

电感耦合等离子体质谱联用技术在食品中 5种元素形态分析中的应用

冷桃花*, 郑 翌, 陆志芸

(上海市质量监督检验技术研究院/国家食品质量监督检验中心(上海), 上海 200233)

摘 要: 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)在微量元素分析, 尤其是元素形态分析中起着越来越重要的作用。随着对食品中元素存在形态的含量的要求越来越多, ICP-MS 单机技术已经不能满足现有的检测需求, ICP-MS 联用技术逐渐发展起来。ICP-MS 联用技术主要采用色谱进行分离, 电感耦合等离子体质谱法进行检测, 主要的联用技术有液相色谱、气相色谱、毛细管电泳等与电感耦合等离子体质谱仪联用。铅(Pb)、砷(As)、汞(Hg)、锡(Sn)等元素在自然界中的存在形态很多, 其存在形态不同, 毒性相差也比较大; 而硒(Se)作为人体必需的微量元素, 硒的存在形态决定了人体对硒的吸收, 间接影响了硒在人体的生物学活性。本文主要对电感耦合等离子体质谱法联用技术在分析食品中存在的5种微量元素 Pb、As、Hg、Sn、Se的应用研究进展进行了概述, 以期对深入研究食品重金属元素的形态标准提供参考。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 形态分析; 食品分析

Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in speciation analysis of 5 kinds of elements in food

LENG Tao-Hua*, ZHENG Yi, LU Zhi-Yun

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research/National Food Quality Supervision and Inspection Center (Shanghai), Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) plays an important role in elemental analysis, especially in elemental speciation analysis. With the increasing requirement for the content of the existing forms of elements in food, ICP-MS stand-alone technology can no longer meet the existing detection needs, and the technology of ICP-MS related hyphenated techniques is developing gradually. The elemental speciation is separated by high performance liquid chromatography (HPLC) or gas chromatography (GC) or capillary electrophoresis (CE), and then detected with ICP-MS. In nature, there are many existing forms of lead, arsenic, mercury, stannum. It has been recognized that the toxicity are existing form-dependent. Selenium (Se) as a necessary trace element, the existing form determines the absorption and influences the biological activity. This paper summarized the developed progress application of ICP-MS related hyphenated techniques in speciation analysis of 5 kinds of elements in food, in order to provide a reference for in-depth study of the morphological standards of heavy metal elements in food.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; elemental speciation analysis; food analysis

*通讯作者: 冷桃花, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品化妆品分析。E-mail: length@sqi.org.cn

*Corresponding author: LENG Tao-Hua, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: length@sqi.org.cn

1 引言

随着工农业的迅速发展, 重金属的污染问题越来越严重, 逐渐成为影响食品质量的关键, 也成为我国食品走出国门的瓶颈。目前食品中重金属含量都是测定其元素的总量, 而依据体系中元素的总量来评价重金属元素的毒性是片面的, 并不能满足临床需要, 更重要的应该对元素的形态进行分析。由于大多食品样品具有基体复杂、重金属相对含量低的特点, 使得其中的元素形态分析比仅仅测定元素的总量要复杂得多。电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)是近年来迅速发展起来的一门新技术, 由于其灵敏度高、检出限低、线性检测范围宽(可达 9 个数量级)、可以同时进行多元素的测定等优点, 该分析技术已广泛应用于食品、卫生、冶金、石油、环境等领域。近年来, 以 ICP-MS 为检测器, 与高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱(gas chromatography, GC)、毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)等一系列高效分离方法的在线耦合技术为重金属元素的形态分析提供了平台, 在食品行业也起了至关重要的作用^[1-7]。

本文对近年来 ICP-MS 联用技术在食品重金属元素的形态分析的应用进展情况概述, 为深入研究食品重金属元素的形态标准提供参考。

2 ICP-MS 联用技术应用于食品中铅的形态分析

铅是一种有延伸性的主族金属, 对人体神经系统、造血系统以及血管等均有毒害作用。铅在环境中以有机铅形态存在, 主要包括三甲基铅、三乙基铅、三苯基铅、四乙基铅、四甲基铅等。铅污染主要来自汽车尾气及煤矿开采产生的烷基铅化合物, 有机铅作为汽油的抗爆剂往往伴随汽车尾气的排放进入人类的生存环境, 并最终通过呼吸系统或食物链进入人体。由于有机铅能被人体更好的吸收, 且相对于离子铅具有更大的毒性, 因此, 开发食品中有机铅含量的分析方法有重要的社会意义。

食品中有机铅的研究比较少, 主要集中在自来水中。潘云海等^[8]采用 HPLC 分离, 以甲醇-乙酸铵缓冲溶液为流动相, ICP-MS 为检测器, 在 10 min 内实现了 Pb^{2+} 、三甲基铅、三乙基铅和三苯基铅 4 种铅形态化合物的有效分离。Yan 等^[9]采用 CE-ICP-MS 联用技术分析了鱼肉中的几种有机铅形态。结果显示, 3 种铅形态(Pb^{2+} 、三甲基铅和三乙基铅)的检出限在 0.2~0.6 ng/mL 范围内。Sloth 等^[10]采用 GC-ICP-MS 技术实现了无机铅和几种有机铅形态化合物的有效分离, 四甲基铅、四乙基铅、三甲基铅和 Pb^{2+} 的检出限分别为 0.07、0.06、0.04 和 7.0 pg/g。Peng 等^[11]利用

