

水产品中有机锡类化合物检测方法研究进展

王 姮^{1,2}, 胡红美^{2*}, 郭远明², 应忠真², 李子孟², 杨承虎²

(1. 浙江海洋大学食品与医药学院, 舟山 316021; 2. 浙江省海洋水产研究所, 舟山 316021)

摘 要: 20 世纪 40 年代以来, 各类有机锡化合物的合成和应用发展迅速, 有机锡的产量也随之不断提高。海洋生物对有机锡有很强的富集能力, 因此在较低浓度下就能引起部分海洋生物累积性中毒或生殖逆性变化, 对鱼类、甲壳类等水产品都有着显著的影响。本文综述了近年来国内外学者在水产品中有机锡类化合物分析测试方法上的研究进展情况, 包括前处理中的萃取方法与净化方法、检测方法 2 个方面, 进而增加对有机锡类化合物的了解, 为今后快速、简便、有效的检测水产品中的有机锡类化合物含量提供科学依据。

关键词: 水产品; 有机锡类化合物; 检测方法; 前处理; 萃取

Research progress of detection methods of organotin compounds in aquatic products

WANG Heng^{1,2}, HU Hong-Mei^{2*}, GUO Yuan-Ming², YING Zhong-Zhen²,
LI Zi-Meng², YANG Cheng-Hu²

(1. Zhejiang Ocean University School of Food and Medicine, Zhoushan 316021, China;
2. Marine Fisheries Research Institute of Zhejiang, Zhoushan 316021, China)

ABSTRACT: Since the 1940s, the synthesis and application of various organotin compounds have developed rapidly, and the production of organotin has also increased. Marine organisms have a strong enrichment ability for organotin, so they can cause cumulative poisoning or reproductive reverse changes in some marine organisms at lower concentrations, and have significant effects on aquatic products such as fish and crustaceans. This paper reviews the research progress of domestic and foreign scholars in the analysis and testing methods of organotin compounds in aquatic products, including the extraction method, purification method and detection method in pretreatment, and increases the understanding of organotin compounds. To provide a scientific basis for the rapid, simple and effective detection of organotin compounds in aquatic products in the future.

KEY WORDS: aquatic products; organotin compounds; detection method; pretreatment; extraction

1 引 言

有机锡化合物(organotin compounds, OTCs)是锡与碳直接结合的金属有机化合物, 主要用作塑料工业中的稳定剂、

催化剂、农业生产中的各种杀虫剂、除草剂和船舶的防污涂料。由于锡-碳键(Sn-C 键)比较稳定, 有机锡在环境中很难降解^[1], 并具有高毒性^[2], 其中三丁基锡(tributyltin, TBT)或三苯基锡(triphenyltin, TPhT)在 ng/L 浓度便能导致海产腹足类生物

基金项目: 国家自然科学基金(31800430), 浙江省科协育才项目(2017YCGC013), 舟山市科技项目(2016C31055)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31800430) and the Talent Project of Zhejiang Association for Science and Technology of China (2017YCGC013) and the Science and Technology Project of Zhoushan city (2016C31055)

***通讯作者:** 胡红美, 工程师, 主要研究方向为海洋环境及食品安全分析。E-mail: huhm@zju.edu.cn

***Corresponding author:** HU Hong-Mei, Engineer, Marine Fisheries Research Institute of Zhejiang, No.28, Tiyu Road, Dinghai District, Zhoushan 316021, China. E-mail: huhm@zju.edu.cn

雌性不育和种群灭绝^[3]。虽然自 2008 年起许多国家就颁布了使用三丁基锡(TBT)作为防污涂料的禁令,但 2013~2017 年全球锡精矿的供给稳定在 29 万吨上下的水平,锡产量的 10%~20%用于合成有机锡类化合物。特别是在中国,三苯基锡(TPhT)的年产量约为 200 吨,其中 25%~50%进入海洋,这可能导致海洋环境中苯锡化合物的广泛存在^[4]。研究表明,在水体、沉积物、海洋生物(如腹足类、双壳类、鱼类),甚至人体中均有有机锡检出,且主要以三苯基锡对其代谢物(二苯基锡、一苯基锡)和三丁基锡为主^[5]。据报道,仅 TBT,在南海贝类中的检出浓度就达到 0~249.9 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计),均值 67.6 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计);在南海鱼类中的检出浓度为 0~1377.8 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计),均值 26.3 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计);在渤海湾软体动物中的检出浓度为<2.8~383.9 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计),需要引起我们的广泛注意。而在最近的 Chen 等^[6]研究中发现,养殖牡蛎中 TBT 和 TPhT 浓度分别为(68.1 $\pm$ 20.1) ng/g (以 Sn 计)和(747 $\pm$ 7.3) ng/g (以 Sn 计),野生牡蛎中 TBT 浓度为(26.1 $\pm$ 30.0) ng/g (以 Sn 计),且南北无明显地域差异。然而,与北方相比,由于 TPhT 杀菌剂在当地海水养殖和农业中的广泛应用,南部海岸线的 TPhT 含量(246~1484 ng/g)显著高于北方(4.4~28.1 ng/g),这说明 TBT 禁令实施后,我国南方沿海地区仍然存在严重的有机锡污染(如 TPhT),这值得进一步研究和采取有效措施保护海洋生态系统和人类健康。水产品中的有机锡类化合物通常以氧化物、离子态或生物大分子等形式存在,特点是沸点高难气化且含量比较低^[7]。有机锡对非靶生物有较强的毒害作用,可大量富集于生物体内脏、性腺和鳃,会扰乱内分泌,诱导海产腹足类发生性畸变,甚至通过食物链传递影响到人类的胚胎发育^[8-10]。我国港口的水域的有机锡污染较为严重^[11]。张京京等^[12]应用商值法和概率风险评价法对中国沿海区域水体中的三丁基锡进行了生态风险评价得出中国近海环境中三丁基锡的急性、慢性水质基准分别为 0.137、0.006 $\mu\text{g/L}$,表明中国近海水体存在一定的风险,并且慢性风险远高于急性风险。目前有机锡类化合物在海水^[13,14]、底泥^[15-17]中均有被检测出,但水产品中有机锡化合物的研究仍相对偏少。通常应用气相色谱法(gas chromatography, GC)测定有机锡类化合物,然后结合质谱法(mass spectrometry, MS)^[18-22]、串联质谱法(mass spectrometry-mass spectrometry, MS-MS)^[23-26]、原子发射光谱法(atomic emission spectroscopy, AES)^[27-29]、电感耦合等离子质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[30-32]和脉冲火焰光度法(pulsed flame photometric detector, PFPD)^[33-36]等。此外,还有应用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)与电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)联用^[37,38]、高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-Mass spectrometry-mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[39,40]、高效液相色谱-原子荧光光谱联用法(high performance liquid chromatography-atomic

