

海藻有机碘检测方法的研究进展

王雨馨^{1,2}, 郭莹莹¹, 赵芸³, 彭吉星¹, 王静媛¹, 王联珠^{1*}, 许加超^{2*}

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071; 2. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛 266003;
3. 青岛藻芸生物科技有限公司, 青岛 266003)

摘要: 碘是人类所必需的微量矿物质元素, 与健康息息相关。食物中的碘以碘化物的形式进入人体甲状腺, 先与甲状腺球蛋白中的酪氨酸形成碘酪氨酸, 然后参与形成甲状腺激素, 维持人体甲状腺的正常功能。研究发现高碘甲状腺肿和无机碘过敏患者对有机碘的吸收利用率比无机碘高, 这些特性使富含有机碘的海藻受到较多关注。目前用于海藻中有机碘的提取方法主要有溶剂萃取法(包括酸提取法和碱提取法)、微波辅助碱性提取法、酶提取法、几种方法结合的提取方法、新兴的提取方法(包括两性表面活性剂萃取法、离子液体萃取法、基质固相分散萃取法)等。有机碘的检测方法主要有高效液相色谱法、电感耦合等离子体质谱法、液相色谱-质谱联用法以及新兴检测方法等。本文综述了现阶段海藻中有机碘提取方法和检测方法的优点和缺点, 以期海藻有机碘的科学检测方法的建立提供理论依据。

关键词: 海藻; 3-碘-L-酪氨酸; L-3,5-二碘酪氨酸

Research progress on the detection methods of organic iodine in seaweed

WANG Yu-Xin^{1,2}, GUO Ying-Ying¹, ZHAO Yun³, PENG Ji-Xing¹, WANG Jing-Yuan¹,
WANG Lian-Zhu^{1*}, XU Jia-Chao^{2*}

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;
2. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;
3. Qingdao Zaoyun biological and technological limited company, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT: Iodine is an essential microelement and closely related to human health. When ingesting from food, iodine is transported into the thyroid gland as iodide. After binding with tyrosine in thyroglobulin and forming iodotyrosine's, iodine participates in the formation of thyroid hormone and maintains the normal function of the thyroid. Compared with inorganic iodine, organic iodine is absorbed and utilized easily by patients with iodine excess goiter or inorganic iodine allergy. As an abundant source of organic iodine, seaweed has been widely studied for years. At present, main extraction methods for organic iodine in seaweed include solvent extraction methods (acid and basic solution extractions), microwave assisted alkaline digestion, enzyme extraction, integration of aforementioned methods, and novel methods, such as zwitterionic surfactant, ionic liquids and matrix solid-phase dispersion.

基金项目: 现代农业产业技术体系专项(CARS-50)、中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(20603022018017)、山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY020613)

Fund: Supported by China Agriculture Research System (CARS-50), Basal Scientific Research Funds in Central Public Welfare Scientific Research Units (20603022018017), and Major Scientific and Technological Innovation Project of Shandong Province (2019JZZY020613)

***通讯作者:** 王联珠, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与标准化。E-mail: wanglzh@ysfri.ac.cn

许加超, 硕士, 教授, 主要研究方向为海藻化学及应用。E-mail: xujia@ouc.edu.cn

***Corresponding author:** WANG Lian-Zhu, Professor, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, No. 106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: wanglzh@ysfri.ac.cn

XU Jia-Chao, Professor, Ocean University of China, No. 5, Yushan Road, Qingdao 266003, China. E-mail: xujia@ouc.edu.cn

Detection methods of organic iodine mainly include high performance liquid chromatography, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and high performance liquid chromatography- mass spectrometry. This paper reviewed the advantages and disadvantages of organic iodine extraction and detection methods in algae, in order to provide a theoretical basis for the establishment of a scientific method for the determination of organic iodine in algae.

