

杭州市富阳区主要农产品硒含量分析及食用安全性评价

袁新跃^{1*}, 袁燕村¹, 廖刘伟¹, 李海鹏², 周阳元¹, 季昱¹, 胡路平¹,
陈瑜¹, 张培洪¹, 沈莉¹

(1. 杭州市富阳区食品安全检验检测中心, 富阳 311400; 2. 杭州市富阳区疾病预防控制中心, 富阳 311400)

摘要: **目的** 评价杭州市富阳区居民农产品硒营养水平与食用安全性。**方法** 采用随机多点布局选取富阳区主要农产品, 用超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定其硒元素含量及形态, 并以富阳区居民膳食硒摄入量来评价富阳区农产品硒营养水平与食用安全性。**结果** 富阳区主要农产品中硒含量在 2.01~241.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 不同类型的农产品中硒含量差距较大, 以有机硒的形式存在为主, 富阳区居民每日可以通过膳食从食物中摄入硒 53.58 μg 。**结论** 富阳区主要农产品中硒含量处于合理营养水平, 且主要以有机硒形式存在, 安全性高, 符合人体健康补硒要求。富阳区居民每日通过膳食从食物中摄入量接近硒元素推荐日摄入量 55 μg , 具有较好的食用安全性。

关键词: 农产品; 硒; 食用安全性; 评价

Analysis of the selenium content in agricultural products and evaluation its edible safety in Fuyang district in Hangzhou

YUAN Xin-Yue^{1*}, YUAN Yan-Cun¹, LIAO Liu-Wei¹, LI Hai-Peng², ZHOU Yang-Yuan¹,
JI Yu¹, HU Lu-Ping¹, CHEN Yu¹, ZHANG Pei-Hong¹, SHEN Li¹

(1. The Food Safety Inspection Center of Fuyang District in Hangzhou, Fuyang 311400, China; 2. Fuyang Center for Disease Control and Prevention in Hangzhou, Fuyang 311400, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the selenium nutrition level and edible safety about agricultural products in Fuyang district in Hangzhou. **Methods** The main agricultural products in Fuyang district were selected by random multi-point layout. The content and morphology of selenium were determined by ultra-high pressure microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry. The dietary nutrient levels and safety edible of agricultural products in Fuyang district were evaluated by dietary selenium intake in Fuyang district. **Results** The content of selenium in agricultural products was 2.01-241.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with big difference in different agricultural products. The existing form of selenium was mainly organic selenium. The daily intake selenium content of residents at Fuyang district was 53.58 μg . **Conclusion** The content of selenium in agricultural products in Fuyang district is reasonable and safe, with mainly organic selenium, which is suitable for body healthy of selenium supplementation. The daily intake selenium content of residents in Fuyang district is close to 55 μg , which is safe for body.

基金项目: 富阳区科技计划项目(20171226Y188)

Fund: Supported by the Science and Technology Program of Fuyang (20171226Y188)

*通讯作者: 袁新跃, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全和食品检测技术。E-mail: 116332161@qq.com

*Corresponding author: YUAN Xin-Yue, Senior Engineer, the Food Safety Inspection Center of Fuyang District in Hangzhou, No. 436, Gongwang Street, Fuyang District, Hangzhou 311400, China. E-mail: 116332161@qq.com

KEY WORDS: agricultural products; selenium; edible safety; evaluation

1 引言

硒是生态环境中重要的微量元素,也是人和动植物体内生理必需的微量元素之一^[1,2],自 1973 年,世界卫生组织将硒元素确认为人体必需的微量元素后,大量研究已表明硒对人体健康很重要^[3],摄入过量的硒会导致蹒跚病^[4],摄入量不足又会直接导致克山病、大骨节病等疾病^[5],而硒在预防癌症、心血管等疾病及延缓衰老方面也有肯定功效^[6,7]。食物是人体摄入硒的主要来源^[8],研究表明,中国 72%地区属于缺硒、低硒带,硒膳食摄入量不足严重影响着几亿人口的身体健康^[9]。随着生活水平的提高,富硒食品走入千家万户,人们越来越关注对硒的摄入补充^[10]。

