

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法分析 新疆巴旦木中硒形态

何川川*, 杨忠俊, 李菁

(新疆维吾尔自治区疾病预防控制中心, 乌鲁木齐 830000)

摘要: 目的 建立高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法 (high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)测定新疆巴旦木 (*Amygdalus communis* L.)中硒代蛋氨酸 (selenomethionine, SeMet)和亚硒酸根 [selenous acid, Se(IV)] 2种硒形态的分析方法。**方法** 研究采用超声波辅助酶提法提取巴旦木样品中硒形态, 选用 Dionex IonPac AS19 阴离子分析柱进行分离, pH 为 9.2 的磷酸二氢铵水溶液作为流动相, 进样量为 100 μ L。**结果** 实现了在 500 s 内 2 种硒形态基线分离, SeMet 和 Se(IV)的方法检出限均为 0.006 mg/kg, 加标回收率为 90%~106%。对巴旦木样品中 SeMet 和 Se(IV)含量进行测定, 2 种硒形态含量之和占总硒的 75.8%~81.2%。**结论** 所建立的方法易操作、分离效果好且检出限低, 可以作为一种分析巴旦木中 2 种硒形态的有效方法。

关键词: 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法; 巴旦木; 硒形态; 阴离子分析柱

Analysis of selenium species in Xinjiang *Amygdalus communis* L. by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

HE Chuan-Chuan*, YANG Zhong-Jun, LI Jing

(The Center for Disease Control and Prevention of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumqi 830000, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of selenomethionine (SeMet) and selenous acid [Se(IV)] forms in Xinjiang *Amygdalus communis* L. by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** In this study, the form of selenium in almond samples was extracted by ultrasonic-assisted enzyme method, Dionex IonPac AS19 anion exchange column was used for separation, ammonium dihydrogen phosphate aqueous solution with pH 9.2 was used as the mobile phase, and the injection amount was 100 μ L. **Results** Baseline separation of the 2 kinds of selenium forms within 500 s was achieved with the detection limits of both SeMet and Se(IV) being 0.006 mg/kg, and the spiked recoveries being 90%–106%, and the proportion of SeMet and Se(IV) in the total selenium were 75.8%–81.2%. **Conclusion** The established method is easy to operate, has good separation effect and low detection limit, and can be used as an

基金项目: 新疆自治区卫生健康青年医学科技人才专项科研项目(WJWY-202157)

Fund: Supported by the Young Medical Science and Technology Talented Project of Special Scientific Research in Xinjiang Uygur Autonomous Region Health Commission (WJWY-202157)

*通信作者: 何川川, 硕士, 实验师, 主要研究方向为食品和饮用水元素分析。E-mail: 871800853@qq.com

*Corresponding author: HE Chuan-Chuan, Master, Engineer, the Center for Disease Control and Prevention of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumqi 830000, China. E-mail: 871800853@qq.com

effective method for analyzing 2 kinds of selenium species in *Amygdalus communis* L.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry; *Amygdalus communis* L.; selenium species; anion analytical column

0 引言

硒是人体生命活动中必需的 14 种微量元素之一, 具有重要的生理功能^[1-6]。然而人类对硒元素的认识经历了漫长的过程: 从最初认为硒有毒, 甚至致癌, 到 1957 年学者 Schwarz 通过动物实验揭示了硒是一种重要营养元素^[7], 再到 1973 年, 世界卫生组织明确了硒元素对机体健康的重大意义, 人类开始了用硒来治疗一系列地方病的实践, 比如口服亚硒酸钠预防克山病^[8-10]。随着人类对硒元素研究的逐步深入, 发现机体内硒的生物活性不仅跟其含量有关, 与硒元素的化学形态也有着密切的关系^[11-12]。硒的形态可分为两种, 无机硒和有机硒, 无机硒在吸收和利用方面不是很理想, 并且存在安全隐患, 而有机硒进入机体内能够充分吸收利用, 且较为安全^[13-15]。因此从食品安全的角度考虑, 对食品中各种硒形态进行灵敏、快速、准确的分离测定是非常必要的。

