

食品中砷的形态分析研究进展

胥佳佳, 冯鑫, 汤静, 胡秋辉, 赵立艳*

(南京农业大学食品科技学院, 南京 210095)

摘要: 砷是一种公认的有毒有害物质, 现在相关研究中常涉及的砷形态包括亚砷酸盐(arsenite, AsIII)、砷酸盐(arsenate, AsV)、一甲基砷酸(monomethyl arsenic acid, MMA V)、二甲基砷酸(dimethyl arsenic acid, DMA V)、砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)以及砷胆碱(arsenocholine, AsC)。砷的形态与其生物可给性、毒性密切相关, 烹调过程能够影响食品中砷的形态, 进而可能影响到砷对人体健康的风险性。因此, 建立食品中砷形态分析的检测方法具有十分重要的意义。本文对砷的形态分析的检测方法及研究现状进行了综述, 重点介绍了溶剂提取及微波、超声辅助提取等前处理方法以及砷的形态分析方法在食品中的应用, 同时对砷的形态在烹调过程中的变化进行了阐述, 并对未来发展方向进行了展望。

关键词: 预处理; 砷形态分析; 烹调

Research progress on arsenic speciation analysis in food

XU Jia-Jia, FENG Xin, TANG Jing, HU Qiu-Hui, ZHAO Li-Yan*

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

ABSTRACT: Arsenic is recognized as a kind of toxic and hazardous substances. Related research normally involves several arsenic forms including the inorganic species of arsenite (AsIII), arsenate (AsV), monomethyl arsenic acid (MMA), dimethyl arsenic acid (DMA), arsenobetaine (AsB) and arsenocholine (AsC). Speciations of arsenic are closely related to the bioavailability and the toxicity. The speciation of arsenic may change during the cooking, which affects the risk degree of arsenic on human health. Therefore, it is essential to establish a reliable and sensitive method for As speciation analysis in food. This article summarized the detection methods of the arsenic speciation analysis and current research situations. Some sample pre-treatment technologies such as solvent extraction, microwave-assisted extraction and ultrasonic-assisted extraction as well as analytical techniques applied in food industry were also introduced emphatically. Finally the changes of arsenic speciation during the cooking were expounded, and the future development of As speciation analysis were prospected.

KEY WORDS: pre-treatment; arsenic speciation analysis; cooking

1 引言

砷的化合物形态主要分为有机砷和无机砷 2 大类, 无

机砷包括亚砷酸盐(arsenite, AsIII)和砷酸盐(arsenate, AsV); 有机砷包括一甲基砷酸(monomethyl arsenic acid, MMA)、二甲基砷酸(dimethyl arsenic acid, DMA)、砷甜菜碱

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(KYZ201653)、国家科技支撑计划项目(2012BAD36B02)

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (KYZ201653) and National Science-Technology Support Plan Project (2012BAD36B02)

*通讯作者: 赵立艳, 博士, 教授, 主要研究方向为食品营养与化学、食品质量与安全。E-mail: zhlychen@njau.edu.cn

*Corresponding author: ZHAO Li-Yan, Ph.D, Professor, College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, No.1 Weigang Road, Nanjing 210095, China. E-mail: zhlychen@njau.edu.cn

(arsenobetaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)和砷糖(Arsenosugar)等^[1]。以有机砷形式存在的砷糖(arsenosugar)、砷甜菜碱(AsB)和砷胆碱(AsC)几乎没有毒性,而无机砷化物的毒性却很高^[2-5]。国际癌症研究中心已确认无机砷及其化合物为 I 级致癌物质; MMA 和 DMA 也被归为潜在的致癌物质^[6,7], 因为当五价的 MMA V 和 DMA V 被还原为三价的 MMA III 和 DMA III 时, 由于三价态的砷易与蛋白质的巯基相结合, 在体内积累会致癌、致畸。研究表明, 砷的毒性与其存在形态密切相关。无机砷的毒性最大, 三价无机砷(As III)能与带巯基(-SH)的酶生成稳定的螯合物, 使得很多酶的活性降低或消失, 严重干扰细胞的生物功能和正常代谢, 而进入人体的一甲基砷酸盐、二甲基砷酸盐及无机砷在酶的作用下脱去甲基形成自由基, 使抗体产生有害的超氧自由基或羟自由基, 促使脂质氧化作用进行并损害膜细胞。As III、As V、MMA 和 DMA 是威胁人类身体健康最为重要的 4 种砷形态。