fluorescence spectroscopy, HPLC-AFS)^[41]、石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF-AAS)^[42]等检测方法。这些检测方法还需要结合索氏提取、超声波萃取、固相微萃取(solid-Phase Microextraction, SPME)、顶空单滴液相微萃取(headspace single-drop microextraction, HS-SDME)、微波辅助提取、加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)等萃取技术,以及层析柱净化、固相萃取、凝胶渗透色谱净化的等 1 种或 2 种净化方法,此外,采用气相色谱法时还需要增加衍生步骤。由于有机锡类化合物的毒性及危害较大,欧盟、日本、美国等国家相继对食品中的有机锡提出了限量要求。欧洲食品安全管理局已经宣布了二丁基锡、三丁基锡、三苯基锡和二辛基锡有免疫毒性,并规定食品中这些有机锡总和的最大限量标准为 40 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计),一甲基锡和二甲基锡最大限量标准为 180 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计),一辛基锡最大限量标准为 1200 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计)。然而,其他有机锡化合物的限量标准现也还尚无定论,这与方法检出限和一次性能检出的有机锡化合物种类有着直接关系。现有报道的大多数方法未一次性检测 10 种以上有机锡化合物。目前,我国国家标准 GB 2763-2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[43]也对蔬菜、水果中的三环锡和苯丁锡限量提出了要求,同时已制定了适用于鱼类、贝类等样品中二甲基锡、三甲基锡、一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、一苯基锡、二苯基锡、三苯基锡含量测定的国家标准 GB 5009.215-2016《食品安全国家标准 食品中有机锡的测定》^[44],样品经净化衍生后采用气相色谱-脉冲火焰光度检测器测定。但对于水产品中的有机锡化合物限量标准尚未有明确规定。本文对近年来水产品中有机锡类化合物前处理方法(包括萃取方法、净化方法)和检测方法的研究进展进行综述概括,旨在建立简便、灵敏、有效的分析方法,进一步严格控制水产品中有机锡类化合物的含量,从而为百姓提供食品安全的保障。

2 前处理方法

由于水产品基质复杂,有机锡样品的常规前处理可分为萃取、净化 2 步。而当采用气相色谱法时,还需要进行衍生。液相法虽无需衍生,但灵敏度较低。

2.1 萃取方法

2.1.1 超声波萃取

超声波萃取是利用超声波辐射压强产生的多级效应,增强溶剂的穿透力,从而加速目标成分进入溶剂促进提取的萃取方法,有萃取效率高、萃取时间短等优点。刘扬等^[45]用流动相作为超声萃取剂,将沉降、过滤后的上清液用高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法进行分析,测定文蛤、鱼中的二苯基氯化锡、三苯基氯化锡、三甲基氯化锡、二丁基氯化锡、三丁基氯化锡。5 种有机锡化合物的加标回收率在 50%~140%之间,检出限在 0.1~0.7 mg/kg 之间。该方法能将

5 种有机锡化合物很好地分离并且准确进行定性定量测定, 但二苯基氯化锡的回收率偏低。后期应进一步研究其他较难测定的有机锡化合物, 为食品安全加强保障。

2.1.2 固相微萃取技术

固相微萃取技术是一种基于气固吸附和液固吸附平衡的分离方法, 利用分析物对活性固体表面有一定的吸附亲和力从而达到萃取的效果。固相微萃取技术的特点是快速、灵敏且省去了衍生和净化的过程, 大幅度提高了萃取效率。该萃取技术易于操作, 试样与固相直接作用, 避免了有毒有机萃取剂的使用。雷瓚^[46]采用顶空固相微萃取的方式, 将萃取纤维伸出悬于试样的顶空, 吸附衍生后气态的有机锡化合物。这种方法可以排除复杂基体如污水样品中所含杂质的干扰, 应用过程中更加方便和高效^[47]。黄长江等^[48]研究表明, 采用高性能超声波破碎仪处理有助于生物体内各有机锡的解析, 能显著提高固相微萃取的灵敏度, 采用顶空固相微萃取-气相色谱与火焰光度仪联用法检测东南沿海 8 个港口疣荔枝螺的体内有机锡含量, 三丁基锡的检测限为 0.80 ng/g, 加标回收率为 70%。程慧琼等^[49]采用 0.5 mol/L 的乙酸浸提液浸提渤海湾出产的贝类样品中的丁基锡化合物, 分析物经氢化衍生后用顶空固相微萃取方法富集, 再用气相色谱分离, 表面发射火焰光度检测器进行测定。该测定方法最低检测限($S/N=3$)3.4~52.4 ng/g。倪松等^[50]对食品中有机锡形态分析的前处理技术进行了分析总结, 固相微萃取溶剂用量少, 萃取时间较短, 操作方便且准确度高。以上均为固相萃取技术的研究, 但随着科技发展, 海洋污染加重导致水产品安全问题突出, 因此, 也希望固相微萃取技术可以多涉及这方面研究。

2.1.3 顶空单滴液相微萃取技术

HS-SDME 集萃取、净化、浓缩为一体, 操作简单, 使用有机溶剂少, 环境友好, 特别适合分析水体中基质复杂的有机污染物。近年来 HS-SDME 在生物样品中污染物检测也得到了应用, 但在使用前需要先将生物样品消解成水溶液。Qin 等^[31]在贝类样品中加入盐酸-甲醇, 超声萃取 30 min 后, 再进行顶空单滴液相微萃取, 上清液可直接用 GC-ICP-MS 进行一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡的分析, 方法检出限为 0.7~1.3 ng/g, 回收率为 80.2%~107.5%, RSD 为 5.3%~10.6%。该方法快速、简便, 能很好的用于环境和生物样品中有机锡检测的样品前处理。

