

LC-氢化物-ICP 联用技术分析测定 水产动物及其制品中汞的形态

熊善波¹, 肖全伟¹, 尹红军², 冉红¹, 蒋宣华¹, 郑诗超¹

(1. 成都市食品药品检验院, 四川成都 610500) (2. 铂金埃尔默仪器有限公司, 四川成都 610500)

摘要: 本文将电感耦合等离子体发射光谱仪与高效液相色谱-氢化物发生相结合, 建立一种简单、高效的分析方法用于检测水产动物及其制品中的甲基汞 (MetHg)、乙基汞 (EtHg) 及无机汞 (Hg^{2+})。采用微波酸提取对样品进行前处理, 优化色谱条件, 载液浓度等, 进而验证方法的精密度、检出限、准确度、加标回收率。结果表明: 当流动相中甲醇含量为 5%, L-半胱氨酸浓度为 0.10% 时, 分离效果、峰型和仪器响应值较好, 基本消除汞的记忆效应。在 7 min 内实现了无机汞、甲基汞、乙基汞的分离。线性关系良好 ($r > 0.9990$), 相对标准偏差 (RSD%) $< 10.00\%$, 方法定量限分别为 0.023、0.032 和 0.038 mg/kg。以鱼类、贝类、甲壳类三种基质样品进行加标回收实验, 回收率在 82.50%~98.40% 之间, 采用两种水产动物标准物质 BCR463 和 TORT-3 验证了方法的准确性好。本方法前处理简单、分离效果、精密度好、准确度高, 适用于水产动物及其制品中汞形态的分析测定, 为汞的形态分析研究提供了一种新的方法依据。

关键字: LC-氢化物-ICP 联用; 汞形态分析; 微波酸提取; 水产动物

文章编号: 1673-9078(2020)12-307-313

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.12.0553

Determination of Mercury Speciation in Aquatic Animals and Their Products by LC-hydride Generation-ICP

XIONG Shan-bo¹, XIAO Quan-wei¹, YIN Hong-jun², RAN Hong¹, JIANG Xuan-hua¹, ZHENG Shi-chao¹

(1.Chengdu Food and Drug Inspection Institute, Chengdu 610500, China)

(2.Platinum Elmer Instruments Co. Ltd., Chengdu 610500, China)

Abstract: A simple and efficient method for the determination of methylmercury (MetHg), Ethyl Mercury (EtHg) and inorganic mercury (Hg^{2+}) in aquatic animals and their products was developed by combining Inductively coupled plasma with High-performance liquid chromatography hydride generation. Microwave acid extraction was used to pretreat the sample, optimize the chromatographic conditions and carrier concentration, and then verify the method's precision, detection limit, accuracy and standard recovery. The results showed that when the methanol content in the mobile phase was 5% and the L-cysteine content was 0.10%, the separation effect, the peak type and the instrument response value were good, and the Mercury memory effect was basically eliminated. The separation of inorganic mercury, methyl mercury and ethyl mercury was realized within 7 minutes. The linear relationship was good, $r > 0.9990$, $RSD < 10.00\%$. The quantitative limits (LOQ) were 0.023, 0.032 and 0.038 mg/kg, respectively. The recovery rate was 82.50%~98.40%. The accuracy of the method was verified by two aquatic animal reference materials, BCR463 and TORT-3. The method is simple, effective, accurate and suitable for the determination of mercury species in aquatic animals and their products. It provides a new method for mercury speciation analysis.

Key words: LC-hydride-ICP; mercury speciation analysis; microwave acid extraction; aquatic animal

引文格式:

熊善波,肖全伟,尹红军,等.LC-氢化物-ICP 联用技术分析测定水产动物及其制品中汞的形态[J].现代食品科技,2020,36(12):307-313

XIONG Shan-bo, XIAO Quan-wei, YIN Hong-jun, et al. Determination of mercury speciation in aquatic animals and their products by LC-hydride generation-ICP [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(12): 307-313

收稿日期: 2020-06-12

作者简介: 熊善波 (1985-) 男, 工程师, 研究方向: 食品安全与光谱检测

通讯作者: 肖全伟 (1977-) 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品安全与食品检测

汞是自然界中一种常见的污染物, 汞化合物的毒性取决于其浓度及化学形态, 甲基汞是毒性最强的汞化合物之一, 可对人体中枢神经系统造成不可逆的损害^[1]。基于汞形态毒性的差异, 仅测定食品中的总汞