随着现代工业的发展、工业“三废”的排放、矿藏的大量开发以及人为的有机化肥的使用, 使得有毒类金属砷通过各种途径进入食物链。例如对食用菌而言, 不同地区的食用菌均发现有超标的现象, 在 2007 年调查的浙江食用菌产品中, 砷含量最多的是干香菇(平均 0.41 mg/kg)^[8], 2012 年深圳关于砷超标的食用菌产品的调查显示砷含量较多的是干香菇和干姬松茸, 而无机砷含量最高的是干香菇(2 份不同样品分别为 2.5 和 0.71 mg/kg)^[9]。食品中的砷与食物成分相结合, 呈现多种形态, 其生物可吸收性、有效性和毒性也有很大的差别。关于食品中砷的分析及评价多集中在砷的总量或者无机砷分析及其对健康的危害^[10]。

2 砷的形态分析方法

2.1 样品前处理方法

样品前处理包括砷化合物的提取与形态分离, 但通常情况下, 提取与形态分离没有明显的界限。在进行形态分析时, 提取方法的选取比总量的测定受到更多的限制, 所以选取合适的提取剂与提取方法对形态的分析至关重要。但是由于样品基质的复杂性, 可能会干扰测定结果, 因此有必要选取合适的样品前处理方法, 用于提高分析方法的可靠性与准确性。

从复杂的食品样品中提取不同形态的砷化合物, 为保证提取过程中砷形态不发生改变, 需要考虑食品的基质和需要测定的形态, 从而选取合适的提取试剂与提取方法。提取完成后, 需根据具体的形态要求, 选择合适的方法进行分离富集, 从而满足痕量元素形态的测定及降低复杂基质对测定的干扰。

2.1.1 溶剂提取

在食品中常用的溶剂有水、甲醇-水、水-乙酸、盐酸、硝酸和磷酸等。杨丽君等^[11]研究表明用甲醇-水溶液

(1:9, V:V)可以达到较好的提取效果, 6 种砷形态的定量限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均回收率为 90.2%~105.3%; Bai 等^[12]用甲醇-水溶液(1:1, V:V)进行提取, 检测出新鲜水果和蔬菜中的砷主要是 As III、As V 和 DMA, 检出限为 0.2~0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 由此可见不同的甲醇含量对不同样品的萃取效果不同。也有学者使用甲醇-水(1:1, V:V)与 2% 的硝酸共同萃取来提高砷的提取效率^[13]。侯艳霞等^[14]采用 0.15 mol/L 的硝酸溶液提取大米中的砷形态化合物, 4 种砷形态化合物(As III、As V、DMA 和 MMA)的检出限在 0.06~0.08 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间, 加标回收率为 73.7%~118.2%, 可以很好地检测大米样品中不同的砷形态。吕超等^[15]采用水、10% 盐酸、10% 硝酸、10% 磷酸、水-乙酸(19:1, V:V)和甲醇-水(1:1, V:V)6 种不同的提取体系提取比较后, 结果显示单独以水为提取剂提取效率较低, 甲醇-水溶液(1:1, V:V)提取效果偏高。当以 3 种酸作提取剂时, 砷形态的保留时间产生一定的偏移, 水-乙酸体系可避免这一差异。甲醇-水溶液(1:1, V:V)不会改变样品中原有的砷形态, 避免了砷形态之间的转化, 但回收率较低。采用 10% HNO₃ 提取样品过程中可将样品中部分 As III 氧化成 As V, 使砷的形态发生转换。因此, 在选取合适的提取溶剂时, 必须同时考虑样品种类、形态转化、提取时间和提取效率等因素, 并尽量保持提取液的 pH 与标准溶液接近, 从而可避免砷形态的转化与各砷化合物保留时间的偏移。

2.1.2 微波辅助提取

微波辅助提取常用于萃取样品中与蛋白质等结合的砷, 相比较单纯使用溶剂提取, 微波辅助提取具有萃取能力较强、快速高效、操作方便、节省溶剂等优点。相比较单独使用微波消解法^[16]提取食品中的砷化合物, 微波辅助硝酸提取具有更高的提取效率, 并且能缩短提取时间, 该方法在食用菌、紫菜等食品中得到较好的应用^[17-21]。