2.1.4 微波萃取

微波萃取是一种利用电磁场的作用使得某些有机物成分与基体有效分离, 并能保持分析物的原始化合物状态的萃取方法。该方法加热迅速, 高效节能且容易控制。Guerin 等^[51]在法国 4 个沿海地区对 159 种水产品进行有机锡类化合物的含量分析, 将样品置于乙酸溶液中微波萃取 2 min, 采用四乙基硼化钠衍生, 并用气相色谱-微波诱导等离子体-原子发射光谱法进行测定, 结果发现一丁基锡、

二丁基锡、三丁基锡、一苯基锡、二苯基锡、三苯基锡、一辛基锡、二辛基锡、三辛基锡的检测限为 0.12~0.24 $\mu\text{g/kg}$ (以 Sn 计)。该方法中加标对照样品的结果都在整个样品系列的 95%置信区间(加标值 $\pm 2 \times$ 转化率)内。雷晓康^[52]取 40 mL 丙酮-正己烷(3:1, V:V)为溶剂, 110 $^{\circ}\text{C}$ 的提取温度下微波萃取 15 min 后采用 ICP-MS 来测定虾米、淡菜、海星等水产品中的有机锡。方法检测限为 0.47 $\mu\text{g/kg}$, 平均加标回收率在 92.5%~105% 之间, 相对标准偏差在 1.18%~2.38%之间。郭岚等^[53]以丙酮-正己烷(3:1, V:V)为溶剂, 微波辅助提取海产品中的有机锡, 采用 ICP-MS 测定, 方法检出限为 0.47 ng/g, 平均加标回收率为 92.7%~106%, 相对标准偏差(RSD)在 1.18%~2.38%之间。总体来看, 通过微波萃取结合相关化学计量法建立的有机锡检测可适用于水产业, 且稳定、有效, 这一技术可以辅助检测方法快速、准确的测定。

2.1.5 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取是一种相对较新的萃取技术, 可以通过控制萃取条件, 如溶剂的组成(络合剂的添加)、温度、反应的持续时间, 来提高萃取效率。该萃取方法的最大优点在于技术的高度自动化以及其在单次运行中可以处理多个样品, 同时反应过程中化合物的形态不容易发生变化。Andrzej 等^[54]对来自不同海洋哺乳动物的肝脏样品进行加速溶剂萃取, 采用含有环庚三烯酚酮的乙酸/乙酸钠的甲醇(90%甲醇)溶液提取锡物质, 用四乙基硼化钠进行衍生, 并通过气相色谱-火焰光度法检测进行分离与检测, 结果发现丁基和苯基锡化合物的检出限分别在 6~10 ng (Sn)/g (干重)、7~17 ng/g (干重, 以 Sn 计)之间, TBT 和 DBT 的总和非常接近 TBT 认证值(96%)。该方法的运用使得有机锡的检测更加可靠, 值得大力推广。

2.2 净化方法

由于水产品来源广, 基质比较复杂, 萃取后可能还含有部分杂质, 分析前必须进行净化处理, 从而消除杂质带来的干扰, 使分析方法更加准确、可靠。尤其是对部分脂肪含量较高的水产品, 需要采用合适的净化方法去除脂肪, 提高色谱峰的分离效果^[20]。水产品中有机锡的净化方法主要有固相萃取净化(solid phase extraction, SPE)、凝胶渗透色谱净化(gel permeation chromatograph, GPC)^[36]、分散固相萃取净化(dispersive solid-phase extraction, DSPE)^[55]等。采用 GPC 净化, 需要使用大量的洗脱溶剂, 且设备投入较大; 目前商品化的 SPE 小柱在样品净化中得到了广泛的应用, 但仍需进行萃取柱活化、上样、淋洗、洗脱等过程, 耗时较长, 不适合批量样品处理。而近年来分散固相萃取净化在食品检测领域得到了广泛的应用。

使用 SPE 净化时, 净化柱类型众多, 常用于水产品中有机锡净化的吸附剂主要有弗罗里硅土^[35,56]、硅胶^[20]、氧

化铝-硅胶、佛罗里土-氧化铝等。谢卫等^[56]将甲苯和冰醋酸作为萃取剂进行重复超声萃取后加入吡咯烷二硫代氨基甲酸铵、氯化钠和水溶液进行液液萃取,采用戊基化格式衍生后通过 5 g 佛罗里硅土和 2 g 无水硫酸钠的净化柱,采用气相色谱-火焰光度法分析了厦门港周边海域疣荔枝螺 3 种丁基锡化合物和 3 种苯基锡化合物的含量,该方法检出限在 0.02~0.26 ng/g(以干重计)之间,6 种有机锡化合物的加标回收率为 87.3%~114.5%。沈海涛等^[20]将水产品经冷冻干燥、有机溶剂萃取、凝胶色谱净化后,再用四乙基硼化钠衍生后经硅胶柱净化浓缩,采用 GC-MS 对采自东海附近的 28 份样品中的三丙基锡、三丁基锡和三苯基锡进行检测分析,该方法加标平均回收率为 76%~113%,方法的检出限在 0.33~0.97 ng/g 之间。

使用 DSPE 净化时,最常用的吸附剂是活性炭。周慧云等^[21]将紫菜样品经过超声波辅助提取,采用四乙基硼酸钠对紫菜样品提取液中的有机锡化合物进行衍生后,经活性炭分散固相萃取净化,运用 GC-MS 进行分析在优化条件下,3 种有机锡化合物检出限分别为 0.0043、0.0038 和 0.0026 mg/L。二甲基锡、三甲基锡和三乙基锡在 0.05、0.50 和 2.0 mg/L 3 个添加水平的平均回收率为 72.6%~95.7%,相对标准偏差在 5.14%~9.26%之间。

3 检测方法

3.1 气相色谱法

气相色谱法是用于分析水产品中有机锡化合物常用方法之一,用气相色谱进行有机锡含量的分析时,样品要经过提取、衍生、净化的步骤,再用合适的检测器与色谱联用进行分析。按照检测器的不同,有机锡形态分析的气相色谱法主要有:气相色谱-质谱法(GC-MS)、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)、气相色谱-脉冲火焰光度法(GC-PFPD)和气相色谱-电感耦合等离子体质谱法(GC-ICP-MS)等。

