

市售富硒食品中硒形态及含量的分析

冯洪燕^{1,2}, 杨从发^{1*}, 钱亮亮², 陈小娟^{1,2}, 杨维琴², 朱文轩², 张婷^{1,2}

(1. 江苏海洋大学食品科学与工程学院, 连云港 222005; 2. 连云港市质量技术综合检验检测中心, 连云港 222005)

摘要: **目的** 研究市售富硒食品中硒元素的存在形态及含量情况。**方法** 优化电感耦合等离子体质谱法, 以 Ge 元素作为内标, 采用 He 碰撞池模式, 测定富硒食品中总硒、无机硒含量。对 100 批次市售富硒食品进行检测, 按照相关标准分析富硒食品的质量水平。**结果** 优化的方法能够有效提取样品中总硒、无机硒, 线性相关系数为 0.9999, 回收率为 80%~110%, 均能满足检验要求。有 30 批次富硒食品中总硒含量低于标示值的 80%, 不符合 GB 28050—2011《食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则》要求, 8 批次富硒大米总硒含量超出 GB/T 22499—2008《富硒稻谷》规定的 0.04~0.30 mg/kg 范围, 其中 2 批次大米的总硒超过最高限量的 2 倍; 此外, 9 批次样品的有机硒占比少于总硒含量的 80%, 不符合 DBS 42/002—2014《食品安全地方标准 富有机硒食品硒含量要求》要求。**结论** 市售富硒食品存在总硒含量不达标或超标、有机硒占比过低等质量问题, 抽检的样本中有 30% 产品的标识硒含量与真实值不符合, 富硒产地总硒含量和有机硒占比的不合格率明显低于非富硒产地。

关键词: 富硒食品; 总硒; 无机硒; 有机硒; 电感耦合等离子体质谱法

Analysis of the form and content of selenium in commercial selenium-rich food

FENG Hong-Yan^{1,2}, YANG Cong-Fa^{1*}, QIAN Liang-Liang², CHEN Xiao-Juan^{1,2}, YANG Wei-Qin², ZHU Wen-Xuan², ZHANG Ting^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 2. Lianyungang Comprehensive Inspection and Testing Center for Quality and Technology, Lianyungang 222005, China)

ABSTRACT: Objective To study the form and content of selenium in commercial selenium-rich food. **Methods** The inductively coupled plasma mass spectrometry was optimized, and the content of total selenium and inorganic selenium in selenium-rich food were determined by using Ge element as internal standard and He collision cell model. The 100 batches of selenium-rich food on the market were tested and the quality level of selenium-rich food was analyzed according to relevant standards. **Results** The optimized method can effectively extract total Se and inorganic Se from samples. The linear correlation coefficient was 0.9999, and the recoveries were 80%-110%, which could meet the test requirements. The total selenium content of 30 batches of selenium-enriched foods was less than 80% of the labeled value, which did not meet the requirements of GB 28050—2011 *National standard for nutrition labeling of prepackaged foods*. The total selenium content of 8 batches of selenium-enriched rice exceeded the range of 0.04-0.30

基金项目: 江苏省海洋资源开发研究院(连云港)项目(HKK201617)

Fund: Supported by the Foundation of the Jiangsu Marina Resources Development Research Institute (HKK201617)

***通信作者:** 杨从发, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能食品的研发与检测。E-mail: 412863068@qq.com

***Corresponding author:** YANG Cong-Fa, Ph.D, Associate Professor, School of Food Science and Technology, College of Food Science and Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China. E-mail: 412863068@qq.com

mg/kg stipulated in GB/T 22499—2008 *Selenium-enriched rice*. Two batches of rice contained more than twice the maximum selenium limit. In addition, the proportion of organic selenium in 9 batches of samples was less than 80% of the total selenium content, which did not meet the requirements of DBS 42/002—2014 *Requirements for selenium content in organic selenium-rich foods*. **Conclusion** There are some quality problems in the selenium-rich food on the market, such as the total selenium content is not up to standard or exceeding standard, and the proportion of organic selenium is too low. In the samples sampled, 30% of the products' labeled selenium content does not conform to the real value. The unqualified rate of total selenium content and organic selenium proportion in the selenium-rich producing areas is significantly lower than that in the non-selenium-rich producing areas.