HPLC-ICP-MS 技术检测水中铅形态, 无机铅形态的检出限为 0.01 ng/mL, 3 种有机铅形态的检出限均为 0.02 ng/mL。刘少玉^[12]对环境水质中的有机铅检测方法进行了综述和评论。目前, 食品中铅的限量在国家标准中均有较严格的限制, 而针对食品中铅的形态分析研究还比较少。由于有机铅易挥发, GC-ICP-MS 测定有机铅具有较好的优势, 可直接进样, 具有较好的灵敏度。而 CE 则因为接口技术问题还存在较大的发展空间。

3 ICP-MS 联用技术应用于食品中砷的形态分析

砷(As)是一种非金属元素, 在自然界中以无机砷和有机砷的形态存在。无机砷主要是三价砷化合物 As(III)和五价砷化合物 As(V)。有机砷主要包括一甲基砷酸(monomethylated arsenic MMAA)、二甲基砷酸(dimethylated arsenic, DMAA)、三甲基砷(trimethylated arsenic, TMA)、砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)和三甲基氧化砷(trimethylarsin oxide, TMAO)等; 另外, 还有一类广谱型抗菌并能够促进动物生长的有机砷制剂, 主要有阿散酸(*p*-arsanilic acid, *p*-ASA)、洛克沙砷(roxarsone, 3-ROX)、4-硝基硝苯砷酸(nitarsone, 4-NPAA)和对脲基苯砷酸(carbarson, *p*-UPAA)等。不同形态的砷, 其毒性相差很大。三价砷化合物的毒性大于五价砷化合物, 砷化氢和三氧化二砷(俗称砒霜)毒性最大; 另外, 研究表明, MMAA 和 DMAA 是潜在的致癌物质, 在动物饲料中应用的有机砷虽然无急性毒性, 但长期使用或过量添加会引起动物组织器官崩溃, 同时抑制多种组织酶的活性; AsB 和 AsC 则被认为是无毒的。

目前, 食品中砷的形态分析研究比较多, 主要有液相色谱-原子荧光光谱法(high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, HPLC-AFS)、HPLC-ICP-MS、GC-ICP-MS 以及新近发展起来的 CE-ICP-MS 等方法^[13], 下面将分别讨论以 ICP-MS 为检测器的各种联用技术在食品中的研究进展。

3.1 HPLC-ICP-MS 联用技术用于食品中砷的形态分析

HPLC-ICP-MS 是目前砷形态分析中研究最多的一种方法, 由于无机砷和有机砷在一定的 pH 值范围内可成为带电化合物, 离子色谱成为砷形态分析研究最广的一种方法。

Himta 等^[13]用 HPLC-ICP-MS 分离测定了牡蛎、鱼和虾等海产品中 8 种砷形态: As(III)、As(V)、DMAA、MMAA、AsB、TMAO、AsC 和 TMA。该方法流动相为 5 mmol/L 丁磺酸、0.3 mmol/L 己磺酸钠、2 mmol/L 丙二酸与 0.5% 甲醇的混合溶液, 整个分离过程仅需 15 min, 检测限是 0.02~0.10 mg/L。Tomohiro 等^[14]利用 HPLC-ICP-MS 对大

米中 As(III)、As(V)和 DMAA 的形态进行了分析,并发现大米中 As(III)、As(V)和 DMAA 的含量随着抛光程度的增加而下降。朱友涛等^[15]测定水产品中的 As(III)、As(V)、DMAA、MMAA、AsB、AsC,经水与甲醇体系超声提取,6种砷形态浓度在 0.1~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,检出限为 0.5~1.25 $\mu\text{g/kg}$ 。李晓玉等^[16]采用 HPLC-ICP-MS 方法测定保健食品类泡茶浸泡液中 As(III)、As(V)、DMAA、MMAA、AsB 5 种砷形态,样品经热浸提,以 30 mmol/L 碳酸铵(pH=9.5)为流动相等度洗脱,10 min 内进行 5 种砷形态的分析测定,方法的检出限为 0.04~0.08 $\mu\text{g/L}$ 。丁宁等^[17]采用碳酸铵-甲醇(99:1, V:V)溶液提取, HPLC-ICP-MS 测定乳制品中 7 种砷形态,8 min 内 7 种砷形态达到很好的分离效果。