大健康背景下, 硒元素与健康成为了研究热点, 食品中硒形态检测也日益受到关注。硒形态分析过程中, 前处理效率很大程度上制约着样品的准确测定, 目前提取硒化合物的方法主要有: 水提取法、酸提取法、酶提取法、Tris-HCl 缓冲溶液提取法等^[16-18], 实际工作中需要根据样品本身的特性来选择合适的预处理方法。有关硒形态检测的方法主要有液相色谱-原子荧光联用法、液相色谱-质谱联用法、液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法和离子色谱-质谱联用法等, 其中液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法因其线性范围宽且灵敏度高优点成为了主流检测手段。

关于食品中硒形态的分析方法有很多报道, 但其中鲜有关于新疆巴旦木中硒形态的研究, 巴旦木作为新疆特色干果的代表, 具有较高的营养价值。根据实验室检测^[19-20], 其仁内含植物油 55%~61%, 蛋白质 28%, 并含有少量胡萝卜素、钙、镁、钠、钾和硒等营养物质。能够准确检测巴旦木中各种硒化合物含量是全面了解巴旦木营养的一个重要环节。本研究通过高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS) 来分离测定新疆巴旦木中硒代蛋氨酸(selenomethionine, SeMet)和亚硒酸根[selenous acid, Se(IV)]的含量, 为开发集营养、安全、保健为一体的新疆特色产品提供技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

巴旦木: 2020 年 10 月购置于新疆本地, 样品冷冻干燥, 然后碾碎并冷藏于冰箱中待用; 硒单元素标准溶液(GSB 04-1751-2004, 1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硒代蛋氨酸[GBW10034, 39.4 μg/g(以硒计: Se)]、亚硒酸根[GBW10032, 42.9 μg/g(以硒计: Se)](中国计量科学研究院); 硝酸(优级纯)、蛋白酶 K(纯度 99%)(德国默克公司); 磷酸二氢铵(优级纯, 天津市光复精细化工研究所); 盐酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氨水(色谱纯, 成都市科隆化学品有限公司)。

1.2 仪器与设备

iCAPRQ 型电感耦合等离子体质谱仪、UltiMate 3000 型高效液相色谱仪、Dionex IonPac AS19 色谱柱(25 mm×4 mm, 5 μm)、D-37520 高速低温离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); BG-08C 超声仪(广州邦杰电子产品有限公司); 0.22 μm 滤膜滤膜(上海市新亚净化器件厂)。

1.3 方 法

1.3.1 标准系列溶液的配制

准确量取 10 mL 硒单元素标准溶液置于 100 mL 容量瓶中, 用 1% HNO₃ 溶液定容, 得到 100 mg/L 的硒元素标准中间液, 然后再将标准中间液稀释 100 倍, 得到 1 mg/L 的硒元素标准使用液。分别量取 0、0.1、1.0、5.0、10.0 mL 硒元素标准使用液置于 100 mL 容量瓶中, 用 1% HNO₃ 溶液定容, 得到硒含量分别为 0、1、10、50、100 μg/L 的标准系列溶液。

1.3.2 样品前处理

总硒前处理: 称取 0.5 g(精确到 0.001 g)均质巴旦木样品置于聚四氟乙烯消解内罐中, 依次加入 5 mL 浓硝酸和 2 mL 双氧水后静置过夜, 盖好内盖, 旋紧不锈钢外套, 置于烘箱, 分别在 80、120 和 160 °C 条件下保持 4、2 和 2 h, 自然冷却到室温, 打开消解罐, 用少量纯水冲洗内壁后置于电加热板上赶酸至液体剩余 1 mL 左右, 最后将消解液转移至 10 mL 容量瓶中, 用纯水定容后摇匀, 同时做样品空白。

硒形态前处理: 称取 2 g(精确到 0.001 g)均质巴旦木样品于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 1200 mg/L 蛋白酶 K

水溶液, 混匀后在室温下超声 0.5 h, 于 10000 r/min 转速下离心 15 min, 收集上层清液进行过滤(0.22 μm 滤膜)后上机测试。

1.3.3 仪器条件

电感耦合等离子体质谱仪和高效液相色谱仪的主要工作条件见表 1。

表 1 HPLC-ICP-MS 测定硒形态主要工作条件
Table 1 Main working conditions for determination of selenium species by HPLC-ICP-MS