3.1.1 气相色谱-质谱联用法

该法灵敏度较高,能分析多种有机锡形态,但样品前处理非常复杂。黄业茹等^[22]采用 GC-MS 检测鲈鱼体内有机锡含量,测得三丁基锡 TBT 的检测限为 5 ng/g,加标回收率为 79%。沈海涛等^[20]将水产品经冷冻干燥、有机溶剂萃取、凝胶色谱净化,再用四乙基硼化钠衍生生成乙基化的有机锡,经硅胶柱净化浓缩后采用 GC-MS 测定。方法线性范围 0.5~200 ng/g,相关系数 $r^2 \geq 0.993$,加标平均回收率 76%~113%,方法检出限在 0.33~0.97 ng/g 之间。由此可见,该方法操作相对准确简便快速,能很好地应用于水产品中有机锡的测定。

3.1.2 气相色谱-串联质谱法

该方法相比较 GC-MS 而言,选择性更大灵敏度更高,可以识别和量化未知的有机锡类化合物,减少水产品基质

中其他杂质的干扰,定性和定量效果更好^[57]。蔡艳等^[25]采用正己烷超声萃取水产品中的有机锡,经 GPC 净化,四乙基硼酸钠试剂衍生后用气相色谱-串联质谱法对其进行定量分析。一丁基三氯化锡、二丁基二氯化锡、三丁基一氯化锡检出限分别为 0.4、0.4、0.2 $\mu\text{g/kg}$,相关系数均大于 0.99。Cui 等^[26]利用正己烷提取水产品中的有机锡类化合物,样品衍生后使用 DB-1701 色谱柱进行分离,通过 GC-MS/MS 进行测定,一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、一苯基锡、二苯基锡和三苯基锡回收率为 70.5%~133.5%,RSD 在 0.5%~12.5%之间。综上,该实验方法的更加灵敏,可以更好地为水产品中有机锡的测定提供科学参考。

3.1.3 气相色谱-脉冲火焰光度法

该法通过设定元素特征发射的阈值时间和延迟时间以及由于采用不连续火焰的工作模式,使检测器的选择性和灵敏度大大提高,同时降低了燃料消耗所带来的检测成本,是一种简便实用的检测方法。吕华东等^[36]采用振荡萃取法,用凝胶渗透色谱净化浓缩液,以戊基溴化镁衍生。衍生物经佛罗里硅土净化后,用 GC-PFPD 测定鱼类水产品中的 8 种有机锡含量。方法的线性范围在 10~500 $\mu\text{g/mL}$ 之间,检出限为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 左右。以牡蛎干粉为基质,在 10 和 40 $\mu\text{g/kg}$ 水平下加标,各有机锡的平均回收率在 82.0%~104%。赵孔祥等^[58]以氢溴酸、四氢呋喃、环庚三烯酚酮和正己烷为萃取剂,凝胶渗透色谱法净化。戊基溴化镁衍生后再经佛罗里硅土柱净化,采用 GC-PFPD 检测水产品中的甲基锡、丁基锡和苯基锡,结果表明贝类、鱼类和螺类的丁基锡检出率分别为 86.4%、38.9%和 33.3%,苯基锡检出率分别为 68.2%、44.4%和 16.7%。

3.1.4 气相色谱-电感耦合等离子质谱法

电感耦合等离子体质谱具有灵敏度高、检出限低、选择性好、能进行多元素同时测定和同位素分析等优点,与气相色谱联用的技术是解决痕量和超痕量元素形态分析的有效方法^[59],对有机锡的形态分析具有重要意义。俞是聃等^[32]向鱼鳃、牡蛎中加入醋酸盐/醋酸,用异辛烷萃取,取上清液进行四乙基硼化钠衍生,用 GC-ICP-MS 测定水产品中的三氯丁基锡、二丁基锡二氯化物、氯化三丁基锡。该方法仪器检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$,线性范围为 1.0~200 $\mu\text{g/L}$ 之间。但 GC 和 ICP-MS 在线耦合时色谱流出物在接口处通常要进行加热从而防止流出物在接口处发生凝结而变窄^[60],该方法连接技术较复杂,仪器费用较昂贵,推广应用难度较大。

3.2 液相色谱法

液相色谱法不受样品的挥发度和热稳定性的限制,而且前处理过程不需要衍生,节省分析时间和成本,所以液相色谱建立的水产品中有机锡类化合物的检测方法更加简便、快速,但与气相色谱法相比,液相色谱法对有机锡色谱的分离效果有限。目前报道的液相检测方法主要是针

对水产品中的丁基锡和苯基锡, 关于甲基锡化合物的研究较为少见。因为甲基锡化合物既没有紫外吸收也不能产生荧光反应, 虽然可以用液相进行分离, 但很难用常规液相色谱检测器进行检测, 因此只能将液相色谱与其他检测器联用^[61]。目前在对水产品有机锡形态进行分析中主要用到的方法有: 高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)、高效液相色谱-原子荧光光谱法(HPLC-AFS)、液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(LC-ICP-MS)等。

3.2.1 高效液相色谱串联质谱法

该方法前处理简单, 灵敏度高且重现性好, 并因其特有的多重反应监测模式更适合测定复杂的有机锡类化合物。万益群等^[39]采用 ZORBAX Eclipse plus C₁₈ 色谱柱分离, 应用 HPLC-MS/MS 在多重反应监测正离子模式下同时测定带鱼中三甲基锡、二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡和三苯基锡。相关系数均在 0.9943 以上, 回收率在 64.7%~96.9%之间, 相对标准偏差在 0.7%~10.4%之间。毛雪金等^[40]将样品超声提取经活性炭净化, 同样采用 ZORBAX Eclipse plus C₁₈ 色谱柱分离, 用 HPLC-MS/MS 同时测定紫菜中三甲基锡、三苯基锡和三丁基锡, 该方法相关系数均大于 0.99, 在 25、75 ng/mL 2 个加标水平下回收率在 72.3%~98.0%之间, 相对标准偏差均小于 8.1%。