另外,针对作为广普性抗菌剂的有机砷制剂的分离检测研究也逐步引起了重视。冷桃花等^[18]采用 HPLC-ICP-MS 研究了动物源性食品中 *p*-UPAA、*p*-ASA、3-ROX 和 4-NPAA 的分离检测,以甲醇-0.1%的甲酸水溶液为流动相,采用梯度洗脱,在 25 min 内 4 种有机砷制剂成功分离,并有效地避开了无机砷的干扰。王博等^[19]建立了饲料中 As(III)、As(V)、*p*-ASA 和 3-ROX 不同形态砷的 HPLC-ICP-MS/MS 检测方法,样品经甲醇-水提取, C_{18} 色谱柱分离,以 pH4.7 的 6 mmol/L 四丁基氢氧化铵(TBAH)-甲醇(92:8, V:V)溶液及 pH=1.9 的 0.05%三氟乙酸(TFA)-甲醇(92:8, V:V)溶液为流动相进行梯度洗脱, As(III)、As(V)、*p*-ASA 和 3-ROX 的检测限分别为 0.05、0.10、0.08、0.60 $\mu\text{g/L}$ 。黄娟等^[20]利用 IC-ICP-MS 测定了饲料中 As(III)、As(V)、MMA、DMA、*p*-ASA、3-ROX 和 4-NPAA 等 7 种砷形态化合物,以甲醇-水溶液(1:1, V:V)作为提取剂超声水浴提取样品,以 Dionex IonPac AS7 作为分析柱, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液作为流动相梯度洗脱, 7 种砷形态化合物检出限为 0.2~0.6 $\mu\text{g/L}$ 。吴思霖等^[21]利用 IC-ICP-MS 分析了鸡肉及鸡肝样品中 3-RoX、*p*-ASA、4-NPAA、*p*-UPAA、As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB 和 AsC 共 10 种砷形态化合物,以 10% 甲醇为提取液, 10 种砷化合物检出限为 0.3~1.5 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.2 GC-ICP-MS 联用技术用于食品中砷的形态分析

由于有机砷不易被气化,采用 GC-ICP-MS 联用技术进行砷的形态研究比较少。Kresimon 等^[22]采用低温气相色谱,通过氢化物衍生后并以 ICP-MS 为检测器,成功分离了 AsH_3 、MMAA、DMAA、TMA 和 3 种未知形态的砷等 7 种砷形态。另外,由于基体效应,许多实际样品中的砷形态难以被衍生,导致实际样品中砷形态含量的确定存在问题。

3.3 CE-ICP-MS 联用技术用于食品中砷的形态分析

与离子色谱相比,毛细管电泳具有分离效率高、进样量小、分析快速以及成本低等优点。随着接口技术的逐步开发,这类研究也越来越多。Yang 等^[23]设计了一个 CE 和

ICP-MS 联用接口,成功地实现了 CE 和 ICP-MS 的联用。该方法在 11 min 内成功分离并测定了水样中 As(III)、DMAA、*p*-ASA、MMAA 和 As(V)的浓度,5 种不同形态砷化合物检出限在 0.046~0.075 ng/mL 范围内。陈玉红等^[24]建立了 CE-ICP-MS 测定 AsB、AsC、As(III)、As(V)、MMAA、DMAA、*p*-ASA 和 3-ROX 等 8 种砷化合物的分析方法。韩梅等^[25]利用 CE-ICP-MS 测定了地下水中的 As(III)、As(V)、MMAA、DMAA 4 中砷形态,检出限达到 0.2~0.5 ng/mL 。王邦泽等^[26]使用 CE-ICP-MS 对 5 种形态的砷化合物 As B、As C、As(III)、MMAA、DMAA 进行分析,以摩尔体积比为 4:1 的 50 mmol/L H_3BO_3 ~12.5 mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合溶液作为缓冲溶液,在 pH 值为 9.1,分离电压为 18 kV 的实验条件下 5 种砷化物的检出限为 1.6~3.1 $\mu\text{g/L}$ 。

由于有机砷不容易气化,且在一定条件下容易带电荷,使用离子型色谱柱的 HPLC 与 ICP-MS 的联用技术在砷的形态分析中应用较为广泛。而 CE 因为接口技术的局限,使其在有机砷的形态分析中受到限制。随着接口技术的发展,CE-ICP-MS 在有机砷的形态检测中具有巨大的潜力。

4 ICP-MS 联用技术应用于食品中汞的形态分析

汞(Hg)为银白色的液态金属,常温下即可气化为汞蒸汽。汞在自然界中主要以液态汞、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、甲基汞、二甲基汞、乙基汞、苯基汞等无机或有机形态存在。由于有机汞可通过呼吸道、皮肤或消化道等途径入侵人体,且毒性较无机汞大,因此进行食品中有机汞的形态分析具有极其重要的社会意义。目前,汞的形态分析主要有 HPLC-AFS、HPLC-ICP-MS、GC-ICP-MS 以及 CE-ICP-MS 等方法,下面将分别讨论以 ICP-MS 为检测器的联用技术在食品中汞形态分析的一些研究进展。

4.1 HPLC-ICP-MS 联用技术用于食品中汞的形态分析

Chen 等^[27]采用浊点萃取、HPLC-ICP-MS 联用技术测定了环境和生物样品中的甲基汞、苯基汞和无机汞。Jia 等^[28]采用分散液-液微萃取技术处理样品,应用 HPLC-ICP-MS 联用技术分析了水样中二价汞和甲基汞,这 2 种汞形态的检出限分别为 0.0014 和 0.0076 ng/mL 。曹程明等^[29]采用 HPLC-ICP-MS 研究了贝类水产品中 4 种汞形态化合物的检测,4 种汞化合物在 15 min 内得到有效分离。陈岩等^[30]采用盐酸超声辅助提取-HPLC-ICP-MS 测定水产品中汞形态,以 95%A 相(10 mmol/L 乙酸铵+0.12%L-半胱氨酸)和 5%B 相(无水乙醇)作为流动相,3 种形态汞在 5 min 内完全分离,检出限为 0.11~0.19 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 79.84%~92.76%。乔晴等^[31]采用超声辅助提取, HPLC-ICP-MS 测定水产及其制品中无机汞、甲基汞和乙基

