

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

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

乔 晴 何兵兵 王向军 李 辰 刘军红

QIAO Qing HE Bing-bing WANG Xiang-jun LI Chen LIU Jun-hong

(河南出入境检验检疫局, 河南 郑州 450003)

(Henan Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau of P.C.R, Zhengzhou, Henan 450003, China)

摘要:建立了采用超声辅助提取, 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用技术测定水产及其制品中汞形态分析的方法。在盐酸+L-半胱氨酸体系下, 对样品进行超声辅助萃取, 以 10 mmol/L 乙酸铵+0.10% L-半胱氨酸缓冲盐与甲醇(体积比 98:2)组成流动相, 用高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱仪同时检测无机汞、甲基汞和乙基汞的含量。无机汞、甲基汞和乙基汞的检出限(3S/N)分别为 0.18, 0.09, 0.15 ng/mL, 标准曲线回归方程相关系数(R)均>0.999。以实际样品对无机汞、甲基汞、乙基汞进行加标回收试验, 回收率在 78.5%~96.8%, 相对标准偏差(RSD)≤3.0%。经对标准物质进行检测, 测得值与标准值吻合。该方法准确可靠、简单快速、精密度及准确度结果理想, 可用于实际水产及其制品中汞形态的分析。

关键词:无机汞; 甲基汞; 乙基汞; 水产品; 超声辅助提取; 高效液相色谱; 电感耦合等离子体质谱

Abstract: Ultrasonic assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry was developed for the determination of mercury speciation in aquatic products. Using ultrasonic assisted extraction for sample in HCl + L- cysteine system, with 10 mmol/L ammonium acetate +0.10% L- cysteine buffer and methanol (98:2) system consisting of mobile phase, and detected the content of inorganic mercury and methyl mercury and ethyl mercury by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. The detection limits (3S/N) of inorganic mercury,

methyl mercury and ethyl mercury were 0.18, 0.09, 0.15 ng/mL, respectively. The correlation coefficient (R) of the regression equation of the standard curve was above 0.999. Inorganic mercury and methyl mercury, ethyl mercury were spiked in actual samples, the rate of recovery was 78.5%~96.8%, the relative standard deviation (RSD)≤3.0%. The standard substance was detected by this method, and the measured value was consistent with the standard value. The method is accurate, reliable, simple, rapid and accurate. It can be applied to the analysis of mercury speciation in aquatic products.

Keywords: Inorganic mercury; methyl mercury; ethyl mercury; aquatic product; ultrasonic-assisted extraction; HPLC; ICP-MS

汞俗称水银, 是对人类和高等生物具有危害的有毒元素之一, 挥发性强, 熔点低, 毒性较大。汞是在生态系统中能完善循环的唯一重金属, 汞及其化合物容易被生物体吸收, 通过食物链(尤其是水生生物的食物链)富集并传递, 最终导致水生动物体内汞浓度大大超出环境水体中的汞浓度。水产类膳食是人类摄入汞的主要途径。不同形态的汞及其化合物都会威胁人类健康, 造成人体免疫、神经以及心血管等多系统损害, 并且还有致癌作用。中国 GB 2762—2012《食品中污染物限量》规定鱼类中甲基汞限量为 0.5 mg/kg, 食肉鱼类为 1.0 mg/kg; 日本规定水产品中甲基汞限量为 0.3 mg/kg(不适用河川淡水鱼)^[1]; 美国规定鱼类甲基汞限量为 1.0 mg/kg(湿重)^[2]。

目前汞的形态分析主要有 GC—MS 联用法、HPLC—AFS 联用法、HPLC—UV 联用法、HPLC—ICP—MS 联用法等^[3-5]。GC—MS 联用法检测速度快灵敏度高, 然而杂质干扰多, 前处理复杂; HPLC—UV 联用法选择性差, 基体干扰

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目(编号: 162102310065)
作者简介: 乔晴(1983—), 女, 河南出入境检验检疫局工程师, 硕士。
E-mail: 89478260@qq.com
收稿日期: 2017—05—11