3.2.2 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法

该方法以其操作简单、具有较高的灵敏度和快速的特点常被用来检测分析水产品中的有机锡化合物, 但由于仪器购置和维护使用的成本较高, 联用技术又较为复杂, 广泛应用比较困难。冷桃花等^[37]研究采用乙酸-甲醇提取液, 低温超声萃取后以乙酸(0.2%三乙胺, V:V)-甲醇溶液为流动相, 梯度洗脱, 后采用该方法进行测定水产品中的 7 种有机锡化合物。结果样品加标回收率在 72.1%~111.7%之间, 检出限为 0.11~0.60 $\mu\text{g/kg}$ 之间。Wahlen 等^[38]用该方法测定牡蛎中的三丁基锡, 测得其含量为 $(131\pm3) \mu\text{g/kg}$, 与其他 9 个实验室测得的结果 $(133\pm25) \mu\text{g/kg}$ 相符, 说明用该方法测定水产品中的有机锡化合物含量时, 准确度高且分析时间相对较短。雷晓康^[52]采用微波辅助提取-固相萃取净化, 用该方法同时测定水产品中的二苯基锡、三苯基锡和四苯基锡。结果线性相关系数均大于 0.999, 仪器检出限分别为 0.16、0.11、0.18 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 91.2%~104%。崔彦杰^[62]采用微波辅助萃取结合高效液相色谱-电感耦合等离子质谱(HPLC-ICP-MS)法测定牡蛎样品中的有机锡。用含有 1.0 mol/L 冰醋酸和 0.5 mol/L 醋酸钠的甲醇溶液作为萃取溶剂, 微波萃取牡蛎样品 20 min, 样品经过滤后采用 HPLC-ICP-MS 法进行分析检测。该方法二丁基锡、三丁基锡和三苯基锡 3 种有机锡的加标回收率分别为 104%、99.3%和 113%, 检出限分别为 0.33、0.22、0.48 ng/g。于振花等^[63]采用流动相对菲律宾蛤及毛蛤样品进行超声萃取

及高速离心后, 用 HPLC-ICP-MS 测定样品中的有机锡类化合物。结果表明, 该方法检出限均小于 0.5 $\mu\text{g/L}$, 相关系数优于 0.998, 水产品含有 4 种有机锡, 其中三丁基锡和三苯基锡的含量最高, 为 14.38~104.7 $\mu\text{g/L}$ (干重), 三甲基锡、三丁基锡和三苯基锡的加标回收率均大于 80%。总体来看, 由于 HPLC-ICP-MS 测定有机锡具有较高的灵敏度而被运用的较多, 但是推广还要考虑实际问题。

3.2.3 高效液相色谱-原子荧光光谱联用法

该方法简便、准确, 所使用的设备价格低廉, 但在对锡元素的形态分析上, 样品前处理需要尽可能完全的提取出待测物, 更需要最大程度的保存各元素的形态, 在提取过程中尽可能减少元素间不同价态的转化^[64]。李勇等^[41]采用本方法测定扇贝、海鱼等水产品中的三甲基锡、一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡, 方法检出限为 0.05 mg/kg, 对不同海产品的回收率为 81.5%~95.7%, 相对标准偏差在 1.0%~5.1%之间。该方法前处理简单快捷, 精密度较高, 重现性较好, 能有效地同时处理和分析水产品中的有机锡类化合物。

3.2.4 液相色谱-电感耦合等离子质谱联用分析法(LC-ICP-MS)

该方法结合了液相色谱不需要衍生简便快速、分离效果较好和 ICP-MS 灵敏度高、线性范围宽等优势, 为有机锡的形态分析提供更精确可靠的数据。丘红梅等^[65]将牡蛎、红笛鲷、黑鲷样品冻干处理制成干粉, 加入流动相经超声萃取、离心、过滤等处理后, 用液相色谱与电感耦合等离子质谱联用分析法测定三丁基锡含量。方法快速、灵敏、准确, RSD<10%, 回收率在 111.5%~113.8%之间。

3.3 其他方法

3.3.1 石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)

该方法是利用石墨材料制成的原子化器, 用电流加热原子化进行原子吸收分析的方法, 常用于测定痕量金属元素。姜杰等^[42]用乙腈-水-乙酸超声萃取鱼、贝类水产品, 用改性绿茶富集后定量洗脱, 用石墨炉原子吸收法进行分析。该方法中三丁基锡和三苯基锡的检出限分别为 0.65、0.68 $\mu\text{g/L}$, RSD 为 6.1%、6.7%, 回收率在 80.7%~86.0%之间。但该方法只能对丁基锡和苯基锡的总量进行测定, 难以对各种不同形态的有机锡进行定量分析。

4 结 语

由于水产品中有机锡含量较低, 对检测方法的灵敏度与检出限要求比较高。而水产品的样品基体复杂, 前处理和检测技术对检测结果的影响较大。因此选择高效快捷的前处理和检测技术是研究水产品中有机锡化合物的前提。虽然气相色谱法比液相色谱法灵敏度更高, 应用也更广泛, 但前处理过程也更为繁琐和耗时, 如何提高前处理效率方面仍需努力。同时由于有机锡的毒性和危害均比无

机锡大, 因此对有机锡进行形态分析也是研究过程中的关键所在。随着现在人们生活水平的不断提高和科技的迅速发展, 只有规范行业法规, 结合我国国情和各地域情况全面限制有机锡在各行各业中的使用, 才能提高水产品的质量, 保障人们的食品安全。