含量已远不能满足评价汞毒性的需求。水产及其制品中的汞主要以甲基汞的形式存在^[2]。GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》规定动物及其制品(肉食性鱼类及其制品除外)甲基汞的限值为0.50 mg/kg, 食肉鱼类(如鲨鱼、金枪鱼)为1.00 mg/kg^[3]。因此,有必要建立与常规实验室相适应的无机汞和有机汞的形态分析方法。目前汞形态分析方法主要有HPLC-UV、GC-MS、HPLC-ICP-MS、LC-AFS等方法^[4]。但是GC-MS法要将汞衍生化处理成气态化合物,经过萃取后上机测定,过程较繁琐^[5];HPLC-UV对流动相要求较高,灵敏度较低,不适合低含量的样品分析;HPLC-ICP-MS虽然检出限较低,精密度高,但是仪器成本及维护费用较高,没有得到普遍应用^[6]。而LC-AFS虽然使用成本较低,但是由于汞灯自身的缺陷,长时间分析时基线会漂移,稳定性欠缺,精密度差^[7]。所以开发一种高效、准确的汞形态分析方法非常有必要。

本试验借鉴GB 5009.11-2014《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(LC-AFS)氢化物发生部分,采用液相色谱-氢化物发生器与电感耦合等离子体发射光谱仪联用,通过的优化样品前处理条件和色谱分离条件,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。通过摸索尝试,结合微波酸提取进行样品前处理,通过液相色谱-氢化物发生器与ICP联用,实现了等离子体发射光谱仪分析测定水产动物及其制品中汞的形态。较好的解决了GB 5009.11-2014(LC-AFS)样品提取需过夜,耗时较长,稳定性欠缺等不足。能达到SN/T 4851-2017《出口水产品中甲基汞和乙基汞的测定液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》的测定低限^[8],但分析时间缩短了2 min。完全能满足水产动物及其制品中不同形态汞的定量检测,为汞的形态分析研究提供了一种新方法依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

PE 8300型电感耦合等离子体发射光谱仪;PE A10型HPLC高效液相色谱仪;色谱柱:Venusil MP C18-5 μm , 4.6 \times 150 mm;超纯水仪,德国密理博公司;超高速冷冻型离心机,德国;分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司;微波消解仪,安东帕;甲基汞(MeHg, 65.50 \pm 2.50 $\mu\text{g/g}$)、乙基汞(EtHg, 76.40 \pm 2.80 $\mu\text{g/g}$)、二价汞(Hg^{2+} , 10 $\mu\text{g/mL}$)标准溶液,国家标准物质中心购买;乙酸铵(优级纯)、L-半胱氨酸(优级纯)、

乙醇(优级纯)、甲醇(色谱纯)、氢氧化钾、氨水、氢氧化钠(优级纯),硼氢化钾(优级纯)。实验用水均为去离子水;实验中所用器材均用25%的硝酸溶液浸泡过夜,去离子水冲净晾干备用。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液的配制

氢化物试剂配制:载液为6 mol/L盐酸溶液;反应液为2.00%硼氢化钾+0.05%氢氧化钠溶液,现用现配。无机汞(Hg^{2+})标准储备溶液:取适量标准溶液,以2%硝酸逐级稀释成浓度为10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液,避光保存在0~4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。甲基汞(MeHg)、乙基汞(EtHg)标准溶液储备液:标准溶液分别转入10 mL容量瓶配制成10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液(以Hg计),避光保存在0~4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。混合标准溶液:分别移取无机汞、甲基汞和乙基汞标准储备液用流动相(5%甲醇+0.06 mol/L乙酸铵+0.10% L-半胱氨酸)逐级稀释成浓度为0.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ 的汞形态混合标准系列溶液,现用现配。

1.2.2 仪器条件

色谱条件:色谱柱:Venusil MP C18-5 μm , 4.6 \times 150 mm,流速:1.00 mL/min,进样量:100 μL ,流动相:5%甲醇+0.06 mol/L乙酸铵+0.10% L-半胱氨酸。ICP工作参数:射频功率:1300 W,矩管观测方式:轴向观测,雾化器流量:0.70 L/min,辅助器流量:0.20 L/min,冷却气流量:12 L/min,自动积分时间:1.00~2.00 s,读数延迟时间:30 s,谱峰采集时间:7 min, Hg元素的波长:253.652 nm,载气:99.999%高纯氩。

