

食品及水体中碘形态分析研究进展

张永利, 王 恒*

(舟山市疾病预防控制中心, 浙江省海产品健康危害因素关键技术研究重点实验室, 舟山 316021)

摘 要: 碘是人体必需的一种微量元素。但是由于碘在自然环境中的分布不均匀, 不同地区人群的碘摄入会产生缺乏或过量的现象, 进而引起一系列的疾病。我国是世界上碘缺乏最严重的国家之一, 因此实施食品及相关水体中碘含量的监测是一项长期的基本任务。然而碘在自然环境中的存在形式复杂, 不同形态碘的生物有效性及毒性差异很大, 因此开展不同形态碘含量的监测对于科学、准确评估人群的碘摄入具有重要意义。本文总结了近十多年来碘形态分析技术的发展, 比较了各种前处理技术及分离分析技术的优缺点及适用范围, 以期为相关科研工作者开展进一步的工作提供参考。

关键词: 碘; 形态分析; 食品; 水

Research progress on speciation analysis of iodine in food and waters

ZHANG Yong-Li, WANG Heng*

(Zhoushan Municipal Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Provincial Key Laboratory for Key Technology Research on Health Hazardous Factors of Marine Products, Zhoushan 316021, China)

ABSTRACT: Iodine is an essential trace element for human body. However, due to the uneven distribution of iodine in the natural environment, the iodine intake of people in different regions will produce a lack or excess phenomenon, thus causing a series of diseases. China is one of the countries with the most serious iodine deficiency in the world, so monitoring iodine content in food and related water is a long-term basic task. However, the existing forms of iodine in the natural environment are complex, and the bioavailability and toxicity of different forms of iodine vary greatly. Therefore, monitoring the content of different forms of iodine is of great significance for scientific and accurate assessment of iodine intake of the population. This paper summarized the development of iodine speciation analysis technology in the past 10 years, and compared the advantages, disadvantages and application scope of various pretreatment technologies and separation analysis technologies, so as to provide reference for relevant scientific researchers to carry out further work.

KEY WORDS: iodine; speciation analysis; food; water

基金项目: 浙江省医药卫生科技计划面上项目(2019KY741)、舟山市医药卫生科技项目(2016A18, 2017A14)

Fund: Supported by Zhejiang Provincial Medical and Health Foundation (2019KY741), and Zhoushan Municipal Medical and Health Foundation (2016A18, 2017A14)

***通讯作者:** 王恒, 副主任技师, 主要研究方向为环境污染物暴露与健康效应。E-mail: 380281445@qq.com

***Corresponding author:** WANG Heng, Associate Chief Technician, Zhoushan Municipal Center for Disease Control and Prevention, No.568, Wengshan Road, Dinghai District, Zhoushan 316021, China. E-mail: 380281445@qq.com

1 引言

碘是一种天然存在的非金属元素,在自然界主要以碘离子(iodide, I⁻)和碘酸盐(iodate, IO₃⁻),以及少量的可溶性有机碘的形态存在于海水中^[1]。海水中的碘,以及通过海水累积在海洋鱼类、贝类及海藻等海产品中的碘,形成了天然碘的主要来源。碘是人体正常生理功能所必需的微量元素,是人体甲状腺分泌的激素[四碘甲腺原氨酸(tetraiodothyronine, T₄)、三碘甲腺原氨酸(triiodothyronine, T₃)]的组成成分^[2]。这两种激素在控制细胞代谢、人体生长发育、神经元的功能和发展方面起着重要的作用^[3-5]。

膳食途径是普通人群碘摄入的主要途径,其中来自食品的占 80%~90%,来自饮用水的占 10%~20%。海洋食品是碘含量最高的一类食品,其碘浓度在 160~3200 μg/kg 范围内,其中海藻和海盐是最主要的两种来源食品^[6]。此外,对于部分水源性高碘地区而言,地下水中的碘也是一个重要的摄入途径^[7]。碘摄入过少会引起碘缺乏病(iodine deficiency disorders, IDD),表现为甲状腺肿大、甲状腺功能减退等诸多疾病^[8,9],甚至影响后代的智力发展^[10];碘摄入过多也会引起甲状腺功能亢进、甲状腺功能减退等疾病^[11],因此需要准确评估膳食以及相关水体,包括海水、地下水及生活饮用水中的碘含量以保障合理的碘摄入。然而,不同形态碘的生物可利用性和毒性各不相同^[12-15]。比如,碘酸盐的毒性远大于碘离子^[13];海藻中的碘主要以碘离子的形态存在,但是碘离子的生物可利用性受海藻中蛋白质含量的影响很大(呈负相关)^[15]。因此,碘的形态分析十分必要。

形态分析主要指某个元素的不同化学形态的分析,包括不同的分子态、化合态及氧化态^[16]。形态分析包括不同形态的鉴定和不同形态的定量^[16,17]。目前研究较多的食品及海水、地下水、饮用水中的碘形态主要包括碘离子、碘酸盐、一碘酪氨酸(3-iodotyrosine, MIT)和二碘酪氨酸(3,5-diiodotyrosine, DIT),分析方法主要可以分为非联用分析技术和联用分析技术两大类,目前以色谱分析为代表的联用分析技术是最成熟和常用的技术。本文对近 10 余年食品及相关水体中不同形态碘的提取、分离、净化及检测技术进行了总结和比较,以期为进一步开展相关研究工作提供参考。

2 样品前处理方法

对于地下水或生活饮用水样品,多数情况下直接过滤测定即可^[18-20]。而对于海水样品,通常需要对样品进行一定的稀释^[21-24]。比如 Han 等^[24]采集了浙江沿岸的海水样品(盐度为 3.11%~3.17%),以流动相稀释 2 倍后过滤测定。但有时以电泳进行分离检测时,海水样品也可直接过滤检测而无需稀释步骤^[25,26]。总体而言,各种饮用水、地下水

及海水等各种水体样品不需要复杂的前处理过程。对于食盐样品,如果结合电泳或色谱分离技术,一般也只需将样品溶解即可测定^[27,28]。但是在多数情况下,特别是对于食品样品,必要的前处理是不可少的。这些前处理方法包括氧化还原反应、超声辅助提取、微波辅助提取、酶水解法、基质分散固相萃取等。

