

食品中硒元素形态分析的研究进展

郭丽丽^{1,2}, 李俊^{3*}, 贺博⁴, 肖志明², 蒋晨阳¹, 张秉璇¹

(1. 青海省兽药饲料监察所, 西宁 810000; 2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081;
3. 中国农业科学院饲料研究所, 北京 100081; 4. 安康市富硒产品研发中心,
农业农村部富硒产品开发与质量控制重点实验室, 安康 725000)

摘要: 硒是人体必需的微量元素, 具有丰富的化学形态, 分为无机硒和有机硒, 不同硒形态对人体的生物活性不同。无机硒主要包括硒酸 Se(VI)、亚硒酸 Se(IV), 有机硒主要包括硒蛋白、硒核酸和硒多糖等大分子硒, 及硒代胱氨酸(selenocystine, SeCys₂)、硒代蛋氨酸(selenomethionine, SeMet)、甲基硒代半胱氨酸(methyl selenocysteine, MeSeCys)、硒代乙硫氨酸(selenoethionine, SeEt)等小分子硒化物。无机硒不易吸收, 可能对人体造成危害, 有机硒易吸收, 适当摄取对人体有多方面益处。准确测定食品中不同硒形态及具体含量, 对人体按需摄入硒元素具有重要指导意义。本文总结了近年来食品行业中硒形态检测研究涉及的领域, 包括果蔬、水产、药食同源的中药、茶叶、谷物等方面的研究, 常用的提取、分离、分析技术, 重点介绍了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术和液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术在不同食品中检测硒形态的应用情况, 并展望了未来硒形态分析的前景。

关键词: 食品; 硒形态; 提取技术; 分离技术; 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术

Research advance on the speciation of selenium in foods

GUO Li-Li^{1,2}, LI Jun^{3*}, HE Bo⁴, XIAO Zhi-Ming², JIANG Chen-Yang¹, ZHANG Bing-Xuan¹

(1. Institute of Veterinary Drug and Feed Supervision of Qinghai Province, Xining 810000, China; 2. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products of CAAS, Beijing 100081, China; 3. Feed Research Institute Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 4. The Research and Development Center of Se-enriched Products, Key Laboratory of Se-enriched Products Development and Quality Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Ankang 725000, China)

ABSTRACT: Selenium is a necessary trace element in human body, which is rich in chemical forms and divided into inorganic selenium and organic selenium, and different selenium forms have different biological activities to human body. Inorganic selenium mainly includes selenate Se (VI) and selenite Se (IV), while organic selenium mainly includes selenoprotein, selenium nucleic acid and selenium polysaccharide, as well as small molecular selenides such as selenocystine (selenocystine, SeCys₂), selenomethionine (selenomethionine, SeMet), methyl selenocystine (methyl selenocysteine, MeSeCys), selenoethionine (selenoethionine, SeEt) and so on. Inorganic selenium is not easily absorbed, which maybe harmful to human body, while organic selenium is easily absorbed, and proper intake is beneficial to human body. The accurate determination of different selenium forms and specific content in food has

基金项目: 中国富硒产业研究院富硒专项科技计划重点项目(2018FXZX02-16)

Fund: Supported by the Key Program of Special Science and Technology Plan of Selenium-Enriched Industry Research Institute of China (2018FXZX02-16)

***通讯作者:** 李俊, 博士, 研究员, 主要研究方向为饲料加工与质量安全。E-mail: lijun08@caas.cn

***Corresponding author:** LI Jun, Ph.D, Professor, Feed Research Institute of CAAS, Academy of Feed Processing and Quality Safety, No.12, Zhongguancun South Street, Haidian District, Beijing 100081, China. E-mail: lijun08@caas.cn

important guiding significance for human intake of selenium on demand. This paper summarized the research fields of selenium speciation detection in food industry in recent years, including fruits and vegetables, aquatic products, medicine and food homologous traditional Chinese medicine, tea, grain, and so on, and the commonly-used techniques of extraction, separation and analysis recently, significantly introduced the application of high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) and liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (LC-HG-AFS) in the detection of selenium speciation in different foods, and previewed the prospect of selenium speciation analysis in the future.