硒与其他矿物元素一样具有两重性,适量有益,过量则有害,会引起人体硒中毒^[11]。研究表明,硒的日摄入量 $\geq 200 \mu\text{g/d}$ 为高硒量, $\geq 800 \mu\text{g/d}$ 为硒中毒量^[12],建议人体硒摄入量为 $55 \mu\text{g/d}$ ^[13]。研究表明富阳区土壤中硒平均含量为 0.374 mg/kg ^[14],达到中硒土壤水平,且农产品中硒含量与土壤中硒含量存在显著的正相关^[15]。因此开展我区农产品中硒食用安全评价,对保障人们硒元素健康摄入,具有重要的意义。

目前,测定硒的方法主要有联苯胺比色法^[16]、石墨炉原子吸收法^[17]、分光光度法^[18]、高效液相色谱法^[19]、氢化物-原子荧光光谱法^[20]和电感耦合等离子体质谱法^[21],其中电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)具有操作简单、高效、精确、分析速度快的特点^[22]。本研究主要以超高压微波消解前处理法结合电感耦合等离子体质谱法,快速、准确地分析杭州市富阳区主要农产品中有机硒和无机硒的含量,为评价该区主要农产品中硒食用安全提供数据依据。

2 材料与方 法

2.1 仪器、试剂与材料

2.1.1 仪器与试剂

Easyrep™超高压微波消解仪(最高压力 80 bar, 美国 CEM 公司); Nexion 300D ICP-MS(美国 PE 公司); AL204 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); SIGAM 4-16KS 离心机(德国 Sigma 公司); 69%硝酸(优级纯, 德国默克公司); 30%双氧水(优级纯, 国药集团); 1 mg/mL 硒(Se)标准溶液(中国计量科学研究院)。

2.1.2 材 料

随机多点布局,采集当地大米、蔬菜、水果、草虾及特色食品豆腐皮共 100 份,每份样品数量均不少于 500 g。

大米、蔬菜、水果等样品均采自于当地农民家或是蔬菜水果生产基地;豆腐皮采自当地豆制品企业;草虾样品采自当地水产农贸市场。

2.2 实验方法

2.2.1 总硒的测定

称取 0.2~1.0 g 样品于聚四氟乙烯微波消解管中,分别加入浓硝酸 4 mL 和 30%双氧水 2 mL,放进 Easyrep™微波消解仪中,以表 1 升温程序进行消解,消解完成后,待消解管冷却到 60 °C 以下,取出消解管,在 180 °C 温度下赶酸,待消解液小于 0.5 mL,将消解液转移至 25 mL 容量瓶,用 1%的硝酸溶液定容至 25 mL,供 ICP-MS 测定硒含量。

表 1 Easyrep™消解升温程序
Table 1 Temperature program of Easyrep™

时间/min	温度/°C	保持时间/min
0	室温	/
10	130	5
15	235	10

2.2.2 无机硒的测定

称取 0.2~1.0 g 样品于 50 mL 离心管中,加去离子水 15 mL 超纯水并混合均匀,于水浴锅中(100 °C)加热至形成匀浆(切勿蒸干),然后加入 20 mL 无水乙醇,超声提取 30 min 后,以 4000 r/min 离心 30 min,取清液于 100 mL 三角瓶中,剩余残渣反复用无水乙醇进行上述提取 2 次,合并上清液。加热蒸去大部分无水乙醇,再按照 2.2.1 方法测定上清液中硒元素的含量,即无机硒的含量^[20]。

2.2.3 有机硒的测定

根据 2.2.1 和 2.2.2 方法利用差减法换算出有机硒的含量(有机硒含量=总硒含量-无机硒含量)。

2.2.4 ICP-MS 仪器条件

采用 1 $\mu\text{g/L}$ 质谱调谐液(含有 Be、Mg、In、Ce、Pb、U)对仪器进行调谐优化,仪器灵敏度 $\text{In} \geq 40,000 \text{ cps/ppb}$,氧化物 $\text{CeO/Ce} \leq 2.5\%$,双电荷 $\text{Ce}^{++}/\text{Ce} \leq 3\%$ 。为了去除质谱干扰得到较高的灵敏度,满足食品中硒元素的测定要求,本实验选择 ^{80}Se 质量数,在动态反应池(dynamic reaction cell, DRC)条件下,采用甲烷(CH_4)作为反应气来消除 $^{80}\text{Ar}^+\text{Ar}^+$ 的干扰。实验采用 5%硝酸溶液配制 10 $\mu\text{g/L}$ 硒元素标准溶液对仪器进行优化,通过优化后得出, CH_4 流量为 0.8 mL/min, Rpq 电压为 0.7 时硒元素的信号最强,背景浓度最低,具体参数设置见表 2。