2.1 氧化还原反应

采用氧化还原反应原理测定碘形态,通常需要分步进行,也有各种不同的反应途径。Rebary 等^[29]使用亚硫酸氢钠将碘酸盐还原为碘化物,再通过分别测定样品经还原反应前后的碘化物含量,来获得样品中碘酸盐和碘化物的含量。若用于测定海水样品,由于可能存在有机碘,则还需先将有机碘通过脱氢卤化反应将有机碘转化为无机碘,再使用亚硫酸氢钠将有机碘全部还原为碘化物再进行测定^[30]。而 Gong 等^[31]则是将不同形态的碘转化为有机碘进行测定。其中,对于碘化物,先用一氯胺氧化为低亚碘酸,低亚碘酸再与苯酚反应生成有机碘,再按测定有机碘的方法测定;对于碘酸盐,则是先用抗坏血酸将其还原为碘化物,再转化为有机碘进行测定;而有机碘的测定是采用活性炭先吸附有机碘,再将其热解为碘化氢,将碘化氢用超纯水吸收后,使用超高效液相色谱结合电感耦合等离子体质谱(ultra performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry, UPLC-ICP-MS)测定碘离子从而进行定量。除此以外, Xie 等^[32]使用草酸钠在强酸性条件下与食盐中的碘酸根反应,通过测定反应生成的二氧化碳来定量碘酸根。Reddy-Noone 等^[33]在测定海水中碘酸根时,先利用银盐溶解度的差异去除碘离子,再利用抗坏血酸将碘酸根还原为碘离子并与邻亚碘酰苯甲酸盐反应,生成并测定 4-碘-2,6-二甲基苯胺含量来计算碘酸根的含量。除了上述离线方法外, Wang 等^[28]还建立了一种在线的氧化还原预处理方法,其原理是将电化学装置与高效液相色谱-紫外检测器(high performance liquid chromatography-ultraviolet detector, HPLC-UV)联用,碘盐中的碘酸根先经电化学装置还原为碘离子后,再使用紫外检测器测定。氧化还原反应类前处理方法的关键是要确保还原反应进行完全。显而易见,除了在线的方法以外,此类前处理方法步骤较为繁琐,特别是在处理含有有机碘的样品时,处理步骤较多,该方法已不是目前主流的碘形态分析方法。此外,氧化还原反应过程中 C-I 键还有可能发生断裂^[34],从而使碘酸盐的结果偏高、有机碘的结果偏低,所以前处理完成后需要尽快完成分析,以降低 C-I 键断裂的风险。

2.2 超声提取

超声提取是一种常用的提取方法,该方法利用超声波的高频震荡加快目标化合物的提取速度,比单纯的浸渍

提取有更高的提取效率。较多文献报道了利用超声提取技术提取食品中不同形态的碘^[13,24,35-38]。通常在测定海藻样品中的碘形态时, 加入碱性的四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)或四丁基氢氧化铵(tetrabutylammonium hydroxide, TBAH)溶液, 在密闭容器中 N₂ 保护下超声提取。Woollard 等^[35]在测定奶粉样品中碘形态时, 使用了十六烷基三乙基氯化铵来改善回收率。林立等^[38]在测定蔬菜等植物性食品中的碘形态时, 使用氢氧化钾溶液进行超声提取, 但是该方法只能提取蔬菜中的碘离子和碘酸根, 紫菜等海产品中的有机碘则无法提取。超声提取通常需要略微加热以进一步提高提取效率, 提取温度多为 40 °C。超声提取的时间有可能会引起碘离子和碘酸根的形态转化, 有文献报道单次超声时间超过 4 h 时无机碘的形态会发生明显的转化^[37]。该文献最终选择单次超声 2 h、超声提取 2 次来完成提取步骤。超声提取比较便捷, 结合适当的加热, 能更有效的提升提取效率, 是目前较为常用的提取方法。

2.3 微波辅助提取

微波辅助提取也是目前食品中碘形态分析比较常用的前处理方法, 该方法利用高温高压的优点, 可以迅速提取样品中的目标分析物。并且由于提取容器需要密封, 因此目标分析物也不易损失。Wang 等^[39]利用该方法提取测定了奶粉和海藻中的碘离子和碘酸根。该方法将微波消解仪作为提取仪器, 将 0.2 g 样品置于聚乙烯离心管中, 加入超纯水和 10 mL 10% 四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)溶液, 3 min 内升至 85 °C 微波提取, 冷却离心后稀释测定。但是目前该方法多用于食品中总碘的提取分析^[12,15,40,41]。

2.4 酶解提取

酶解提取法多用于测定食品中的生物可利用碘(bio-available iodine)。该方法分别模拟人体胃、肠道的消化过程。先使用胃蛋白酶消化, 再使用胰酶和胆汁盐等模拟肠道环境进一步消化, 最后利用半透膜将消化液中的生物可利用碘透析出来^[12,15,40,41]。使用胃蛋白酶消化时一般在 pH 2.0 的强酸性条件下直接水解, 而在使用胰酶消化时一般使用缓冲液在 pH 7.0~8.0 的近中性条件下进行水解。这些酶可以选择性的切断特定的肽键, 从而将不同形态的碘从食品基质中释放出来。酶解反应通常较为温和, 不易引起碘形态的转变, 而且这种方法较为绿色, 较少使用有毒有害试剂, 对环境友好。酶解提取方法也可以与超声提取结合使用, 以改善海藻中有机碘的提取效果^[42]。因为超声波可以促进海藻样品细胞膜/壁的破碎, 使得酶可以直接与细胞质作用, 可以进一步缩短酶解时间, 提高 MIT 和 DIT 的提取效率^[43]。同时有文献指出, 如要改善超声提取的效果, 增加超声波的强度比增加超声波的频率更

