过碰撞池把母离子进一步打碎,检测子离子,准确度大大增加。

Infante 等^[51]采用反相高效液相色谱分离土豆提取液,联用 ICP-MS 定量测定了 3 种形态的硒,其中,硒代蛋氨酸的存在由 HPLC-ESI-MS/MS 确证,在土豆中,十亿分之几含量的硒代蛋氨酸仍能被 HPLC-ESI-MS/MS 检测出来。

5 总结与展望

综上所述,食品中重金属元素形态分析的主要目的是确定具有生物毒性的元素形态含量。重金属元素形态分析需要进一步发展的领域包括高效能的分离技术,选择性强、灵敏度高的重金属元素特征检测器以及目前较为缺乏的基质标准物质。在样品前处理技术方面,生物、材料等领域的发展对重金属元素形态分析具有重大的推动意义。例如,利用酶的高效性、温和性、专一性实现重金属元素形态的提取;利用纳米材料的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、实现重金属元素形态的分离富集。在重金属元素形态分析检测手段中,联用技术将成为未来的发展方向,而联用仪器的接口问题是目前最为需要攻克的难题。前处理技术及分析检测手段的自动化、高通量化、超痕量化也是食品中重金属元素形态分析的发展趋势。

参考文献

- [1] Tessier A, Campbel PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844–851.
- [2] Templeton DM, Ariese F, Cornelis R, *et al.* Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches [J]. *Pure Appl Chem*, 2000, 72: 1453–1470.
- [3] Hsieh YJ, Jiang SJ. Application of HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS procedures for arsenic speciation in seaweeds [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60: 2083–2089.
- [4] Epov VN, Rodriguez-Gonzalez P, Sonke JE, *et al.* Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICPMS [J]. *Anal Chem*, 2008, 80: 3530–3538.
- [5] Zhao HJ, Stroud JL, Eagling T, *et al.* Accumulation, distribution, and speciation of arsenic in wheat grain [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 5464–5468.
- [6] Juskelis R, Li WX, Nelson J, *et al.* Arsenic speciation in rice cereals for infants [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(45): 10670–10676.
- [7] Xie K, Huang K, Yang LR, *et al.* Three-liquid-phase extraction: a new approach for simultaneous enrichment and separation of Cr(III) and Cr(VI) [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 12767–12773.
- [8] Johnston CP, Chrysochoou M. Investigation of chromate coordination on ferrihydrite by in situ ATR-FTIR spectroscopy and theoretical frequency calculations [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 5851–5858.
- [9] Kim CS, Chi C, Miller SR, *et al.* (Micro)spectroscopic analyses of particle size dependence on arsenic distribution and speciation in mine wastes [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(15): 8164–8171.
- [10] Burton ED, Johnston SG, Kraal P, *et al.* Sulfate availability drives divergent evolution of arsenic speciation during microbially mediated reductive transformation of schwertmannite [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(5): 2221–2229.
- [11] Liu ZF, Zhu ZL, Zheng HT, *et al.* Plasma jet desorption atomization-atomic fluorescence spectrometry and its application to mercury speciation by coupling with thin layer chromatography [J]. *Anal Chem*, 2012, 84: 10170–10174.
- [12] Zhao FJ, Harris E, Yan J, *et al.* Arsenic methylation in soils and its relationship with microbial *arsM* abundance and diversity, and as speciation in rice [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(13): 7147–7154.
- [13] Maher M, Foster S, Krikowa F. Measurement of inorganic arsenic species in rice after nitric acid extraction by HPLC-ICPMS: verification using XANES [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 5821–5827.
- [14] Figueiredo E, Soares M, Baptista P, *et al.* Validation of an electrothermal atomization atomic absorption spectrometry method for quantification of total chromium and chromium(VI) in wild mushrooms and underlying soils [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(17): 7192–7198.
- [15] Soares M, Vieira E, Bastos M. Chromium speciation analysis in bread samples [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(2): 1366–1370.
- [16] 汤望, 应英, 于村, 等. 离子交换分离-石墨炉原子吸收光谱法测定保健食品中六价铬及三价铬[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(7): 1333–1334, 1338.
- Tang Y, Ying Y, Yu C, *et al.* Ion exchange separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) in health food samples by furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2008, 18(7): 1333–1334, 1338.
- [17] 陈京闽. 快速溶剂萃取-气相色谱法测定鱼肉中的甲基汞[J]. *宁夏医科大学学报*, 2011, 33(1): 95–97.
- Chen JM. Determination of methyl mercury in fish by accelerated solvent extraction-gas chromatography [J]. *J Ningxia Med Univ*, 2011, 33(1): 95–97.
- [18] Mar JLG, Reyes LH, Kingston HMS, *et al.* Simultaneous extraction of arsenic and selenium species from rice products by microwave-assisted enzymatic extraction and analysis by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57: 3005–3013.
- [19] Narukawa T, Hioki A, Chiba K. Speciation and monitoring test for inorganic arsenic in white rice flour [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60: 1122–1127.
- [20] 熊文明, 冯敏玲, 李拥军, 等. 微波辅助提取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定水产品中甲基汞和乙基汞[J]. *广东农业科学*, 2013, 13: 101–103, 141.
- Xiong WM, Feng ML, Li YJ, *et al.* Determination of methylmercury and ethylmercury in aquatic products by microwave-assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasmas mass spectrometry [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2013, 13: 101–103, 141.
- [21] Mar J, Reyes L, Rahman M, *et al.* Simultaneous extraction of arsenic and selenium species from rice products by microwave-assisted enzymatic extraction and analysis by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(8): 3005–3013.
- [22] 熊文明, 冯敏玲, 李拥军, 等. 超声辅助提取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定南美白对虾中砷形态[J]. *广东*