KEY WORDS: food; selenium speciation; extraction methods; separation technology; high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

1 引言

硒是人体必需的一种微量元素^[1], 是谷胱甘肽过氧化物酶(glutathione peroxidase, GSH-Px)的活性中心^[2], 参与人体内多种含硒酶和含硒蛋白的合成^[3], 对人体健康起着至关重要的作用^[4], 具有增强机体免疫力、抗衰老、预防多种疾病等功效^[5]。而硒摄取不足可能引起多种疾病的产生, 克山病、大骨节病就是典型的地方性硒缺乏症^[6,7]。硒是一种典型的双功能元素, 不同种类的化学形态的差别及含量决定了其在人体内的代谢行为过程, 从而导致其在人体内生物活性具有明显差异, 对人体产生毒性或有益性^[8]。

硒具有丰富、复杂的化学形态, 可分为无机硒和有机硒两大类。无机硒主要包括硒酸 Se(VI)、亚硒酸 Se(IV), 有机硒主要包括硒蛋白、硒核酸和硒多糖等大分子硒, 以及硒代胱氨酸(selenocystine, SeCys₂)、硒代蛋氨酸(selenomethionine, SeMet)、甲基硒代半胱氨酸(methyl selenocysteine, MeSeCys)、硒代乙硫氨酸(selenoethionine, SeEt)等小分子硒化物^[9]。有机硒如硒蛋白、硒多糖等对人体有益, 且容易吸收, 在保护心血管、维护神经系统健康、抵抗细菌病毒感染、防止癌症、调节机体免疫力等方面有一定的促进作用^[10-13], 而无机硒如亚硒酸盐等不易吸收, 对人体健康有一定的危害, 所以硒元素形态分析显得尤为重要。

本文重点介绍了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术和色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术在不同食品中检测硒形态的应用情况, 对研究硒的不同形态, 进而有针对性地研发富有有益硒形态的富硒食品, 对人体健康具有重要的意义。

2 硒形态分析

2.1 硒形态分析的研究领域

2013 年以来, 食品行业中不同领域的研究者一直致力于硒形态分析检测研究, 涉及到的食品种类约数十种, 研究较多的有果蔬类食品, 如食用菌^[14]、竹笋、萝卜、蘑

菇^[15]、大蒜、卷心菜^[16]、金花菜^[17]、苹果^[18]、葡萄^[19]等; 中药类食品, 如富硒灵芝孢子粉^[20]、牛蒡和三七^[21]; 水产类食品, 如舌头鱼、扇贝、海带、海红、黄尖子鱼、秋刀鱼、带鱼、鲛鱼、虾、墨鱼、章鱼、鲭鱼^[22]、海参、扇贝和鱼^[23]; 茶叶类食品, 如富硒茶叶^[24]、富硒黄山贡菊^[25]; 主食类食品: 富硒苦荞^[26]、富硒大米^[27]、转基因大豆^[28]; 真菌类食品: 富硒酵母^[29]、米曲霉^[30]等; 其他产品如饲料^[31,32]、奶粉^[33]等。

2.2 硒形态分析的一般过程

根据国际纯粹与应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)定义, 形态分析指确定分析物的原子和分子组成形式的过程, 即指对元素的各种存在形式定性分析和含量测定。微量元素的形态分析, 通常是利用色谱的分离能力与光谱的检测能力相结合, 即先采用色谱技术将元素的不同形态进行分离, 后接光谱仪器作为检测器进行检测, 实现元素不同形态的定量定性分析。硒形态分析的基本过程是先采用合适的提取方法将硒的不同形态进行提取, 让提取液进入形态分离设备进行分离, 按分离的先后顺序依次进入形态分析设备, 进行定量定性分析。