2.1.3 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^[22,23]。陈绍占等^[24]用 3% 乙酸溶液和水浴超声进行砷化合物的提取, 陈晔等^[25]采用水与超声辅助提取富硒大蒜中的砷化合物, 熊文明^[26]利用磷酸-水(1:19, V:V)作为萃取剂超声辅助提取样品中的砷化合物取得了较好的成效。

2.2 砷的形态分析方法

氢化物原子荧光分光光度法具有原子吸收和原子发射光谱 2 种技术的优势, 具有分析灵敏度高、干扰少、线性范围宽和可多元素同时分析等特点, 是一种优良的痕量分析技术, 并得到了广泛应用。但在砷化合物的形态检测方面, 该方法仅能应用于检测 As III 和 As V 2 种无机砷形态^[27-29]。

离子色谱-氢化物发生原子荧光联用法(ion chromatography-hydride generation-atomic fluorescence

spectrometry, IC-HG-AFS)装置接口简单,方法分离度好,灵敏度高,可用于食品样品中痕量砷化合物的形态分析^[30,31]。韦昌金等^[32]采用 IC-HG-AFS 法测定 4 种砷形态,并优化了各实验参数。整套分析系统的最小检出量为 AsIII 0.020 ng, MMA 0.045 ng, DMA 0.043 ng, AsV 0.166 ng, 相对标准偏差小于 3%($n=6$), 在 10~200 ng/mL 的浓度范围内线性关系均大于 0.999。

电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)具有低检出限、多元素同时分析、分析速度快以及对无机物和盐类干扰小等优点,广泛应用于食品中的元素分析^[32]。但是考虑到元素的形态分析与不同形态的分离,单独使用该方法进行测定的研究并不多,同时考虑到长时间运行易产生信号漂移。ICP-MS 法一般都与色谱技术联用进行元素形态分析^[33]。

高效液相色谱与电感耦合等离子质谱联用技术(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)具有高灵敏度、高选择性、线性范围宽、检测限低和多元素同时检测等特点^[34]。该方法普遍用于大米、小麦、海洋生物和白酒等食品中砷的化学形态分析,取得了良好的分离效果^[35-42]。

离子色谱-电感耦合等离子质谱联用(ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, IC-ICP-MS)技术具有灵敏度高、线性范围宽、准确性好等优点,可用于测定谷类产品、婴儿膳食和食用油等砷化合物含量较低的食品,并且不同的砷形态可以很好地分离^[43-46]。该方法也在葡萄酒的砷形态测定中取得较好的效果,三价砷的提取效果为 100%,实现了含较低含量砷化合物的测定^[47]。

3 砷的形态在烹调过程中的变化研究

由于食品从农场到餐桌的运输时间较长,并且对于不同的食品原料进行烹调、加工、储存的方式有所不同,所以需要不同原料中砷的具体形态进行分离分析。对于烹调方法来说,大多数原料可通过蒸煮、油炸等烹调方法进行烹调,烹调过程能使食品中砷形态发生变化,不同食品材料和烹调方式对砷形态变化具有一定影响^[48-51]。目前发现的主要形态变化包括:(1)动物类海产品的高温烹调可能导致 AsB 转化为 TMA+(tetramethylarsonium ion), DMA 分解为 MMA, MMA 分解为无机砷;(2)高温烘烤时紫菜中的砷糖能分解为 DMA、MMA 及无机砷,温度越高分解越彻底;(3)使用砷污染水烹饪大米时,米饭能吸附水中的无机砷,导致米饭中无机砷的含量升高。

砷在烹调后形态变化的机理较为复杂,目前在实验室标准样品和实际食品样品中得到准确验证的形态变化只有高温下发生的 AsB 转变为 TMA+ 和 TMAO(trimethylarsinic oxide)^[51],原因是在煎、炸、烤的过程中鱼

肉局部温度较高,促进 AsB 脱羧基转化为 TMA+ 和 TMAO,但是由于食品材料的复杂性所导致的食物加热温度的不均匀性,由标准溶液推断的 AsB 形态转化的动力学方程并不适合预测实际海产品中 AsB 形态的转化,烹调加热过程中鱼类和贝类中砷糖等比较复杂的砷形态变化并没有从实验室和实际样品中得到证实,砷糖分解的温度条件转化的机制及规律尚不明确。砷形态中砷糖和 AB 形态是无毒的,但分解产物 TMA+ 和无机砷的毒性却很强,因此,高温烹调导致砷形态变化引起的健康风险值得进一步关注。