有效^[44]。

2.5 基质分散固相萃取

基质分散固相萃取是近年来新发展的一种提取净化方法, 特别在农兽药残留多组分分析中得到了广泛的应用^[45]。其基本原理是将固相吸附剂与样品一起研磨分散均匀后, 提取出目标分析物, 再选择合适的溶剂将目标分析物洗脱进行测定。该方法浓缩了传统样品前处理中的样品匀化、提取、净化等过程, 是一种简单高效实际的提取净化方法。Cao 等^[46]借鉴了该方法在药物残留分析中的应用, 使用分子筛(SBA-15)作为分散基质吸附剂, 使用离子液体[溴化 1-十二烷基-3-甲基咪唑(1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide)]作为洗脱溶剂, 建立了海藻样品中的碘离子和碘酸根测定的基质分散固相萃取方法。与超声提取方法相比, 该方法使用的吸附剂和洗脱溶剂更少, 提取时间短, 在复杂样品基质中有着更好的选择性, 同时也较为绿色环保。

上述前处理方法中, 氧化还原法由于操作步骤繁琐等缺点, 实际应用已较少; 酶解提取法主要应用于测定生物可利用碘, 但是操作繁琐也是其明显的缺点, 且需要较为昂贵的酶试剂; 基质分散固相萃取法尚处于起步阶段, 文献报道的应用较为有限; 超声萃取法和微波萃取法是两种较为实用的提取方法, 特别是超声提取法, 设备要求简单, 是目前应用最为广泛的提取方法。

3 形态分析方法

目前主流的形态分析方法主要是色谱分析法。该方法利用色谱的分离能力将不同形态的碘分离, 再使用不同的检测器进行检测。最常用的检测器是电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS), 除此以外还有紫外检测器(ultraviolet detector, UV)、二极管阵列检测器(diode array detector, DAD 或 photodiode array detector, PDA)等。除了色谱可用来分离不同形态碘以外, 还可使用毛细管电泳进行分离。除此以外, 还可结合特定的前处理方法, 使用气相色谱法进行测定。

3.1 高效液相色谱法

该方法是目前最常用的形态分析方法, 该方法一般使用色谱柱将不同的碘形态进行分离, 再利用电感耦合等离子体质谱仪或光学检测器, 如 UV 或二极管阵列检测器进行检测, 该方法分离能力强, 检测灵敏度高, 稳定性好。可以与超声提取^[13,35-37,42]、微波辅助提取^[27,39]、酶解提取^[12,15,40-42,47]等多种前处理方法结合分析各种类别的食品样品, 也可以直接测定稀释的海水^[22-24]或其他地下水等^[18-20]样品, 用途广泛。分离色谱柱多数情况下使用 Hamilton PRP-X100^[39]或 Dionex IonPac AS 7^[12,15,37,40,41]、

AS 13^[48]、AS 14^[19, 22]、AS 19^[38]、AS 23^[20]等离子交换色谱柱, 流动相可以为硝酸铵或碳酸铵溶液, 除了 AS 7 一般使用偏酸性的流动相以外, 其他离子交换色谱柱一般使用偏碱性的流动相。有时也可以在流动相中加入 4%~15% 的甲醇^[12, 15, 37, 40, 41], 以进一步改善分离效果。除了离子交换色谱柱, 也可以使用反相的 C_8 ^[12]或 C_{18} ^[24, 42]色谱柱, 但一般需要添加离子对试剂以增强色谱柱对各种碘形态的吸附, 而如果仅需分离 MIT 和 DIT 等有机碘, 也可以不使用离子对试剂^[42]。

高效液相色谱分离多数情况下与电感耦合等离子体质谱联用, 可以测定无机碘和有机碘等不同碘形态。由于上述的高效液相色谱本质上属于非抑制型的离子色谱 (ion chromatography, IC), 没有抑制器, 所以在此情况下流动相中添加的一般是硝酸铵、碳酸铵等挥发性盐。但如果使用了氢氧化钾等不挥发盐, 则需要在色谱分离后先经抑制器去除不挥发盐再进 ICP-MS 检测^[38]。此外, Pan 等^[49]还建立了一种使用超高效液相色谱-电喷雾源质谱 (ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry, UPLC-ESI-MS) 检测饮用水中碘形态的方法。该方法的关键点在于使用 HSS T3 色谱柱分离样品中的碘离子, 再使用电喷雾离子源结合三重四级杆质谱仪对碘离子进行检测, 此外方法中还使用了甲酸对样品吸收液进行酸化以避免加和物对测定的干扰。Gong 等^[31]在此方法的基础上, 结合氧化还原反应前处理, 建立了饮用水和 seawater 中碘离子、碘酸根和总有机碘的测定方法。

由于碘离子和碘酸根具有一定的紫外吸收, 因此也可以使用 UV 或 DAD 测定其紫外吸收从而进行定量。由于 UV 或 DAD 检测器不要求流动相添加剂必须为挥发性, 因此较多的与反相 (reverse phase, RP) 色谱柱搭配使用, 可以添加不挥发的盐类以改善分离效果^[28, 35]。同时由于使用这两种检测器也不必考虑样品溶液中有有机溶剂的含量的影响, 所以可以以离子液体等作为样品溶剂进行进样^[46]。这些优势无疑在一定程度上拓宽了 UV 或 DAD 的应用范围。此外, 虽然不能直接用 UV 或 DAD 测定有机碘, 但是可以结合一定的前处理方法将有机碘转化为碘离子, 进行有机碘的测定^[30]。

3.2 毛细管电泳法

毛细管电泳法 (capillary electrophoresis, CE), 包括毛细管区带电泳 (capillary zone electrophoresis, CZE)、毛细管等速电泳 (capillary isotachopheresis, CITP) 等, 是一类以毛细管为分离通道、以高压直流电场为驱动力的新型液相分离技术, 特别在生物大分子的分离分析方面具有一定的优势。毛细管电泳法也可以与 UV^[25, 26, 36]、DAD^[13]、PDA^[50]或 ICP-MS^[21, 27]等不同检测器联用, 具有较好的通用性。但是由于电泳缓冲液中多数时候含有不挥发性的钠盐, 所以