1.2.3 样品前处理

1.2.3.1 微波-酸提取

准确称取制备混匀的样品约1.00 g于微波消解罐中,加入10 mL 6 mol/L的盐酸溶液,静置半小时后在85 $^{\circ}\text{C}$ 、功率为1000 W的条件下微波消解15 min。冷却后将提取液转移到离心管,用少量超纯水转移消解罐的残渣,逐滴缓慢加入氢氧化钠溶液(6 mol/L),使样液pH为5~7,然后于4 $^{\circ}\text{C}$, 8000 r/min离心15 min。转移全部上清液于25 mL容量瓶中,再加入1 mL L-半胱氨酸溶液(25 g/L),用超纯水定容至刻度,最后用0.45 μm 滤膜过滤后分析测定^[9],同时做试剂实验。

1.2.3.2 超声辅助-酸提取

准确称取制备混匀的样品约1.00 g于50 mL塑料离心管中,加入10 mL, 6 mol/L的盐酸溶液,放置过夜。室温下超声水浴提取60 min,期间振摇数次,将提取液转移到离心管。下同微波萃取-酸提取方法。

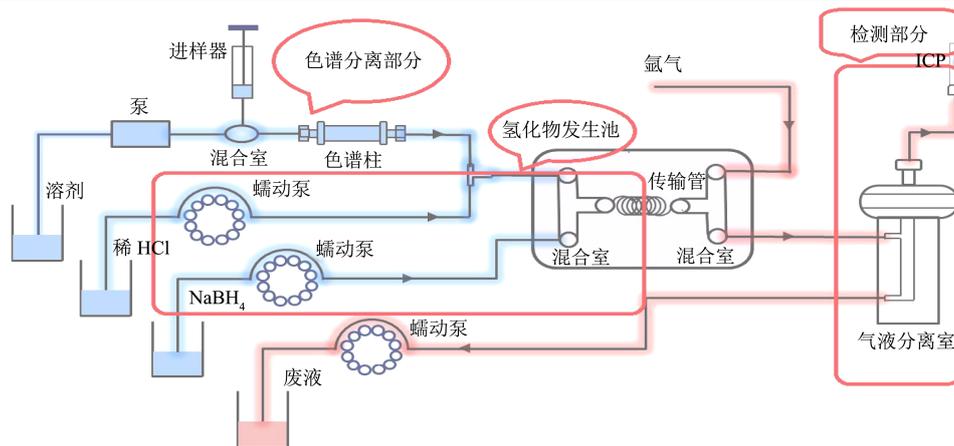


图1 样品分析原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of sample analysis principle

表1 前处理方式对汞化合物（以甲基汞计）提取率的影响

Table 1 Effect of pretreatment methods on extraction rate of Mercury Compounds (MetHg)

前处理方式		微波萃取-酸提取			超声辅助-酸提取		
墨鱼干	加标量/(mg/kg)	0.05	0.25	0.50	0.05	0.25	0.50
	回收率/%	75.1~122.2	82.5~112.2	86.2~107.6	58.3~76.9	59.8~83.4	60.4~84.6
蛤蜊干	加标量/(mg/kg)	0.05	0.25	0.50	0.05	0.25	0.50
	回收率/%	75.8~109.3	78.5~97.5	82.8~107.7	47.3~79.3	61.7~77.8	58.3~77.8

1.2.4 数据处理

所有测量数据均重复测定三次，结果以平均值±标准偏差表示，采用 Origin 8.0 绘图软件绘图，实验数据采用 Excel 软件进行统计分析。

2 实验原理

样品溶液首先通过色谱柱进行汞形态的分离，然后流出液进入氢化物反应池中进行氢化物反应生成 Hg 原子蒸汽，再进入 ICP-OES 中进行数据采集与分析，由于 Hg 元素直接进 ICP-OES 测定时灵敏度较低，同时会受到样品基体和吸附损失等的影响，故采用氢化物发生的方式，以提高检测灵敏度和分析效果，分析原理示意图见图 1。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理方法的选择