严重,灵敏度低,操作复杂,目前已很少使用;HPLC—AFS 联用法测定的灵敏度虽然能满足检测需求,但需要加入强氧化剂将有机汞氧化成无机汞,可能会出现反应不充分,转化率低的缺陷,实际应用性差。而 HPLC—ICP—MS 联用法可以获得更低的检出限和更好的灵敏度,选择性强,已成为形态分析技术中的首选。

本试验依据 GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》中第二篇食品中甲基汞的测定方法(液相色谱—原子荧光光谱联用方法),通过对超声提取工艺的优化,以及采用液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用法,并对测定条件进行优化,旨在建立一套适用于同时分析水产及其制品中 3 种汞形态含量的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱仪:ICP-MS 7900 型,美国安捷伦公司;
高效液相色谱:HPLC 1200 型,美国安捷伦公司;
雾化器:ICP-MS PFA 型,美国安捷伦公司;
Zorbax Eclipse Plus C₁₈:150 mm×4.6 mm,5 μm,美国安捷伦公司;
电子天平:XP205 型,瑞士梅特勒-托利多公司;
高速冷冻离心机:Z300K 型,德国哈默公司;
超声波清洗机:KANG SHIJIE PL-J60 型,0.45 μm 滤膜,天津市津腾实验设备有限公司;
超纯水系统:Millipore 型,法国密理博公司。

1.2 试剂与标准品

试验用水:符合 GB/T 6682—2008 规定的一级水,超纯水系统制备;
乙酸铵:分析纯,北京化工厂;
甲醇:色谱纯,赛默飞世尔科技有限公司;
氢氧化钠:优级纯,国药化学试剂有限公司;
L-半胱氨酸盐酸盐:生化试剂,天津市致远化学试剂有限公司;
甲基汞标准溶液:GBW 08675,(63.6±2.4) μg/g,国家标准物质研究中心;
乙基汞标准溶液:GBW(E) 081524,(76.4±2.8) μg/g,国家标准物质研究中心;
无机汞标准溶液:GBW 08617,1 000 μg/mL,国家标准物质研究中心。

1.3 溶液的配制

1.3.1 盐酸溶液(5 mol/L) 准确量取 41.66 mL 盐酸,用水稀释定容至 100 mL。
1.3.2 氢氧化钠溶液(6 mol/L) 准确量取 24 g 氢氧化钠,溶于水并定容至 100 mL。
1.3.3 氨水溶液(20 mL/100 mL) 准确量取 10 mL 氨水,缓慢倒入 50 mL 水中,混匀。
1.3.4 提取溶液(5 mol/L 盐酸+0.10% L-半胱氨酸) 称取 0.1 g L-半胱氨酸,用水溶解,缓慢加入 41.66 mL 盐酸,用

水稀释定容至 100 mL。
1.3.5 流动相 流动相 A(10 mmol/L 乙酸铵,0.10% L-半胱氨酸,pH=7.5):称取 0.771 g 乙酸铵和 1 g L-半胱氨酸,用水溶解,加水稀释定容至 1 000 mL。用 20 mL/100 mL 氨水溶液调节 pH 至 7.5,经 0.45 μm 滤膜过滤,超声脱气 30 min;流动相 B 为甲醇。
1.3.6 甲基汞标准储备液(2 μg/mL) 准确称取 0.786 2 g 甲基汞标准溶液,用 2%甲醇稀释定容至 25 mL。
1.3.7 乙基汞标准储备液(2 μg/mL) 准确称取 0.654 5 g 乙基汞标准溶液,用 2%甲醇稀释定容至 25 mL。
1.3.8 无机汞标准储备液(2 μg/mL) 准确称取 10 mL 无机汞标准溶液,用 5%盐酸稀释定容至 100 mL,再分取 2 mL 用 2 % 甲醇稀释定容至 100 mL。
1.3.9 混合标准使用液(50 ng/mL) 准确移取甲基汞标准储备液、乙基汞标准储备液和无机汞标准储备液各 0.625 mL,用 2%甲醇稀释定容至 25 mL。使用时现配。
1.3.10 混合标准工作液 分别移取混合标准使用液 0.0, 0.1,0.2,0.4,1.0,2.0 mL 于一组 10 mL 容量瓶中,用流动相定容至刻度,得到甲基汞、乙基汞和无机汞的浓度分别 0.0, 0.5,1.0,2.0,5.0,10.0 ng/mL 的混合标准工作液。
1.4 试验方法
1.4.1 样品处理 取可食部分,用捣碎机打成匀浆,均分成 2 份作为试样,分别装入洁净的容器内,密封并标记。于—18 ℃以下保存。
称取样品 1 g(精确到 0.001 g),置于 25 mL 离心管中,加入 10 mL 提取溶液,放置过夜。在 20 ℃、40 kHz、300 W 下超声萃取(超声提取时温度会升高,容易使无机汞挥发,所以选择 20 ℃下提取)1.5 h,期间振摇数次。于 4 ℃下以 4 500 r/min 离心 30 min。移取 4 mL 上清液至 25 mL 刻度管中,逐滴缓慢加入氢氧化钠溶液(6 mol/L),调节 pH 至 2~7,用水定容至 10 mL,再用 0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时作空白试验。
1.4.2 仪器条件 色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse Plus C₁₈柱;流动相:流动相 A(10 mmol/L 乙酸铵—0.10% L-半胱氨酸,pH 7.5)与流动相 B(甲醇)98:2(体积比);流速:1.0 mL/min;进样量:50 μL。仪器参考工作条件及参数见表 1。