仪器	参数名称	参数
电感耦合等 离子体质谱	射频功率	1550 W
	辅助气流量	0.8 L/min
	等离子气流量	14 L/min
	碰撞气流量(He)	4.5 mL/min
	雾化器类型	同心 PFA
	雾化器流量	1.1 L/min
	采样锥	镍锥
	采样深度	8 mm
	检测信号	^{78}Se
	色谱柱	Dionex IonPac AS19
液相色谱	流动相	磷酸二氢铵(pH=9.2)
	洗脱方式	等度
	进样体积	100 μL

2 结果与分析

2.1 目标分析物的选择

SeMet 是自然界中硒以有机形式存在于植物和饲料谷物中的一种化合物, 是生物利用效率最高的有机硒化合物, 同时由于 SeMet 毒性低且天然存在于食物中, 所以是一种理想的补硒来源。对于无机硒, 主要有 Se(IV)和硒酸根[selenic acid, Se(VI)], 而 Se(IV)是成熟商业补硒药品中经常使用的成分, 具有吸收快的优点。因此本研究选择了比较有意义的 SeMet 和 Se(IV)为研究目标。

2.2 系统的优化

2.2.1 质谱系统的优化

质谱检测器对待测元素的响应值高才能获得较高的灵敏度, 而响应值会受到同位素的影响, 如在 Se 众多同位素中, 自然丰度(49.61%)最高的 ^{80}Se 会受到来自于 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ 严重的干扰, 因此在实验过程中选择自然丰度(23.77%)第二的 ^{78}Se 作为检测信号。此外, 利用氦气碰撞反应模式进行测定, 基本上能够消除这类由同位素造成的

干扰进而提高灵敏度, 有利于 Se 的准确测定。

2.2.2 色谱系统的优化

形态分析中, 流动相的选择对硒形态的分离效果起着重要的作用。本研究用 Dionex IonPac AS19 阴离子分析柱对比了氢氧化钠和磷酸二氢铵 2 种溶液分别作为流动相时 2 种硒形态的分离效果, 并考察了流动相的浓度和 pH 对分离效果的影响。

采用 Dionex IonPac AS19 阴离子分析柱, 以氢氧化钠溶液为流动相时, 2 种硒形态能够完全分离, 但由于二氧化碳的存在造成流动相的成分和酸度易发生改变, 使得 2 种硒形态的保留时间不稳定且峰形不好。选用磷酸二氢铵溶液为流动相时, 实验结果有了很高的重现性。如图 1: 当磷酸二氢铵溶液浓度为 10 mmol/L 时, 2 种硒形态能够实现基线分离, 但 Se(IV)的峰形不佳, 且洗脱时间长达 1000 s; 当磷酸二氢铵溶液为 15 mmol/L 时, 2 种硒形态能够基线分离, 洗脱时间缩短到 500 s 内, 出峰顺序依次为 SeMet 和 Se(IV), 峰形较理想; 当磷酸二氢铵溶液浓度升高到 20 mmol/L 时, 2 种硒形态的出峰时间小幅缩短, 峰形没有明显变化。由该过程可以发现各目标化合物的保留时间均随着磷酸二氢铵溶液浓度的增大而减少, 原因是基于离子交换色谱柱的分离过程, 待分离硒化合物与流动相中相同电荷离子竞争固定相上的反离子, 随着流动相中洗脱剂浓度的增大, 目标硒化合物与固定相结合的能力逐步减弱, 造成保留时间缩短。考虑到流动相盐分太高会降低色谱柱和仪器的使用寿命, 因此实验选定浓度为 15 mmol/L 的磷酸二氢铵溶液作为流动相。

使用离子色谱柱在分离硒形态时, 分离效果很大程度上取决于待分离化合物的带电状况, 而待分离化合物的带电状况受制于流动相的 pH, 因此流动相的 pH 是影响硒形态分离效果最关键的因素。本研究利用氨水来调节流动相的 pH, 进而考察了流动相的 pH 对 2 种硒形态分离效果的影响。在流动相为 15 mmol/L 的磷酸二氢铵溶液、1 mL/min 的流速和 30 $^{\circ}\text{C}$ 柱温的分离条件下, 发现 pH 为 8 时, SeMet 具有较好的峰形, 但是 Se(IV)的峰形出现了拖尾现象; 当 pH 增加到 9.2 时, 2 种硒形态在 500 s 内实现了基线分离(见图 2)且具有较好的峰形; 当 pH 大于 9.2 时, 再次出现了 Se(IV)的峰形拖尾且信号强度较弱的现象。因此 9.2 为分离 2 种硒形态的最佳 pH。