定量分析汞形态时，汞化合物的提取是关键，相对于鲜活水产品来说，制样可以采取匀浆的方式，汞化合物的提取相对容易，然而对于干制水产品，由于水分含量低，不易制备成颗粒很小的样品，同时又含有丰富的蛋白质、氨基酸、多糖等，特别容易因为样品前处理方式不当提取不完全，回收率低。本文取墨鱼干和蛤蜊干为基质比较微波-酸提取、超声辅助-酸提取 2 种不同的提取方法。通过加标回收实验（以甲基

汞计）比较不同前处理方式的提取效果，结果见表 1。

酸提取基体干扰较少，过程简单，通过试验发现，比较微波-酸提取和超声辅助-酸提取两种方法，后者因为提取条件相对温和，无法完全破坏水产干制品的有机成分，使提取效率和回收率达不到实验要求。而微波-酸提取方式在较短的时间内就能很好的破坏其有机质，汞化合物被有效的提取出来，加标回收率在 75.10%~112.20%之间，既提高了效率又能保证提取效果，因此本实验用微波-酸提取对样品进行前处理。

3.2 色谱条件的优化

3.2.1 流动相中甲醇浓度优化

流动相中加入适量的有机相会使分析物更易洗脱，改善分离效果，甲醇含量会影响汞形态的分离效果^[10-12]。实验研究不同浓度甲醇（2%~10%）对分离效果的影响，结果表明：随着甲醇浓度增加，三种汞形态的保留时间逐渐变小，分析时间变短。但甲醇浓度过高会影响仪器的雾化器的雾化效率，仪器的灵敏度降低。超过 8%后会导致等离子体火焰熄灭。综合考虑，选择甲醇浓度为 5%。

3.2.2 L-半胱氨酸的浓度优化

由于汞元素的特殊性，使用任何仪器在测定汞时都会有一定的记忆效应，特别是汞形态分析时，目标物在进入检测器前会通过较长的管路，特别容易形成记忆效应^[4]。通常考虑加入合适的络合剂避免汞的化

合物在管路、色谱柱、以及矩管中富集。常见的络合剂多为含硫化合物，如 2-巯基乙醇，L-半胱氨酸，同型半胱氨酸等^[13,14]，考虑 L-半胱氨酸的亲水性较强，弱毒性，与汞形成的非极性络合物在 C18 柱上保留较弱，即可降低记忆效应，又能缩短检测时间^[15-17]，故实验选用 L-半胱氨酸作为络合剂。不加入 L-半胱氨酸时，三种汞形态不能很好地分离，而加入 L-半胱氨酸可以实现正常分离。流动相中 L-半胱氨酸分别为 0.02%、0.04%、0.08%、0.10%、0.12%时，用 20.0 μg/L 的混合标液分别进样 20 次，看基线强度变化情况。研究发现 L-半胱氨酸质量分数为 0.10%时，分离效果及峰型均有所改善，仪器响应值较好，而且汞的化合物洗脱完全，基本消除汞的记忆效应。继续增加其用量没有明显变化，见图 2。