KEY WORDS: seaweed; 3-iodo-*L*-tyrosine; *L*-3,5-diiodotyrosine

1 引言

碘是人类营养必需的微量矿物质元素,对动物和人类的健康发展至关重要^[1]。碘是甲状腺激素的重要组成部分,缺乏和过量都会导致人体疾病。自然界中的碘分为2种形式,一种是无机碘化物,包括碘酸盐(如碘化钾、碘酸钾)等;一种是有有机碘化物,包括氨基酸碘(如一碘酪氨酸也称3-碘-*L*-酪氨酸(mono-iodotyrosine, MIT)、二碘酪氨酸也称*L*-3,5-二碘酪氨酸(diiodotyrosine, DIT)、蛋白质碘等^[2-6]。无机碘进入人体后经胃肠消化以I⁻形式被吸收,最终合成甲状腺激素,而有机碘在进入人体后以非离子的形式偶合成甲状腺激素,对高碘甲状腺肿和无机碘过敏患者是一种有效的补碘途径^[7]。海藻是一种营养丰富的食物,富含膳食纤维、维生素、矿物质及多不饱和脂肪酸,能量较低,受到国内外人民的喜爱。由于海藻细胞膜结构的特点,能够从海水中选择性富集碘,因此是一种很好的富碘食品^[1,8,9]。海藻中20%的碘为有机碘,除可以直接被人体吸收外还能以与有机物结合的形式储存多余的碘供需要时使用,而多余的无机碘则直接排除体外。

海藻有机碘是海藻中的碘与有机物相结合形成的产物,主要包括碘与蛋白质、碘与色素、碘与多酚、碘与多糖等的结合^[10]。Hou等^[11]首次采用中子活化分析和化学分离相结合的方法,对马尾藻不同生物大分子中碘的分布进行了研究。结果表明,碘主要与蛋白质结合,与其他有机物的结合较少,这项研究为国内外学者对海藻中蛋白质碘的研究奠定了基础。本文对海藻有机碘的检测方法的研究进展进行综述,分析比较不同检测方法的优缺点,以期对海藻有机碘的科学检测方法的建立提供理论依据。

2 有机碘的提取方法

海藻中有机碘需要通过一定的前处理方式才能够通过仪器检测其含量。目前海藻有机碘的提取方法有溶剂萃取法(酸提取、碱提取)、微波辅助提取法、酶提取法、几种提取方法的结合等。传统的溶剂萃取法是采用酸溶液(如盐酸(HCl))或碱溶液[如四甲基氢氧化铵(tetra methyl ammonium hydroxide, TMAH)、氢氧化钠(NaOH)]等对海藻样品进行浸泡并持续搅拌,通过破坏细胞壁使海藻中的有机碘物质析出,然后将提取液用仪器进行检测^[12-18]。Shah等^[15]采用尺寸排阻色谱-电感耦合等离子质谱(size

exclusion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, SEC-ICP-MS)比较了酸、碱不同溶剂从海藻中萃取得到的碘化合物,结果表明酸溶液只能提取海藻中与低分子量蛋白质相结合的碘,而碱提取能得到与高、低分子量蛋白质相结合的碘,其主要原因是高分子量蛋白质在酸性溶液中的溶解度低。为了提高提取效率, Romaris-Hortas等^[16]在碱提取的基础上通过微波辅助的方式提取有机碘,并且通过因子设计来筛选影响微波辅助提取(温度、TMAH体积、斜坡时间和保持时间)的变量,结果显示在温度为200℃、TMAH体积为10 mL、斜坡时间为10 min、保留时间为5 min的条件下得到的提取效率最佳。

碱提取常用的试剂是NaOH和TMAH,这些试剂属于强碱性试剂,对皮肤、眼睛、粘膜等有强烈的刺激性和腐蚀性,安全性较低^[19-21]。为提高实验的安全性, Romaris-Hortas等^[18]探究了纤维素酶、 α -淀粉酶、 β -葡萄糖酶、脂肪酶、胃蛋白酶、胰酶和混合酶(胰酶、脂肪酶和 β -葡萄糖酶)在超声辅助下对海藻中有机碘的提取效率,其结果显示胰酶提取得到MIT、DIT含量最高,最佳提取时间为12 h。鉴于目前有机碘的酶提取方式大多存在浸提时间长、浸提含量低等问题,Wang等^[22]将微波、超声、酶提取3种方式结合起来进行有机碘的提取,通过响应面优化试验条件得到最佳提取条件,其微波时间为4.7 min,微波功率为250 W,超声水浴时间为4.22 h,胰酶用量为0.31 g时提取得到海带中MIT和DIT的含量最高,这一方法大大提高了提取效率。