总体而言毛细管电泳法更多的与 UV 或 DAD 联用。但是由于毛细管的内径小, 所以与 UV 或 DAD 联用时, 测量光路也较短, 在一定程度上限制了该方法的灵敏度。所以有时需要结合瞬间等速电泳 (transient isotachopheresis, tITP) 等在线浓缩技术, 以进一步提高检测灵敏度^[25, 26]。值得一提的是, 对分离条件进行进一步改性优化后, 可以获得更好的分离能力。Xu 等^[13]使用表面活性剂改性碳纳米管作为假固定相, 结合在线浓缩技术, 同时分离测定了海藻中的碘酸根、四碘甲腺原氨酸 (tetraiodothyronine, T4)、三碘甲腺原氨酸 (triiodothyronine, T3)、二碘甲腺原氨酸 (diiodothyronine, T2) 和二碘酪氨酸 (3,5-diiodotyrosine, DIT), 展示了毛细管电泳技术在碘形态分析方面的潜力。此外还有文献报道可使用毛细管凝胶电泳-电感耦合等离子体质谱 (gelelectrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry, GE-ICP-MS) 联用方法测定海水中碘离子和碘酸根^[21]。但总体而言, 毛细管电泳的分离效果略逊于离子交换液相色谱 (图 1, 图 2)。

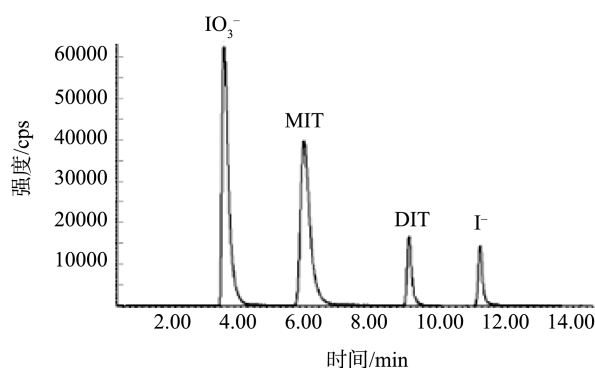


图 1 HPLC-ICP-MS 同时分析检测不同形态碘的谱图^[37]

Fig.1 HPLC-ICP-MS electropherogram of the mixed standardsolutions of fouriodine species^[37]

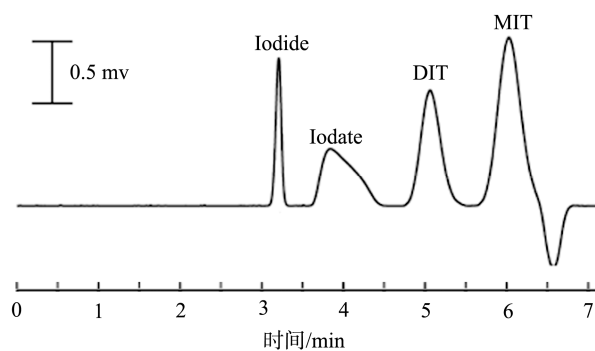


图 2 CE-ICP-MS 同时分析检测不同形态碘的谱图^[36]

Fig.2 CE-ICP-MS electropherogram of the mixed standardsolutions of four iodine species^[36]

表 1 食品及水体样品中碘形态分析的前处理和分离检测方法
Table 1 Sample pre-treatment and analytical methods for iodine determination in food and waters

碘形态	样品基质	前处理	仪器方法	分离条件	作者文献
I^- , IO_3^-	饮用水	直接过滤测定。	HPPLC-ICP-MS	色谱柱: Dionex IonPac AS 14(4 mm × 250 mm, 9 μm); 流动相: 50 mmol/L $(NH_4)_2CO_3$, pH 9.9	[19]
I^- , IO_3^-	地下水	直接过滤测定。	HPPLC-ICP-MS	色谱柱: ICS-A23; 流动相: 0.03 mol/L $(NH_4)_2CO_3$	[18], [20]
I^- , IO_3^-	海水	过滤后稀释测定	HPPLC-ICP-MS	色谱柱: IonPacAS-14(4 mm×250 mm, 10 μm); 流动相: 100 mmol/L $(NH_4)_2CO_3$, pH 10 凝胶柱: 琼脂, 5 cm × 2.2 mm;	[22]
I^- , IO_3^-	海水	海水样品(700 μL)以 200 μL 85%丙三醇 (w/w) 和 100 μL 0.5 mo/L 硼酸盐溶液稀释。	GE-ICP-MS	电压: 250~300 V 电极缓冲液: 0.05 mol/L 硼酸溶液, pH 8.0 洗脱溶剂: 0.05 mol/L 硼酸溶液, pH 8.0, 含 10 μg/L 的 Ti	[21]
I^- , IO_3^-	海水	稀释 5 倍, 过滤进样。	IC-ICP-MS (非抑制)	色谱柱: G3154A/101 (4.6 mm×150 mm); 流动相: 20 mmol/L NH_4NO_3 , pH 5.6	[23]
I^-	海水	过滤进样, 无需稀释。 使用瞬间等速电泳(dITP)作为在线浓缩手段	CZE-UV	分离柱: 熔融石英毛细管柱(75 μm i.d. × 375 μm o.d.); 背景电解液: 人工海水, 含 10 mmol/L 氯化十六烷基三甲胺, pH 7.9	[25]
I^- , IO_3^-	海水	过滤进样, 无需稀释。 使用瞬间等速电泳(dITP)作为在线浓缩手段	CZE-UV	尾随电解液: 600 mmol/L 乙酸盐缓冲液 分离电压: 11 kV 分离柱: 熔融石英毛细管柱(75 μm i.d. × 375 μm o.d.); 背景缓冲液: 人工海水, 含 20 mmol/L 氯化十六烷基三甲胺, pH 7.9	[26]
I^- , IO_3^-	海水	过滤进样, 无需稀释。 使用瞬间等速电泳(dITP)作为在线浓缩手段	CE-PDA	尾随电解液: 2 mol/L 磷酸盐缓冲液 分离电压: 8 kV 分离柱: 熔融石英毛细管柱(100 cm, 75 μm i.d.); 背景缓冲液: 0.5 mol/L 的 NaCl, 含 12.5 mM 氯化十六烷基三甲胺, pH 2.4	[50]
总有机碘, I^- , IO_3^-	海水	碘化物直接用 HPLC-UV; 碘酸盐和有机碘通过氧化还原反应转变为碘化物进行测定 有机碘: 用活性炭吸附, 将有机碘热解为碘化氢, 超纯水吸收, 测定碘离子; 碘离子: 先用一氯胺氧化为低亚碘酸, 低亚碘酸再与苯酚反应生成有机碘, 再按有机碘方法测定; 碘酸根: 先用抗坏血酸还原为碘离子再进行测定。	HPLC-UV	尾随电解液: 0.5 mol/L 2-(N-吗啉)乙烷磺酸盐, pH 6.5 色谱柱: Dionex AS11 (4 mm × 250 mm, 13 μm); 流动相: (A)蒸馏水, (B)0.2M NaCl, (C)10 mM NaOH, (D)含 75mM $NaClO_4$ 的 12.5 mmol/L 磷酸盐缓冲液, pH 6.1	[30]
总有机碘, I^- , IO_3^-	管网水, 海水		UPLC-ESI-MS	色谱柱: HSS T3 (2.1 × 50 mm, 1.8 μm, Waters); 流动相: 超纯水	[31]