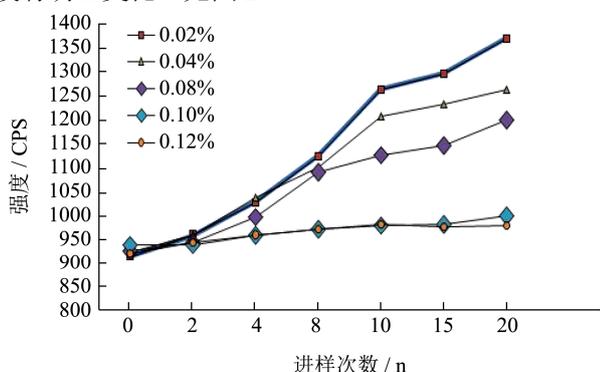


图 2 L-半胱氨酸消除汞记忆效应验证

Fig.2 Verification of L-cysteine eliminating mercury memory effect

3.3 氢化物发生器条件优化

3.3.1 还原剂(KHB₄)浓度的选择

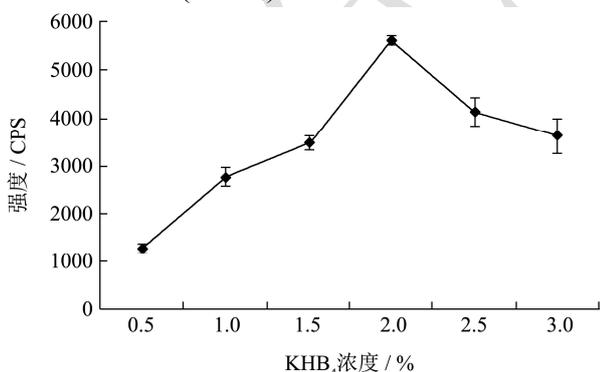


图 3 KHB₄浓度与灵敏度实验

Fig.3 KHB₄ concentration and sensitivity test

氢化物发生器中，氢化物的主要靠 KHB₄ 与盐酸反应生成。不同浓度的 KHB₄ 浓度对仪器的灵敏度影响很大。实验分别配制不同浓度的 KHB₄ 溶液，观察其对等离子体发生光谱的信号强度的影响。结果表明，当 KHB₄ 的浓度为 2.00%时，仪器响应值较好，且精

密度较高；浓度低于 2.00%时，汞蒸气产生量少，而且不稳地，使信号响应值低，波动大；浓度较高时，反应剧烈，产生的氢气会对样品中汞蒸气造成稀释，同样会影响仪器的响应值，降低仪器稳定性，还原剂浓度对汞元素灵敏度的影响如图 3 所示。因此，实验选用 2.00%的 KHB₄ 为最佳浓度。

3.3.2 载液(HCl)浓度的选择

酸度对 Hg 氢化物反应生成汞蒸汽的效率同样影响较大，酸度过大，与硼氢化钾反应剧烈，使检测数据不稳，酸度过低，反应未完全，检测灵敏度低。实验选用 2.00%的 KHB₄ 作为还原剂时，考察了在本次联用技术条件下不同酸度对于汞元素灵敏度的影响（见图 4 所示），结果表明，盐酸溶液浓度在 6%时，汞元素的响应值最强，酸度太大的话会抑制汞蒸汽的产生，同时会对等离子体炬焰产生较大的阻抗，影响炬焰的稳定。

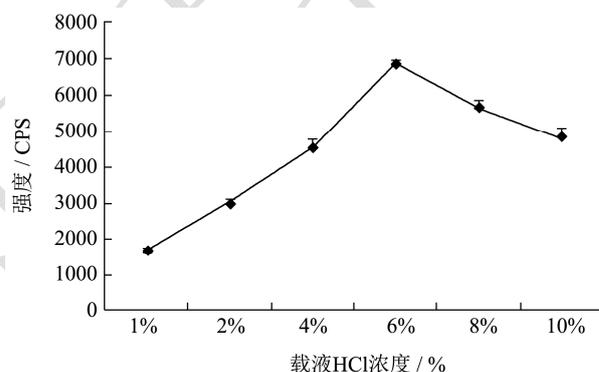


图 4 盐酸浓度与灵敏度实验

Fig.4 Concentration and sensitivity test of hydrochloric acid

3.4 线性范围及检出限

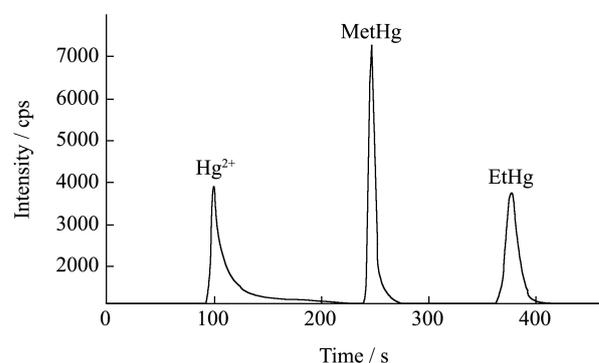


图 5 汞形态的色谱分离图

Fig.5 Chromatogram of mercury speciation

对 LC-氢化物-ICP 联用测定水产品中无机汞、甲基汞和乙基汞进行验证，验证结果如下：方法在 1~50 μg/L 范围内线性良好，无机汞、甲基汞和乙基汞相关系数分别为 0.9992、0.9996、0.9993，甲基汞含量测定的线性方程为 Y=384.2X-11.13，乙基汞含量测定的线