汞的含量, 无机汞、甲基汞和乙基汞的检出限分别为 0.18、0.09、0.15 ng/mL, 加标回收率在 78.5%~96.8%。乔晴等^[32]比较了超声辅助酸提取和微波辅助酸提取, 用液相-原子荧光和 HPLC-ICP-MS 测定水产及制品中的无机汞和甲基汞含量。Londonio 等^[33]采用碳纳米管在线固相萃取 HPLC-ICP-MS 法测定无机汞和甲基汞, 方法的检出限分别为 15、17 ng/L, 回收率达到 93%。

目前, HPLC-ICP-MS 是一种非常适合无机汞、甲基汞和乙基汞形态分析的仪器, 但有机汞中苯基汞需高比例有机相的洗脱, 易造成 ICP-MS 熄火, 因此该方法进行汞的形态分析主要集中在甲基汞和乙基汞上, 针对苯基汞的检测还存在一些不足。

4.2 GC-ICP-MS 联用技术用于食品中汞的形态分析

由于有机汞容易气化, Kresimon 等^[22]采用低温气相色谱, 通过氢化物衍生测定鱼肉和尿液中甲基汞的含量, 研究表明, 人体在摄入甲基汞含量为 700 ng/kg 的鱼肉后, 尿液中未检测出甲基汞。李妍等^[34]应用 GC-ICP-MS 测定了水产品中的甲基汞和乙基汞, 2 种有机汞的检出限分别为 0.5 和 1.0 pg, 线性范围为 1~1000 pg。Jackson 等^[35]分析了淡水中低水平的甲基汞, 采用 GC-ICP-MS 联用技术, 方法的检出限达到了 3 pg/L。Clémens 等^[36]采用固液萃取进行样品前处理, GC-ICP-MS 检测海产品中的甲基汞, 检出限达到 1.2 μg/kg。海产品中的甲基汞的含量区间为 1.9~588 μg/kg, 贝类中甲基汞占总汞的百分比在 28%~98% 范围内变化, 鱼类中甲基汞占总汞的百分比在 84%~97% 范围内变化。Joaudimir 等^[37]采用气相色谱仪与 ICP-MS 进行联用, 对海产品中的汞形态进行精确分离和定量, 并给出了优化后的接口条件、色谱条件等仪器参数。

GC-ICP-MS 法只能测定有机汞, 无法同时测定无机二价汞, 且苯基汞不容易气化, 也很难检测; 因此, 该方法目前仅局限在甲基汞的检测应用中, 针对其他形态的汞研究还存在较大的问题。

4.3 CE-ICP-MS 联用技术用于食品中汞的形态分析

Li^[38]选用一种可随意拆卸接口, 以 ICP-MS 为检测器, 对甲基汞和无机汞进行分析, 对分离检测方法进行了优化, 使分离时间缩短至 60 s 内, 并有效地提高了检测灵敏度, 检出限低至 10 μg/L。赵云强等^[39]采用 CE-ICP-MS 技术对水样和鱼肉中痕量的无机汞、甲基汞和乙基汞进行分析, 25 min 之内 3 种汞形态得到有效分离, 检出限在 0.021~0.032 ng/mL 之间。Chen 等^[40]采用分散固相萃取法浓缩水样中的无机汞、甲基汞和乙基汞, 采用场放大堆积进样, CE-ICP-MS 进行检测, 使方法的灵敏度甲基汞、乙基汞、无机汞分别提高了 25、29、27 倍, 检出限达到 0.26~0.45 pg/mL。

甲基汞容易气化, 无机汞、乙基汞和苯基汞难以气化, GC-ICP-MS 在汞的形态分析中存在较大的局限性, 而由于

苯基汞的分离需要较高的有机相, 导致 HPLC-ICP-MS 在分析过程中容易熄火; 因此, 随着接口技术的发展, CE-ICP-MS 在有机汞的检测研究中具有较大的优势。

5 ICP-MS 联用技术应用于食品中锡的形态分析

锡是一种广泛应用于食品包装行业的金属材料之一, 金属锡本身是无毒的, 但一些有机锡化合物的毒性却非常高。有机锡化合物被广泛用于船舶防污涂料、农药杀虫剂、塑料工业等, 主要存在形态可分为单锡型($R\text{SnX}_3$)、二锡型($R_2\text{SnX}$)、三锡型($R_3\text{SnX}$)和四锡型($R_4\text{Sn}$)(其中 R 为烷基或芳香基, X 为除 C-Sn 以外与锡结合的无机或有机基团), 其生理活性以三锡型>四锡型>二锡型>单锡型, 当 R 为丁基或丙基时生理活性最强, 以三锡型生物活性最高。常见的有机锡化合物有三甲基氯化锡(trimethyltin chloride, TMT)、三乙基氯化锡(triethyltin chloride, TET)、二丁基氯化锡(dibutyltin chloride, DBT)、三丁基氯化锡(tributyltin chloride, TBT)、二苯基氯化锡(diphenyltin chloride, DPhT)和三苯基氯化锡(Triphenyltin chloride, TPhT)等。