2.3 常用的提取方法

样品前处理中常用的提取方法有水提法、盐提法、酸提法、碱提法、有机溶剂提取法和蛋白酶酶解法等^[34], 近年来不同食品样品前处理提取方法多集中于超声辅助酶提法和超声辅助酸提法, 最大特点就是大部分都辅以超声波恒温条件下加入提取试剂进行提取, 其中酶提法使用非常普遍, 提取效率较高。

3 元素形态分离技术

常用于形态分析的色谱分离技术有离子色谱法(ion chromatography, IC)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、毛细管电泳技术(capillary electrophoresis, CE)等, 其中高效液相色谱法应用较为广泛。

4 元素形态分析技术

4.1 常用的形态分析技术

与色谱联用的光谱检测技术通常有原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)、原子发射光谱法(atomic emission spectrometry, AES)、原子荧光光谱法(atomiomic fluorescence spectrometry, AFS)^[35]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)等。

4.2 常用的仪器联用分析技术

随着检测技术的提高,检测领域仪器设备的进步,仪器联用技术在硒形态检测过程中应用频繁,色谱分离技术与光谱分析仪器联用技术的发展为分离检测金属元素硒的形态提供了更大的发展空间。

目前常采用的仪器联用技术,集中在高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)^[36]、高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光联用技术(high performance liquid chromatography-hydride formation-atomiomic fluorescence spectrometry, HPLC-HG-AFS)^[37]、离子色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术(ion chromatography-hydride formation-atomiomic fluorescence spectrometry, IC-HG-AFS),毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用技术(capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry, CE-ICP-MS)^[38]、亲水相互作用液相色谱-质谱联用技术(hydrophilic interaction liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry, HILIC-ICP-MS)^[39]等。

HPLC-ICP-MS 联用技术是目前最常用的硒形态分析的仪器联用技术,许多不同行业的研究人员在各自专业领域内,使用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术对不同样品基质中的硒形态进行分析检测。水的检测领域中,陆秋艳等^[40]使用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术对水中 7 种不同硒形态化合物进行了分离研究,分离出了硒酸根 Se(VI)、亚硒酸根 Se(IV)、硒代胱氨酸(SeCys₂)、甲基硒代半胱氨酸(MeSeCyS)、硒脲(SeUr)、硒代蛋氨酸(SeMet)、硒代乙硫氨酸(SeEt);线性范围在 1~100 μg/L 之间,相关系数均大于 0.9999,检出限分别为(μg/L): Se(VI) 0.15、Se(IV) 0.13、SeCyS₂ 0.18、MeSeCy 0.12、SeUr 0.25、SeMet 0.15、SeEt 0.29;建立的分析方法可在 7.5 min 内将 7 种不同硒形态化合物完全分离,具有高效、快速、灵敏、准确等优点。果蔬检测领域中,熊琨等^[16]用 HPLC-ICP-MS 联用技术检测出大蒜、蘑菇、卷心菜中 6 种硒形态:亚硒酸盐(Se(IV))、硒酸盐(Se(VI))、硒胱氨酸(SeCys₂)、硒蛋氨酸(SeMet)、甲基硒代半胱氨酸(MeSeCyS)和硒代乙硫氨酸(SeEt);使用的提取剂为蛋白酶 K、