KEY WORDS: selenium-rich food; total selenium; inorganic selenium; organic selenium; inductively coupled plasma mass spectrometry

0 引言

硒是人体必需的微量元素,与人体健康密切相关^[1-3],具有抗癌、解毒、抗衰老等作用^[4],膳食中硒摄入量不足会引起缺硒性疾病,如克山病、大骨节病、心脏病等^[5]。人体补硒的重要来源是富硒农产品,但我国富硒土壤面积较少,约 2/3 的地区是低硒地带,其中约 30% 的地区缺硒严重,约 7 亿人口生活在低硒地区^[6]。因此,科研人员通过施用无机硒肥培养农作物或通过微生物获取人工硒强化产品,如富硒谷物、富硒水果、富硒蔬菜、富硒酵母等,各种富硒产品已经成为解决人体缺硒问题的一个重要途径^[7]。但是,硒的食用阈值很窄,中国营养学会推荐的成年人摄入量为 50~200 $\mu\text{g/d}$,浓度太低达不到预期效果,过量食用又会造成中毒现象。而且,硒的活性和功能主要取决于硒的化学形态^[8-9],无机硒不易被人体吸收且毒性比较大,食入过量的无机硒会导致人体中毒^[10],有机硒安全性相对较高,易被人体吸收利用,但也有安全阈值。因此盲目补硒存在一定的健康安全风险。

硒在自然界中主要以无机硒盐的形式存在,在生物体中形态比较多,已经被证实有 20 多种,主要存在形式有 5 种:亚硒酸盐[Se(IV)]、硒酸盐[Se(VI)]、硒代蛋氨酸(SeMet)、硒代胱氨酸(SeCys2)以及甲基-硒代半胱氨酸(MeSeCys)^[11]。针对这些不同形态的硒化合物,出现许多相应的检测方法,例如原子吸收光谱法^[12]、原子荧光光谱法^[13-14]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[15-20]。在无机硒的提取方面,有多种提取方法^[21-24],常用的有水提取法、酸提取法^[25]、碱提取法,通过加标实验发现这几种提取无机硒的方法有一定局限性,回收率偏低^[26],主要原因是加入的无机硒和样品中的复杂基质发生吸附作用。为此,本研究使用磷酸二氢钾溶液作为提取液,通过在提取液中加入硫酸铜将样品吸附的无机硒置换出来,利用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)将提取液中的硒

酸根和亚硒酸根进行分离,然后用 ICP-MS 进行定量检测样品中无机硒,对市售富硒食品进行抽样检测,探究其中硒的存在形态及产品质量情况,以期提高无机硒加标回收率,为规范富硒食品的经营活动提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

iCAPRQ 电感耦合等离子体质谱仪、U3000 高效液相色谱仪(赛默飞世尔科技公司);BSA224S-CW 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司,北京);HH-100 超级恒温混匀仪(杭州佑宁仪器有限公司);H/T16MM 离心机(湖南赫西仪器装备有限公司);AS20500A 超声清洗器(天津奥特赛恩斯仪器有限公司)。

磷酸二氢钾、磷酸氢二胺、硫酸铜、碘化钾、氢氧化钾、甲酸(分析纯)、盐酸(优级纯)、甲醇(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司);四丁基溴化铵(色谱纯,美国 Sigma 公司);亚硒酸根溶液[Se(IV)GBW10032, (42.9±0.9) $\mu\text{g/g}$,以 Se 计]、硒酸根溶液[Se(VI), GBW10033, (41.5±1.3) $\mu\text{g/g}$,以 Se 计](中国计量科学研究院);实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

100 批次富硒食品购自拼多多、京东、天猫、淘宝网络平台以及江苏省的实体店。其中,对于有文献报道为富硒主产地的湖北、安徽、广西和陕西省共抽取 61 批次,其他非富硒产地有 39 批次;以主打品种为主,同时兼顾小众品牌,富硒大米抽取 31 批次,富硒茶叶 28 批次,小麦胚芽 8 批次,麦片 7 批次,乳制品 6 批次,饮用水 5 批次,其他类共有 15 批次,包括玉米、植物油、鸡蛋等 7 个小品种。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