本研究同时探讨了 SeMet 和 Se(IV)与另外 2 种硒形态 [Se(VI)和硒代胱氨酸(selenocystine, SeCys₂)]同时分离的可能性, 结果发现上述色谱条件下, 4 种硒形态能够基线分离(见图 2)。

2.3 提取效率

提取效率是影响实际样品测定准确性的关键因素, 因此要求所用的提取溶液不仅能够很好地从样品中提取出硒化合物, 同时不能改变目标分析物的化学结构。本研究

对比了酶提法、酸提法(0.1 mol/L HCl)和水提法提取 2 种硒化合物的效率。分别称取 2 g 样品加入到 25 mL 3 种不同提取溶液中: 0.1 mol/L 盐酸溶液、1200 mg/L 蛋白酶 K 水溶液和纯水, 进行超声、离心和过滤处理后上机测定。实验结果(见表 2)表明: 3 种提取方式提取无机硒化合物的效率没有差别; 对于有机硒化合物的提取, 酶提法提取的量为 38.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 高于水提法的 20.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和酸提法的 23.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。酶提法的提取效率最高, 因此实验选择用蛋白酶 K 作为提取试剂。

2.4 方法的线性关系与检出限

以浓度和色谱峰面积进行线性拟合, 2 种硒形态标准曲线均获得良好的线性方程, 相关性系数均高于 0.999, 结果见表 3。配制 SeMet 和 Se(IV)的质量浓度均为 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准溶液上机测试, 其色谱图见图 3, 可以看出该浓度下 2 种硒形态峰高均大于 3 倍基线噪声^[21], 由此得出对于 SeMet 和 Se(IV), 仪器检出限均为 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$, 方法检出

限均为 0.006 mg/kg。

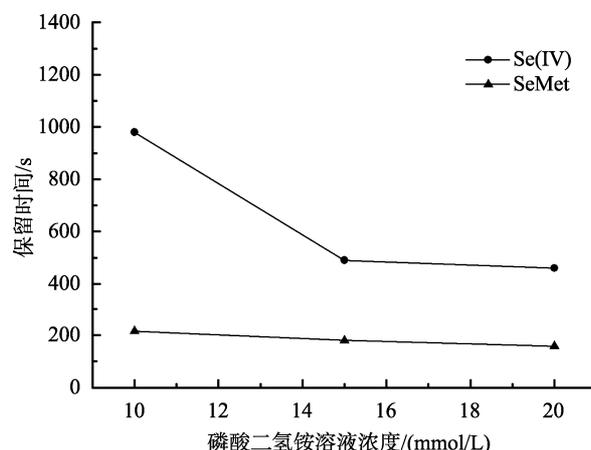


图 1 流动相浓度对硒形态保留时间的影响

Fig.1 Effects of concentration of mobile phase on retention behaviors of selenium species