4 展望

现阶段研究食品中砷形态方法主要使用 HPLC-ICP-MS,该方法灵敏度高、干扰少、检出限低、可进行连续测定,是目前砷形态分析中最具应用前景的手段之一。关于烹调处理后食用菌中砷浓度、形态和生物可给性变化尚缺乏系统性研究,食品中砷的研究主要集中在大米、海洋生物等方面。大米样品砷形态主要有 AsIII、AsV、MMA 和 DMA;而海洋类生物的主要砷形态为砷糖。食用菌、饮用水、海洋类生物、果蔬产品均有总砷超标现象。但是由于总砷含量与毒性相对较高的无机砷含量不存在对应关系,所以食品中砷的具体形态研究至关重要,而现存的食品标准对砷形态并没有具体的规定。建议进行相关的食品中砷的具体形态的研究以便于对标准的制定提供依据。另外,食品在烹饪、加工、储存、运输过程中砷的不同形态及可能的形态转变以及在人体消化系统中的形态含量与形态转变的相关研究也比较少,相关的研究还有待加强。

参考文献

- [1] Melgar MJ, Alonso J, García MA. Total contents of arsenic and associated health risks in edible mushrooms, mushroom supplements and growth substrates from Galicia (NW Spain) [J]. *Food Chem Toxicol*, 2014, 73: 44-50.
- [2] Ahmed M K, Shaheen N, Islam M S, *et al*. A comprehensive assessment of arsenic in commonly consumed foodstuffs to evaluate the potential health risk in Bangladesh [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 544: 125-133.
- [3] Sadaf S, Arain ATGKA, Abdul H, *et al*. Arsenic speciation in artificial saliva extract of smokeless tobacco products by extraction methodologies coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Microchem J*, 2016, (124): 290-295.
- [4] Signes-Pastor A J, Carey M, Meharg A A. Inorganic arsenic in rice-based products for infants and young children [J]. *Food Chem*, 2016, 191: 128-134.
- [5] Lai G, Chen G, Chen T. Speciation of AsIII and AsV in fruit juices by dispersive liquid-liquid microextraction and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Chem*, 2016, 190: 158-163.
- [6] IARC. Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC monographs(1 to 42) [C]. International Agency for Research on Cancer, 1987, 6(13): 100-106.