为了建立一种环保、经济、可靠、快速的从海藻中提取有机碘的方法,近几年有研究者发现了一些毒性较小、安全可靠的萃取剂可以用来提取海藻中的碘,例如两性表面活性剂、离子液体等。两性表面活性剂是在同一分子中具有阴离子与阳离子中心的组合,具有高水溶性、种类多样、良好的生物降解性以及生态毒性小等特点^[23,24]。Wang等^[17]首次将两性表面活性剂作为萃取剂,在微波辅助的情况下,用于萃取海藻中的有机碘,并且比较了HDTA(N-十六烷基三甲基氯化铵)、SDS(十二烷基硫酸钠)、Brij-35(十二烷基聚乙二醇醚),SB3-12 [3-(N,N-二甲基十二烷基氨基)丙烷磺酸盐], SB3-14 [3-(N,N-二甲基肉豆蔻基氨基)丙烷磺酸盐]和SB3-16 [3-(N,N-二甲基棕榈基氨基)丙烷磺酸盐]6种表面活性剂提取海藻有机碘的效率,其结果显示海藻

中的有机碘在 SB3-12 中的溶解度最高。离子液体(ionic liquids, ILs)由特定的有机阳离子和熔点等于或低于 100 °C 的无机或有机阴离子组成,阳离子或阴离子的适当改性可以调节吡啶离子液体的疏水性和亲水性,因此可以根据不同反应条件的要求选用^[25,26]。Peng 等^[1]首次设计使用离子液体萃取海带中的有机碘,并且通过试验评估了 13 种类型的离子液体,结果显示 10 mL 的溴化乙基吡啶([EPy]Br)在 30 min 内萃取得到的有机碘含量最高,该方法大大提高了海藻中有机碘的提取效率。基质固相分散(matrix solid-phase dispersion, MSPD)是一种提取程序,结合多种分析技术,可以在单个过程中同时进行样品的破坏、萃取、分离和纯化^[27]。Cao 等^[28]通过试验探究了 MSPD 的实验条件,结果显示以分子筛(SBA-15)为分散剂,以离子液体(1-十二烷基-3-甲基咪唑)为洗脱溶剂,浓度为 200 mmol,吸附剂与样品的比例为 4:4(质量比),研磨时间为 30 s 的实验条件提取得到的有机碘含量最高。

有机碘的不同提取方法的比较见表 1,通过比较发现微波辅助碱性消化法提取海藻中有机碘的方法所用的提取试剂较少,提取时间较短,但由于其提取液具有高毒性、安全性低等缺点正在被慢慢淘汰,取而代之的是酶提取、两性离子表面活性剂提取、离子液体提取和基质固相分散提取等安全性较高的提取方法。对比发现,酶提取方法安全性最高,提取时间最长,微波和超声可以加快酶提取的时间,但是耗时依旧高于其他几种方法。两性表面活性剂具有微毒,MSPD 操作过程相对复杂,通过比较几种方法

可以发现离子液体提取法是一种环保、经济、安全、可靠的从海藻中提取有机碘的方法。

3 有机碘检测方法

海藻中有机碘的结构复杂,其中大多数有机碘的形态和结构目前都无法确定。海藻中总碘的含量测定方法通常是采用高温碱性消解等方法将海藻中的有机碘转化为无机碘,然后按照国标的方法进行氧化还原滴定测定含量^[29]。早前有科学家用差减法确定有机碘的含量^[30,31]。近几年有研究者开发了一些新的检测方法,例如高效液相色谱-紫外检测法(high performance liquid chromatography-ultraviolet detector, HPLC-UV)、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)、液质联用法、银三角纳米板等。

3.1 HPLC-UV

对于海藻中已经确定形态和结构的 MIT、DIT,它们是酪氨酸的衍生物,其分子结构中存在苯环,苯环的共轭双键使其具有紫外吸收的性质,因此可以利用高效液相联用紫外检测器进行检测分析^[32-34]。目前高效液相紫外检测器检测 MIT、DIT 通常选用 C₁₈ 色谱柱,在 0.1~20 µg/mL 的范围内制作标准曲线,存在较好的线性关系($r>0.999$),其检出限分别可以达到 50.6、168.3 ng/g,回收率范围在 85%~96%之间^[22,28,32,33]。该检测方法仪器成本较低,且操作简单,不会受到流动相的限制。