参考文献

- [1] Hoch M. Organotin compounds in environment-an review [J]. App Geochem, 2001, 16: 719–743.
- [2] 石孝洪, 魏世强, 李军. 有机锡化合物的环境化学行为及效应[J]. 重庆大学学报, 2003, 26(7): 104–107.
Shi XH, Wei SQ, Li J. Behaviors and effects of organotin compounds in the environment [J]. J Chongqing Univ, 2003, 26(7): 104–107.
- [3] Cacciatore F, Boscolo BR, Noventa S, *et al.* Imposed levels and butyltin compounds in hexaplex trunculus from the northern adriatic sea: ecological risk assessment before and after the ban [J]. Ecotox Environ Saf, 2018, (147): 688–698.
- [4] Ho KKY, Leung KMY. Spatio-temporal comparisons of imposex status and tissue organotin concentration in the whelk reishia clavigera collected along the coasts of dapeng bay and daya bay, Shenzhen, China [J]. Mar Pollut Bull, 2014, (85): 254–260.
- [5] Chen Z, Chen L, Chen C, *et al.* Organotin contamination in sediments and aquatic organisms from the yangtze estuary and adjacent marine environments [J]. Environ Eng Sci, 2017, (34): 227–235.
- [6] Chen CZ, Chen L, Huang QH, *et al.* Organotin contamination in commercial and wild oysters from China: increasing occurrence of triphenyltin [J]. Sci Total Environ, 2019, (650): 2527–2534.
- [7] 姜涛, 崔颖, 肖亚兵, 等. 联用技术在水产品中有锡形态分析的应用进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(11): 205–210.
Jiang T, Cui Y, Xiao YB, *et al.* Recent progress of coupling techniques of organotin speciation analysis in aquatic products [J]. Food Res Dev, 2016, 37(11): 205–210.
- [8] 邓利, 黎韵, 陈大玮, 等. 深圳蛇口港及深圳湾潮间带动物的有机锡污染[J]. 环境科学与技术, 2009, (6): 45–50.
Deng L, Li Y, Chen DW, *et al.* Organotin pollution in marine animals along intertidal zone at shekou harbor and Shenzhen bay [J]. Environ Sci Technol, 2009, 6: 45–50.
- [9] 黄晓丹, 吴海莲, 沈青, 等. 舟山海域腹足类动物性畸变研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(22): 13277–13278.
Huang XD, Wu HL, Shen Q, *et al.* Studies on imposex of marine gastropods in Zhoushan [J]. J Anhui Agri Sci, 2011, 39(22): 13277–13278.
- [10] 朱凌娇, 李倩, 吴玲玲. 有机锡化合物对生物的毒性效应的研究进展[J]. 四川环境, 2017, 36(2): 161–166.
Zhu LJ, Li Q, Wu LL. A Review of research on the toxicology of organotin compounds [J]. Sichuan Environ, 2017, 36(2): 161–166.
- [11] 高俊敏, 胡建英, 金晓根, 等. 水环境中的有机锡污染调查[J]. 中国给水排水, 2004, 20(7): 2527.
Gao JM, Hu JY, Jin XG, *et al.* Investigation on organotin pollution in water environment [J]. Chin Water Wastewater, 2004, 20(7): 2527.
- [12] 张京京, 管博, 范家诚, 等. 中国近海环境中三丁基锡水质基准推导与生态风险初步评价[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2017, (1): 32–42.
Zhang JJ, Guan B, Fan JC, *et al.* Derivation of marine water quality criteria and preliminary ecological risk assessment for tributyltin in coastal waters of China [J]. Perio Ocean Univ Chin, 2017, (1): 32–42.
- [13] 袁玲玲, 牛增元, 叶曦雯, 等. GC-MS 法测定青岛海滨海水中的有机锡[J]. 海洋湖沼通报, 2007, (1): 62–68.
Yuan LL, Niu ZY, Ye XW, *et al.* Determination of organotin compounds in seawater of Qingdao beach by GC-MS [J]. T Oceanol Limnol, 2007, (1): 62–68.
- [14] 崔连艳, 刘绍从, 吕刚. 固相微萃取-气质联用测定海河水中痕量有机锡[J]. 化学试剂, 2008, 30(1): 23–25.
Cui LY, Liu SC, Lv G. Determination of organotin compounds in haihe river using headspace solid-phase microextraction [J]. Chem R, 2008, 30(1): 23–25.
- [15] Manuel B, Gaetane L, Gregori I, *et al.* Determination of organotin compounds by headspace solid phase microextraction gas chromatography pulsed flame photometric detection (HS-SPME-GC-PFPD) [J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 383: 1082–1089.
- [16] Julien H, Tea Z, Maite B, *et al.* Analytical advances in butyl-phenyl- and octyltin speciation analysis in soil by GC-PFPD [J]. Talanta, 2008, 75: 486–493.
- [17] Jiang GB, Ceulemans M, Adams FC. Optimization study for the speciation analysis of organotin and organogermanium compounds by on-column capillary gas chromatography with flame photometric detection using quartz surface-induced luminescence [J]. J Chromatogr A, 1996, 727: 119–129.
- [18] Munoz J, Baena JR, Gallego M, *et al.* Speciation of butyltin compounds in marine sediments by preconcentration on C₆₀ and gas chromatograph-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2004, 1023(2): 175–181.
- [19] 王永喜, 李学艳, 黄勇, 等. 衍生化-液液萃取-气相色谱/质谱法测定有机锡化合物[J]. 中国给水排水, 2013, 39(5): 28–32.
Wang YX, Li XY, Huang Y, *et al.* Determination of organotin compounds in water by derivatization-liquid liquid extraction-GC/MS [J]. Chin Water Wastewater, 2013, 39(5): 28–32.
- [20] 沈海涛, 马冰洁, 高筱萍, 等. 气相色谱-质谱法测定水产品中的有机锡[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, (1): 69–70.
Shen HT, Ma BJ, Gao XP, *et al.* Determination of organotin in fish using GC-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, (1): 69–70.
- [21] 周慧云, 柳英霞, 鄢爱平, 等. 超声波提取-气相色谱-质谱法测定紫菜中甲基锡及乙基锡[J]. 南昌大学学报(理科版), 2014, 38(6): 585–589.
Zhou HY, Liu YX, Yan AP, *et al.* Simultaneous determination of three organotin compounds in laver by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Nanchang Univ (Nat Sci), 2014, 38(6): 585–589.
- [22] 黄业茹, 施钧慧, 任剑璋, 等. 海水及鲈鱼中有机锡的 GC-MS 分析[J]. 分析测试技术与仪器, 1999, 5(2): 70–73.
Huang YR, Shi JH, Ren JZ, *et al.* Analysis of organotins in bass and sea water by GC-MS [J]. Anal Test Technol Instr, 1999, 5(2): 70–73.
- [23] Tsunoi S, Matoba T, Shioji H, *et al.* Analysis of organotin compounds by grignard derivatization and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2002, (962): 197.
- [24] Vidal JLM, Vega AB, Arrebola FJ, *et al.* Trace determination of organotin compounds in water, sediment and mussel samples by low-pressure gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun MS, 2003, 17: 2099.
- [25] 蔡艳, 蔡德博, 朱杰, 等. 海产品中有锡的 GC-MS/MS 检测技术研究