Kresimon 等^[22]采用低温气相色谱, 通过氢化物衍生并以 ICP-MS 为检测器测定了鱼肉和尿液中的 SnH_4 、TMT 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ 3 种有机锡化合物, 分离效果良好。Poperechna 等^[41]采用 GC-ICP-MS 分离检测了生物样品中的三丁基锡、二丁基锡和一丁基锡化合物, 取得了较高的灵敏度, 其检出限分别为 0.3、1.2 和 0.3 ng/g。

于振花等^[42]应用 HPLC-ICP-MS 测定了海产品中的 5 种有机锡 TMT、DBT、TBT、DPhT 和 TPhT。结果表明, 海产品含有 4 种有机锡, 其中 TBT 和 TPhT 的含量最高, 为 14.38~104.7 μg/L(干重)。TMT、DBT 和 TPhT 的加标回收率均优于 80%。DPhT 和 DBT 可能存在吸附或降解问题, 因而回收率仅为 37.3%~75.2%。该方法的线性范围 0.5~100 μg/L, 其相关系数优于 0.998(r^2), 方法的检出限均小于 0.5 μg/L。该方法同时分离检测了 5 种有机锡, 分析快速, 检出限低, 结果较为令人满意。2015 年, 笔者课题组^[43]也针对水产品中的 7 种有机锡进行了研究, 建立了水产品中 TMT、MBT、DBT、TBT、MPhT、DPhT、TPhT 等 7 种有机锡化合物的快速简便的检测方法。与此同时, 我们还针对水产品研究了甲基汞与 5 种有机锡同时提取及检测的简便方法^[44]。杨华等^[45]采用超声波辅助提取, 结合 HPLC-ICP-MS 分析手段, 分别以温度、时间、提取剂用量为单因素研究其对萃取 TBT 的影响, 得出最佳提取条件为温度 35 °C、时间 30 min、萃取剂用量 30 mL。并以贻贝、大黄鱼和虾为典型代表物, 在最佳条件测得 TBT 回收率分别为 90.55%、86.15% 和 88.25%。

有机锡不容易气化, 需要进行多步的分离纯化和衍生, 且衍生反应不好控制导致回收率不稳定, 相反,

HPLC-ICP-MS 则不需要过多的衍生步骤,对有机锡的形态分析具有更好的应用前景,在样品前处理方面更优于 GC-ICP-MS。

6 ICP-MS 联用技术应用于食品中硒的形态分析

硒(Se)是人体必需的微量元素,中国营养学会也将硒列为人体必需的15种营养素之一。低硒或缺硒人群通过适量补硒不但能够预防肿瘤、肝病等的发生,而且可以提高机体免疫能力,维护心、肝、肺、胃等重要器官正常功能,预防老年性心、脑血管疾病的发生。但补硒不能过量。每日摄入硒量高达400~800 mg/kg 体重可导致急性中毒,主要表现为运动异常和姿势病态、呼吸困难、胃胀气、高热、脉快、虚脱并因呼吸衰竭而死亡。食品中硒的形态有很多种,常见的化学形态有硒酸盐(SeVI)、亚硒酸盐(SeIV)、硒代蛋氨酸(SeMet)、硒代胱氨酸(SeCys₂)、硒代乙硫氨酸(SeEt)、三甲基硒(TMSe)、硒脲(SeUr)等。国外在硒形态研究方面已有一些报道,但由于硒形态种类多,分离和提取难度大,标准样品极难得到,因此对硒形态的实验研究报道很少。

王丙涛等^[46]采用 HPLC-ICP-MS 检测食品中 SeVI、SeIV、SeMet、SeCys₂、SeEt 等 5 种形态的硒。该方法采用稀酸提取测定 SeVI、SeIV 和 SeMet,采用酶水解提取测定 SeCys₂ 和 SeEt,样品前处理简便快捷,流动相成分单一、配制简单,5 种硒在 21 min 内可完全分离,定量结果准确可靠,方法重复性和精确度良好,满足食品中无机硒和有机硒形态分析的需要,为食品中硒元素的准确定量和形态鉴定提供了切实可行的方法。王欣等^[47]采用 HPLC-ICP-MS 法测定了富硒食品中的 6 种硒形态(SeVI、SeIV、SeMet、SeCys₂、SeEt、SeUr),6 种硒形态在 15 min 内得到了较好的分离。但该方法在样品处理过程中仅优化了 SeMet,并没有优化其他硒形态的实际回收率。曹玉斌等^[48]利用超声辅助提取结合 HPLC-ICP-MS 测定了牛蒡和三七中 4 种硒形态(SeVI、SeIV、SeMet、SeCys₂),利用甲烷作为反应气,有效地消除了其他元素的干扰。2018 年,本课题组也针对富硒茶叶中的有机硒酶解后的硒代氨基酸进行了研究和方法开发^[49]。姚真真等^[2]建立 HPLC-ICP-MS 测定富硒苹果中 5 种硒形态的方法,采用柠檬酸超声提取样品,浓度为 5 mmol/L、pH5.0 的柠檬酸溶液为流动相,在 15 min 内可以完全分离 5 种硒形态,SeCys₂、MeSeCys、Se(IV)、SeMet、Se(VI)的检出限分别为 0.6、0.7、1、0.9、1 μg/L,样品加标回收率范围为 82.1%~98.3%,相对标准偏差为 1.6%~3.8%。