- [7] IARC. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic [C]. International Agency for Research on Cancer, 2003: 245–259.
- [8] 徐丽红, 张永志, 王钢军, 等. 浙江省食用菌质量安全现状调查研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, (S2): 679–685.
Xu LH, Zhang YZ, Wang GJ, *et al.* The quality and safety of edible fungi from Zhejiang province [J]. *J Agro- Environ Sci*, 2007, (S2): 679–685.
- [9] 林燕奎, 王丙涛, 颜治, 等. 食用菌中的总砷和砷形态分布研究[J]. 食品科技, 2012, (5): 295–299.
LIN YK, Wang BT, Yan Z, *et al.* Total arsenic and arsenic species analysis in edible fungus [J]. *Food Sci Technol*, 2012, (5): 295–299.
- [10] Llorente-Mirandes T, Barbero M, Rubio R, *et al.* Occurrence of inorganic arsenic in edible Shiitake (*Lentinula edodes*) products [J]. *Food Chem*, 2014, 158: 207–215.
- [11] 杨丽君, 宋晓华, 陈丽娟, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法同时测定果蔬中6种砷形态[J]. 分析实验室, 2011, 30(7): 62–66.
Yang LJ, Song XH, Chen LJ, *et al.* Simultaneous analysis of 6 arsenic speciations in fruits and vegetables by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2011, 30(7): 62–66.
- [12] Bai J, Lu XF, Le XC, *et al.* Speciation analysis of arsenic in food samples with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2003, (06): 545–548.
- [13] Nearing MM, Koch I, Reimer KJ. Uptake and transformation of arsenic during the vegetative life stage of terrestrial fungi [J]. *Environ Poll*, 2015, 197: 108–115.
- [14] 侯艳霞, 刘丽萍, 潘浩, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析大米中砷形态化合物[J]. 分析实验室, 2013, (10): 103–107.
Hou YX, Liu LP, Pan H, *et al.* Determination of arsenic species in rice by HPLC-ICP-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2013, (10): 103–107.
- [15] 吕超, 刘丽萍, 董慧茹, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水产类膳食中5种砷形态的方法研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(5): 465–468.
Lv C, Liu LP, Dong HR, *et al.* Analysis of five arsenic speciations by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2010, 29(5): 465–468.
- [16] Llorente-Mirandes T, Barbero M, Rubio R, *et al.* Occurrence of inorganic arsenic in edible Shiitake (*Lentinula edodes*) products [J]. *Food Chem*, 2014, 158: 207–215.
- [17] Melgar M J, Alonso J, García M A. Total contents of arsenic and associated health risks in edible mushrooms, mushroom supplements and growth substrates from Galicia (NW Spain) [J]. *Food Chem Toxicol*, 2014, 73: 44–50.
- [18] Lewis J, Stokes P, Brereton N, *et al.* Stability of arsenic speciation in fish muscle samples, under different storage and sample preparation conditions [J]. *Microchem J*, 2012, 105: 56–59.
- [19] 郑建珍. 微波消解-原子荧光法同时测定食用菌中砷和汞[J]. 广东化工, 2010, 37(9): 144–146.
Zheng JZ. Simultaneous determination of arsenic and mercury in edible mushrooms by atomic fluorescence spectrometry with microwave digestion [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2010, 37(9): 144–146.
- [20] Fang Y, Sun X, Yang W, *et al.* Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China [J]. *Food Chem*, 2014, 147: 147–151.
- [21] 车东昇, 张建锋, 杜晶晶. 三类基质中砷形态分析的前处理方法比较[J]. 环境化学, 2014, (07): 1130–1136.
Che DS, Zhang JF, Du JJ. Comparison of sample pre-treatment methods for arsenic speciation in three matrices [J]. *Environ Chem*, 2014, (07): 1130–1136.
- [22] Huerga A, Lavilla I, Bendicho C. Speciation of the immediately mobilisable As(III), As(V), MMA and DMA in river sediments by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry following ultrasonic extraction [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 534(1): 121–128.
- [23] Méndez H, Alava F, Lavilla I, *et al.* Ultrasonic extraction combined with fast furnace analysis as an improved methodology for total selenium determination in seafood by electrothermal-atomic absorption spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2002, 452(2): 217–222.
- [24] 陈绍占, 杜振霞, 刘丽萍, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析雄黄在大鼠脏器中代谢的砷形态[J]. 分析化学, 2014, 42(3): 349–354.
Chen SZ, Du ZX, Liu LP, *et al.* Analysis of arsenic metabolites of realgar in rat viscera by HPLC-ICP-MS [J]. *Chin J Anal Chem*, 2014, 42(3): 349–354.
- [25] 陈晔, 何桂华, 韩焕美, 等. 应用 HPLC-ICP-MS 法同时测定富硒大蒜中砷的形态[J]. 食品研究与开发, 2013, (22): 32–35.
Chen X, He GH, Han HM, *et al.* Simultaneous analysis of arsenic species in selenium-enriched garlic by HPLC-ICP-MS [J]. *Food Res Dev*, 2013, (22): 32–35.
- [26] 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, 40(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, 40(12): 122–124, 133.
- [27] 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, (05): 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, (05): 34–38.
- [28] González A, Llorens A, Cervera M L, *et al.* Non-chromatographic speciation of inorganic arsenic in mushrooms by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Chem*, 2009, 115(1): 360–364.
- [29] Deng F, Dong RZ, Yu K, *et al.* Determination of trace total inorganic arsenic by hydride generation atomic fluorescence spectrometry after solid phase extraction-preconcentration on aluminium hydroxide gel [J]. *Microchim Acta*, 2013, 180: 509–515.
- [30] Featherstone A M, Butler E C V, O'Grady B V, *et al.* Determination of arsenic species in sea-water by hydride generation atomic fluorescence spectroscopy [J]. *J Anal Atomic Spect*, 1998, 13: 1355–1360.
- [31] Moreno E, Cámara C, Corns W T, *et al.* Arsenic speciation in beverages by direct injection-ion chromatography hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Automat Methods Manag Chem*, 2000, 22(2): 33–39.
- [32] 韦昌金, 刘秉欣. 离子色谱氢化物发生原子荧光法测定地下水中砷形态[J]. 现代仪器, 2006, 12(4): 31–34.