续表 1

碘形态	样品基质	前处理	仪器方法	分离条件	作者文献
总有机碘	管网水, 废水	将有机碘用活性炭吸附, 将有机碘热解为碘化氢, 超纯水吸收, 测定碘离子。	UPLC-ESI-MS	色谱柱: HSS T3 (2.1 × 50 mm, 1.8 μm, Waters); 流动相: 超纯水	[49]
IO ₃ ⁻	海水, 食盐	将碘酸根用抗坏血酸还原为碘化物, 再反应生成 4-碘-2,6-二甲基苯胺; 使用液相微萃取 (LPME) 法提取入 50 μL 甲苯。	GC-MS	毛细管色谱柱: HP-5 (30m×0.25 mm); 柱温: 90 °C 保持 3 min, 20 °C/min 升至 220 °C, 保持 2 min	[33]
I ⁻ , IO ₃ ⁻	奶粉, 海藻, 水	微波辅助提取; 10 % TMAH	IC-ICP-MS	离子交换色谱柱: Hamilton PRP-X100, 10 μm; 流动相: A: 15 mmol/L NH ₄ NO ₃ (pH 10), B: 100 mmol/L NH ₄ NO ₃ (pH 10)	[39]
I ⁻ , IO ₃ ⁻ , MIT, DIT	海藻, 海水	海藻: 超声提取, 25% TMAH; 海水: 流动相稀释 2 倍后过滤测定	RP-HPLC-ICP-MS	色谱柱: Diamonsil C ₁₈ (2) (5 mm, 150 mm × 4.6 mm); 流动相: 1% 甲醇 (pH 8.9), 含 2.0 mmol/L 四乙基氢氧化铵 (TEAH) 和 10 mmol/L L-苯丙氨酸	[24]
I ⁻ , IO ₃ ⁻ , MIT, DIT	鲍鱼	酶解透析法: 用胃蛋白酶、胰蛋白酶和胆汁盐模拟消化后, 用渗透膜透析提取净化。	HPHLC-ICP-MS	色谱柱: Dionex IonPac AS7 (250 mm × 4 mm <i>i.d.</i>); 流动相: 175 mmol/L NH ₄ NO ₃ , pH 4.9, 含 5% (V/V) 甲醇	[40], [41]
I ⁻ , IO ₃ ⁻ , MIT, DIT	海藻	酶解透析法: 用胃蛋白酶、胰蛋白酶和胆汁盐模拟消化后, 用渗透膜透析提取净化。	HPHLC-ICP-MS	测 I ⁻ , IO ₃ ⁻ , MIT, DIT 色谱柱: Dionex IonPac AS7 (250 mm × 4 mm <i>i.d.</i>); 流动相: 175 mmol/L NH ₄ NO ₃ , 含 15% (V/V) 甲醇, pH 3.8; 测总无机碘和 MIT, DIT 色谱柱: Zorbax Eclipse XDB-C ₈ ; 流动相: (A) 0.2% (m/m) 乙酸, pH 2.7; (B) 甲醇 (含 0.2% (m/m) 乙酸), pH 2.3	[12], [15]
I ⁻ , IO ₃ ⁻ , MIT, DIT	紫菜	超声提取; 4 mmol/L TBAH	HPHLC-ICP-MS	离子交换色谱: 色谱柱: Dionex IonPac AS7 (4 mm × 250 mm); 流动相: 175 mmol/L NH ₄ NO ₃ 和 4% (V/V) 甲醇混合液, pH 4 体积排阻色谱: 色谱柱: TSKgel G2500PWXL (7.8 mm × 300 mm) 流动相: 50 mmol/L (NH ₄) ₂ CO ₃ , pH 9.4	[20]
I ⁻ , IO ₃ ⁻	海藻	基质分散固相萃取: 使用分子筛 (SBA-15) 作为分散基质吸附剂, 使用离子液体溴化 1-十二烷基-3-甲基咪唑作为洗脱溶剂	UHPLC-UV	色谱柱: Eclipse XDB-C ₁₈ 柱 (2.1 mm × 50 mm, 1.8 μm); 流动相: A: 0.2% (V/V) 乙酸溶液 (A), B: 0.2% (V/V) 乙酸甲醇	[46]
MIT, DIT	海藻	超声辅助酶解: 使用胰液素溶液 7 mL (40 mg 酶溶于 0.2 mol/L 0.2 mol/L 磷酸二氢钠/氢氧化钠缓冲液, pH 8.0), 45 kHz, 50 °C 超声酶解提取 12h	RP-HPLC-ICP-MS	AE-HPLC 色谱柱: Dionex IonPac AS7 (250 mm × 4 mm <i>i.d.</i>) 流动相: 175 mM NH ₄ NO ₃ , 含 15% (V/V) 甲醇 RP-HPLC 色谱柱: Zorbax XDB-C ₈ 柱 (4.6 mm × 150 mm); 流动相: (A) 0.2% 乙酸水, (B) 含 1% 乙酸的甲醇/水 (15+85), (C) 0.2% 乙酸甲醇; ¹²⁵ Ie (2.0 mg/L) 作为柱后在线内标	[42]