表 1 有机碘提取方法的比较
Table 1 The comparison of extraction methods of organic iodine

分析物	样品	提取方式	提取溶剂	提取液用量	提取时间/min	方法评价	参考文献
碘、溴	海带 裙带菜 紫菜 红藻	微波辅助碱性消化	TMAH	10 mL	15	操作简单;提取液具有高毒性,安全性低	[16]
碘氨基酸	海带 紫菜 裙带菜	超声辅助酶水解	胰酶	20 mL	720	使用胰酶替代高毒性的 TMAH;提取时间过长,效率低下	[18]
MIT、DIT	海带	微波超声辅助酶水解	胰酶	0.31 g	253.2	微波、超声、酶混合提取氨基酸碘,大大提高了提取效率	[22]
MIT、DIT	海带	两性表面活性剂辅助胶束萃取	两性表面活性剂	20 mL	10	操作简单,提取效率高;两性表面活性剂有微毒。	[17]
MIT、DIT	海带	超声辅助吡啶离子液固提取	[EPy]Br	10 mL	30	提取方法灵敏、简单、快速,可用于复杂样品中碘化合物的测定	[1]
碘、MIT、DIT	紫菜 裙带菜 巨藻 海带	MSPD	SBA-15	50 mg	40	提取效率高、选择性好;步骤繁琐,操作复杂	[28]

3.2 ICP-MS

ICP-MS 是一种灵敏度非常高的元素分析仪器, 可以用于含量在十亿分之一范围的元素检测^[34-39]。国内外许多科学家将 ICP-MS 与其他仪器联用, 进行定量和定性测定海藻中的有机碘物质。Shah 等^[15]和 Romaris-Hortas 等^[14]分别将反相-高效液相色谱法 (reversed-phase high performance liquid chromatography, RP-HPLC) 与 ICP-MS 联用, 来证实海藻提取液中存在 MIT、DIT, 并且成功分离了 2 种碘氨基酸, 其检出限分别为 1.4、1.0 ng/g, 定量限分别为 4.7、3.5 ng/g。有科学家将阴离子交换-高效液相色谱法 (anion exchange high performance liquid chromatography, AE-HPLC) 与 ICP-MS 联用, 用于评估海带提取液中的有机碘 (MIT、DIT), 检测得到的 MIT 和 DIT 的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 分别为 3% 和 5%, 检出限为 2.4、3.4 ng/g, 定量限分别为 8、11 ng/g。V. Romaris-Hortas 等^[40]采用 SEC-ICP-MS 证明酶消化海藻样品后得到的提取物中存在碘氨基酸, 然后用十二烷基硫酸钠聚丙烯酰胺凝胶电泳 (sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis, SDS-PAGE) 激光烧蚀 ICP-MS 发现在 110、40、27、20、10 kDa 的蛋白质条带中存在碘。Wilson 等^[41]采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱法 (liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, LC-ICP-MS) 检测碘氨基酸, 得到的 MIT、DIT 的检出限分别为 1.6 和 1.2 ng/g, 定量限分别是 5.1 和 3.8 ng/g。采用 ICP-MS 与其他仪器联用的方式检测海藻中的碘氨基酸, 其方法的检出限低, 准确性好, 但是 ICP-MS 本身仪器价格昂贵, 且流动相中有高浓度的甲醇时需要配备相应的配件。

3.3 液相色谱-质谱联用法

液相色谱仪具有能够有效的分离热不稳定性化合物的特点, 质谱具有高灵敏度的组分鉴定特点, 将这两种仪器联合起来使用, 能够有效的分离分析样品中复杂的化合物^[42-45]。Wang 等^[17]用超高液相与四极杆飞行时间质谱联用 (ultra high liquid chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry, UHPLC-Q-TOF/MS) 用于定量和定性检测微波辅助提取海带样品中的有机和无机碘。仪器在负电离模式下运行, 以 10% 甲醇水为流动相对样品提取液中的 KI、MIT 和 DIT 进行分析, 得到其检测限在 3.39~6.31 ng/mL, 定量限在 11.31~21.01 ng/mL。不同产地样品的加标回收率均高于 92.48%。该方法具有良好的线性, 检测限低, 精密度高, 回收率高, 可用于低含量组分的分析。目前国内应用液质检测有机碘的文献相对较少, 有专家用液质对海藻提取物中碘化氨基酸的存在进行了验证。Wilson 等^[41]用液相色谱-质谱 (liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS/MS) 对海藻样品酶消化后的产物进行二次分析, 以验证通过 LC-ICP-MS 得到的结果。其结果显示分析物的洗脱顺序为 MIT、DIT, 与 LC-ICP-MS 的洗脱