- 农业科学, 2013, 12: 122–124, 133.
- Xiong WM, Feng ML, Li YJ, *et al.* Determination of arsenic speciation in *penaeus vannamei* by ultrasonic-assisted extraction-HPLC-ICP/MS [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2013, 12: 122–124, 133.
- [23] 王畅, 谢文兵, 刘杰, 等. 流动注射分离原子吸收光谱法测定底泥中生物可利用态 Cr(VI)和 Cr(III)[J]. *分析化学*, 2007, 35(3): 451–454.
- Wang C, Xie WB, Liu J, *et al.* Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) of bioavailable fraction in bottom mud by flow injection-atomic absorption spectroscopy [J]. *Chin J Anal Chem*, 2007, 35(3): 451–454.
- [24] Xiong CM, Hu B. Online YPA₄ resin microcolumn separation/preconcentration coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for the speciation analysis of mercury in seafood [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 10129–10134.
- [25] 江晓红. 固相萃取-原子吸收法对食品中钴的化学形态分析研究[J]. *实用预防医学*, 2010, 17(6): 1089–1090.
- Jiang XH. Determination of chemical speciation of cobalt in food by SPE-ASS [J]. *Prac Prev Med*, 2010, 17(6): 1089–1090.
- [26] Zhu XS, Hu B, Jiang ZC. Cloud point extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of chromium species and their distribution in cigarette and cigarette ash[J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2004, 84(12): 927–934.
- [27] 仇佩虹, 杨小凤, 叶筱琴, 等. 超声波提取电感耦合等离子体-原子发射光谱分析黄芪中 7 种元素的形态[J]. *光谱实验室*, 2005, 22(5): 1035–1039.
- Qiu PH, Yang XF, Ye XQ, *et al.* The speciation analysis of seven elements in *radix astragali* by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with ultrasonic extraction [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2005, 22(5): 1035–1039.
- [28] 陈红梅, 张滨. ICP-MS 法测定茶叶中铅、铬、镉、砷、铜等重金属元素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2011, 2(4): 193–197.
- Chen HM, Zhang B. Determination of lead, chromium, cadmium, arsenic, copper and other heavy metals in tea by ICP-MS [J]. *J Food Safe Qual*, 2011, 2(4): 193–197.
- [29] 梁文君, 梅春芬, 陈洁, 等. 微波消解-ICP-MS 测定酸角浸膏中的铅、砷、镉、铬[J]. *食品安全质量检测学报*, 2012, 3(5): 502–506.
- Liang WJ, Mei CF, Chen J, *et al.* Determination of lead, arsenic, cadmium and chromium in *tamarindus concrete* by microwave digestion system and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *J Food Safe Qual*, 2012, 3(5): 502–506.
- [30] 袁友泉, 杨婕, 韩修林, 等. ICP-MS 法测定彭泽贝母中微量元素含量及形态分析[J]. *分析测试技术与仪器*, 2006, 12(4): 208–212.
- Zhong YQ, Yang J, Han XL, *et al.* Determination and speciation analysis of trace elements in *fritillaria monantha migo* by ICP-MS [J]. *Anal Test Technol Instrum*, 2006, 12(4): 208–212.
- [31] 施玉峰, 谢明勇, 聂少平, 等. ICP-MS 用于新疆紫草的无机元素初级形态分析及其溶出特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(2): 378–382.
- Shi YF, Xie MY, Nie SP, *et al.* Study on elemental speciation analysis and transference characteristics of *arnesia euthroma* (royle) johnst by ICP-MS [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2007, 27(2): 378–382.
- [32] Eiras SP, Custódio UM, Pavanin LA. Determination of chromium (III) using a homogenous mixture of water-ethanol- methylisobutylketone solvents [J]. *Talanta*, 2003, 59: 621–625.
- [33] Bermejo-Barrera P, Barciela-Alonso MC, Bermejo-Barrera A, *et al.* Direct speciation analysis of Cr (VI) by electrothermal atomic absorption spectrometry, based on the volatilization of Cr(III)-thenoyltrifluoroacetate from the graphite furnace [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58: 167–173.
- [34] 邓琴, 黄文耀. 食品中六价铬的测定[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(11): 2759–2760.
- Deng Q, Huang WY. Determination of hexavalent chromium in foods [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2010, 20(11): 2759–2760.
- [35] 肖亚兵, 吴延晖, 张曼, 等. 石墨炉原子吸收法直接测定鸡蛋中的六价铬[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(2): 235–238.
- Xiao YB, Wu YH, Zhang M, *et al.* Direct determination of Cr(VI) in eggs by graphite furnace atomic absorption spectrometry using volatilization of Cr(TTA)₃ [J]. *J Instrum Anal*, 2007, 26(2): 235–238.
- [36] 唐艳梅, 黎其万, 刘宏程, 等. 离子交换树脂-原子荧光光谱法测定三七中的 4 种形态砷[J]. *中成药*, 2012, 34(3): 513–517.
- Tang YM, Li QW, Liu HC, *et al.* HG-AFS determination of four arsenic species in *panax notoginseng* after separation with anion exchange resins [J]. *Chin Trad Pat Med*, 2012, 34(3): 513–517.
- [37] Zhang YB, Yang XA, Dong YP, *et al.* Speciation of inorganic and methyl-mercury in biological matrixes by electrochemical vapor generation from an L-cysteine modified graphite electrode with atomic fluorescence spectrometry detection [J]. *Anal Chem*, 2012, 84: 9199–9207.
- [38] Yu LP. Cloud point extraction preconcentration prior to high-performance liquid chromatography coupled with cold vapor generation atomic fluorescence spectrometry for speciation analysis of mercury in fish samples [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53: 9656–9662.
- [39] 蒋天成, 刘守廷, 高明义, 等. 高效液相色谱原子荧光联用测

