

湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法检测 富硒豆类中硒蛋白含量

贾 玮^{1,2*}, 周媛媛¹, 许牡丹¹, 石 琳¹, 莫海珍^{1,2}, 张 浩³, 夏曾润⁴, 祁 蒙⁴

(1. 陕西科技大学食品与生物工程学院, 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 西安 710021;
3. 河南科技学院食品学院, 新乡 453003; 4. 安康市富硒产品研发中心, 安康 725000)

摘 要: **目的** 结合不同提取方式建立湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)检测富硒豆类中硒蛋白含量的方法。**方法** 分别以水、0.5 mol/L 氯化钠溶液、75%乙醇(V:V)、0.1 mol/L 氢氧化钠溶液为溶剂, 超声辅助提取富硒豆类中的硒蛋白, 硝酸-过氧化氢体系湿法消解样品, 采用 ICP-OES 检测硒蛋白含量。**结果** 以氢氧化钠溶液作提取剂, 硒元素分析谱线为 196.0 nm, 检测效果最佳, 线性关系良好, 相关系数大于 0.99, 检出限为 0.082 mg/kg, 定量限为 0.272 mg/kg。硒标准溶液的加标回收率为 90.0%~98.5%, 相对标准偏差为 3.1%~6.3%, 硒代蛋氨酸标准溶液的加标回收率为 84.0%~92.8%, 相对标准偏差为 0.2%~1.8%。**结论** 该方法前处理提取效果好, 湿式消解法消解样品完全, 方法的物理化学干扰少, 具有良好的准确度和精密度, 适用于富硒豆类食品中硒蛋白含量的准确检测。

关键词: 湿法消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 富硒豆类; 硒蛋白

Determination of selenium protein in Se-enriched beans by wet digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry

JIA Wei^{1,2*}, ZHOU Yuan-Yuan¹, XU Mu-Dan¹, SHI Lin¹, MO Hai-Zhen^{1,2},
ZHANG Hao³, XIA Zeng-Run⁴, QI Meng⁴

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. School of Food Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China; 4. Ankang Research and Development Center for Se-enriched Products, Ankang 725000, China.)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of selenium protein in Se-enriched beans using wet digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) combined with different extraction methods was proposed. **Methods** Four extraction solvents: Water, sodium chloride solution (0.5 mol/L), ethanol (75%, V:V) and sodium hydroxide solution (0.1 mol/L) were used to extract selenium protein in Se-enriched beans assisted by ultrasonic, the samples were digested with nitric acid hydrogen peroxide system by wet digestion

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1606306-2)、中国富硒产业研究院富硒产业全产业链专项研发计划项目(2020FXZX01)、陕西省重点研发计划项目(2021NY-185、2020NY-097)、河南省重点研发计划项目(202102110017)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFC1606306-2), the Special Research and Development Program Project of Chinese Academy of Se-enriched Industry (2020FXZX01), the Key Research and Development Program of Shaanxi (2021NY-185, 2020NY-097), and the Key Research and Development Projects in Henan Province (202102110017)

*通信作者: 贾玮, 副教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: jiawei@sust.edu.cn

*Corresponding author: JIA Wei, Associate Professor, School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China. E-mail: jiawei@sust.edu.cn

method, and the selenium protein were determined by ICP-OES. **Results** Sodium hydroxide solution was used as extractant and the spectral line of selenium was 196.0 nm, the result was the best, the selenium elements had good linear relationships, and the correlation coefficients were greater than 0.99, the limits of detection were 0.082 mg/kg, the limits of quantification were 0.272 mg/kg. The recoveries of selenium standard solution were 90.0%–98.5%, and the relative standard deviations were 3.1%–6.3%. The recoveries of selenomethionine standard solution were 84.0%–92.8%, and the relative standard deviations were 0.2%–1.8%. **Conclusion** This method has the best extraction effect, the samples can be completely digested by wet digestion, the method has less physical and chemical interference and good accuracy and precision, which is suitable for the accurate detection of selenium protein in Se-enriched beans.

KEY WORDS: wet digestion; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; Se-enriched beans; selenium protein

0 引言

硒具有清除人体内自由基、抗氧化、抗衰老、抗肿瘤、预防心肌梗塞和心脑血管疾病、预防癌变、提高机体免疫力等生物学功能,已被世界卫生组织定为继碘、锌之后的第三大微量营养保健元素^[1-2]。人体中的硒必须从体外摄取,硒的缺乏会对机体造成不良影响。我国推荐成人膳食硒日摄入量为 50~250 μg ,普遍接受的每日硒摄入量在 50~200 μg 之间,上限为 400 μg ^[3-4]。由于土壤中硒分布不均的问题,大多数地区的居民都处于缺硒状态^[5]。因此,研究农产品及食品中硒含量分布及质量安全,对制定富硒农产品和食品标准、指导居民科学补硒具有重要意^[6]。