性方程为 $Y=327.6X-19.01$, 无机汞含量测定的线性方程为 $Y=231.4X-3.50$ 。图 5 为汞形态 (20 $\mu\text{g/L}$) 的色谱分离效果图。根据检出限的方法, 测定无机汞、甲基汞和乙基汞的检出限, 结果见表 2。按照前处理方式称样量为 1.00 g, 定容量为 25 mL, 计算该方法甲基汞、无机汞、乙基汞定量限分别为 0.023 mg/kg、0.032 mg/kg、0.038 mg/kg。

表 2 MetHg、EtHg、Hg²⁺方法检出限

Table 2 MetHg、EtHg、Hg²⁺ detection limit ($\mu\text{g/L}$)

汞形态	线性方程	相关系数(r)	检出限 /($\mu\text{g/L}$)	定量限 /($\mu\text{g/L}$)
MetHg	$Y=384.2X-11.13$	0.9992	0.275	0.91
EtHg	$Y=327.6X-19.01$	0.9996	0.383	1.28
Hg ²⁺	$Y=231.4X-3.50$	0.9993	0.456	1.52

注: 线性方程中的 X 表示标准溶液的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; Y

表示信号强度; 检出限按 3 倍信噪比计算, 定量限按 10 倍信噪比计算。

3.5 加标回收及精密度实验

选取鱼类、贝类、甲壳类三类水产动物做加标回收实验, 分别向其中添加三个水平 (0.02 mg/kg、0.25 mg/kg、0.50 mg/kg) 的三种汞混合标准溶液, 每种混合物浓度平行测定 7 次, 计算不同浓度下的 3 种汞化合物的加标回收率及相对标准偏差 (RSD%) 分析结果见表 3。由表 3 可知, 三种汞形态的加标回收率分别在 83.60%~98.40%, 82.50%~96.00%, 84.00%~96.80%。满足 GB/T 27404-2008 标准给定的方法回收率。RSD%在 2.40%~9.80%之间, 可见, 在本实验选定的实验条件下, 研究选用的仪器条件和实验方法的可靠性较高。

表 3 不同样品中三种 Hg 形态的加标回收率

Table 3 The recoveries of three mercury species in different samples ($\mu\text{g/L}$)

样品	项目	汞形态								
		Hg ²⁺			MeHg			EtHg		
龙虾	本底值	0.062			0.115			0.00		
	加标值	2.00	10.00	20.00	0.80	10.00	20.00	2.00	10.00	20.00
	测定值	1.80	9.26	18.67	0.88	8.96	19.31	1.83	8.97	18.69
	回收率/%	86.9	86.4	93.0	95.6	88.4	96.0	91.5	89.7	93.4
	RSD/%	9.6	5.4	4.1	8.9	4.2	2.7	9.8	3.7	2.4
扇贝干	本底值	0.078			0.156			0.00		
	加标值	2.00	10.00	20.00	0.80	10.00	20.00	2.00	10.00	20.00
	测定值	1.75	9.67	19.76	0.89	9.41	19.26	1.68	9.15	19.37
	回收率/%	83.6	95.9	98.4	91.8	92.5	95.5	84.0	91.5	96.8
	RSD/%	8.6	5.2	3.9	8.8	3.8	2.8	9.5	4.1	3.7
草鱼	本底值	0.00			0.00			0.00		
	加标值	2.00	10.00	20.00	0.80	10.00	20.00	2.00	10.00	20.00
	测定值	1.72	9.12	19.35	0.66	9.09	18.96	1.71	8.97	18.86
	回收率/%	86.0	91.2	96.8	82.5	90.9	94.8	85.5	89.7	94.3
	RSD/%	8.0	3.2	2.8	8.5	2.9	2.8	8.2	3.7	4.3

注: 表中测定值一栏填写的是 7 次测量的平均值。

表 4 标准物质中汞形态的测定结果

Table 4 Results of determination of mercury speciation in reference materials (mg/kg)

标准物质	Hg ²⁺		MeHg		EtHg	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
BCR463	无	0.049	3.04±0.16	2.96	无	ND
		0.043		2.89		ND
TORT-3	无	0.089	0.137±0.012	0.128	无	ND
		0.091		0.136		ND