顺序相匹配, 得到的所有分析物的仪器检出限均在 0.090~0.212 ng/mL 范围内, 定量限范围为 0.896~2.121 ng/mL。Romaris-Hortas 等^[14]用反向高效液相-电喷雾电离-质谱 (reverse high performance liquid-electrospray ionization - mass spectrometry, RP-HPLC-LTQ-Orbitrap) 验证海藻提取物中 MIT、DIT 的存在, 其结果证实海藻中 MIT、DIT 的质荷比分别为 305.9634 和 431.8618, 与标准品 MIT、DIT 的质荷比相一致, 证明海藻中存在 MIT、DIT。液相色谱与质谱联用技术灵敏度较高、可信度较好、选择性强等优点正在使其成为分析检测领域最主要的分析方法。

3.4 其他检测技术

近年来, 除了传统的 HPLC-UV、ICP-MS 和液质联用技术之外, 又兴起了一种新的检测技术, 该技术是由 Gorbunova 等^[46]通过试验探究制备银三角纳米板 (silver triangular nanoplates, AgTNP) 改性纸条, 用于检测从动态气体中萃取得到的碘。其原理是 AgTNP 与碘相互作用可以使纸条由蓝色变为白色, 实验者可以通过数字比色法确定碘化合物的存在。由于 AgTNP 对碘的敏感性, 其检测限低至 7 $\mu\text{g/L}$, 分析范围在 20~200 $\mu\text{g/L}$ 。该检测方法的检测灵敏度高、实际消耗量低、样品制备步骤简单, 但是无法确定混合物中碘化合物的成分, 需要使用标准的样品制备分析程序。

海藻中有机碘不同检测方法的比较见表 2, 通过比较不同的检测方法, 可以发现高效液相色谱法的检测成本低、操作简单, 但是其灵敏度较低; ICP-MS 的目标物分离度好, 灵敏度高, 但是容易受到流动相成分的影响; 液质联用法的灵敏度最高, 具有较大的潜力。

4 结 论

本文对海藻中有机碘的提取和检测方法进行了详细的论述, 综合比较了每种方法的优缺点。用 TMAH 等有毒萃取剂萃取海藻中有机碘的方法正在被渐渐淘汰, 提取方法正在向无毒、无污染、绿色、安全、高效的方向发展, 两性表面活性剂、ILs、MSPD 等新兴萃取方法相继出现。目前国内外文献中没有发现运用超临界二氧化碳萃取仪器对海藻中有机碘进行萃取的相关报道, 查阅文献发现, Fabrowska 和 Ospina 等^[47-50]曾分别用二氧化碳超临界仪器萃取海藻中的多酚类物质, 该类物质在结构上与海藻中的 MIT 和 DIT 存在一定程度上的相似, 因此可以尝试用该方法进行萃取。

海藻中有机碘的检测方法多种多样, 高效液相色谱检测由于成本较低, 操作简便, 在研究初期较为受欢迎; ICP-MS 的灵敏度较高, 重复性好, 且能够与多种仪器联合使用, 是一种性价比较高的检测方法; 近几年, 液相色谱与质谱联用技术以其超高的分离度和灵敏度, 被广泛用于药物分析、食品分析和环境分析等领域, 在海藻中有机碘的检测方面具有巨大的潜力。

表 2 MIT、DIT 检测方法的比较
Table 2 The comparison of the dictation methods of MIT and DIT

检测方法	分析物	检出限	方法评价	参考文献
HPLC	MIT、DIT	MIT:50.6 ng/g DIT:168.3 ng/g	操作简单、仪器成本低、不受流动相限制	[22]
AE-HPLC-ICP-MS	MIT、DIT	MIT:2.4 ng/g DIT:3.4 ng/g	目标物的分离度好, 灵敏度较高	[14]
ICP-MS	RP-HPLC-ICP-MS	MIT:1.4 ng/g DIT:1.0 ng/g	灵敏度较高, 重复性好	[15]
	LC-ICP-MS	1.6 ng/g 1.2 ng/g	灵敏度较高, 仪器成本较高, 容易受到流动相的影响	[41]
	SEC-ICP-MS	/	用于验证蛋白质提取物中存在碘	[40]
液质联用法	UHPLC-Q-TOF/MS	3.39~6.31 ng/mL	分离度好, 灵敏度高, 仪器成本高	[17]
	LC-MS/MS	0.090~0.212 ng/mL	用于验证提取产物中存在 MIT 和 DIT	[41]
	RP-HPLC-LTQ-Orbitrap	/	用于验证提取产物中存在 MIT 和 DIT	[14]
银三角纳米板改性纸条	碘化合物	7 μg	检测灵敏度高、试剂消耗量低、样品制备步骤简单	[46]