表 2 ICP-MS 工作参数
Table 2 Working Parameters of ICP-MS

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
RF 功率	1100 W	模拟电压	-1859 V
雾化气流量	1.00 L/min	脉冲电压	1306 V
等离子气流量	14 L/min	扫描方式	Peaking
CH ₄ 流量	0.8 L/min	扫描次数	20 次
RPq 值	0.7	读数	1 次
透镜电压	6.80 V	重复次数	3 次

3 结果与分析

3.1 主要农产品中硒含量及其形态分析

在富阳区范围内随机多点布局,采集富阳区生产的主要农产品 100 份,其中大米 20 份,蔬菜(西红柿、土豆、竹笋、番薯和黄瓜)30 份,水果(草莓、葡萄、桃子)30 份,豆腐皮 10 份和草虾 10 份,采用超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定其中总硒及无机硒的含量(见表 3),富阳区大米总硒含量范围在 28.30~97.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均值为 59.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$;蔬菜中总硒含量范围在 28.30~97.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均值为 32.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$;水果中硒含量范围在 2.01~14.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均值为 5.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$;豆腐皮中总硒含量范围在 73.47~241.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均值为 119.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$;草虾中总硒含量范围在

24.63~46.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均值为 38.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。不同产品类型中总硒的含量差别较大,这其中有些作物品种对硒元素富集效果的差异,也有产品中含水量高低导致;相同类别产品中硒元素的含量差异也比较大,可能是富阳地区土壤中硒含量差异所致^[14]。由表 4 可以看出,富阳区主要农产品硒元素主要以有机硒的形态存在,其中,大米中有机硒含量占总硒含量的 98.5%,蔬菜中有机硒含量占总硒含量的 95.8%,水果中有机硒含量占总硒含量的 100.0%,豆腐皮中有机硒含量占总硒含量的 97.6%,草虾中有机硒含量占总硒含量的 98.5%。从以上数据可以看出,富阳区主要农产品中硒元素主要以有机硒的形态存在。

3.2 食用安全性评价

人们主要通过膳食中的植物来获取人体所需要的硒,结合中国居民膳食营养推荐食物摄入量要求(见表 5),中国居民每日摄入谷物类食品 300~500 g/d,蔬菜类食品 400~500 g/d,水果类食品 100~200 g/d,豆制品类食品 50 g/d,鱼虾类食品 50 g/d。再结合富阳区主要农产品中总硒及有机硒的含量,按照各类食品日摄入量最大值,计算出富阳区居民每日从膳食中摄入的总硒含量为 54.89 μg ,其中有机硒的含量为 53.58 μg 。从计算结果来看,富阳区居民每日从膳食中摄入的总硒含量为 54.89 μg ,接近人体硒元素日摄入量推荐值 55 $\mu\text{g}/\text{d}$ ^[10],处于一个比较合理的水平,此外,居民摄入的总硒含量中又以有机硒为主,占总硒比例的 97%,具有较好的食用安全性。

表 3 富阳区主要农产品中总硒和无机硒含量
Table 3 The content of total selenium and inorganic in agricultural products in Fuyang district

农产品种类	样本量(n)	总硒含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	总硒含量均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	无机硒含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	无机硒含量均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
大米	20	28.30~97.28	59.06	<0.4~2.26	0.90
蔬菜	30	11.84~60.45	32.49	<0.4~2.14	1.37
水果	30	2.01~14.11	5.89	<0.4	<0.4
豆腐皮	10	73.47~241.43	119.78	<0.4~9.01	2.82
草虾	10	24.63~46.10	38.83	<0.4~1.27	0.57

表 4 富阳区主要农产品中无机硒和有机硒占比
Table 4 The occupies compares of organic Selenium and inorganic Selenium in agricultural products in Fuyang district

农产品种类	总硒含量均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	无机硒含量均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	有机硒含量均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	无机硒含量/总硒含量/%	有机硒含量/总硒含量/%
大米	59.06	0.90	58.16	1.5	98.5
蔬菜	32.49	1.37	31.12	4.2	95.8
水果	5.89	<0.4	5.89	0.0	100.0
豆腐皮	119.78	2.82	116.96	2.4	97.6
草虾	38.83	0.57	38.26	1.5	98.5

表 5 中国居民膳食营养合理摄入量参考标准
Table 5 The reference standard about reasonable dietary nutrition of Chinese