注: “ND”为未检测。

3.6 标准物质分析测定

用本实验建立的方法对两种水产动物标准物质 BCR463 和 TORT-3 进行甲基汞的测定, 来验证方法的准确性, 测定结果见表 4, 标准物质平行样测定结果在标准值范围内, 说明在本实验选定的实验条件下, 研究选用的仪器条件和实验方法的准确度较高。

4 结论

4.1 LC-氢化物-ICP 联用技术测定水产品中汞形态目前很少人去尝试。主要原因是 Hg 元素直接进 ICP-OES 测定时灵敏度低, 记忆效应强。本方法将样品溶液通过液相色谱柱进行汞形态的分离, 然后流出液进入氢化物反应池中进行氢化物反应生成 Hg 原子蒸汽, 再进入 ICP-OES 中进行数据采集与分析, 大大的提高检测的灵敏度和分析效果。与 GB 5009.17-2014 (LC-AFS) 和 SN/T 4851-2017 (LC-ICP-MS) 相比, 前处理采用微波酸提取的方式, 过程简便、高效^[8,18], 同时解决了前者大批量分析时由于汞灯造成的基线漂移和汞的记忆效应造成的结果不准确等问题, 检出限和定量限与后者相当。

4.2 本文建立了微波酸提取结合 LC-氢化物-ICP 联用技术测定水产动物及其制品中汞形态的方法, 在 7 min 内实现甲基汞 (MetHg)、乙基汞 (EtHg) 及无机汞 (Hg²⁺) 三种汞的形态分离。结果表明: 该方法的峰分离效果, 仪器响应值均能满足要求, 线性关系良好 ($r > 0.9990$), 相对标准偏差 (RSD%) $< 10.00\%$, 方法定量限分别为 0.023、0.032 和 0.038 mg/kg。以鱼类、贝类、甲壳类三种基质样品进行加标回收实验, 回收率在 82.50%~98.40%之间, 采用两种水产动物标准物质 BCR463 和 TORT-3 验证了方法的准确性良好。适于水产品中汞形态的定量分析要求。为汞的形态分析研究提供了一种新检测方法依据。

参考文献

- [1] 王贤波, 刘军波, 余霞奎, 等. 微波萃取液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定水产品中甲基汞、乙基汞和无机汞[J]. 安徽农业科学, 2014, 8: 2438-2440
WANG Xian-bo, LIU Jun-bo, YU Xia-kui, et al. Determination of methylmercury, ethyl mercury and inorganic mercury in aquatic products by microwave extraction liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anhui Agricultural Sciences, 2014, 8: 2438-2440
- [2] Bruno Lemos Batista, Jairo L Rodrigues, Samuel S de Souza,

- et al. Mercury speciation in seafood samples by LC-ICP-MS with a rapid ultrasound-assisted extraction procedure: Application to the determination of mercury in Brazilian seafood samples [J]. Food Chemistry, 2011, 4: 2000-2004
- [3] GB 2762-2017 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]
GB 2762-2017 National Standards for Food Safety, Limits for Contaminants in Food [S]
- [4] 李思远, 黄光智, 丁晓雯. 食品中汞与甲基汞污染状况与检测技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(12): 295-301
LI Si-yuan, HUANG Guang-zhi, DING Xiao-wen. Research progress on pollution and detection technology of mercury and methylmercury in food [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(12): 295-301
- [5] Shaq A Q, Kazi T G, Baig J A, et al. Simultaneously determination of methyl and inorganic mercury in fish species by cold vapor generation atom-ic absorption spectrometry [J]. Food Chemistry, 2012, 134(4): 2345-2349
- [6] 吕超, 刘丽萍, 董慧茹, 等. 盐酸提取液相色谱-原子荧光联用技术检测水中甲基汞等汞化合物[J]. 分析实验室, 2010, 29(2): 64-68
LYU Chao, LIU Li-ping, DONG Hui-ru, et al. Determination of methylmercury and other mercury compounds in water by HCL-HPLC-AFS [J]. Analysis Laboratory, 2010, 29(2): 64-68
- [7] 刘丽萍, 吕超, 王颖. 液相色谱-电感耦合等离子质谱联用技术测定水产品中汞化合物形态分析方法探讨[J]. 分析测试学报, 2010, 29(8): 767-771
LIU Li-ping, LYU Chao, WANG Ying. Determination of mercury compounds in aquatic products by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Testing, 2010, 29(8): 767-771
- [8] SN/T 4851-2017, 出口水产品中甲基汞和乙基汞的测定液相色谱-电感耦合等离子体质谱法[S]
SN/T 4851-2017, Determination of Methyl and Ethyl Mercury in Aquatic Products for Export, Liquid Chromatography- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [S]
- [9] Leopold K, Foulkes M, Wbrsfold P J. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters-a review [J]. Anal Chim Acta, 2010, 663(2): 127-138
- [10] 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 Yan, LIU Yong-tao, ZHAO Xiao-li, et al. Determination of Mercury speciation in aquatic products by