(1)无机硒提取方法

将富硒食品用粉碎机粉碎后过 0.25 mm (60 目)尼龙筛,取过筛后的物料 1.0 g,加入浸提液(0.1 mol/L 磷酸二氢钾+60 mg/L 硫酸铜溶液)后用超级恒温混匀仪浸提 2 h

(70 ℃、1500 r/min), 将物料离心(5000 r/min, 10 min), 用 0.45 μm 滤膜过滤, 收集滤液待测。

(2)总硒消解方法: 称取固体样品 0.2~0.5 g 于微波消解罐中, 加入 5~10 mL 硝酸, 加盖放置 1 h 或过夜, 旋紧罐盖, 用微波消解仪进行消解。消解程序结束后取出, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上, 于 100 ℃加热 30 min, 用水定容至 25 mL, 混匀、待测。

1.2.2 测定

(1)总硒测定

将总硒消解液注入电感耦合等离子体质谱仪, 以 Ge 元素作为内标, 采用 He 碰撞池模式, 测定样品中总硒含量。

(2)无机硒测定

HPLC 与 ICP-MS 用 PEEK 管连接, 将无机硒提取液注入高效液相色谱仪, 把硒酸根和亚硒酸根进行分离, 以 Ge 元素作为内标, 采用 He 碰撞池模式, 用电感耦合等离子体质谱仪进行定量测定, 得到样品中硒酸根和亚硒酸根含量。

1.2.3 回收率实验

在样品中分别添加 3 个水平浓度的总硒、硒酸根、亚硒酸根标准溶液, 其他步骤按照总硒和无机硒的测定方法进行测定, 计算回收率。

1.2.4 仪器工作参数

HPLC: C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 2% 甲醇+25 mmol/L 磷酸氢二铵+0.5 mmol/L 四丁基溴化铵溶液; pH=6.0; 流速 1.0 L/min; 柱温: 30 ℃; 进样体积 100 μL。

ICP-MS: RF 功率 1550 W; 冷却气流量 15 L/min; 辅助气流量 0.8 L/min; 载气流速 1.14 L/min; 采样深度 7 mm; 雾化室温度 2 ℃; Ni 采样锥; Ni 截取镍。

1.3 数据处理

总硒含量的计算方法参照 GB 5009.93—2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》, 即富硒食品中所有形态硒的含量之和; 无机硒含量的算法参照 DBS 42/010—2018《食品安全地方标准 富硒食品中无机硒的测定方法》, 即硒酸盐(Se(VI))和亚硒酸盐(Se(IV))之和; 有机硒含量为总硒含量减去无机硒含量。所有实验做 3 次平行实验, 结果用 $\bar{x} \pm s$ 表示, 利用 Origin 9.0 软件进行数据分析处理。

2 结果与分析

2.1 方法的线性方程、相关系数和检出限

测定不同浓度硒标准溶液, 获得不同基质样品的线性方程和相关系数; 对空白溶液进行 11 次响应强度的测定, 计算 11 次检测值的标准差, 3 倍的标准差所对应的结果即为检出限。如表 1 所示, 5 种富硒食品的线性相关系数在 0.9993~0.9999 之间, 线性关系良好; 线性范围在 0.5~40 μg/L 之间; 总硒的检出限为 0.01 mg/kg; 无机硒的检出限为 0.02~0.068 mg/kg。研究结果表明该方法的线性 and 检出限均能满足要求。

2.2 方法的回收率和精确度

分别在样品中添加 3 个浓度水平的标准溶液, 其他步骤按照总硒和无机硒的测定方法进行测定, 计算回收率, 结果见表 2。由表 2 可知, 不同富硒食品中总硒、无机硒的加标回收率在 80%~110%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.7%~8.4%, 表明该方法具有较好的回收率和精密度。

表 1 线性方程、相关系数和检出限
Table 1 Linear equations, correlation coefficients and limits of detection