Zhao 等^[50]建立了 CE-ICP-MS 检测大米中的 4 种超痕量硒(SeVI、SeIV、SeMet、SeCys₂)的方法。研究人员采用酶水解提取这 4 种超痕量硒,样品前处理简单高效,检出

限为 0.1~0.9 ng/mL(以硒计),4 种硒在 13 min 内可完全分离,回收率为 90%~103%之间,3 次测定的 RSD 在 3%~7%范围内。研究发现,大米样品中只含有 SeMet,含量为 0.136~0.143 μg/g(以硒计)。该方法为营养食品中不同硒化合物营养价值和毒性评估提供了一个可行的途径。

由于干扰等原因,微量有机硒的检测在 ICP-MS 中存在一定的困难。近年来发展的 HPLC-ICP-MS/MS 技术能更有效的消除多元素以及氩气等带来的干扰,具有广阔的应用前景。

7 结论

元素形态分析研究是目前食品中重金属元素含量分析的热点之一,ICP-MS 因其具有检测范围广、灵敏度高、能与其他仪器进行联用等特点而受到科学家们的关注。因为元素的存在形态与其生物活性具有较大的相关性,因而近年来研究人员更多的关注到元素的存在形态,而不是元素本身的总含量,研究其存在形态及各形态具有的生物学活性等。随着科技的发展,各种联用技术、接口技术的应用,食品中元素的形态分析将受到越来越多的关注。随着食品安全问题的日益凸显,应用多种分离手段(HPLC、GC、CE 等)与 ICP-MS 联用的技术也会越来越成为食品安全评估的重要技术手段。

参考文献

- [1] 刘岚,曹蔚然,胡俊栋,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定紫菜中的碘形态[J]. 分析实验室, 2017, 36(9): 1028-1031.
Liu W, Cao WR, Hu JD, et al. Determination of iodine species in seaweed samples using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal Lab, 2017, 38(9): 1028-1031.
- [2] 姚真真,哈雪姣,马智宏,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法检测富硒苹果中 5 种硒形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(3): 475-480.
Yao ZZ, Ha XJ, Ma ZH, et al. Determination of 5 kinds of selenium species in selenium-enriched apples by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(3): 475-480.
- [3] 李吉龙,李娜,何霜,等. 测汞仪/高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定鱼松中总汞和甲基汞的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(1): 82-87.
Li JL, Li S, He S, et al. Determination of total mercury and methylmercury content in fish-meat floss by direct mercury analyzer and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(1): 82-87.
- [4] 熊珺,覃毅磊,龚亮,等. HPLC-ICP-MS 在线联用分析食品中无机硒和硒氨基酸的形态[J]. 食品工业科技, 2017, 38(4): 67-71.
Xiong J, Yan YL, Gong L, et al. Simultaneous quantification of the speciation of inorganic selenium and Se amino acids in food by high performance liquid chromatography combined with inductively coupled