续表 1

碘形态	样品基质	前处理	仪器方法	分离条件	作者文献
I ⁻ , IO ₃ ⁻	植物食品(紫菜、海带、圆白菜、茶叶、菠菜)	超声提取; 1 mol/L KOH	IC-ICP-MS	色谱柱: IonPacAS19(250 mm × 4 mm); 流动相: 80 mmol/L KOH	[38]
I ⁻ , IO ₃ ⁻	食物(鸡蛋, 西红柿蛋汤, 等)	加去离子水搅拌提取	HPLC-ICP-MS	色谱柱: Dionex IonPacAS13(4 mm×250 mm); 流动相: 50 mmol/L (NH ₄) ₂ CO ₃ +NH ₄ OH, pH 9.9	[48]
I ⁻	奶粉及其他营养品	超声提取; 加 5 mL HDTA	HPLC-UV	色谱柱: Phenomenex, C ₁₈ (2)150 mm × 3 mm, 3 μm; 流动相: 5 mL 十六烷基三甲基氯化铵(25%)于 50 mM KH ₂ PO ₄ +乙腈(50:50 (V/V), pH 5.5)	[35]
IO ₃ ⁻	碘盐	把碘酸盐在线降解为碘离子进行测定	HPLC-UV	色谱柱: TOSOH TSK-gel-NH ₂ -100 3μm 亲水色谱柱; 流动相: 50 mmol/L 磷酸二氢钠(pH3.0)/乙腈(50:50, V/V)	[28]
IO ₃ ⁻ , T ₂ , T ₃ , T ₄ , DIT	海藻	超声提取; 10% 四丁基氢氧化铵(TBAH)	CE-DAD	分离柱: 石英玻璃毛细管柱: (ID): 75 μm, (OD): 375 μm, 长 60 cm (有效长度 51.5 cm); 电泳缓冲液: 硼酸电泳缓冲液, pH 7.5, 含 9 μg/mL 表面活性剂增强多壁碳纳米管作为假固定相; 分离电压: 25 kV	[13]
I ⁻ , IO ₃ ⁻ , MIT, DIT	海藻	超声提取; 4 mmol/L TBAH	CE-UV	分离柱: 熔融石英玻璃毛细管(75 μm <i>i.d.</i> , 365μm <i>o.d.</i> , 80 cm); 电泳缓冲液: 2 mM 硼酸盐, 2 mM TBAH 和 80 %甲醇, pH 8.5 分离电压: 16kV	[36]
I ⁻ , IO ₃ ⁻	食品(番茄叶、食盐及海藻)	微波辅助提取; 10 %(m/V)TMAH	CE-ICP-MS	分离柱: 熔融石英毛细管柱(75 mm <i>i.d.</i> , 50 cm length); 电泳缓冲液: 10 mmol/L Tris, pH 8.0 分离电压: 8 kV。	[27]
IO ₃ ⁻	食盐	碘酸根与草酸钠在强酸性条件下反应生成 CO ₂ , 根据 CO ₂ 定量 IO ₃ ⁻	HS-GC	色谱柱: GSQ 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm, <i>i.d.</i>) 柱温: 105 °C	[32]

3.3 气相色谱法

由于碘的各种形态(除了单质碘)都不易气化,因此不太适于气相色谱法(gas chromatography, GC)分析。但是在前处理阶段通过一定形式的转化,定量生成可测定的气态化合物,则也可以进行碘形态的测定。Reddy-Noone 等^[33]利用抗坏血酸将碘酸根还原为碘化物,然后在 pH 2~3 的条件下,将其与邻亚碘酰苯甲酸盐反应,转化为 4-碘-2,6-二甲基苯胺。最后使用液相微萃取(liquid phase microextraction, LPME)法使之溶于 50 μ L 甲苯,气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定。该方法可用于海水和食盐中的碘酸根的测定。此外, Xie 等^[32]建立了食盐中碘酸根的顶空气相色谱法(headspace-gas chromatography, HS-GC)。该方法的基本原理是将碘酸根与草酸在强酸性条件下反应,然后通过顶空气相色谱定量测定生成的二氧化碳,从而得到碘酸根的含量。该方法简单高效,易于实现自动化测定,也具有一定的应用价值。但总体而言,使用气相色谱进行碘形态的分离检测报道较少。

所有这些形态分析方法中, HPLC-ICP-MS 技术分离能力较强、灵敏度高,是目前应用效果最好的碘形态分析技术;毛细管电泳法受制于其较小的内径,在检测灵敏度方法略有欠缺,并且其与 ICP-MS 联用的报道较少,这些都限制了该技术在碘形态分析方面的进一步发展;气相色谱法在个别场景下有一定的使用,但是总体应用较少,不是主要的发展方向。表 1 列出了食品及水中碘形态分析的一些主要方法及关键环节,以便于对比参考。

4 结论与展望

目前,食品及相关水体中的碘形态分析技术中, HPLC-ICP-MS 技术充分发挥了高效液相色谱的分离能力和电感耦合等离子体质谱的高灵敏度优势,是最为成熟的碘形态分析技术。辅以超声提取方法,可以较好地测定包括食品和水体样品在内的各种样品中不同形态的碘。但是到目前为止,现有的碘形态分析技术主要还只能测定 4 种碘形态(I^- , IO_3^- , MIT, DIT),而食品中的碘形态较为复杂,特别是一些海洋藻类食品中,除了上述 4 种碘形态以外,还可能存在烷基碘化合物,以及醛、酮、醇类碘化物等^[51,52],种类繁多,目前尚无有效的手段对这些化合物逐一进行分离。需要进一步研究开发各种分离技术,包括色谱分离、毛细管电泳分离等。同时,标准品的缺乏也是制约碘形态分析的一个重要原因。比如有文献曾报道在紫菜中检测出一种未知的碘化合物^[37],但无法以标准品定性定量。展望未来,有必要进一步结合各种分离技术以及各种质谱鉴定技术,继续加强各种形态碘化合物的分离鉴定,以充分掌握各种食品、特别是海洋食品中碘的赋存形态,为进一步