项目	线性方程	线性范围/(μg/L)	相关系数	检出限/(mg/kg)
总硒	$Y=132.2593X+13.7037$	0.5~40.0	0.9999	0.010
大米 Se(IV)	$Y=282.6984X+6.6667$	0.5~40.0	0.9996	0.020
大米 Se(VI)	$Y=246.2120X+5.5556$	0.5~40.0	0.9997	0.026
茶叶 Se(IV)	$Y=125.2568X+0.3704$	0.5~40.0	0.9994	0.052
茶叶 Se(VI)	$Y=171.8652X+2.5926$	0.5~40.0	0.9993	0.068
麦片 Se(IV)	$Y=163.0455X+1.4815$	0.5~40.0	0.9995	0.034
麦片 Se(VI)	$Y=149.3452X+3.8713$	0.5~40.0	0.9996	0.030
小麦胚芽 Se(IV)	$Y=156.8863X+4.0625$	0.5~40.0	0.9995	0.040
小麦胚芽 Se(VI)	$Y=196.5874X+3.0219$	0.5~40.0	0.9994	0.036
乳制品 Se(IV)	$Y=256.3120X+1.4528$	0.5~40.0	0.9996	0.031
乳制品 Se(VI)	$Y=238.0346X+2.6642$	0.5~40.0	0.9998	0.029

注: X 为质量浓度, μg/L, Y 为信号强度; Se(IV)为亚硒酸盐(以 Se 计), Se(VI)硒酸盐(以 Se 计)。

表 2 方法的回收率和精密度(n=3)
Table 2 Recoveries and precisions of this method (n=3)

项目	本底值/μg	加标量/μg	测定值/μg	回收率/%	RSD/%
总硒	0.57	0.5	1.04±0.042	94	3.2
	0.57	1.0	1.54±0.030	97	4.6
	0.57	2.0	2.52±0.046	97.5	3.2
大米 Se(IV)	0.16	0.1	0.24±0.019	87.5	5.0
	0.16	0.2	0.33±0.042	85	6.1
	0.16	0.4	0.54±0.021	95	4.6
大米 Se(VI)	0.12	0.1	0.23±0.008	110	2.5
	0.12	0.2	0.31±0.027	95	3.6
	0.12	0.4	0.51±0.056	97.5	4.2
茶叶 Se(IV)	0.21	0.2	0.39±0.042	90	3.8
	0.21	0.4	0.58±0.065	92.5	4.1
	0.21	0.8	0.99±0.035	97.5	8.4
茶叶 Se(VI)	0.15	0.1	0.23±0.042	80	5.1
	0.15	0.2	0.34±0.058	95	3.4
	0.15	0.4	0.53±0.051	95	6.5
麦片 Se(IV)	0.11	0.1	0.22±0.040	110	7.1
	0.11	0.2	0.29±0.062	90	5.3
	0.11	0.4	0.52±0.035	102.5	2.6
麦片 Se(VI)	0.18	0.1	0.27±0.041	90	6.3
	0.18	0.2	0.37±0.068	95	4.2
	0.18	0.4	0.59±0.037	102.5	1.7
小麦胚芽 Se(IV)	0.23	0.2	0.42±0.052	95	5.8
	0.23	0.4	0.61±0.028	95	6.1
	0.23	0.8	1.02±0.030	98.8	2.3
小麦胚芽 Se(VI)	0.31	0.3	0.60±0.023	96.7	4.7
	0.31	0.6	0.90±0.052	98.3	2.6
	0.31	1.2	1.52±0.041	100.8	4.5
乳制品 Se(IV)	0.13	0.1	0.24±0.030	110	3.0
	0.13	0.2	0.34±0.018	105	5.9
	0.13	0.4	0.52±0.026	97.5	4.1
乳制品 Se(VI)	0.19	0.2	0.40±0.036	105	6.0
	0.19	0.4	0.60±0.052	102.5	7.1
	0.19	0.8	1.0±0.064	101.2	4.3

2.3 硒不合格率总体情况

采集的富硒食品产地涉及如下 16 个省份，主要集中在

在湖北、安徽、江苏、陕西、广西、广东、黑龙江 7 个省份，其他省份的样品个数低于 5 个。按照产地统计总硒、

无机硒、有机硒不合格情况, 结果见表 3。

由表 3 可知湖北、安徽、江苏和陕西 4 个省份的硒不合格率低于 50%, 分别为 29.6%、35.3%、37.5%、42.9%, 其中湖北的硒不合格率最低, 可能由于湖北拥有的天然富硒土壤。黑龙江、广东、广西的不合格率均超过 50%, 分别为 60.0%、57.1%、50.0%。其他低于 5 批次的样品取样量少, 不具有代表性, 故此处不做分析。