参考文献

- Peng LQ, Yu WY, Xu JJ, *et al.* Pyridinium ionic liquid-based liquid-solid extraction of inorganic and organic iodine from *Laminaria* [J]. *Food Chem*, 2018, 239: 1075–1084.
- 杨慧萍, 曹玉华, 王素雅, 等. 加碘盐与人体健康[J]. *食品科学*, 2006, 27(11): 536–539.
Yang HP, Cao YH, Wang SY, *et al.* Iodized salt and health [J]. *Food Sci*, 2006, 27(11): 536–539.
- 王广仪. 微量元素与亚健康[J]. *微量元素与健康研究*, 2010, 27(4): 54–57.
Wang GY. Trace elements and sub-health [J]. *Studies Trace Elem Health*, 2010, 27(4): 54–57.
- 蒋云霞, 李蓉, 钟国清, 等. 有机碘的研究现状及应用[J]. *广东微量元素科学*, 2010, 17(10): 12–16.
Jiang YX, Li R, Zhong GQ, *et al.* Research status and application of organic iodine [J]. *Guangdong Trace Elem Sci*, 2010, 17(10): 12–16.
- 赵莎莎, 陈兆祥, 蔺新英, 等. 有机碘和无机碘对人甲状腺细胞分泌功能影响的体外实验研究[J]. *环境与健康杂志*, 2011, 28(4): 309–311.
Zhao SS, Chen ZX, Lin XY, *et al.* Experimental research on effect of DIT and KI on human thyrocytes' secretion *in vitro* [J]. *J Environ Health*, 2011, 28(4): 309–311.
- 侯泉林, 侯小琳, 马配学, 等. 中国居民碘营养状况分析及对策探讨[J]. *环境科学*, 1999, (2): 83–85.
Hou QL, Hou XL, Ma PX, *et al.* Analysis of the nutritive state of iodine for Chinese people and discussion of the precautionary measures [J]. *Environ Sci*, 1999, (2): 83–85.
- 迟玉森. 海带中有机碘的动物补碘评价[J]. *中国食品学报*, 2002, 2(3): 37–42.
Chi YS. Evaluation of animal iodine supplement for organic iodine in kelp [J]. *J Chin Ins Food Sci Technol*, 2002, 2(3): 37–42.
- 迟玉森, 庄桂东, 韩荣伟, 等. 海带生物活性碘的提取及应用研究[J]. *海湖盐与化工*, 2005, 34(6): 14–16.
Chi YS, Zhuang GD, Han RW, *et al.* Study on the extracting properties of biological organic iodine in kelp and its application [J]. *Sea Lake Salt Chem Ind*, 2005, 34(6): 14–16.
- 迟玉森, 庄桂东, 黄国清, 等. 海带生物有机活性碘的提取、分离、纯化和结构验证测定[J]. *食品与生物技术学报*, 2009, 28(6): 781–785.
Chi YS, Zhuang GD, Huang GQ, *et al.* Extraction, purification, and structural identification of an organic active iodide from kelp [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2009, 28(6): 781–785.
- Romaris-Hortas V, Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro 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.
- Hou XL, Yan XJ, Chai CF. Chemical species of iodine in some seaweeds II iodine-bound biological macromolecules [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2000, 245(3): 461–467.
- Hou XL, Hansen V, Aldahan A, *et al.* A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 632(2): 181–196.
- Lee CS, Binner E, Winkworth-Smith C, *et al.* Enhancing natural product extraction and mass transfer using selective microwave heating [J]. *Chem Eng Sci*, 2016, 149: 97–103.
- Romaris-Hortas V, Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro 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.
- Shah M, Wuilloud RG, Kannankumarath SS, *et al.* Iodine speciation studies in commercially available seaweed by coupling different chromatographic techniques with UV and ICP-MS detection [J]. *J Anal At*