- plasma mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2017, 38(4): 67–71.
- [5] 杨华, 刘丽君, 朱艳杰, 等. 基于分子印迹富集及 HPLC-ICP-MS 检测海产品中三丁基锡的研究[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(2): 54, 243–249. Yang H, Liu LJ, Zhu YJ, *et al.* Determination of tributyltin in marine products by molecular imprinting enrichment and HPLC-ICP-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2017, 33(2): 54, 243–249.
- [6] 赵学珏, 王博, 龚子珊, 等. 毛细管电泳与电感耦合等离子体质谱联用的研究进展及元素形态分析的应用[J]. *纳米技术与精密工程*, 2017, 15(6): 60–67. Zhao XH, Wang B, Gong ZS, *et al.* Research progress of capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental speciation analysis [J]. *Nano Prec Eng*, 2017, 15(6): 60–67.
- [7] 章剑扬, 王国庆, 马桂岑, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定茶叶中 4 种砷形态[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(7): 255–262. Zhang JY, Wang GQ, Ma GZ, *et al.* Determination of four arsenic species in tea by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Food Sci*, 2017, 17(7): 255–262.
- [8] 潘元海, 刘湘生, 何小青, 等. 铅形态的高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱分析[J]. *分析化学*, 2005, 11(33): 1560–1564. Pan YH, Liu XS, He XQ, *et al.* Lead speciation analysis by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2005, 11(33): 1560–1564.
- [9] Yan D, Yang LM, Wang QQ. Alternative thermo diffusion interface for simultaneous speciation of m organic and inorganic lead and mercury species by capillary GC-ICPMS using tri-n-propyl-lead chloride as an internal standard [J]. *Anal Chem*, 2008, (80): 6104–6109.
- [10] Sloth JJ, Larsen EH, Julshamn K. Determination of organoarsenic species in marine samples using gradient elution cation exchange HPLC-ICP-MS [J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, (18): 452–459.
- [11] Peng GJ, Zhu XY, Chen JG, *et al.* Rapid speciation of lead in water by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Lett*, 2015, 48(16): 2639–2643.
- [12] 刘少玉. 环境水质有机铅分析的国内研究进展与展望[J]. *环境与可持续发展*, 2015, 40(2): 60–62. Liu SY. Progress and prospect of domestic research on the study of organolead compounds in environmental water [J]. *Environ Sustain Dev*, 2015, 40(2): 60–62.
- [13] Hirata S, Toshimitu H, Aihara M. Determination of arsenic species in marine samples by HPLC-ICP-MS [J]. *Anal Sci*, 2006, 22(1): 39–43.
- [14] Tomohiro N, Akiharu H, Koichi C. Speciation and monitoring test for inorganic arsenic in white rice flour [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, (60): 1122–1127.
- [15] 朱友涛, 张遐, 邵梅, 等. HPLC 联用 ICP-MS 法测定水产品中常见的 6 种砷形态[J]. *食品工业*, 2018, 39(9): 332–335. Zhu YT, Zhang X, Shao M, *et al.* Determination of 6 arsenic species in shellfish muscle by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Ind*, 2018, 39(9): 332–335.
- [16] 李晓玉, 刘丽萍, 陈绍占. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品类袋泡茶中 5 种砷形态[J]. *中国食品卫生杂志*, 2018, 30(5): 47–52. Li XY, Liu LP, Chen SZ. Determination of five arsenic species in the soaking solution of healthy food teabag by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2018, 30(5): 47–52.
- [17] 丁宁, 蒋小良, 江礼华, 等. 超声辅助提取 HPLC-ICP-MS 同时测定乳制品中 7 种砷形态[J]. *中国乳品工业*, 2018, 46(5): 46–48. Ding N, Jiang XL, Jiang LH, *et al.* Determination of 7 arsenic species in dairy products by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin Dair Ind*, 2018, 46(5): 46–48.
- [18] 冷桃花, 李清清, 周瑶, 等. 动物源性食品中有机砷制剂的检测[J]. *食品工业*, 2012, 33(7): 142–144. Leng TH, Li QQ, Zhou Y, *et al.* The determination of organic arsenic in animal food [J]. *Food Ind*, 2012, 33(7): 142–144.
- [19] 王博, 张浩然, 陆淳, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体-串联质谱法同时测定饲料中 As(III)、As(V)、氨基甲酸和洛克沙肿[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(1): 100–104. Wang B, Zhang HR, Lu C, *et al.* Simultaneous Determination of As(III), As(V), *p*-ASA and ROX in feeds by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2018, 34(1): 100–104.
- [20] 黄娟, 任玉琴, 饶凤琴. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定饲料中 7 种砷形态化合物[J]. *中国饲料*, 2018, (17): 81–85. Huang J, Ren YQ, Rao FQ. Determination of seven arsenic species in feed by HPLC-ICP-MS [J]. *China Feed*, 2018(17):81–85.
- [21] 吴思霖, 王欣美, 于建, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定鸡肉及鸡肝中 10 种砷形态化合物[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(4). Wu SL, Wang XM, Yu J, *et al.* Determination of ten arsenic species compounds in chicken and chicken liver by HPLC-ICP-MS [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(4).
- [22] Kresimon J, Grüter UM, Hirner AV. HG/LT-GC/ICP-MS coupling for identification of metal (loid) species in human urine after fish consumption [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 2001, (371): 586–590.
- [23] Yang GD, Xu XQ. A new interface used to couple capillary electrophoresis with an inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation analysis [J]. *Electrophoresis*, 2008, (29): 2862–2868.
- [24] 陈玉红, 米健秋, 张兰. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定环境水样中的二价汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J]. *环境化学*, 2011, 30(7): 1374–1377. Chen YH, Mi JQ, Zhang L. Determination of ultra-trace amount methyl-, phenyl- and inorganic mercury in environmental water by liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Environ Chem*, 2011, 30(7): 1374–1377.
- [25] 韩梅, 赵国兴, 李淑珍, 等. 毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱法测定地下水中不同形态的砷[J]. *分析化学*, 2013, 41(11): 1780–1781. Han M, Zhao GX, Li SZ, *et al.* Speciation analysis of arsenic in groundwater by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(11): 1780–1781.
- [26] 王泽邦, 赵学珏. 毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱法对砷形态分析[J]. *仪器仪表用户*, 2018, 161(7): 26, 33–34. Wang ZB, Zhao XY. Speciation analysis of arsenic by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Electron Instrum Custom*, 2018, 161(7): 26, 33–34.
- [27] Chen JG, Chen HW, Jin XZ, *et al.* Determination of ultra-trace amount