MeSeCys、SeMet、SeEt、Se(IV)、SeCys₂ 和 Se(VI)的检出限分别为 0.25、0.20、0.35、0.15、0.30、0.15 μg/L,相关系数均大于 0.9997,建立的方法能够满足这 3 种食品中硒形态的分析。姚真真等^[18]用高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法研究分析了富硒苹果中 5 种硒形态化合物,硒代胱氨酸(SeCys₂)、甲基硒代半胱氨酸(MeSeCys)、亚硒酸根(Se(IV))、硒代蛋氨酸(SeMet)、硒酸根(Se(VI)),提取方法采用为 5 mmol/L 柠檬酸溶液室温超声提取,出峰顺序依次为 SeCys₂、MeSeCys、Se(IV)、SeMet、Se(VI),15 min 内完全分离,检出限分别为 0.6、0.7、1.0、0.9、1.0 μg/L,但实际样品的检测中未能检出各种硒形态,据分析,有可能是样品中含量过低,该方法适用性还需进一步研究。中药检测领域中,曹玉婷等^[21]用超声辅助提取法结合高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术分析测定牛蒡和三七样品中硒代胱氨酸(SeCys₂)、亚硒酸盐(SeIV)、硒代蛋氨酸(SeMet)和硒酸盐(SeVI) 4 种硒形态,样品提取采用蛋白酶 K 和脂肪酶作为提取剂,可在 8 min 内完全分离 4 种硒形态,出峰顺序依次为 SeCys₂、SeIV、SeMet、SeVI,检出限分别为 0.088、0.033、0.30 和 0.17 ng/mL,相关系数大于 0.9995,该方法可在 8 min 内分离 4 种硒形态,简便、快速、易行,方法重复性和精密度较好。茶叶领域内,陈贵宇等^[24]用高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析富硒茶叶中 5 种硒化合物含量,SeCyS₂、SeMC、Se(IV)、SeMet、Se(VI),样品提取选择蛋白酶 K,分离过程中采用单一等度洗脱方式就能较好的分离 SeCys₂、Se(IV)、SeMet、Se(VI)这 4 种硒形态化合物,但是 SeMC 与 Se(IV)在该流动相中无法分离,而采用梯度洗脱可以使 5 种硒形态化合物在较短的时间内全部得到完全分离,相关系数均大于 0.9998,该方法样品前处理简便快速,检出限较低,精密度和重复性均良好,适用于富硒茶叶中不同硒形态的测定。菌类研究领域中,张建辉等^[14]使用高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法测定富硒食用菌中的 4 种硒形态,4 价硒 Se(IV)、6 价硒 Se(VI)、硒代胱氨酸(SeCys₂)、硒代蛋氨酸(SeMet)。样品提取采用蛋白酶作为提取试剂,在 0~100 μg/L 的浓度范围内,相关系数均大于 0.997,作者将该方法检测出的硒形态含量与与国标方法测定的总硒含量进行比较,发现食用菌中的硒形态主要以有机硒为主,而有机硒中又以硒蛋氨酸为主,但 4 种硒形态的总量仅占国标方法中总硒测定结果的 80%左右,可能是由于富硒食用菌中还含有硒代半胱氨酸、甲基硒代半胱氨酸或未完全水解的硒代多肽等。

形态分析联用技术中色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术应用也较为普遍。水产品样品中使用色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术进行硒的形态检测分析较多。尚德荣等^[23]使用高压液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱(HPLC-HG-AFS)联用技术检测了海参、扇贝和鱼中 SeCys、SeIV、SeMet、SeVI 4 种硒形态;韩婷婷等^[22]使用离子色

谱-氢化物发生-原子荧光光谱(IC-HG-AFS)联用技术检测胶州湾海产品舌头鱼、扇贝、海带、海红、黄尖子鱼、秋刀鱼、带鱼、鲛鱼、虾、墨鱼、章鱼、鲭鱼中 Se(IV)、Se(VI)、SeCys、SeMet 4 种硒的不同形态。谷物类食品领域中,李瑶佳^[26]使用高效液相色谱-氢化物原子荧光联用技术分析检测了富硒苦荞中 Se(IV)、Se(VI)、硒代半胱氨酸(SeCys)、硒代蛋氨酸(SeMet) 4 种硒形态。王铁良等^[27]用高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术测定富硒大米中的硒代胱氨酸(SeCys2)、甲基硒代半胱氨酸(MeSeCys)、亚硒酸根(SeIV)、硒代蛋氨酸(SeMet)和硒酸根(SeVI) 5 种硒形态,样品提取采用链霉菌蛋白酶 E 水解超声提取。菌类硒形态分析检测中,肖志明等^[41]用高效液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱(HPLC-HG-AFS)联用技术测定了富硒酵母中硒酸 Se(VI)、亚硒酸 Se(IV)、硒代蛋氨酸(SeMet)和硒甲基硒代半胱氨酸(SeMeCys) 4 种硒形态,样品提取采用蛋白酶和胰蛋白酶酶解提取。