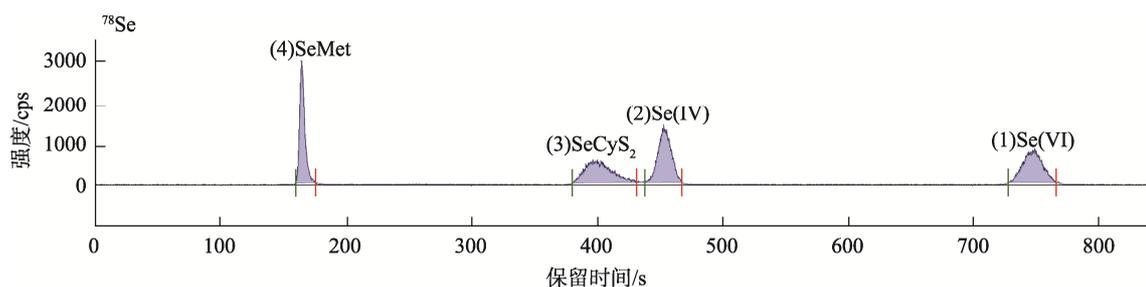


图 2 硒形态的色谱分离图

Fig.2 Chromatographic separation of selenium species

表 2 不同提取条件的提取效率

Table 2 Extraction efficiencies of different extraction conditions

形态	Se(IV)/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	SeMet/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总硒 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	提取效率 /%
水提取	19.7	20.1	70.7	56.3
酶提取	20.1	38.1	70.7	82.2
酸提取	20.3	23.1	70.7	61.4

2.5 方法验证

为验证方法的可靠性, 在硒含量较低的巴旦木样品中添加不同浓度 2 种硒化合物混合标准溶液, 按照建立的方法进行前处理并测定回收率(连续测定 3 次)。计算的结果见表 4, 相对标准偏差小于 5%, 加标回收率为 90%~106%, 说明该方法比较可靠。

2.6 实际样品测定

用建立的方法对 3 份巴旦木样品进行测定(平行测定 3 次), 结果表明样品中总硒含量为 55.4~70.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (见表 5), 3 份巴旦木样品中硒化合物的种类相同, 均为 SeMet 和 Se(IV), SeMet 的含量相对较高, 2 种硒形态含量之和占总硒的 75.8%~81.2%。此外, 在相同的提取和仪器条件下, 本研究还对实际样品中的 Se(VI)和 SeCys₂进行了测定, 结果未检出 Se(VI)和 SeCys₂。实验过程中提取的 SeMet 和 Se(IV)的含量已占到总硒的 81%, 经查阅文献^[22-25], 目前食品中硒形态的提取效率大约在 75%~90%之间, 结果与文献相吻合。因此巴旦木中可能存在 Se(VI)、SeCys₂或其他形态, 但因含量过低而未能检出, 而如何提高提取效率进而对含量较低的硒形态进行检测是需要进一步研究解决的问题。

表 3 2 种硒形态的线性方程、相关系数与检出限

Table 3 Linear equations, correlation coefficients and limits of detection for 2 kinds of selenium species

形态	线性方程	相关性系数	线性范围/($\mu\text{g}/\text{L}$)	仪器检出限/($\mu\text{g}/\text{L}$)	方法检出限/(mg/kg)
Se(IV)	$Y=101X-139$	0.9999	2.0~1200.0	0.5	0.006
SeMet	$Y=111X-65.9$	0.9999	2.0~1200.0	0.5	0.006

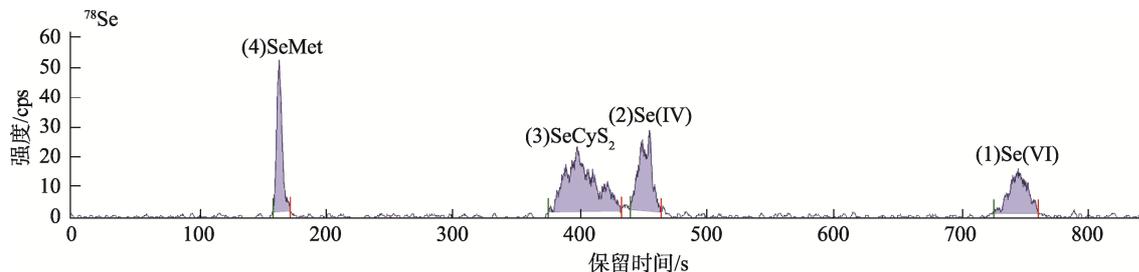


图 3 低浓度的色谱分离图

Fig.3 Chromatographic separation diagram of low concentration

表 4 方法的回收率($n=3$)Table 4 Results of recoveries for selenium ($n=3$)

编号	加标量/($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	相对标准偏差/%
Se(IV)	30	106	4.7
	40	96	3.0
SeMet	30	90	3.2
	40	95	4.8