评价人群碘摄入及其功效提供准确的依据。

参考文献

- [1] Santos IC, Mesquita RBR, Bordalo AA, *et al.* Iodine speciation in coastal and inland bathing waters and seaweeds extracts using a sequential injection standard addition flow-batch method [J]. *Talanta*, 2015, 133(SI): 7-14.
- [2] Pearce EN, Andersson M, Zimmermann MB. Global iodine nutrition: Where do we stand in 2013? [J]. *Thyroid*, 2013, 23(5): 523-528.
- [3] Zimmermann MB, Jooste PL, Pandav CS. Iodine-deficiency disorders [J]. *Lancet*, 2008, 372(9645): 1251-1262.
- [4] Underwood EJ. Trace elements in human and animal nutrition [M]. New York: Academic Press, 1977.
- [5] Choudhry H, Nasrullah M. Iodine consumption and cognitive performance: Confirmation of adequate consumption [J]. *Food Sci Nutr*, 2018, 6(6): 1341-1351.
- [6] Moreda-Pineiro A, Romaris-Hortas V, Bermejo-Barrera P. A review on iodine speciation for environmental, biological and nutrition fields [J]. *J Anal Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2107-2152.
- [7] 梁娜, 王小明, 张曼, 等. 2017 年山东省水源性高碘地区碘营养状况分析[J]. *中华地方病学杂志*, 2019, 38(3): 203-206.
Liang N, Wang XM, Zhang M, *et al.* Analysis of iodine nutrition in water-sources with high iodine content in Shandong Province in 2017 [J]. *Chin J Local Epidemiol*, 2019, 38(3): 203-206.
- [8] Hetzel BS. Iodine deficiency disorders (IDD) and their eradication [J]. *Lancet*, 1983, 2(8359): 1126-1129.
- [9] Chow CC, Phillips DI, Lazarus JH, *et al.* Effect of low dose iodide supplementation on thyroid function in potentially susceptible subjects: are dietary iodide levels in Britain acceptable? [J]. *Clin Endocrinol (Oxf)*, 1991, 34(5): 413-416.
- [10] 张乐, 白宇, 翟晓丹. 妊娠期碘缺乏及补碘干预对后代神经智力发育的影响[J]. *中国全科医学*, 2019, 22(24): 2962-2966.
Zhang L, Bai Y, Zhai XD. Effects of iodine deficiency and iodine supplementation on neuro-intellectual development of offspring during pregnancy [J]. *Chin General Pra*, 2019, 22(24): 2962-2966.
- [11] Roti E, Uberti ED. Iodine excess and hyperthyroidism [J]. *Thyroid*, 2001, 11(5): 493-500.
- [12] Romaris-Hortas V, Bermejo-Barrera P, Moreda-Pineiro A. Development of anion-exchange/reversed-phase high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry methods for the speciation of bio-available iodine and bromine from edible seaweed [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1236: 164-176.
- [13] Xu J, Chang Y, Hao J, *et al.* Separation and stacking of iodine species from seafood using surfactant-coated multiwalled carbon nanotubes as a pseudo-stationary phase in capillary electrophoresis [J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(8): 2441-2447.
- [14] Solovyev N, Vanhaecke F, Michalke B. Selenium and iodine in diabetes mellitus with a focus on the interplay and speciation of the elements [J]. *J Trace Elem Med Biol*, 2019, 56: 69-80.
- [15] Romaris-Hortas V, Bermejo-Barrera P, Moreda-Pineiro J, *et al.* Speciation of the bio-available iodine and bromine forms in edible seaweed by high performance liquid chromatography hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2012,