- 究[J]. 浙江万里学院学报, 2017, (5): 75–80.
- Cai Y, Cai DB, Zhu J, *et al.* Detection of organic tin in marine products by GC-MS/MS [J]. J Zhejiang Wanli Univ, 2017, (5): 75–80.
- [26] Cui ZY, Qian YK, Ge N, *et al.* Determination of butyltin and phenyltin analogues in sea products by grignard derivatization and gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Anal Meth, 2014, 6(4): 9333–9339.
- [27] Lobinski R, Dirx WMR, Ceulemans M, *et al.* Optimization of comprehensive speciation of organotin compounds in environmental samples by capillary gas chromatography helium microwave induced plasma emission spectrometry [J]. Anal Chem, 1992, 64: 159–165.
- [28] Chau YK, Yang F, Brown M. Supercritical fluid extraction of butyltin compounds from sediment [J]. Anal Chim Acta, 1995, 304: 85–89.
- [29] Dirx W, Lobinski R, Ceulemans M, *et al.* Determination of methyl and butyltin compounds in waters of the antwerp harbor [J]. Sci Total Environ, 1993, 136: 279–300.
- [30] Badu R, Tao H, Miyazaki A, *et al.* Determination of butyl-, phenyl-, octyl- and tributylmonomethyltin compounds in a marine environment (bay of bengal, India) using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environ Monit, 2001, 3: 627–634.
- [31] Qin X, Hu B, He M. Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2008, 1211: 135–141.
- [32] 俞是聃, 肖毓铨, 陈晓秋, 等. 气相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定海产品中有机锡的研究[J]. 福建分析测试, 2008, 17(1): 40–43.
- Yu SD, Xiao YQ, Chen XQ, *et al.* Study of testing organotin in seafood by GC and ICP/MS [J]. Fujian Anal Test, 2008, 17(1): 40–43.
- [33] Bancon MC, Lespes G, Potin GM. Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection [J]. J Chromatogr A, 2000, 896: 149–158.
- [34] Amirav A, Jing H. Pulsed flame photometric detector for gas chromatography [J]. Anal Chem, 1995, 67: 3305–3308.
- [35] 赵孔祥, 赵云峰, 付武胜, 等. 气相色谱-脉冲火焰光度法测定水产品中有机锡的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2008, (2): 130–135.
- Zhao KX, Zhao YF, Fu WS, *et al.* Study on assay method of multicomponent organotins in aquatic products by gas chromatography with pulsed flame photometric detector [J]. Chin J Food Hygi, 2008, (2): 130–135.
- [36] 吕华东, 傅武胜, 林麒, 等. 鱼贝类水产品中有机锡的气相色谱-脉冲火焰光度法测定研究[J]. 分析试验室, 2008, 27(10): 38–41.
- Lv HD, Fu WS, Lin Q, *et al.* Determination of multi-organotins in seafood products by gas chromatography coupled with pulsed flame photometric detection [J]. Chin J Anal Lab, 2008, 27(10): 38–41.
- [37] 冷桃花, 陈贵宇, 段文锋, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析水产品中有机锡的形态[J]. 分析化学, 2015, 43(4): 558–563.
- Leng TH, Chen GY, Duan YF, *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(4): 558–563.
- [38] Wahlen R, Catterick T. Comparison of different liquid chromatography conditions for these paration and analysis of organotin compounds in mussel and oyster tissue by liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2003, 783: 221–229.
- [39] 万益群, 毛雪金, 程丽华. 高效液相色谱-串联质谱法测定带鱼中多种有机锡化合物[J]. 南昌大学学报(理科版), 2014, (1): 58–61.
- Wan YQ, Mao XJ, Cheng XH. Determination of a variety of organotin compounds in hairtail by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Nanchang Univ (Nat Sci), 2014, (1): 58–61.
- [40] 毛雪金, 程丽华, 万益群. 液相色谱-串联质谱法测定紫菜中三种三取代有机锡化合物[J]. 分析科学学报, 2014, (4): 462–466
- Mao XJ, Cheng LH, Wan YQ. Determination of trimethyltin, triphenyltin and tributyltin in seaweed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2014, (4): 462–466.
- [41] 李勇, 林燕奎, 李莉, 等. 液相色谱-原子荧光光谱联用检测海产品中不同形态锡的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3467–3475.
- Li Y, Lin YK, Li L, *et al.* Analysis of stannum species in marine products by high performance liquid chromatography-atom fluorescent spectrometry [J]. J Food Safe Qual, 2014, 5(11): 3467–3475.
- [42] 姜杰, 丘红梅, 林凯, 等. 海产品中有机锡的改性绿茶分离-石墨炉原子吸收测定法[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(11): 1007–1009.
- Jiang J, Qiu HM, Lin K, *et al.* Determination of organotins in seafood by GFAAS coupled with modified green tea separation [J]. J Environ Health, 2010, 27(11): 1007–1009.
- [43] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- GB 2763-2016 National food safety standards-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [44] GB 5009.215-2016 食品安全国家标准 食品中有机锡的测定[S].
- GB 5009.215-2016 National food safety standard-Determination of organotin in foods [S].
- [45] 刘扬, 朱金秀. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定生物体中的有机锡[J]. 环境与可持续发展, 2015, 40(4): 214–215.
- Liu Y, Zhu JX. Determination of organotin compounds in organism by HPLC-ICP-MS [J]. Environ Sust Develop, 2015, 40(4): 214–215.
- [46] 雷瓚. 有机锡分析方法的建立及东南沿海有机锡污染现状调查[D]. 广州: 暨南大学, 2003.
- Lei Z. Studys on the determination of organotins and surveys on organotins pollution in harbors along the southeast coast of China [D]. Guangzhou: Jinan University, 2003.
- [47] 刘稷燕, 江桂斌. 顶空固相微萃取-气相色谱表面发射火焰光度检测法测定底泥中的丁基锡化合物[J]. 分析化学, 2001, 2: 158–160.
- Liu JY, Jiang GB. Determination of butyltin compounds in sediments by headspace solid phase microextraction and capillary gas chromatography with flame photometric detector using quartz surface-induced luminescence [J]. Chin J Anal Chem, 2001, 2: 158–160.
- [48] 黄长江, 雷瓚, 董巧香. 海产腹足类有机锡化合物的检测方法[J]. 海洋学报, 2005, 27(4): 174–180.
- Huang CJ, Lei Z, Dong QX. Methods for analysis of organotin compounds in marine gastropods [J]. Acta Oceanol Sin, 2005, 27(4): 174–180.
- [49] 程慧琼, 刘稷燕, 江桂斌, 等. 顶空固相微萃取技术用于海产品中丁基锡化合物的测定[J]. 色谱, 2003, (4): 418–420.
- Cheng HQ, Liu JY, Jiang GB, *et al.* Determination of butyltin compounds in seafoods using headspace solid phase microextraction [J]. Chin J Chromatogr, 2003, (4): 418–420.
- [50] 倪松, 崔颖, 张海滨, 等. 食品中有机锡形态前处理技术研究进展[J]. 食品研究与开发, 2017, (11): 221–224.
- Ni S, Cui Y, Zhang HB, *et al.* Research progress on pretreatment