- methyl-, phenyl- and inorganic mercury in environmental and biological samples by liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction pre-concentration [J]. *Talanta*, 2009, (77): 1381–1387.
- [28] Jia XY, Han Y, Liu XL, *et al.* Speciation of mercury in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2011, (66): 88–92.
- [29] 曹程明, 冷桃花, 解楠, 等. 贝类水产品中汞的形态分析研究[J]. *食品科学*, 2013, (34): 193–197.
- Cao CM, Leng TH, Xie N, *et al.* Speciation analysis of mercury in shellfish muscle [J]. *Food Sci*, 2013, (34): 193–197.
- [30] 陈岩, 刘永涛, 赵晓丽, 等. HPLC-ICP-MS 联用技术测定水产品中的汞形态[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(23): 129–133.
- Chen Y, Liu YT, Zhao XL, *et al.* Determination of mercury species in aquatic products by HPLC-ICP-MS [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(23): 129–133.
- [31] 乔晴, 何兵兵, 王向军, 等. 超声辅助提取-HPLC-ICP-MS 同时测定水产及其制品中 3 种形态汞的含量[J]. *食品与机械*, 2017, (7): 65–69.
- Qiao Q, He BB, Wang XJ, *et al.* Simultaneous determination of the content of the different mercury speciation in aquatic products by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with ultrasonic-assisted extraction [J]. *Food Mach*, 2017, (7): 65–69.
- [32] 乔晴, 彭新然, 刘军红, 等. 水产品中的形态汞测定方法的比较与分析[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(13).
- Qiao Q, Peng XR, Liu JH, *et al.* Comparison and analysis of methods for determination of species of mercury in aquatic products [J]. *Food Res Dev*, 2018, 39(13).
- [33] Londonio A, Hasuoka PE, Pacheco P, *et al.* Online solid phase extraction-HPLC-ICP-MS system for mercury and methylmercury preconcentration using functionalised carbon nanotubes for their determination in dietary supplements [J]. *J Anal Atom Spectr*, 2018, 33: 10.1039.
- [34] Li Y, Liu SJ, Jiang DQ, *et al.* Gas chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry for mercury speciation in seafoods [J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, (6): 793–798.
- [35] Jackson B, Taylor V. Low level mercury speciation in freshwaters by isotope dilution GC-ICP-MS [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, (43): 2463–2469.
- [36] Clémens S, Monperrus M, Donard OFX, *et al.* Mercury speciation analysis in seafood by species-specific isotope dilution: method validation and occurrence data [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, (401): 2699–2711.
- [37] Joaudimir C, Kenneth N, 张楨. 利用 GC-ICP-MS 分析生物组织中的汞形态[J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2295–2296.
- Joaudimir C, Kenneth N, Zhang Z. Mercury speciation analysis in biological sample by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Environ Chem*, 2017, 36(10): 2295–2296.
- [38] Li BH. Rapid speciation analysis of mercury by short column capillary electrophoresis on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Method*, 2011, (3): 116–121.
- [39] Zhao YQ, Zheng JP, Fang L, *et al.* Speciation analysis of mercury in natural water and fish samples by using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2012, (89): 280–285.
- [40] Chen YQ, Cheng X, Mo F, *et al.* Ultra-sensitive speciation analysis of mercury by CE-ICP-MS together with field-amplified sample stacking injection and dispersive solid-phase extraction [J]. *Electrophoresis*, 2016, 37(7–8): 1055–1062.
- [41] Poperechna N, Heumann KG. Simultaneous multispecies determination of trimethyllead monomethylmercury and three butyltin compounds by species-specific isotope dilution GC-ICP-MS in biological samples [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, (383): 153–159.
- [42] 于振花, 荆森, 王庚, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用同时检测海产品中的多种有机锡[J]. *分析化学*, 2008, 8(36): 1035–1039.
- Yu ZH, Jing M, Wang G, *et al.* Speciation analysis of organotin compounds in shellfish by hyphenated technique of high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 8(36): 1035–1039.
- [43] 冷桃花, 陈贵宇, 段文锋, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析水产品中有机锡的形态[J]. *分析化学*, 2015, (43): 558–563.
- Leng TH, Chen GY, Duan WF, *et al.* Speciation analysis of organotins in aquatic products by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, (43): 558–563.
- [44] 冷桃花, 陈贵宇, 施敬文, 等. 贝类水产品中有机锡和甲基汞的检测研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, (5): 2339–2343.
- Leng TH, Chen GY, Shi JW, *et al.* Detection and analysis of organotin and methyl-mercury in shellfish and its aquatic products [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, (5): 2339–2343.
- [45] 杨华, 刘丽君, 朱艳杰, 等. 基于 HPLC-ICP-MS 联用技术检测海产品中的三丁基锡[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(3): 268–275.
- Yang H, Liu LJ, Zhu YJ, *et al.* Detection of tributyltin in marine products based on HPLC-ICP-MS [J]. *Chin J Food Sci*, 2017, 17(3): 268–275.
- [46] 王丙涛, 谢丽琪, 林燕奎, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用检测食品中的五种硒形态[J]. *色谱*, 2011, 29(3): 223–227.
- Wang BT, Xie L, Lin YK, *et al.* Determination of selenium species in food by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(3): 223–227.
- [47] 王欣, 幸苑娜, 陈泽勇, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法检测富硒食品中 6 种硒形态[J]. *分析化学*, 2013, 41(11): 1669–1674.
- Wang X, Xin YN, Chen ZY, *et al.* Determination of 6 selenium species in selenium-enriched food by hyphenated technique of high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(11): 1669–1674.
- [48] 曹玉焱, 闫丽珍, 黄红丽, 等. 超声辅助提取结合高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定牛蒡和三七中硒形态[J]. *分析化学*, 2015, 43(9): 1329–1334.
- Cao YB, Yan LZ, Huang HL, *et al.* Determination of selenium species in burdock and panax notoginseng using ultrasonic assistant extraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, 43(9): 1329–1334.
- [49] 陈贵宇, 潘煜辰, 李清清, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

分析富硒茶叶中硒的形态[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 155-159.

Chen GY, Pan YC, Li QQ, *et al.* Speciation analysis of selenium in selenium-enriched tea by HPLC-ICP-MS [J]. Food Sci, 2018, 39(8): 155-159.

- [50] Zhao YQ, Zheng JP. Speciation analysis of selenium in rice samples by using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2011, (84): 983-988.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



冷桃花, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。

E-mail: length@sqi.org.cn