5 总 结

使用 HPLC-ICP-MS 联用技术和色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术是目前检测分析硒形态的最重要最有效的技术手段,本文重点综述了使用 HPLC-ICP-MS 联用技术测定硒形态的研究进展,不同样品采用合适的提取技术充分提取硒形态化合物后,均可采用此联用技术分析测定。据目前研究来看,在硒形态分析方面,样品提取方式选用酶提取方式效率较高,提取效果较显著,一般常用蛋白酶,辅以超声恒温提取;分离色谱柱一般选用反向色谱柱、离子色谱柱,流动相多采用柠檬酸溶液、己烷磺酸钠体系作为离子对试剂,以及磷酸氢二铵溶液,流动相中是否加甲醇无统一意见,大多可以分离 5~7 种不同硒形态化合物,线性关系均良好,检出限均在 0.2 $\mu\text{g/L}$ 左右,相对标准偏差均在 5%~10%之间。

6 展 望

人们对身体健康的重视和对养生保健的关注,使富硒食品需求日益增大,对人体健康切实有效的有机硒形态分析要求紧迫,未来研究前景广阔,但在实际研究过程中,不同形态的硒的提取仍然是个难点。由于样品性质差异较大,硒蛋白种类复杂,硒形态本身也容易发生转化,不同样品不同硒形态提取效率差异较大,提取效果无法精确控制,难以统一方法提取,分离过程条件设置也有差异,对检测人员技术要求较高,目前并无统一高效的提取、分离方法可以一劳永逸的解决所有种类的食品中不同硒形态的分析检测,如能建立简单易行适用范围广泛的提取技术和分离测定技术,对富硒食品的发展将起到重要的推动作用,这也是日后研究的重点。