- technology of organic-tin speciation in food [J]. Food Res Dev, 2017, (11): 221–224.
- [51] Guerin T, Sirot V, Volatier JL, *et al.* Organotin levels in seafood and its implications for health risk in high-seafood consumers [J]. Sci Total Environ, 2007, 388: 66–77.
- [52] 雷晓康. ICP-MS 及其联用技术用于海产品和水样中锡形态分析的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- Lei XK. Study on the speciation analysis of organotin in seafood and water samples by ICP-MS and its hyphenated techniques [D]. Nanchang: Nanchang University, 2012.
- [53] 郭岚, 雷晓康, 潘萍萍, 等. 微波辅助提取-电感耦合等离子体质谱法测定海产品中总有机锡 [J]. 分析科学学报, 2013, 29(2): 179–182.
- Guo L, Lei XK, Pan PP, *et al.* Determination of total organotin in seafood by microwave-assisted extraction-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2013, 29(2): 179–182.
- [54] Andrzej W, Tomasz C. Determination of organotin compounds in biological samples using accelerated solvent extraction, sodium tetraethylborate ethylation, and multicapillary gas chromatography-flame photometric detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 378(5): 1357–1363.
- [55] 毛雪金, 李娟, 万益群. 超声波提取-分散固相萃取净化-气相色谱法测定紫菜中三丁基锡和三苯基锡 [J]. 分析科学学报, 2012, (6): 757–761.
- Mao XJ, Li J, Wan YQ. Determination of tributyltin and triphenyltin in laver by ultrasound-assisted extraction coupled with dispersive-solid phase extraction and gas chromatography [J]. J Anal Sci, 2012, (6): 757–761.
- [56] 谢卫, 王新红, 郑金树, 等. 厦门海域疣荔枝螺(*Thais clavigera*)体内有机锡化合物含量与分布特征 [J]. 环境科学, 2010, 31(4): 1072–1078.
- Xie W, Wang XH, Zheng JS, *et al.* Occurrence and distribution of organotin compounds in *Thais clavigera* from Xiamen coast [J]. Environ Sci, 2010, 31(4): 1072–1078.
- [57] 王添, 薛华玉, 王军平, 等. 气相色谱-质谱联用技术在食品方面的研究进展 [J]. 黑龙江科技信息, 2016, (33): 80–81.
- Wang T, Xue HY, Wang JP, *et al.* Research progress of gas chromatography-mass spectrometry in food [J]. Heilongjiang Sci Technol Inform, 2016, (33): 80–81.
- [58] 赵孔祥, 赵云峰, 凌云, 等. 水产品及葡萄酒中有机锡污染水平的分析 [J]. 卫生研究, 2008, (3): 327–331.
- Zhao KX, Zhao YF, Ling Y, *et al.* Analysis the pollution level of organotins in aquatic food and port wine [J]. J Hyg Res, 2008, (3): 327–331.
- [59] 王中媛, 张宏康, 陈思敏, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析元素形态的研究进展 [J]. 理化检验(化学分册), 2016, (11): 1359–1364.
- Wang ZY, Zhang HK, Chen SM, *et al.* Recent progress of ICP-MS in speciation analysis of elements [J]. Phys Test Chem Anal Part B (Chem Anal), 2016, (11): 1359–1364.
- [60] 邵丹丹, 王中媛, 张宏康, 等. 电感耦合等离子体质谱法联用技术应用研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, (9): 3403–3408.
- Shao DD, Wang ZY, Zhang HK, *et al.* Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry hyphenated techniques [J]. J Food Safe Qual, 2017, (9): 3403–3408.
- [61] 马安萍, 吴邦华, 董明, 等. 生物样品中甲基锡化合物检测方法研究进展 [J]. 中国职业医学, 2017, (4): 494–498.
- Ma AP, Wu BH, Dong M, *et al.* Advances in methyltin compounds detection methods in biological samples [J]. Chin Occup Med, 2017, (4): 494–498.
- [62] 崔彦杰, 巢静波, 康天放, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定牡蛎中的有机锡 [J]. 质谱学报, 2011, 32(2): 81–85.
- Cui YJ, Chao JB, Kang TF, *et al.* Determination of organotins in oyster by HPLC-ICP-MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2011, 32(2): 81–85.
- [63] 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): 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): 1035–1039.
- [64] 寿森钧, 李伟, 赵富荣, 等. 液相色谱-原子荧光联用技术与元素形态分析 [J]. 分析仪器, 2017, (4): 1–5.
- Shou MJ, Li W, Zhao FR, *et al.* Liquid chromatography-atomic fluorescence technique and elemental speciation analysis [J]. Anal Inst, 2017, (4): 1–5.
- [65] 丘红梅, 张慧敏, 申治国, 等. 液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定海产品中 TPT [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, (11): 2197–2198, 2203.
- Qiu HM, Zhang HM, Shen ZG, *et al.* Analysis of TPT in seafood by liquid chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, (11): 2197–2198, 2203.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



王 姮, 硕士研究生, 助理工程师, 主要研究方向为水产品质量与安全评价。
E-mail: 294583318@qq.com

胡红美, 工程师, 主要研究方向为海洋环境及食品安全分析。
E-mail: huhm@zju.edu.cn