表 1 ICP—MS 工作条件
Table 1 Working conditions of ICP-MS

仪器参数	最优化参数	仪器参数	最优化参数
RF 功率	1 550 W	载气流量	0.44 L/min
RF 匹配	1.80 V	积分时间	1 s
采样深度	8.0 mm	质量数	202
雾化室温度	—5 ℃	蠕动泵转速	0.30 r/s

1.4.3 样品测定 依次对混合标准溶液系列、空白溶液和试样溶液进行测定,以其标准溶液峰的保留时间定性,用标准工作曲线对试样进行定量。按上述步骤,对同一试样进行平行试验。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理的选择

有机汞化合物在生物样品中容易与 S 牢固结合,利用有机溶剂破坏硫化物并转变为卤代烷基汞,是提取、分离有机汞最有效的方法之一^[6-8]。常用的汞化合物的提取方法主要有碱消解提取、酸消解提取、固相微萃取、水蒸气蒸馏和固相萃取等^[9]。试验中比较了碱消解和酸消解的提取效果,发现碱消解提取所需时间较长,并且在甲基汞含量较低时存在复杂的基体效应。因此,试验中选用盐酸+L-半胱氨酸作为水产及其制品样品汞形态分析的提取剂。

2.1.1 盐酸浓度 选取标准物质 SRM 2976 贻贝[甲基汞(28.09±0.31) μg/kg]进行测定,比较了不同浓度盐酸的提取效果,结果见表 2。

表 2 盐酸浓度对提取效率的影响

Table 2 Effect of hydrochloric acid concentration to extraction rate		
盐酸浓度/(mol·L ⁻¹)	测定值/(μg·kg ⁻¹)	提取率/%
1	16.61	59.1
2	21.28	75.8
5	27.96	99.6
8	28.01	99.7
10	27.86	99.2

由表 2 可知,盐酸浓度越大提取效率越高,当加入盐酸浓度>5 mol/L 时,提取率基本比较稳定,但随着盐酸浓度增加,中和盐酸需要的碱溶液过多,使样品溶液中离子浓度过高,对 ICP—MS 检测器有影响。因此,盐酸提取的浓度选择 5 mol/L。

2.1.2 L-半胱氨酸的浓度 L-半胱氨酸中的 S 与 Hg 结合,可以形成金属-半胱氨酸络合物,在一定的酸度下,可将样品中不同形态的汞提取出来。试验比较了在提取液中盐酸浓度不变的情况下,分别加入不同量的 L-半胱氨酸,使其含量分别为 0.02%,0.05%,0.10%,0.15%,0.20%,通过对标准物质 SRM 2976 贻贝[甲基汞(28.09±0.31) μg/kg]中提取的甲基汞含量进行上机测定,结果见表 3。

由表 3 可知,0.10%的 L-半胱氨酸对水产品及其制品样品中甲基汞的提取效果最好。

表 3 L-半胱氨酸浓度对提取效率的影响

Table 3 Effect of L(+)-Cysteine concentration to extraction rate		
L-半胱氨酸浓度/%	测定值/(μg·kg ⁻¹)	提取率/%
0.02	22.54	79.9
0.05	25.31	90.1
0.10	28.01	99.7
0.15	27.69	98.5
0.20	27.82	99.0