- 745: 24–32.
- [16] Michalke B. Element speciation definitions, analytical methodology, and some examples [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2003, 56(1): 122–139.
- [17] Templeton DM, Freek A, Rita C, *et al.* IUPAC guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of trace elements. definitions, structural aspects and methodological approaches [J]. *J Pure Appl Chem*, 2000, 72(8): 1453–1470.
- [18] 刘崴, 杨红霞, 李冰, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定地下水中碘形态稳定性[J]. *分析化学*, 2007, 35(4): 571–574.
- Liu W, Yang HX, LI B, *et al.* Determination of iodine morphological stability in groundwater by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal Chem*, 2007, 35(4): 571–574.
- [19] 侯艳霞, 刘丽萍, 杜振霞. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中碘酸根和碘离子[J]. *理化检验: 化学分册*, 2011, (11): 16–19.
- Hou YX, Liu LP, Du ZX. Determination of iodate and iodide in drinking water by HIGH performance liquid Chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2011, (11): 16–19.
- [20] 陈俊良, 杨红霞, 刘崴, 等. HPLC-ICP-MS 法研究内蒙古锡盟和新疆塔城高碘地区地下水的总碘及碘形态特征[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 631–640.
- Chen JL, Yang HX, Liu W, *et al.* Study on total iodine and iodine morphology of groundwater in Ximeng, Inner Mongolia and Taicheng, Xinjiang with high iodine content by HPLC-ICP-MS method [J]. *Rock Mineral Anal*, 2017, 36(6): 631–640.
- [21] Bruchert W, Helfrich A, Zinn N, *et al.* Gel electrophoresis coupled to inductively coupled plasma-mass spectrometry using species-specific isotope dilution for iodide and iodate determination in aerosols [J]. *Anal Chem*, 2007, 79(4): 1714–1719.
- [22] Cui W, Hou H, Chen J, *et al.* The speciation analysis of iodate and iodide in high salt brine by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal Atomic Spectrometry*, 2019, 34(7): 1374–1379.
- [23] Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Speciation of iodate and iodide in seawater by non-suppressed ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2007, 72(5): 1842–1846.
- [24] Han X, Cao L, Cheng H, *et al.* Determination of iodine species in seaweed and seawater samples using ion-pair reversed phase high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Methods*, 2012, 4(10): 3471.
- [25] Yokota K, Fukushi K, Ishio N, *et al.* Capillary zone electrophoretic determination of iodide in seawater using transient isotachopheresis with artificial seawater as the background electrolyte [J]. *Electrophoresis*, 2003, 24(12–13): 2244–2251.
- [26] Yokota K, Fukushi K, Takeda S, *et al.* Simultaneous determination of iodide and iodate in seawater by transient isotachopheresis-capillary zone electrophoresis with artificial seawater as the background electrolyte [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1035(1): 145–150.
- [27] Chen JH, Wang KE, Jiang SJ. Determination of iodine and bromine compounds in foodstuffs by CE-inductively coupled plasma MS [J]. *Electrophoresis*, 2007, 28(22): 4227–4232.
- [28] Wang T, Lin W, Dai X, *et al.* Determination of iodate by HPLC-UV after on-line electrochemical reduction to iodide [J]. *J Chromatogr Sci*, 2015, 53(2): 280–284.
- [29] Rebarry B, Paul P, Ghosh PK. Determination of iodide and iodate in edible salt by ion chromatography with integrated amperometric detection [J]. *Food Chem*, 2010, 123(2): 529–534.
- [30] Schwehr KA, Santschi PH. Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2003, 482(1): 59–71.
- [31] Gong T, Zhang X. Determination of iodide, iodate and organo-iodine in waters with a new total organic iodine measurement approach [J]. *Water Res*, 2013, 47(17): 6660–6669.
- [32] Xie W, Yu K, Gong Y. Determination of iodate in iodized edible salt based on a headspace gas chromatographic technique [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1584: 187–191.
- [33] Reddy-Noone K, Jain A, Verma KK. Liquid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of bromate, iodate, bromide and iodide in high-chloride matrix [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1148(2): 145–151.
- [34] Wong GTF, Cheng X. Dissolved organic iodine in marine waters: Determination, occurrence and analytical implications [J]. *Marine Chem*, 1998, 59(3): 271–281.
- [35] Woollard DC, Indyk HE. Determination of iodide in high-dose dairy ingredient premixes by high performance liquid chromatography [J]. *Int Dairy J*, 2014, 34(1): 62–64.
- [36] Sun J, Wang D, Cheng H, *et al.* Use of ion-pairing reagent for improving iodine speciation analysis in seaweed by pressure-driven capillary electrophoresis and ultraviolet detection [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1379: 112–117.
- [37] 刘崴, 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]. *分析试验室*, 2017, (9): 42–45.
- Liu W, Cao WR, Hu JD, *et al.* Determination of iodine morphology in laver by HIGH performance liquid Chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Lab*, 2017, (9): 42–45.
- [38] 林立, 陈玉红. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定植物性样品中的碘及其形态[J]. *色谱*, 2011, 29(7): 662–666.
- Chen YH. Determination of iodine and its morphology in plant samples by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(7): 662–666.
- [39] Wang KE, Jiang SJ. Determination of iodine and bromine compounds by ion chromatography/dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Sci*, 2008, 24(4): 509–514.
- [40] Doh HS, Park HJ. Speciation of bio-available iodine in abalone (haliotis discus hannai) by high-performance liquid chromatography hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry using an *in vitro* method [J]. *J Food Sci*, 2018, 83(6): 1579–1587.
- [41] Doh H, Lee MH, Park HJ. Effect of different cooking methods on the content and bioaccessibility of iodine components in abalone (Haliotis discus hannai) [J]. *Food Chem*, 2019, 301: 125197.
- [42] Romaris-Hortas V, Bermejo-Barrera P, Moreda-Pineiro A. Ultrasound-assisted enzymatic hydrolysis for iodinated amino acid extraction from edible seaweed before reversed-phase high performance

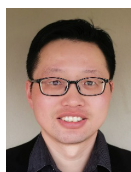
- liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1309: 33–40.
- [43] Pena-Farfal C, Moreda-Pineiro A, Bermejo-Barrera A, *et al.* Ultrasound bath-assisted enzymatic hydrolysis procedures as sample pretreatment for the multielement determination in mussels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Anal Chem*. 2004, 76(13): 3541–3547.
- [44] Vale G, Rial-Otero R, Mota A, *et al.* Ultrasonic-assisted enzymatic digestion (USAED) for total elemental determination and elemental speciation: A tutorial [J]. *Talanta*, 2008, 75(4): 872–884.
- [45] Capriotti AL, Cavaliere C, Laganà A, *et al.* Recent trends in matrix solid-phase dispersion [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2013, 43: 53–66.
- [46] Cao J, Peng L, Xu J, *et al.* Simultaneous microextraction of inorganic iodine and iodinated amino acids by miniaturized matrix solid-phase dispersion with molecular sieves and ionic liquids [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1477: 1–10.
- [47] Romarís Hortas V, García-Sartal C, Barciela-Alonso MDC, *et al.* Bioavailability study using an in-vitro method of iodine and bromine in edible seaweed [J]. *Food Chem*, 2011, 124(4): 1747–1752.
- [48] Liu L, Li X, Wang H, *et al.* Reduction of iodate in iodated salt to iodide during cooking with iodine as measured by an improved HPLC/ICP-MS method [J]. *J Nutr Biochem*, 2017, 42: 95–100.
- [49] Pan Y, Zhang X. Total organic iodine measurement: A new approach with UPLC/ESI-MS for off-line iodide separation/detection [J]. *Water Res*, 2013, 47(1): 163–172.
- [50] Huang Z, Ito K, Timerbaev AR, *et al.* Speciation studies by capillary electrophoresis-simultaneous determination of iodide and iodate in seawater [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 378(7): 1836–1841.
- [51] Edmonds JS, Morita M. The determination of iodine species in environmental and biological samples (technical report) [J]. *Pure Appl Chem*, 1998, 70(8): 1567–1584.
- [52] Gribble GW. The diversity of naturally produced organohalogens [J]. *Chemosphere*, 2003, 52(2): 289–297.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



张永利, 主任药师, 主要研究方向为环境及食品卫生。
E-mail: zhangcdc@139.com



王 恒, 博士, 副主任技师, 主要研究方向为环境污染物暴露与健康效应。
E-mail: 380281445@qq.com