- Spectrom, 2005, 20: 176–182.
- [16] Romaris-Hortas V, Moreda-Pineiro A, Bermejo-Barrera P. Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination [J]. *Talanta*, 2009, 79: 947–952.
- [17] Wang SL, Yi L, Ye LH, *et al.* Microwave-assisted micellar extraction of organic and inorganic iodines using zwitterionic surfactants [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1509: 50–59.
- [18] Romaris-Hortas V, Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro 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.
- [19] 曾庆云. 四甲基氢氧化铵合成工艺条件研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- Zeng QY. Study on the synthesis of tetramethylammonium hydroxide [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [20] Tagami K, Uchida S, Hirai I, *et al.* Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 570: 88–92.
- [21] Gamallo-Lorenzo D, Barciela-Alonso MDC, Moreda-Piñeiro A, *et al.* Microwave-assisted alkaline digestion combined with microwave-assisted distillation for the determination of iodide and total iodine in edible seaweed by catalytic spectrophotometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 542: 287–295.
- [22] Wang XT, Xu JC, Wang LZ, *et al.* Optimization of microwave-ultrasound-assisted enzymatic hydrolysis extraction of iodine amino acids in laminaria by high performance liquid chromatography with a photodiode array detector [J]. *Algal Res*, 2019, 39: 101452.
- [23] 兰云军, 鲍利红, 李延. 两性表面活性剂的类型、应用性能和发展概况 [J]. *中国皮革*, 2003, 32(13): 20–24.
- Lan YJ, Bao LH, Li Y. The types, applying characteristics and developing situation of amphoteric surfactants [J]. *China Leather*, 2003, 32(13): 20–24.
- [24] 李苛, 徐进, 许虎君. 一类反应型两性表面活性剂的合成及性能研究 [J]. *日用化学工业*, 2018, 48(4): 183–187.
- Li K, Xu J, Xu HJ. Synthesis and properties of a series of reactive zwitterionic surfactants [J]. *China Surfactant Detergent Cosmetics*, 2018, 48(4): 183–187.
- [25] Ciezki HK. Ionic liquids in propulsion applications [J]. *Propell Explos Pyrot*, 2019, 44: 1071–1072.
- [26] Guterman R. Ionic liquids: Technology integration and function [J]. *Isr J Chem*, 2019, 59: 776–777.
- [27] 何晴. 基质固相分散在食品安全分析中的应用探讨[J]. *食品安全导刊*, 2019, 18: 109–110.
- He Q. The application of matrix solid-phase dispersion in food safety analysis [J]. *China Food Saf Magaz*, 2019, 18: 109–110.
- [28] Cao J, Peng LQ, Xu JJ, *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.
- [29] GB 5009. 267–2016 食品安全国家标准 食品中碘的测定[S].
- GB 5009. 267–2016 National food safety standard-Determination of iodine in food [S].
- [30] 韩丽君, 范晓. 海藻中有机碘的研究 I. 海藻中有机碘含量测定[J]. *水生生物学报*, 1999, 5(23): 489–493.
- Han LJ, Fan X. Studies on organic iodine in seaweed I. determination of organic iodine in seaweed [J]. *Acta Hydrobiol Sin*, 1999, 5(23): 489–493.
- [31] 韩丽君, 范晓, 李宪瑾. 海藻中有机碘的研究II. 存在形态及含量[J]. *海洋科学集刊*, 2001, (43): 129–135.
- Han LJ, Fan X, Li XC. Studies on organic iodine in seaweed II. Existing form and content [J]. *Stud Marina Sin*, 2001, (43): 129–135.
- [32] 王宗义, 李德发, 周志强, 等. HPLC 测定 NaOH 水解法碘化酪蛋白中 MIT、DIT 和 T4[J]. *饲料研究*, 2007, (12): 21–23.
- Wang ZY, Li DF, Zhou ZQ, *et al.* Determination of MIT, DIT and T4 in Casein by HPLC [J]. *Feed Res*, 2007, (12): 21–23.
- [33] 党建章, 聂小忠, 金刚, 等. 高效液相色谱法测定海带中 3, 5-二碘酪氨酸[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(2): 250–251.
- Dang JZ, Nie XZ, Jin G, *et al.* Determination of 3, 5-diiodothyrosine in laminaria japonica by high performance liquid chromatography [J]. *Phys Chem Tests (Chem Fascicles)*, 2015, 51(2): 250–251.
- [34] Picoloto RS, Cruz SM, Mello PA, *et al.* Combining pyrohydrolysis and ICP-MS for bromine and iodine determination in airborne particulate matter [J]. *Microchem J*, 2014, 116: 225–229.
- [35] Todorov TI, Smith T, Abdalla A, *et al.* Comparison of ICP-MS and spectrophotometry methods for the analysis of iodine in 2013 US FDA total diet study samples [J]. *Food Anal Methods*, 2018, 11: 3211–3223.
- [36] Da Silva SV, Picoloto RS, Flores EMM, *et al.* Evaluation of bromine and iodine content of milk whey proteins combining digestion by microwave-induced combustion and ICP-MS determination [J]. *Food Chem*, 2016, 190: 364–367.
- [37] 康春生, 于灏, 汪发文, 等. ICP-MS 检测植物中碘含量方法的建立[J]. *中国检验检疫*, 2018, (3): 23–26.
- Kang CS, Yu H, Wang FW, *et al.* Determination of the content of iodine in plants by ICP-MS [J]. *China Inspect Body Lab*, 2018, (3): 23–26.
- [38] 何兵兵, 乔晴, 刘军红. ICP-MS 法测定乳粉中总碘两种前处理方法的比较[J]. *中国乳品工业*, 2018, 46(2): 52–54.
- He BB, Qiao Q, Liu JH. Comparison of two pretreatment methods for determination of total iodine in milk powder by ICP-MS method [J]. *China Dairy Ind*, 2018, 46(2): 52–54.
- [39] 皮胜涛, 朱国柱. 超声萃取-ICP-MS 法测定紫菜中碘的含量[J]. *食品安全导刊*, 2019, (10): 66–68.
- Pi ST, Zhu GZ. Determination of iodine in porphyraezoensis by ultrasonic extraction-ICP-MS [J]. *China Food Saf Magaz*, 2019, (10): 66–68.
- [40] Romaris-Hortas V, Bianga J, Moreda-Piñeiro A, *et al.* Speciation of iodine-containing proteins in Nori seaweed by gel electrophoresis laser ablation ICP-MS [J]. *Talanta*, 2014, 127: 175–180.
- [41] Wilson RA, Yanes EG, Kemppainen RJ. Iodine speciation in dog foods and treats by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection [J]. *J Chromatogr B*, 2016, 1022: 183–190.
- [42] Nazario CED, Lancas FM. Determination of diclofenac in bovine milk at low levels using ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Methods*, 2017, (10): 2490–2496.