参考文献

- [1] 黄峙,郑文杰,郭宝江. 含硒生物大分子化合物研究进展[J]. 海南大学学报(自然科学版), 2001, (2): 169-175.
Huang Z, Zheng WJ, Guo BJ. Research progress on Se-containing biomacromolecules [J]. Nat Sci J Hainan Univ (Nat Sci Ed), 2001, (2): 169-175.
- [2] 高建忠,黄克和. 动物硒蛋白研究进展[J]. 畜牧与兽医, 2004, (7): 39-42.
Gao JZ, Huang KH. Advancements in animal selenoprotein research [J]. Anim Husb Veter Med, 2004, (7): 39-42.
- [3] 李素媚. 微量元素硒的临床应用新进展[J]. 广东微量元素科学, 2009, 16(7): 8-12.
Li SM. Progress on clinical application of selenium [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2009, 16(7): 8-12.
- [4] Escudero LA, Pacheco PH, Gasquez JA, et al. Development of a FI-HG-ICP-OES solid phase preconcentration system for inorganic selenium speciation in Argentinean beverages [J]. Food Chem, 2015, 169(1): 73-75.
- [5] Ingrid A, Jacques A. Seleno-compounds in garlic and onion [J]. J Chromatogr A, 2006, 1112(1): 23-30.
- [6] 范明慧,范杰. 微量元素硒与克山病[J]. 中国地方病防治杂志, 2015, 30(6): 472-474.
Fan MH, Fan J. Microelement selenium and Keshan disease [J]. Chin J Control Endemic Dis, 2015, 30(6): 472-474.
- [7] 李海蓉,杨林生,谭见安,等. 我国地理环境硒缺乏与健康研究进展[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 381-386.
Li HR, Yang LS, Tan JA, et al. Progress on selenium deficiency in geographical environment and its health impacts in China [J]. Current Biotechnol, 2017, 7(5): 381-386.
- [8] 吴雅颖,桂仁意,汤望,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 combined [J]. Acta Nutr Sinica, 2014, 36(5): 494-498.
- [9] 程建中,杨萍,桂仁意. 植物硒形态分析的研究综述[J]. 浙江农业大学学报, 2012, 29(2): 288-295.
Cheng JZ, Yang P, Gui RY. Research progress on speciation of selenium compounds in plants [J]. J Zhejiang For Coll, 2012, 29(2): 288-295.
- [10] 李升和,靳二辉,周金星,等. 有机硒在人和动物应用方面的研究进展[J]. 安徽科技学院学报, 2013, 27(1): 1-5.
Li SH, Jin EH, Zhou JX, et al. The research progress of applications of organic selenium in humans and animals [J]. J Anhui Sci Technol Univ, 2013, 27(1): 1-5.
- [11] 左家瑞,秦正平,张朝富,等. 大米硒营养及生产富硒留胚米原料的选择[J]. 粮食与饲料工业, 2016, (10): 13-14.
Zuo JR, Qin ZP, Zhang CF, et al. Selenium nutrition of rice and selection of raw material for production of rich selenium rice with remained germ [J]. Cereal Feed Ind, 2016, (10): 13-14.
- [12] 李方正,吴方,徐进宜. 有机硒化合物及其生物学活性的研究进展[J]. 药学与临床研究, 2016, 24(2): 139-144.
Li FZ, Wu F, Xu JY. Advances in the research of biological activity of organic selenium compounds [J]. Pharm Clin Res, 2016, 24(2): 139-144.