食物类别	参考日均摄入量/(g/d)
谷物类	300~500
蔬菜类	400~500
水果类	100~200
豆类及豆制品	50
鱼虾类	50

4 结论与讨论

本研究分析了富阳区主要农产品中硒含量, 及硒元素主要存在形态, 发现富阳区主要农产品中硒含量为 2.01~241.43 μg/kg, 不同类型的农产品中硒含量差异较大, 这主要跟不同产品中的含水量高低有关, 但是总体处于一

个合理安全的水平。中国营养学会对我国部分城市所做的营养调查报告指出中国成人硒摄入量不足 27 μg/d^[8], 结合中国居民膳食营养推荐食物摄入量要求, 富阳区居民每日从膳食中摄入硒的含量为 54.89 μg, 远高出我国城市成人硒摄入量值, 此外, 对照中国人体硒科学含量的相关标准(表 6)提出了成人硒摄入量为 50~400 μg/d^[10], 人体最低硒需求量为 17 μg/d, 推荐人体硒元素日摄入量为 55 μg/d, 膳食硒最高安全摄入量为 400 μg/d, 富阳区居民每日从膳食食物中摄入硒量远高于人体最低值, 接近推荐值, 又远低于最高安全摄入量, 处于一个非常合理的水平。此外, 人们主要通过膳食中的植物来获取人体所需的硒, 然而科学、合理的硒摄入并非取决于食物中总硒的含量, 更为关键的是硒的存在形态, 这直接决定了人体对硒的吸收效果^[23], 因为不同形态的硒的安全性、生物功能性存在较大的差异, 无机硒的吸收效果及安全性远不如有机硒, 而富阳区主要农产品中硒的存在形态主要以有机硒为主, 具有较好的食用安全性。

表 6 中国成人硒摄入量的相关标准
Table 6 The relative standards about selenium intake of China adult

成人硒相关生理量	人体最低硒需求量	人体生理硒需求量	推荐硒摄入量	膳食硒供给量	膳食硒最高安全摄入量	人体硒中毒界限量
硒摄入量/(μg/d)	17	40	55	50~250	400	800

参考文献

[1] 陈铭, 谭见安. 环境硒与健康关系研究中的土壤化学与植物营养学[J]. 土壤学进展, 1994, 22(4): 1-10.
 Chen M, Tan JA. Study on relationship in environment Selenium and Healthy about soil chemistry and plant nutrition [J]. Prog Soil Sci, 1994, 22(4): 1-10.

[2] 戴伟, 耿增超. 土壤硒的研究概况[J]. 西北林学院学报, 1995, 10(3): 93-97.
 Dai W, Geng ZC. The research survey of selenium in soil [J]. J Northwest Forest Univ, 1995, 10(3): 93-97.

[3] 赵少华, 宇万太, 张璐, 等. 环境中硒的生物地球化学循环和营养调控及分异成因[J]. 生态学杂志, 2005, 17(10): 1197-1203.
 Zhao SH, Yu WT, Zhang L, et al. Biogeochemical cycling of selenium, nutrition adjustment and differentiation cause in environment [J]. Chin J Ecol, 2005, 17(10): 1197-1203.

[4] Weeks BS, Hanna MS, Cooperstein D, et al. Dietary selenium and selenoprotein function [J]. Med Sci Monitor, 2012, 18(8): 127-132.

[5] Shao SX, Zheng BS. The biogeochemistry of selenium in Sunan grassland, Gansu, Northwest China, casts doubt on the belief that Marco Polo reported selenosis for the first time in history [J]. Environ Geochem Health, 2008, 30(4): 307-314.

[6] Schrauzer GN, Surai PF. Selenium in human and animal nutrition: Resolved and unresolved issues. A partly historical treatise in commemoration of the fiftieth anniversary of the discovery of the biological essentiality of selenium, dedicated to the memory of Klaus Schwarz (1914-1978) on the occasion of the thirtieth anniversary of his death [J]. Crit Rev Biotechnol, 2009, 29(1): 2-9.

[7] 孟惠平, 吕明. 微量元素硒的抗衰老作用研究[J]. 世界元素医学, 2008, 15(3): 29-33.
 Meng HP, Lv M. Study on the anti-decrepitude function of trace element selenium [J]. Stud Trac Elem Health, 2008, 15(3): 29-33.