2.4 总硒不合格率的产地差异

我国硒资源分布非常不均, 不仅有横跨东北到西南的马鞍形土壤缺硒带, 也有湖北恩施、安徽石台、陕西安康等天然富硒区^[27]。本次采集的样品涉及 3 个富硒主产地: 湖北恩施、安徽石台、陕西紫阳。将富硒产地和非富硒产地的总硒不合格率进行统计分析(低于 5 批次的不予统计), 结果见

图 1。陕西紫阳、安徽石台、湖北恩施 3 个富硒产地的总硒不合格率均比较低, 依次为 0、14.3%和 25.9%, 非富硒地区江苏、广西、广东、黑龙江不合格率分别为 37.5%、50.0%、57.1%、60.0%, 其中有 2 批次苦荞茶的总硒结果非常低, 均在检出限附近, 而标示值分别为 8 μg/100 g、15.0 μg/100 g, 存在随意标注或者假冒富硒产品情况。

2.5 有机硒占比不合格率

湖北省 DBS 42/002—2014《食品安全地方标准 富有机硒食品硒含量要求》规定有机硒含量应≥80%总硒含量, 对采集的样品中有机硒含量及占比进行分析, 结果表明 81%的富硒食品中硒主要以有机硒的形态存在, 有机硒含量占比高于 80%, 有 9 批次有机硒占比不达标, 不合格率为 9%, 结果见表 4。

表 3 不同产地的硒不合格率分布(n=3)
Table 3 Distribution of unqualified rate of selenium of different producing areas (n=3)

产地	样品总个数/个	总硒不合格项/项	有机硒不合格项/项	不合格项小计/项	不合格样品个数/个	不合格率/%
湖北	27	7	1	8	8	29.6
安徽	17	4	4	8	6	35.3
江苏	8	3	0	3	3	37.5
陕西	7	3	0	3	3	42.9
广西	10	5	1	6	5	50
广东	7	4	0	4	4	57.1
黑龙江	5	3	0	3	3	60
江西	4	0	0	0	0	0
辽宁	2	0	0	0	0	0
云南	1	0	0	0	0	0
山东	3	1	0	1	1	33.3
山西	2	1	0	1	1	50
内蒙古	2	0	2	2	2	100
河北	2	2	0	2	2	100
宁夏	2	2	1	3	2	100
吉林	1	1	0	1	1	100
合计	100	36	9	45	41	41

注: 产地为安徽、宁夏、广西 3 省中的总硒不合格项中分别包含 2 项、1 项、1 项有机硒不合格。

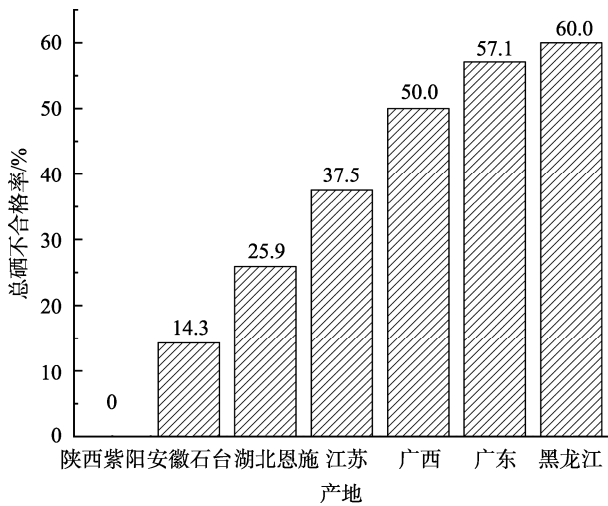


图 1 总硒不合格率统计
Fig.1 Statistics of unqualified rates of total selenium

表 4 有机硒不合格率统计

Table 4 Statistics of unqualified rate of organic selenium

产地	样品总个数/个	不合格个数/个	不合格率/%
富硒产地	36	2	5.6
非富硒产地	64	7	10.9
合计	100	9	9

由表 4 可知富硒产地有机硒占比不合格率明显低于非富硒产地。非富硒地区安徽舒城的 2 批次富硒米，有机硒占比非常低，为 5.81%和 22.05%，原因可能是在种植水稻的过程中人工喷洒无机硒肥料转化不全，或者是直接将无机硒盐喷洒在大米中所致。