2.1.3 超声提取时间 选取标准物质 SRM 2976 贻贝[甲基汞(28.09±0.31) μg/kg],加入 25 μg/kg 的无机汞、甲基汞和乙基汞混合标准溶液,在 20 ℃下分别超声提取 0.5,1.0,1.5,2.0,3.0 h,期间振摇数次,测定无机汞、甲基汞和乙基汞的加标回收率,结果见表 4。

表 4 不同超声提取时间的加标回收率

Table 4 The recovery of mercury speciation using different extraction time			
提取时间/h	甲基汞/%	乙基汞/%	无机汞/%
0.5	70	75	72
1.0	80	82	80
1.5	90	88	85
2.0	92	84	83
3.0	87	85	82

由表 4 可知,超声提取 1.5 h 时,3 种形态汞的加标回收率已能够满足检测要求。综合考虑工作效率等因素,最终选择超声提取时间为 1.5 h。

2.2 流动相的选择

2.2.1 乙酸铵浓度的影响 在流动相中加入乙酸铵,可以稳定流动相的酸度,改善峰型和拖尾现象^[10]。试验分别比较了不同浓度的乙酸铵对不同形态汞的分离效果。结果表明,随着乙酸铵浓度的增加,仪器响应值增加,各种形态汞的峰型有所改善,出峰时间缩短,拖尾逐渐有所改善。但当乙酸铵浓度达到 10 mmol/L 以上时,各种汞形态的色谱峰拖尾不再有明显改善,尤其是无机汞和甲基汞分离效果变差(见图 1)。故选择乙酸铵的浓度为 10 mmol/L。

2.2.2 络合剂的影响 在用反相液相色谱分析无机汞、甲基汞和乙基汞时,加入适当的络合剂,使其和样品中的各形态汞反应,形成非极性络合物,从而实现在 C₁₈ 柱上保留分离^[11-13]。L-半胱氨酸无毒无害,亲水性较强,络合能力较

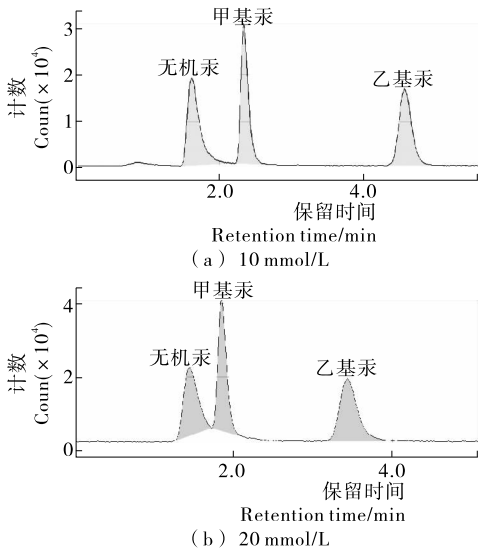


Figure 1 The chromatogram of different concentration of ammonium acetate

弱,检测时间短。通过比较不同浓度的 *L*-半胱氨酸对汞形态的分离效果和峰形影响,结果表明,*L*-半胱氨酸的浓度对汞化合物的分离和保留有很大影响。当不加入 *L*-半胱氨酸时,不同形态的汞无法分离,谱图上出现单峰,或者出峰时间过长;随着 *L*-半胱氨酸的加入,3 种形态汞的分离度明显改善,拖尾现象减弱,灵敏度大大提高,见图 2。当 *L*-半胱氨酸浓度达到 0.10% 及其以上时,这 3 种形态汞的峰形、保留时间和灵敏度不再有明显变化,且对色谱柱的损害较大。综合考虑,选择 0.10% *L*-半胱氨酸作为流动相中的络合剂,需临配现用。