[8] 王俊, 黄明, 徐幸莲, 等. 硒及富硒功能食品研究进展[J]. 江苏农业科学, 2003, (2): 53-56.
 Wang J, Huang M, Xu XL, et al. The research progress about selenium and selenium-enriched food [J]. Jiangsu Agric Sci, 2003, (2): 53-56.

[9] 周勋波, 吴海燕, 洪延生, 等. 作物施硒研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2002, 4(6): 45-50.
 Zhou XB, Wu HY, Hong YS, et al. Progress on application of selenium to crop [J]. Rev China Agric Sci Technol, 2002, 4(6): 45-50.

[10] 汪敏, 庄海铃. 关于人体补硒标准的研究[J]. 数理医药学杂志, 2007, 20(4): 549-550.
 Wang M, Zhuang HL. Study on standards about selenium supplementation of body [J]. J Math Med, 2007, 20(4): 549-550.

[11] 宁婵娟, 吴国良. 微量元素硒与人体健康及我国富硒食品的开发状况[J]. 山西农业科学, 2009, 37(5): 88-90.
 Ning CJ, Wu GL. Trace element selenium and human health, and development situation of se-enriched food in China [J]. J Shanxi Agric Sci,

- 2009, 37(5): 88–90.
- [12] 李丽辉, 林亲录, 陈海军. 硒的生理学功能及富硒强化食品研究进展[J]. 现代食品科技, 2005, 21(3): 198–200.
Li LH, Lin QL, Chen HJ. The biological functions of selenium and research development of se-enriched foodstuff [J]. Mod Food Sci Technol, 2005, 21(3): 198–200.
- [13] Navarro AM, Cabrera VC. Selenium in food and the human body: A review [J]. Sci Total Environ, 2008, 400(1): 115–141.
- [14] 李海鹏, 钱小平, 袁新跃. 杭州富阳农村地区土壤和主要农产品中硒含量分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(13): 1940–1941.
Li HP, Qian XP, Yuan XY. Monitoring and analysis of selenium in soil and the primary agricultural products in Fuyang district, Hangzhou [J]. China J Health Lab Technol, 2017, 27(13): 1940–1941.
- [15] 周俊, 刘兆云, 孟立冯, 等. 土壤性质对土壤-水稻系统中硒迁移的影响[J]. 土壤, 2016, 48(4): 734–741.
Zhou J, Liu ZY, Meng LF, *et al.* Selenium transport in soil-paddy plant system influenced by soil properties [J]. Soils, 2016, 48(4): 734–741.
- [16] 陈懿. 固相分光光度法测定食品中的痕量硒[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(4): 62–65.
Chen Y. Determination of trace selenium in food by solid-phase spectrophotometry [J]. Guizhou Agric Sci, 2012, 40(4): 62–65.
- [17] 梅灿辉. 胶体钼-石墨炉原子吸收直接测定枸杞酒中硒含量的方法研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(2): 1–8.
Mei CH. Direct determination of selenium content in wolfberry wine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with colloid palladium [J]. Mod Food Sci Technol, 2017, 33(2): 1–8.
- [18] 刘娟, 焦华. 分光光度法测定大米中硒含量[J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2376–2379.
Liu J, Jiao H. Determination of selenium content in rice by spectrometry [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 29(4): 2376–2379.
- [19] 吴雅颖, 桂仁意, 汤鋈, 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.* Analysis of six selenium species in bamboo shoot by high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2014, 36(5): 494–498.
- [20] 刘恒, 马盼, 王浩东, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒杂粮中有机硒和无机硒[J]. 食品科学, 2014, 35(10): 170–174.
Liu H, Ma P, Wang HD, *et al.* Determination of organic selenium and inorganic selenium in selenium-enriched grains by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Sci, 2014, 35(10): 170–174.
- [21] Xie XX, Feng CC, Ye MD, *et al.* Speciation determination of selenium in seafood by high-performance ion-exchange chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Anal Method, 2015, 8(7): 1739–1745.
- [22] 罗敏, 陈德经, 代惠萍, 等. 硒的检测方法研究进展[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(18): 202–206.
Luo M, Chen DJ, Dai HP, *et al.* Research progress of detection methods of selenium [J]. Food Res Dev, 2017, 38(18): 202–206.
- [23] Fairweather-Tait SJ. Bioavailability of selenium [J]. Eur J Clin Nutr, 1997, (51): 820–823.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



袁新跃, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全和食品检测技术。
E-mail: 116332161@qq.com