3 结 论

本研究改进了 ICP-MS 检测硒食品中总硒、无机硒的方法，该方法线性关系良好，回收率和准确度均满足检验要求，可用于富硒食品中硒的分析。利用该方法，对采集的 100 批次富硒食品的总硒含量及其存在形态进行分析，结果表明，非富硒地区的总硒和有机硒不合格率均比富硒地区的高。硒的食用安全阈值很窄，摄入硒含量超标的富硒食品会带来健康风险，此次调研的 100 批次富硒食品中有 8 批次大米超出的总硒含量超出 GB/T 22499—2008《富硒稻谷》上限值。另外，硒的生物活性和功能性取决于硒的存在形态，本次采集的富硒食品大部分主要以有机硒形态存在，但有 4 批次的富硒产品有机硒占比低于 50%，可能在人工富硒过程中有机硒转化不完全，导致无机硒残留过高。建议监管部门加强富硒食品监管，督促生产企业将硒含量控制在适当范围，规范富硒食品的标签标示，准确

标识有机硒含量，引导消费者正确补硒，有效降低因盲目补硒给人体健康带来的风险。

参考文献

[1] 张泽洲, 朱元元, 李梦, 等. 生物样品中硒的形态分析方法研究进展 [J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 409–414.
ZHANG ZZ, ZHU YY, LI M, *et al.* Progress on selenium speciation analysis in biological samples [J]. Current Biotechnol, 2017, 7(5): 409–414.

[2] BAKIRDERE S, VOLKAN M, ATAMAN OY. Selenium speciation in chicken breast samples from inorganic and organic selenium fed chickens using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Composition Anal, 2018, 71: 28–35.

[3] 董亚蕾, 刘文婧, 曹进, 等. 超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱法测定富硒食品中的硒代氨基酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2401–2406.
DONG YL, LIU WJ, CAO J, *et al.* Determination of selenoaminoacid in selenium enriched foods by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(7): 2401–2406.

[4] FAROOQ MU, TANG ZC, ZENG R, *et al.* Accumulation, mobilization, and transformation of selenium in rice grain provided with foliar sodium selenite [J]. J Sci Food Agric, 2019, 99(6): 2892–2900.

[5] 房艳, 王贝, 高俊海, 等. 高效液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱法测定食品中多形态硒含量[J]. 食品科学技术学报, 2020, 38(6): 69–75.
FANG Y, WANG B, GAO JH, *et al.* Determination of content of polymorphic selenium in foods by HPLC-HG-AFS [J]. J Food Sci Technol, 2020, 38(6): 69–75.

[6] 肖庆. 硬粒小麦蛋白的生物信息学研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
XIAO Q. Bioinformatics studying of the selenoprotein in durum wheat [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.

[7] SMITS JE, KROHN RM, AKHTAR E, *et al.* Food as medicine: Selenium enriched lentils offer relief against chronic arsenic poisoning in Bangladesh [J]. Environ Res, 2019, 176: 108561.

[8] HAWRYLAK-NOWAK B, MATRASZEK R, POGORZELEC M. The dual effects of two inorganic selenium forms on the growth, selected physiological parameters and macronutrients accumulation in cucumber plants [J]. Acta Physiol Plant, 2015, 37(2): 41–54.

[9] YIN HQ, QI ZY, LI MQ, *et al.* Selenium forms and methods of application differentially modulate plant growth, photosynthesis, stress tolerance, selenium content and speciation in *Oryza sativa* L [J]. Ecotox Environ Saf, 2019, 169: 911–917.

[10] 邵秀清, 秦文友, 张梦, 等. 高效液相色谱串联质谱法检测蚯蚓体内硒代氨基酸[J]. 环境化学, 2019, 38(5): 1057–1064.
SHAO XQ, QIN WY, ZHANG M, *et al.* Determination of seleno amino acids in earthworms by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry [J]. Environ Cherm, 2019, 38(5): 1057–1064.