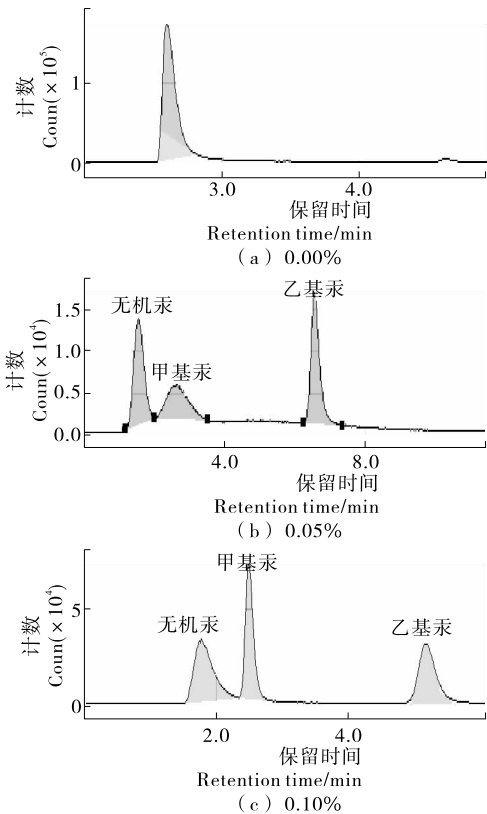


图 2 不同浓度 *L*-半胱氨酸的色谱图

Figure 2 The chromatogram of different concentration of *L*(+)-Cysteine

2.2.3 pH 的影响 试验考察了流动相的 pH 值(pH 4.0~8.0)对 3 种形态汞的分离度、保留时间、响应值等的影响。结果表明:在试验范围内,当 pH 较小时,色谱峰形较差;当 pH>6.0 时,色谱峰形开始有所改善,但随着 pH 的增大,3 种形态汞的分离度、保留时间变化不大。当 pH 为 7.5 时,色谱峰形相对更对称尖锐,见图 3。因此,最终选择流动相的 pH 为 7.5。

2.2.4 甲醇浓度的影响 试验考察了流动相中不同浓度的甲醇(2,5,8 mL/100 mL)对不同形态汞的保留时间和分离效果的影响,结果见图 4。

由图 4 可知,随着甲醇浓度的增加,会导致汞化合物分离效果逐渐变差,可能是 ICP—MS 的采样锥和截取锥的锥口积碳,造成 ICP—MS 的信号不稳定。因此试验最终选用 2 mL/100 mL 的甲醇作为流动相,能达到理想的分离效果。