- [13] 颜雪明, 洪敏, 张华, 等. 微量元素硒及有机硒药物研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2003, (9): 1-10.
Yan XM, Hong M, Zhang H, *et al.* Progress in studies of trace element selenium and organoselenium compounds as pharmaceuticals [J]. Trace Elem Sci, 2003, (9): 1-10.
- [14] 张建辉, 汪霞丽, 胡勇辉, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定富硒食用菌中的4种硒形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4688-4693.
Zhang JH, Wang XL, Hu YH, *et al.* Determination of four selenium species in selenium-enriched edible fungi by hyphenated technique of high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(12): 4688-4693.
- [15] 熊珺, 覃毅磊, 龚亮, 等. 超声辅助酶法提取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用分析食品中无机硒和硒氨基酸6种硒形态[J]. 食品科技, 2016, 41(12): 266-272.
Xiong J, Qin YL, Gong L, *et al.* Simultaneous quantification of the speciation of inorganic selenium and Se amino acids in food by ultrasonic assisted enzymatic extraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Sci Technol, 2016, 41(12): 266-272.
- [16] 熊珺, 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]. 食品工业科技, 2017, 38(4): 67-72.
Xiong J, 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]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(4): 67-72.
- [17] 刘剑. 金花葵富硒及硒多糖的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.
Liu J. Study on selenium rich and selenium polysaccharide of jinhuaui [D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2018.
- [18] 姚真真, 哈雪姣, 马智宏, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法检测富硒苹果中5种硒形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(3): 475-480.
Yao ZZ, Ha XJ, Ma ZH, *et al.* Determination of 5 kinds of selenium species in selenium-enriched apples by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(3): 475-480.
- [19] 刘丽. 葡萄富硒特性及硒的形态分析[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2017.
Liu L. Research of selenium enrichment characteristic and speciation analysis in grape [D]. Shenyang: Liaoning University, 2017.
- [20] 王欣, 幸苑娜, 陈泽勇, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法检测富硒食品中6种硒形态[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1669-1674.
Wang X, Xing YN, Chen ZY, *et al.* Determination of 6 selenium species in selenium-enriched food by hyphenated technique of high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(11): 1669-1674.
- [21] 曹玉斌, 闫丽珍, 黄红丽, 等. 超声辅助提取结合高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定牛蒡和三七中硒形态[J]. 分析化学, 2015, 43(9): 1329-1334.
Cao YP, Yan LZ, Huang HL, *et al.* Determination of selenium species in burdock and panax notoginseng using ultrasonic assistant extraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2015, 43(9): 1329-1334.
- [22] 韩婷婷, 崔鹤, 宋田, 等. 离子色谱-氢化物发生-原子荧光光谱(IC-HG-AFS)联用技术检测胶州湾海产品中硒的赋存形态[J]. 食品工业科技, 2016, 37(18): 81-84, 99.
Han TT, Cui H, Song T, *et al.* Selenium speciation analysis in aquatic products of Jiaozhou bay by ion chromatographic hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(18): 81-84, 99.
- [23] 尚德荣, 秦德元, 赵艳芳, 等. 高压液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱(HPLC-HG-AFS)联用技术检测水产品中硒的赋存形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(6): 1847-1852.
Shang DR, Qin DY, Zhao YF, *et al.* Selenium speciation analysis in aquatic products by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(6): 1847-1852.
- [24] 陈贵宇, 潘煜辰, 李清清, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析富硒茶叶中硒的形态[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 155-159.
Chen GY, Pan YC, Li QQ, *et al.* Speciation analysis of selenium in selenium-enriched tea by HPLC-ICP-MS [J]. Food Sci, 2018, 39(8): 155-159.
- [25] 许月明, 周守标, 孔娟娟. 富硒黄山贡菊中硒的浸出率及硒形态分析[J]. 绵阳师范学院学报, 2017, 36(5): 55-57.
Xu YM, Zhou SB, Kong JJ. On the extraction rate of selenium and the shap of selenium in the Se-enriched florists chrysanthemum [J]. J Mianyang Teachers' Coll, 2017, 36(5): 55-57.
- [26] 李瑶佳. 高效液相色谱-氢化物原子荧光联用技术分析富硒苦芥中的硒形态[J]. 山东化工, 2018, 47(21): 89-91, 103.
Li YJ. Analysis of selenium forms in selenium-enriched buckwheat using HPLC-HG-AFS [J]. Shandong Chem Ind, 2018, 47(21): 89-91, 103.
- [27] 王铁良, 张会芳, 魏亮亮, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术测定富硒大米中的5种硒形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2185-2190.
Wang TL, Zhang HF, Wei LL, *et al.* Determination of 5 kinds of selenium species in rice by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(6): 2185-2190.
- [28] 杨修斌, 王丙涛, 俞坤, 等. HPLC-ICP-MS 联用检测转基因大豆中的硒形态[J]. 现代食品科技, 2015, 31(2): 280-284.
Yang XB, Wang BT, Yu K, *et al.* Determination of selenium species in genetically modified soybean by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 31(2): 280-284.
- [29] 陆奕娜, 张林田, 卢金素, 等. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定富硒酵母中硒形态的不确定度评定[J]. 检验检疫学刊, 2018, 28(5): 5-10.
Lu YN, Zhang LT, Lu JS, *et al.* The assessment of measurement uncertainty of selenium species in selenium-enriched yeast by HPLC-ICP-MS [J]. J Insp Quarant, 2018, 28(5): 5-10.
- [30] 李红卫, 王开萍, 吴娱, 等. 柱前衍生-反相高效液相色谱法检测富硒米曲霉中有机硒形态[J]. 食品科学, 2015, 36(22): 137-141.
Li HW, Wang KP, Wu Y, *et al.* Determination of organic selenium compounds in selenium-enriched aspergillus oryzae by pre-column derivatization-RP-HPLC method [J]. Food Sci, 2015, 36(22): 137-141.
- [31] 刘成新. 饲料中硒、砷和汞形态分析方法的建立与应用[D]. 北京: 中