- [43] Yu H, Tao YF, Chen DM, *et al.* Simultaneous determination of fluoroquinolones in foods of animal origin by a high performance liquid chromatography and a liquid chromatography tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction [J]. *J Chromatogr B*, 2012, 885-886: 150-159.
- [44] 高佳, 程晓坤, 班璐, 等. 液质联用技术的应用与发展[J]. *科研开发*, 2016, (5): 86-87.
Gao J, Chen XK, Ban L, *et al.* The application and development of the of liquid chromatography-mass spectrometry technology [J]. *Sci Res Dev*, 2016, (5): 86-87.
- [45] 张文君, 李敏敏, 张凤. 液质联用技术及其应用[J]. *山东化工*, 2014, 43(11): 121-122.
Zhang WJ, Li MM, Zhang F. Liquid mass coupling technique and its application [J]. *Shandong Chem Ind*, 2014, 43(11): 121-122.
- [46] Gorbunova MO, Baulina AA, Kulyaginova MS, *et al.* Dynamic gas extraction of iodine in combination with a silver triangular nanoplate-modified paper strip for colorimetric determination of iodine and of iodine-interacting compounds [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186-188.
- [47] Fabrowska J, Ibañez E, Łęska B, *et al.* Supercritical fluid extraction as a tool to valorize underexploited freshwater green algae [J]. *Algal Res*, 2016, 19: 237-245.
- [48] Ospina M, Castro-Vargas HI, Parada-Alfonso F. Antioxidant capacity of Colombian seaweeds: 1. Extracts obtained from *Gracilaria mammillaris* by means of supercritical fluid extraction [J]. *J Supercritical Fluids*, 2017, 128: 314-322.
- [49] 张红英, 姚元虎, 颜雪明. 超临界流体萃取分离技术及其应用[J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(6): 50-53.
Zhang HY, Yao YH, Yan XM. Supercritical fluid extraction and

separation technology and its application [J]. *J Capital Nor Univ (Nat Sci Ed)*, 2016, 37(6): 50-53.

- [50] 潘碧枢. 海藻生物活性成分的超临界 CO₂ 萃取及其抗氧化作用的研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2006.

Pan BS. Studies of bioactive components extracted form alga using supercritical carbon dioxide extraction and its anti oxidative activity [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2006.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



王雨馨, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。

E-mail: wangyuxin0623@163.com



王联珠, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与标准化。

E-mail: wanglz@ysfri.ac.cn



许加超, 硕士, 教授, 主要研究方向为海藻化学及应用。

E-mail: xujia@ouc.edu.cn