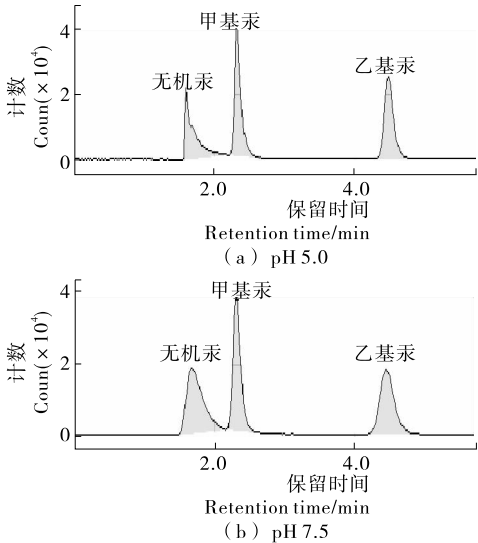


图 3 不同 pH 值的色谱图

Figure 3 The chromatogram of different pH values

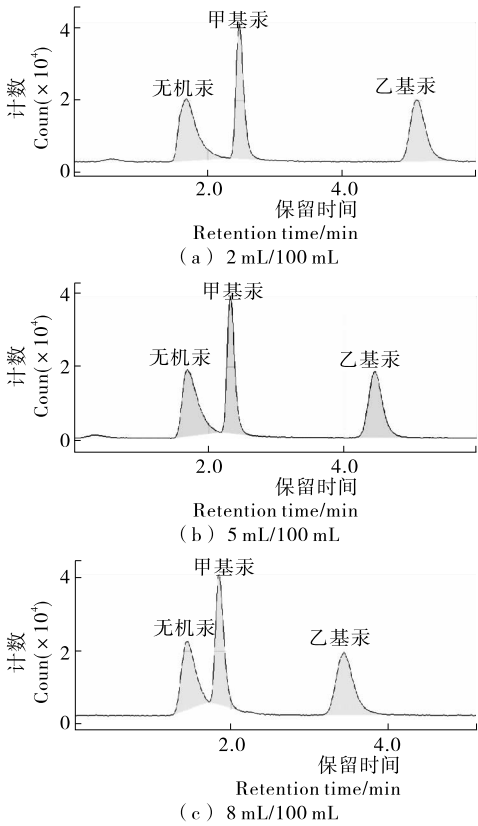


图 4 不同浓度甲醇的色谱图

Figure 4 The chromatogram of different concentration of methanol

2.3 分离效果

采用 1.4 试验条件测定 5 ng/mL 汞混合标准溶液,无机汞、甲基汞、乙基汞的保留时间分别为 1.751,2.501,5.201 min,色谱分离效果好,见图 5。

2.4 标准曲线和检出限

待仪器状态稳定后,使用调谐液对仪器双电荷、灵敏度、氧化物、分辨率等指标进行调谐,达到最优。以色谱峰面积

为纵坐标,标准溶液中 3 种形态汞的浓度为横坐标,绘制标准曲线,得到线性回归方程、相关系数及检出限(3*S*/*N*),结果见表 5。

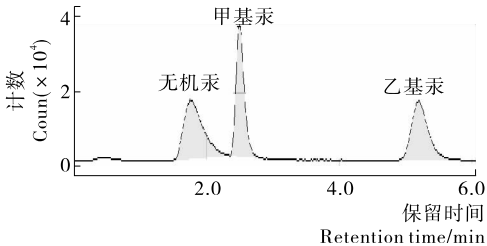


图 5 汞形态的色谱分离图

Figure 5 The separation chromatographic of mercury speciation

表 5 线性范围和方法检出限

Table 5 Calibration curve and limit of detection

汞化合物	线性范围/ (ng·mL ⁻¹)	线性方程	相关系数	检出限/ (ng·mL ⁻¹)
无机汞	0.5~10.0	Y=56 972X+465	0.999 9	0.18
甲基汞	0.5~10.0	Y=55 865X+116	0.999 9	0.09
乙基汞	0.5~10.0	Y=52 340X+182	1.000 0	0.15

2.5 回收率和精密度

选取三文鱼肉样品,根据 GB 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中方法确认要求,进行 3 个不同浓度水平的加标回收率和精密度试验,结果见表 6。

2.6 标准物质的验证

对标准物质 SRM 2976 贻贝[甲基汞(28.09±0.31) μg/kg]进行测定,实际测定值 27.82 μg/kg,RSD 为 1.66%,3 种汞形态的色谱图见图 6。

2.7 实际应用

选取市售部分水产品及其制品,分别测定样品中的无机汞、甲基汞及乙基汞的含量,同时在样品中添加 1 ng/mL 浓度水平的无机汞、甲基汞及乙基汞混合标准溶液,进行加标回收测定,结果见表 7。

表 6 加标回收率和精密度结果[†]

Table 6 Recoveries and precisions

汞化合物	本底值/ (μg·kg ⁻¹)	添加值/ (μg·kg ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
无机汞	N.D.	12.5	78.5	2.5
		50.0	84.1	2.3
		125.0	90.5	1.1
甲基汞	21.10	12.5	90.6	1.9
		50.0	94.7	1.4
		125.0	96.8	0.9
乙基汞	N.D.	12.5	88.2	2.1
		50.0	94.2	1.5
		125.0	95.6	1.0

† N.D.表示未检出。

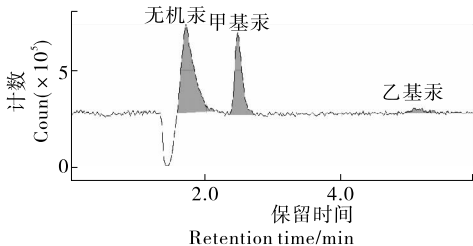


图 6 标准物质的色谱图

Figure 6 Chromatogram of standard

由表 7 可知,所测水产及其制品中的汞主要以甲基汞的形态存在,乙基汞均未检出,未经加工过的冰鲜水产品中的甲基汞较高。依据中国 GB 2762—2012 的规定,鱼类中甲基汞含量≤0.5 mg/kg,食肉鱼类为≤ 1.0 mg/kg,本试验所测的水产品及其制品中甲基汞含量均未超标。