- Wei CJ, Liu JX. Determination of arsenic species in groundwater by Ion chromatography-hydrate generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Mod Instrum*, 2006, 12(4): 31–34.
- [33] Horner NS, Beauchemin D. The effect of cooking and washing rice on the bio-accessibility of As, Cu, Fe, V and Zn using an on-line continuous leaching method [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 758: 28–35.
- [34] Ma J, Sengupta MK, Yuan D, *et al.* Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods [J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 831: 1–23.
- [35] 周瑛, 叶丽, 竹鑫平. HPLC-ICP-MS 在食品中硒和砷形态分析及其生物有效性研究中的应用[J]. *化学进展*, 2007, 19(6): 982–995.
Zhou Y, Ye L, Zhu XP. Speciation and bioavailability of selenium and arsenic in foods by HPLC-ICP-MS [J]. *Prog Chem*, 2007, 19(6): 982–995.
- [36] Ma R, Shen J, Wu J, *et al.* Impact of agronomic practices on arsenic accumulation and speciation in rice grain [J]. *Environ Poll*, 2014, 194: 217–223.
- [37] Baba K, Arai T, Yamaguchi N, *et al.* Chromatographic separation of arsenic species with pentafluorophenyl column and application to rice [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1354: 109–116.
- [38] Raber G, Stock N, Hanel P, *et al.* An improved HPLC-ICPMS method for determining inorganic arsenic in food: Application to rice, wheat and tuna fish [J]. *Food Chem*, 2012, 134(1): 524–532.
- [39] García Sartal C, Barciela-Alonso MDC, Bermejo-Barrera P. Effect of the cooking procedure on the arsenic speciation in the bioavailable (dialyzable) fraction from seaweed [J]. *Microchem J*, 2012, 105: 65–71.
- [40] Contreras-Acuña M, García-Barrera T, García-Sevillano MA, *et al.* Speciation of arsenic in marine food (*Anemonia sulcata*) by liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry and organic mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1282: 133–141.
- [41] Ruttens A, Blanpain AC, De Temmerman L, *et al.* Arsenic speciation in food in Belgium [J]. *J Geochem Explor*, 2012, 121: 55–61.
- [42] Moreira CM, Duarte FA, Leberher J, *et al.* Arsenic speciation in white wine by LC-ICP-MS [J]. *Food Chem*, 2011, 126(3): 1406–1411.
- [43] Yang G, Zheng J, Chen L, *et al.* Speciation analysis and characterisation of arsenic in lavers collected from coastal waters of Fujian, south-eastern China [J]. *Food Chem*, 2012, 132(3): 1480–1485.
- [44] Llorente-Mirandes T, Calderón J, Centrich F, *et al.* A need for determination of arsenic species at low levels in cereal-based food and infant cereals. Validation of a method by IC-ICPMS [J]. *Food Chem*, 2014, 147: 377–385.
- [45] Wolle MM, Rahman GMM, Skip Kingston H M, *et al.* Speciation analysis of arsenic in prenatal and children's dietary supplements using microwave-enhanced extraction and ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 818: 23–31.
- [46] Horner NS, Beauchemin D. A simple method using on-line continuous leaching and ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation analysis of bio-accessible arsenic in rice [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 717: 1–6.
- [47] Chu Y, Jiang S. Speciation analysis of arsenic compounds in edible oil by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(31): 5175–5179.
- [48] Escudero LB, Martinis EM, Olsina RA, *et al.* Arsenic speciation analysis in mono-varietal wines by on-line ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Food Chem*, 2013, 138(1): 484–490.
- [49] Naito S, Matsumoto E, Shindoh K, *et al.* Effects of polishing, cooking, and storing on total arsenic and arsenic species concentrations in rice cultivated in Japan [J]. *Food Chem*, 2015, 168: 294–301.
- [50] Devesa V, Montoro DVR. Effect of thermal treatments on arsenic species contents in food [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(1): 1–8.
- [51] Devesa V, Suner M A, Algorta S, *et al.* Organoarsenical species contents in cooked seafood [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53 (22): 8813–8819.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



胥佳佳, 硕士研究生, 主要研究方向为食品营养与化学。
E-mail: 2014108077@njau.edu.cn



赵立艳, 教授, 主要研究方向为食品营养与化学、食品质量与安全。
E-mail: zhlychen@njau.edu.cn