[11] 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.* Detemination 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.
- [12] LI ZY, DENG BY, SHEN CY, *et al.* Selenium speciation using capillary electrophoresis coupled with modified electrothermal atomic absorption spectrometry after selective extraction with 5-sulfosalicylic acid functionalized magnetic nanoparticles [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1395: 173–179.
- [13] 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.
- [14] 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.* Determination of selenium species in se-enriched yeast by liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2014, 42(9): 1314–1319.
- [15] 谢倩, 李建洪, 黄文耀, 等. HPLC-ICP-MS 测定硒蛋白中硒代氨基酸的方法[J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25(5): 636–638, 641.
- XIE Q, LI JH, HUANG WY, *et al.* Determination of seleno amino acids in selenium protein by HPLC-ICP-MS [J]. *China J Health Lab Technol*, 2015, 25(5): 636–638, 641.
- [16] 李登科, 范国樑, 叶鸿宇, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱分析烟草中硒形态[J]. *分析科学学报*, 2016, 32(6): 836–840.
- LI DK, FAN GL, YE HY, *et al.* Speciation analysis of selenium in tobacco by high performance liquid chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *J Anal Sci*, 2016, 32(6): 836–840.
- [17] 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 combined with inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Acta Nutr Sin*, 2014, 36(5): 494–498.
- [18] 王丙涛, 谢丽琪, 林燕奎, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱联用检测食品中的五种硒形态[J]. *色谱*, 2011, 29(3): 223–227.
- WANG BT, XIE LQ, LIN YK, *et al.* Determination of selenium species in food by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(3): 223–227.
- [19] 李晶, 孔维恒, 高峰, 等. HPLC-ICP-MS 法分析测定富硒保健品中的硒形态[J]. *现代仪器*, 2012, 18(3): 36–39.
- LI J, KONG WH, GAO F, *et al.* Determination of selenium species in health care products by HPLC-ICP-MS [J]. *Mod Instrum*, 2012, 18(3): 36–39.
- [20] 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荞中的硒形态[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.
- [21] 季海冰, 方敏, 林洋, 等. 反相离子对色谱联合电感耦合等离子体质谱法测定环境水样中 5 种形态硒[J]. *分析仪器*, 2019, 223(2): 156–160.
- JI HB, FANG M, LIN Y, *et al.* Determination of five selenium species in environmental water by ionpair reversed phase liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Instrum*, 2019, 223(2): 156–160.
- [22] 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.
- [23] 谢娟平. 紫阳富硒茶中硒的赋存形态及浸出率研究[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(9): 156–159.
- XIE JP. Study on the dissolved rate of selenium and combined of selenium in selenium-riched tea with hydride generation-atomic fluorescence method [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(9): 156–159.
- [24] 方建军, 祝华明, 方芳, 等. 富硒大米中硒形态分析[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(9): 146–150.
- FANG JJ, ZHU HM, FANG F, *et al.* Analysis of selenium forms in selenium-enriched rice [J]. *Food Res Dev*, 2012, 33(9): 146–150.
- [25] TIE M, LI B, LIU Y, *et al.* HPLC-ICP-MS analysis of selenium speciation in selenium-enriched *Cordyceps militaris* [J]. *Rsc Advan*, 2014, 4(107): 62071–62075.
- [26] 陈永波, 刘淑琴, 胡百顺, 等. 碎米芽及富硒产品中无机硒提取方法的建立[J]. *生物资源*, 2017, 39(3): 223–229.
- CHEN YB, LIU SQ, HU BS, *et al.* Establishment of extraction methods of inorganic selenium in cardamine and selenium-rich products [J]. *Biotic Resour*, 2017, 39(3): 223–229.
- [27] 龙泽东. 硒在天然富硒区恩施与石台土壤-作物-人体系统中的分布特征和健康效应研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- LONG ZD. A study on distribution characteristics and health effects of selenium in soil-crop-human system in the se-rich area enshi and shitai [D]. China University of Science and Technology of China, 2020.

(责任编辑: 王 欣 张晓寒)

作者简介



冯洪燕, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: fengyan128@163.com



杨从发, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能产品的研发与检测。
E-mail: 412863068@qq.com