3 结论

本试验建立了 5 mol/L 盐酸+0.10% L-半胱氨酸超声辅助萃取前处理,HPLC—ICP—MS 联用技术测定水产品中甲基汞、乙基汞和无机汞的方法。该方法简单快速,提取效率高,精密度及准确度结果理想,克服了 GB 5009.17—2014

表 7 样品分析结果[†]

Table 7 Analytical results of the samples

样品	无机汞		甲基汞		乙基汞	
	含量/(μg·kg ⁻¹)	回收率/%	含量/(μg·kg ⁻¹)	回收率/%	含量/(μg·kg ⁻¹)	回收率/%
鲜金鲳鱼	N.D.	83	20.36	92	N.D.	94
鲜草鱼	N.D.	82	N.D.	89	N.D.	85
鲜虾	N.D.	86	26.90	97	N.D.	86
冷冻扇贝	N.D.	89	30.00	81	N.D.	80
冷冻鲑鱼圈	N.D.	82	5.72	82	N.D.	83
冰鲜挪威三文鱼	N.D.	105	21.10	89	N.D.	82
海苔	7.67	88	N.D.	84	N.D.	82
鱼肝油	N.D.	79	N.D.	82	N.D.	81
冰鲜波士顿龙虾	10.06	92	63.33	98	N.D.	88

† N.D.表示未检出。

与饲料工业, 2009(10): 1-4.

[5] FREIRE Mara G, CLAUDIO Ana Filipa M, ARAUJO J M, et al. Aqueous biphasic systems; a boost brought about by using ionic liquids[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(14): 4 966-4 955.

[6] 谢蓝华, 杜冰, 张嘉怡, 等. 双水相萃取技术在食品工业中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 234-238.

[7] 马永强, 荆丽荣, 刘晓飞. 双水相超声波法辅助提取甜玉米多酚及抑菌性研究[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 61-64.

[8] 孙亚莉, 张瑾, 裴淑平, 等. 双水相体系萃取分离葡萄籽多糖[J]. 中国酿造, 2013, 32(7): 89-93.

[9] XING Jian-min, LI Fen-fang. Separation and purification of aloe polysaccharides by a combination of membrabe ultrafiltration and aqueous two-phase extraction[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2009, 158(1): 11-19.

[10] 刘琳, 宋丽敏. 桦褐孔菌发酵液中三萜化合物和多糖的微波辅助双水相萃取[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(5): 246-252.

[11] 江湖, 付金衡, 苏虎, 等. 富钙发芽糙米的生产工艺研究[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 83-85.

[12] 张强, 郑先哲, 贾富国, 等. 循环加湿工艺降低发芽糙米爆腰增长率并提高得率[J]. 农业工程学报, 2013, 29(11): 241-247.

[13] 周艳华, 李涛. 糙米发芽富集 γ -氨基丁酸工艺优化的研究[J]. 粮食与食品工业, 2013, 20(5): 17-20.

[14] 耿程欣, 杨润强, 顾振新. 活性化糙米富集 γ -氨基丁酸的雾化液组分优化[J]. 食品科学, 2015, 63(6): 35-39.

[15] 郑艺梅. 发芽糙米营养特性 γ -氨基丁酸富集及生理功效的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.

[16] 鲍会梅. 糙米发芽过程中主要营养成分变化的研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(22): 27-31.

[17] 丁俊胄, 刘贞, 赵思明, 等. 糙米发芽过程中内源酶活力及主要

成分的变化[J]. 食品科学, 2011, 32(11): 29-32.

[18] 曹磊, 夏青, 宋玉. 亲水胶体对发芽糙米面包品质特性的影响[J]. 食品与机械, 2017, 33(1): 174-178.

[19] 谢洁, 周剑新, 蒲海燕. 发芽糙米粉馒头制作工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(11): 10-12.

[20] 罗曦, 曾亚文, 杨树明, 等. 不同发芽时间下发芽稻谷和糙米不同部位 γ -氨基丁酸含量差异[J]. 食品科学, 2009, 30(13): 124-128.

[21] 徐海军, 孙植植. 应用双水相萃取技术提取香菇多糖的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2013(25): 982-985.