表 5 样品的测定结果

Table 5 Determination results of samples

序号	总硒/($\mu\text{g/kg}$)	Se(IV)/($\mu\text{g/kg}$)	SeMet/($\mu\text{g/kg}$)	提取效率/%
1	70.7	20.1	37.4	81.2
		20.8	37.0	
		19.4	37.6	
2	55.4	14.9	28.3	75.8
		14.2	27.6	
		14.0	27.0	
3	64.3	20.5	30.9	79.2
		21.0	30.1	
		20.1	30.2	

3 结论

HPLC-ICP-MS 是分析食品中硒形态常用的方法之一。本研究以鲜有报道的新疆巴旦木为原材料,通过比较提取效率进而对提取方法进行了优化,结合最优色谱和质谱条件,建立了分析巴旦木中 2 种硒形态的方法。该方法能够满足测定巴旦木中 SeMet 和 Se(IV)含量工作的需要,对建立巴旦木中硒元素形态指纹图谱、全面了解新疆巴旦木的硒营养提供一定的技术支持,也为地方农产品升级和居民健康膳食提供科学理论依据。

参考文献

[1] KANNAMKUMARATH SS, WROBEL K, WUILLOUD R. Studying the

distribution pattern of selenium in nut proteins with information obtained from SEC-UV-ICP-MS and CE-ICP-MS [J]. *Talanta*, 2005, 66(1): 153-159.

[2] 吴雅颖, 桂仁意, 汤莹, 等. HPLC-ICP-MS 联用技术测定竹笋中六种硒形态[J]. *营养学报*, 2014, 36(5): 494-498.

WU YY, GUI RY, TANG Y, *et al.* An analysis of six selenium species in bamboo shoot by high performance liquid chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Acta Nutr Sin*, 2014, 36(5): 494-498.

[3] ELANSARY A, BJRKLUND G, TINKOV AA, *et al.* Relationship between selenium, lead, and mercury in red blood cells of Saudi autistic children [J]. *Metab Brain Dis*, 2017, 32(4): 1-8.

[4] 计峰, 苏琪, 赵学志, 等. 不同剂量补硒对大鼠氧化应激损伤的保护作用[J]. *营养学报*, 2019, 41(1): 63-67.

JI F, SU Q, ZHAO XZ, *et al.* Protective effect on oxidative stress injury by selenium supplementation in rats [J]. *Acta Nutr Sin*, 2019, 41(1): 63-67.

[5] 徐元芬. HG-AFS 测定食品中硒元素的优化及干扰控制[D]. 恩施: 湖北民族学院, 2017.

XU YF. Factors optimization and interference control of determination of selenium in food by HG-AFS [D]. Enshi: Hubei Institute for Nationalities, 2017.

[6] 郭丽丽, 李俊, 贺博, 等. 食品中硒元素形态分析的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(13): 4376-4381.

GUO LL, LI J, HE B, *et al.* Advance of selenium speciation in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(13): 4376-4381.

[7] SCHWARZ K. Development and status of experimental work on factor 3-selenium [J]. *Feder Proceed*, 1961, 20: 666-672.

[8] 吕其壮, 颜秋, 陈艳. 微量元素硒在动物体内的抗病毒作用研究进展[J]. *土壤*, 2018, 50(6): 57-62.

LV QZ, YAN Q, CHEN Y. Research progress of antiviral action on selenium in animals [J]. *Soils*, 2018, 50(6): 57-62.

[9] 马静, 张强, 喇翠玲, 等. 2018 年青海省大骨节病历史重病区内外环境硒及 T-2 毒素调查分析[J]. *中华地方病学杂志*, 2019, 38(6): 463-466.

MA J, ZHANG Q, LA CL, *et al.* Investigation and analysis of selenium and T-2 toxin in internal and external environment in the historical critical diseased areas of Kaschin-Beck disease in Qinghai province in 2018 [J]. *Chin J Endemiol*, 2019, 38(6): 463-466.

[10] 师雪, 何琪杨. 硒预防肿瘤及机制研究进展[J]. *中国公共卫生*, 2018, 34(6): 162-164.