- HPLC-ICP-MS [J]. Food Research and Development, 2016, 37(23): 129-133
- [11] Shiwei Yang, Danyu Zhang, Heyong Cheng, et al. Graphene oxide as an efficient adsorbent of solid-phase extraction for online preconcentration of inorganic and organic mercurials in freshwater followed by HPLC-ICP-MS determination [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 10(16): 54-61
- [12] 梅光明,郭远明,张小军,等.浙江沿海海产品中汞形态分析测定与分布特征[J].食品科学,2015,36(24): 229-234
MEI Guang-ming, GUO Yuan-ming, ZHANG Xiao-jun, et al. Speciation and distribution of mercury in seafood from Zhejiang coast [J]. Food Science, 2015, 36(24): 229-234
- [13] Marcinkowska M, Baralkiewicz D. Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique-HPLC/ICP-MS: A review [J]. Talanta, 2016, 161(12): 177-204
- [14] 贾彦博,陆吉琛,朱蓓,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体光谱联用法测定东海乌参样品中的二价汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞[J].食品安全质量检测学报,2016,7(11): 4609-4613
JIA Yan-bo, LU Ji-chen, ZHU Bei, et al. Determination of bivalent mercury, methyl-mercury, ethyl-mercury and phenyl-mercury in *Acaudina leucoprocta* by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(11): 4609-4613
- [15] Sarzaninic, Saccheerog, Acetom, 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
- [16] Ekinls, Susa M, Ninomiya T, et al. Mijamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methylmercury poisoning [J]. Journal of the Neurological Sciences, 2007, 262(1): 131-144
- [17] Heyong Cheng, Chunling Wu, Lihuan Shen, et al. Online anion exchange column preconcentration and high performance liquid chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for mercury speciation analysis [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 10(16): 9-16
- [18] GB 5009.17-2014 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定[S]
GB 5009.17-2014 National Standard for Food Safety Determination of Total Mercury and Organic Mercury [S]

(上接第 242 页)

- [23] 郑淑丹,陈钢,阙发秀,等.脐橙全果酒发酵工艺优化及其与脐橙果汁酒风味物质的对比分析[J].食品科学,2019, 40(10): 171-177
ZHENG Shu-dan, CHEN Gang, QUE FA-xiu, et al. Optimization of fermentation process of navel orange whole fruit wine and comparative analysis of flavor compounds between navel orange whole fruit wine and navel orange juice wine [J]. Food Science, 2019, 40(10): 171-177
- [24] 邓龙,刘雄飞,刘贤标,等.GC-MS-O 结合电子鼻对橄榄油挥发性成分的分析与鉴别[J].中国食品学报,2019,19(5): 276-286
DENG Long, LIU Xiong-fei, LIU Xian-biao, et al. Analysis and identification of volatile components in olive oil by gc-ms-o combined with electronic nose [J]. Acta Food Sinica, 2019, 19 (5): 276-286
- [25] 马腾臻,李颖,张莉,等.油橄榄酒的酿造及香气成分分析[J].食品科学,2014,35(18):161-166
MA Teng-zhen, LI Ying, ZHANG Li, et al. Brewing and aroma analysis of olive wine [J]. Food Science, 2014, 35 (18): 161-166
- [26] 申慧珊.马铃薯方便粉丝调味料研制及其风味物质检测分析[D].杨凌:西北农林科技大学,2019
SHEN Hui-shan. Development of potato instant vermicelli seasoning and analysis of its flavor compounds [D]. Yangling: Northwest Agricultural and Forestry University, 2019
- [27] Lise-Lotte Gundersen. Cheminform abstract: Synthesis and biological activities of marine terpene-adenine hybrids and synthetic analogues [J]. ChemInform,2013, 12(3): 467-486