- 定广西北部湾海产品中汞的形态[J]. 现代仪器, 2012, 18(4): 22–25.
- Jiang TC, Liu ST, Gao MY, *et al.* Determination of the mercury speciation analysis in seafood from Guangxi Beibu Gulf by HPLC-AFS [J]. Mod Instrum, 2012, 18(4): 22–25.
- [40] 王亚, 张春华, 葛滢. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法检测紫菜中的砷形态[J]. 分析实验室, 2013, 32(5): 34–38.
- Wang Y, Zhang CH, Ge Y. Determination of arsenic speciation in porphyra using HPLC-(UV)-HG-AFS [J]. Chin J Anal Lab, 2013, 32(5): 34–38.
- [41] 杨慧, 戴守辉, 毛雪飞, 等. 微波萃取-原子荧光光谱法测定稻米中砷化学形态[J]. 广东农业科学, 2012, 1: 98–101, 115.
- Yang H, Dai SH, Mao XF, *et al.* Speciation analysis of arsenic in rice by microwave extraction-atomic fluorescence spectrometry [J]. Guangdong Agric Sci, 2012, 1: 98–101, 115.
- [42] Jitaru P, Adams FC. Speciation analysis of mercury by solid-phase microextraction and multicapillary gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma-time-of-flight-mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2004, 1055: 197–207.
- [43] Nookbaew S, Rangkadilok N, Mahidol C, *et al.* Determination of arsenic species in rice from Thailand and other Asian countries using simple extraction and HPLC-ICP-MS analysis [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61: 6991–6998.
- [44] Kannamkumarath SS, Wróbel K, Caruso JA, *et al.* Speciation of arsenic in different types of nuts by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52: 1458–1463.
- [45] 李莉, 李伟青, 申德省, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定烟草中砷的形态[J]. 分析测试学报, 2013, 32(8): 941–946.
- Li L, Li WQ, Shen DX, *et al.* Determination of arsenic and its species in tobacco by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(8): 941–946.
- [46] Wuilloud RG, Kannamkumarath SS, Caruso JA. Multielemental speciation analysis of fungi porcini (*boletus edulis*) mushroom by size exclusion liquid chromatography with sequential on-line UV-ICP-MS detection [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52: 1315–1322.
- [47] Chen JH, Jiang SJ. Determination of cobalamin in nutritive supplements and chlorella foods by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 1210–1215.
- [48] Liu LH, He B, Yun ZJ, *et al.* Speciation analysis of arsenic compounds by capillary electrophoresis on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry using a novel interface [J]. J Chromatogr A, 2013, 1304: 227–233.
- [49] 赵云强, 郑进平, 杨明伟, 等. 毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱法测定藻类中6种不同形态的砷化合物[J]. 色谱, 2011, 29(2): 111–114.
- Zhao YQ, Zheng JP, Yang MW, *et al.* Speciation analysis of arsenic in seaweeds by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(2): 111–114.
- [50] Hsieh YJ, Jiang SJ. Application of HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS procedures for arsenic speciation in seaweeds [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60: 2083–2089.
- [51] Infante HG, Barrera TG, Ariza JLG, *et al.* Study of the effect of sample preparation and cooking on the selenium speciation of selenized potatoes by HPLC with ICP-MS and electrospray ionization MS/MS [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57: 38–45.

(责任编辑: 赵静)

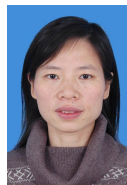
作者简介



周朗君, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全分析。
E-mail: zhlangj08@gmail.com



古君平, 工程师, 主要研究方向为烟草分析。
E-mail: gujp@gdzygy.com



胡玉玲, 副教授, 主要研究方向为色谱分析、分离介质研制。
E-mail: ceshyl@mail.sysu.edu.cn