SHI X, HE QY. Advances in researches on antitumor effect of selenium

- and its mechanism [J]. *Chin J Public Health*, 2018, 34(6): 162–164.
- [11] 杨旭, 董文宾. 富硒食品的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(6): 155–161.
YANG X, DONG WB. Research progress of selenium enriched [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(6): 155–161.
- [12] JU W, LI X, LI Z, *et al.* The effect of selenium supplementation on coronary heart disease: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials [J]. *J Trace Elem Med Biol*, 2017, 44: 8–16.
- [13] 任江姿, 郑平, 吴景. 硒代氨基酸提取与检测技术研究进展[J]. *湖南农业科学*, 2018, (8): 123–127.
REN JZ, ZHENG P, WU J. Review on extraction and analysis methods of seleno amino acid [J]. *Hunan Agric Sci*, 2018, (8): 123–127.
- [14] KANNAMKUMARATH SS, WROBEL K, WROBEL K, *et al.* HPLC-ICP-MS determination of selenium distribution and speciation in different types of nut [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 373(6): 454–460.
- [15] 李娜. 植物性食品中硒的形态分析方法的建立[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
LI N. Method for analysis of the speciations of selenium in vegetal food [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011.
- [16] 张俊杰, 于晓晴, 魏学红, 等. 富硒木耳中的硒元素形态分析[J]. *分析试验室*, 2020, 39(3): 360–363.
ZHANG JJ, YU XQ, WEI XH, *et al.* Speciation analysis of selenium in selenium-enriched fungus [J]. *Chin J Anal Lab*, 2020, 39(3): 360–363.
- [17] 潘红阳, 王树英, 莫海珍. 反相高效液相色谱法测定富硒脱水菜心中的硒代氨基酸[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(10): 141–144.
PAN HY, WANG SY, MO HZ. Determination of seleno-amino acids in enriched-selenium dehydrated brassica chinensis by RHPLC [J]. *Food Ferment Ind*, 2008, 34(10): 141–144.
- [18] MARK W, DONNER, TARIQ S. A rapid and sensitive IC-ICP-MS method for determining selenium speciation in natural waters [J]. *Canad J Chem*, 2018, 96(8): 795–802.
- [19] 杨晓君, 韩海霞. 巴旦杏的近代研究[J]. *中国药业*, 2009, 18(10): 85–86.
YANG XJ, HAN HX. Modern research on *Amygdalus communis* L. [J]. *China Pharm*, 2009, 18(10): 85–86.
- [20] 丁玲, 彭镰心, 刘圆. ICP-OES 法测定巴旦木种仁中无机元素的研究[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(18): 9631–9634.
DING L, PENG LX, LIU Y. Inorganic elements in kernel of *Amygdalus communis* L. with ICP-OES method [J]. *Anhui Agric Sci*, 2012, 40(18): 9631–9634.
- [21] 李冰. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
LI B. Principles and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.
- [22] 黄韬睿, 王鑫, 王小平. 反向离子对高效液相色谱-电感耦合等离子质谱联用分析富硒食品中硒的形态[J]. *中国调味品*, 2020, 45(11): 140–144.
HUANG TR, WANG X, WANG XP. Speciation analysis of selenium in selenium-rich food by RP-HPLC-ICP-MS [J]. *China Cond*, 2020, 45(11): 140–144.
- [23] 熊琨, 覃毅磊, 龚亮, 等. HPLC-ICP-MS 在线联用分析食品中无机硒和硒氨基酸的形态[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 38(4): 155–161.
XIONG M, QIN YL, GONG L, *et al.* Simultaneous quantification of the speciation of inorganic selenium and Se amino acids in food by high performance liquid chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 38(4): 155–161.
- [24] 李宝瑞, 陈彦卓, 韩杰, 等. 富硒黄豆中可溶性硒蛋白的提取工艺[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(3): 60–64.
LI BR, CHEN YZ, HAN J, *et al.* Extraction of soluble selenium-containing protein from selenium-enriched soybean [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(3): 60–64.
- [25] 彭立核, 谢爱萍, 谭莹, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定植物性食品中硒的形态[J]. *中国卫生检验杂志*, 2020, 30(6): 655–658.
PENG LH, XIE AIP, TAN Y, *et al.* Determination of selenium forms in vegetable food by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2020, 30(6): 655–658.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



何川川, 硕士, 实验师, 主要研究方向为食品和饮用水元素分析。
E-mail: 871800853@qq.com