[22] 王鑫, 高爽, 谢静南. 异丙醇—硫酸铵双水相体系分离甜玉米多糖[J]. 食品工业科技, 2016, 37(23): 170-175.

[23] 秦微微, 金婷, 宋学东, 等. 双水相萃取米糠多糖工艺条件的探究[J]. 中国调味品, 2014, 39(3): 54-58.

[24] 五江, 班立桐. 应用双水相萃取技术提取双孢菇多糖的研究[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(7): 4-6.

[25] 张春雪, 田智宇, 王振兴, 等. 核桃皮多糖微波辅助提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 146-151.

[26] 何玲玲, 王新, 刘彬, 等. 板栗多糖的分离纯化及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2010, 26(2): 72-75.

[27] GEORGE Z, GIOKAS D, VLESSIDIS A. The effects of solvent preoxidation on inhibited chemiluminescence of pyrogallol oxidation in flow injection analysis and liquid chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 565(1): 56-62.

[28] 马新辉, 李荣庭, 赵晓涵. 双水相体系萃取蓝莓多糖的分配平衡研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(3): 211-220.

[29] 黄越, 周春晖, 黄惠华. 不同提取方法猴头菇粗多糖的表征及其抗氧化活性的比较[J]. 食品工业科技, 2017, 38(3): 80-86.

(上接第 69 页)

测定甲基汞方法实际应用性差的缺点,可广泛应用于水产及其制品中汞形态的分析。但是由于甲基汞和无机汞化学性质相似,如何使甲基汞和无机汞达到更加理想的分离效果,同时获得更好的灵敏度,是汞形态分析技术下一步面对的最大问题。

参考文献

[1] 欧阳珮珮, 黄诚, 丘福保. 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法同时测定水产品中的无机汞、甲基汞和乙基汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(1): 50-53.

[2] 刘奇, 柯常亮, 陈洁文, 等. 水产品中甲基汞测定方法的优化[J]. 食品工业科技, 2016(3): 299-302.

[3] 傅雄伟, 李海普, 杨远, 等. 高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定水中的二价汞、甲基汞与乙基汞[J]. 理化检验: 化学分册, 2016, 52(11): 1 277-1 281.

[4] 王征, 游飞明, 邱秀玉, 等. HPLC-ICP-MS 法测定水样中的甲基汞、乙基汞和无机汞[J]. 福建分析测试, 2009, 18(1): 28-31.

[5] 黄先亮, 屠大伟, 朱永红, 等. 食品安全元素形态分析联用技术的应用[J]. 中国调味品, 2014, 39(5): 134-140.

[6] 林少英, 程允杰, 区文凯, 等. 超声萃取—冷蒸气—原子荧光光谱法测定常见水产品中甲基汞[J]. 疾病监测与控制, 2016, 10

(11): 872-873.

[7] 童银栋, 郭明, 张巍, 等. 甲苯二次萃取—直接测汞法快速测定海产品中的甲基汞[J]. 环境化学, 2011, 30(4): 766-770.

[8] 孙瑾, 陈春英, 李玉锋, 等. 超声波辅助溶剂萃取—电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中的总汞和甲基汞[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(1): 173-176.

[9] 吕蕾. 水产品中总汞和甲基汞、乙基汞的测定方法的建立[D]. 青岛: 青岛大学, 2009: 8-12.

[10] 梅光明, 郭远明, 朱敬萍, 等. 高效液相色谱—原子荧光光谱法测定水产品中汞的形态[J]. 理化检验: 化学册, 2013, 49(7): 840-843.

[11] SARZANINI C, SACCHERO G, ACETO M, et al. Simultaneous determination of methyl-, ethyl-, phenyl-and inorganic mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry with on-line chromatographic separation[J]. Journal of Chromatography A, 1992, 626(1): 151-157.

[12] FALTER R, SCHOLER H F. Interfacing high-performance liquid chromatography and cold-vapour atomic absorption spectrometry with on-line UV irradiation for the determination of organic mercury compounds[J]. Journal of Chromatography A, 1994, 675(1/2): 253-256.

[13] 梁立娜, 江桂斌. 高效液相色谱及其联用技术在汞形态分析中的应用[J]. 分析科学学报, 2002, 18(4): 338-343.