- 国农业科学院, 2018.
- Liu CX. Establishment and application of speciation analysis method of selenium, arsenic and mercury in feed [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Science, 2018.
- [32] 王金荣, 付佐龙, 邢志, 等. 液相色谱-原子荧光光谱联用 (HPLC-HG-AFS) 技术对饲料及富硒酵母中硒形态的分析[J]. 饲料工业, 2013, 34(1): 47–50.
- Wang JR, Fu ZL, Xing Z, *et al.* Analysis of selenium speciation in feed and selenium-enriched yeast by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. Feed Ind, 2013, 34(1): 47–50.
- [33] 林立, 孙海波, 孙继红. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定奶粉中的硒形态[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(9): 907–911.
- Lin L, Sun HB, Sun JH. Determination of selenium species in milk powder by IC-ICP-MS [J]. PTCA (PartB: Chem Anal), 2015, 51(9): 907–911.
- [34] 薛霞, 可成友, 于亮, 等. 天然有机硒的提取方法研究[J]. 亚太传统医药, 2010, 6(1): 134–138.
- Xue X, Ke CY, Yu L, *et al.* The extraction methods of natural organic selenium [J]. Asia-Pacific Tradit Med, 2010, 6(1): 134–138.
- [35] 陆晓奇, 王健, 朱元元, 等. 典型富硒植物中硒形态和生物可给性研究[J]. 土壤, 2018, 50(6): 1229–1234.
- Lu XQ, Wang J, Zhu YY, *et al.* Study on Se speciation and bioaccessibility of typical Se-enriched plants [J]. Soils, 2018, 50(6): 1229–1234.
- [36] 王翠翠, 李艳苹, 刘小骐, 等. HPLC 与 ICP-MS 联用测定海水中 5 种硒形态[J]. 中国给水排水, 2018, 34(22): 111–115.
- Wang CC, Li YP, Liu XQ, *et al.* Determination of 5 selenium species in seawater by hyphenated technique of high performance liquid chromatography (HPLC) and inductivity coupled plasma mass spectrometry [J]. China Water Wastewater, 2018, 34(22): 111–115.
- [37] 秦玉燕, 时鹏涛, 王运儒, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒食品中 5 种形态硒的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(5): 566–572.
- Qin YY, Shi PT, Wang YR, *et al.* HPLC-HG-AFS determination of 5 species of selenium in foodstuffs rich in selenium [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2018, 54(5): 566–572.
- [38] Zhao YQ, Zheng JP, Yang MW, *et al.* Speciation analysis of selenium in rice samples by using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2011, 84(3): 983–988.
- [39] Aleksandra S, Krystyna P. Hydrophilic interaction liquid chromatography in the speciation analysis of selenium [J]. J Chromatogr B, 2018, (8): 1074–1075.
- [40] 陆秋艳, 张文婷, 林秋莲, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用快速同时分析水中 5 种砷和 7 种硒[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1671–1674.
- Lu QY, Zhang WT, Lin QL, *et al.* Rapid simultaneous determination of 5 kinds of arsenic and 7 kinds of selenium in water by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environ Chem, 2018, 37(7): 1671–1674.
- [41] 肖志明, 宋荣, 贾铮, 等. 液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱法测定富硒酵母中硒的形态[J]. 分析化学, 2014, 42(9): 1314–1319.
- Xiao ZM, Song R, Jia Z, *et al.* Quantitative determination of selenium species in Se-enriched yeast using liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42(9): 1314–1319.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



郭丽丽, 硕士, 主要研究方向为饲料检验、食品加工与安全。
E-mail: guolili820324@163.com



李俊, 研究员, 博士, 主要研究方向为饲料加工与质量安全。
E-mail: lijun08@caas.cn