硒的存在形式主要有无机硒和有机硒 2 种,不同形态硒对人体的吸收、生物效应及毒性作用不同^[7]。无机硒主要以四价和六价形式存在,摄入过量会导致急性或慢性中毒,如硒酸盐或亚硒酸盐会引起生物体病变^[8]。有机硒在动植物体内主要以硒蛋白的形式调控和实现生物学功能,在神经系统发育、免疫功能调节、疾病的预防与治疗等方面起着重要作用^[9-10]。动物体内的硒主要来源于食物,膳食硒蛋白经消化水解为硒代甲硫氨酸和硒代半胱氨酸,被机体吸收^[11]。

富硒豆类中的有机硒如硒蛋白很难被有效提取,为准准确检测其含量,要进行消解处理,使有机硒转变为易于检测的无机硒^[12]。消解方法有湿法消解、干法灰化消解及微波消解等^[13]。微波消解操作烦琐、用时较长、样品易损失;干法灰化消解会使食品中的硒以挥发性化合物的形式损失,导致硒含量检测误差较大,影响检测结果的可靠性;而湿法消解操作简单、成本低、重现性好,与干法灰化消解相比损失较少^[14-15],若再以超声辅助提取,湿法消解可实现富硒豆类样品中的硒蛋白的有效分离和准确检测^[16]。

硒形态检测方法包括高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法、毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱法、体积排阻色谱-电感耦合等离子体质谱法、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法和高效液相色谱-电喷雾质谱法

等^[5,17-21]。其中,原子荧光光谱法是 GB 5009.93—2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》检测食品中硒的第一法,但在检测时存在荧光淬灭效应和散射光干扰,影响检测结果的准确性^[22]。电喷雾质谱与电感耦合等离子体质谱设备价格昂贵,维护和运行成本较高^[23]。与电感耦合等离子体质谱法相比,电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)具有价格低、线性范围宽、精密度高、灵敏度高、检出限低、检测速度快与干扰小的特点^[24]。

目前,仅有检测总硒与无机硒含量的相关国家标准和行业标准,有机硒含量多以测定总硒与无机硒含量后通过差减法间接获取,鲜少有针对农产品中硒蛋白含量的直接分析方法^[25]。基于此,本研究采用超声辅助法提取富硒豆类中硒蛋白,硝酸-过氧化氢体系湿法消解硒蛋白,采用 ICP-OES 检测,为富硒豆类中硒蛋白含量的检测提供参考和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氯化钠(分析纯,天津鼎盛鑫化工有限公司);无水乙醇(分析纯,天津天力化学试剂有限公司);盐酸(分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司);硝酸(分析纯,四川西陇科学有限公司);过氧化氢(分析纯,天津欧博凯化工有限公司);氢氧化钠(优级纯)、硒标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、硒代蛋氨酸(纯度 > 97.0%)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);实验用水均为超纯水。

样品为购自湖北恩施地区市售的富硒黑豆、红豆、绿豆和陕西西安地区市售的普通绿豆。

1.2 仪器与设备

ICAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);IKA 电热板(德国 IKA 公司);TY2018001252 型立式高速冷冻离心机(湖南赫西仪器装备

有限公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器(江苏昆山超声仪器有限公司); FE28 型 pH 计[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; CS-700 型高速多功能粉碎机(浙江武义海纳电器有限公司); Vortex Genie2T 型旋涡混合器(美国 Scientific Industries 公司); Milli-Q Integral 型纯水仪(美国 Millipore 公司)。

1.3 样品前处理

富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆样品分别用实验室规模的粉碎机粉碎后过 100 目筛, 使用石油醚按照料液比 1:10 (g:mL) 分别脱脂 30 min, 静置澄清, 倾出上层石油醚, 再按上述料液比加入石油醚, 反复脱脂, 直到上层石油醚无色为止, 将下层脱脂后的样品放入烘箱 40 °C 挥干, 用于制备硒蛋白^[26]。

4 种硒蛋白提取方法参照程利增^[26]和唐雅园等^[27]的方法并做适当修改, 具体如下。

分别准确称取富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆各 0.5 g(精确到 0.001 g), 按照料液比 1:10 (g:mL) 分别向样品中加入超纯水、0.5 mol/L 氯化钠溶液、乙醇(75%, V:V) 和 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液, 40 °C 超声辅助提取 60 min, 在超声提取的过程中, 每间隔 10 min 振摇 1 次离心管, 防止样品粉末长时间沉淀在离心管下层, 附着在管壁上, 6000 r/min 离心 15 min, 取上清液, 用 0.1 mol/L 盐酸溶液分别调节 pH 为 4.0、4.3、5.5 和 4.6, 6000 r/min 离心 15 min, 取沉淀, 即得富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆的水溶性硒蛋白、盐溶性硒蛋白、醇溶性硒蛋白和碱溶性硒蛋白。

采用湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法检测富硒豆类中各类硒蛋白含量。富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆的水溶性硒蛋白、盐溶性硒蛋白、醇溶性硒蛋白和碱溶性硒蛋白样品中分别加入 20 mL 超纯水、5 mL 硝酸和 3 mL 过氧化氢, 置于电热板上加热消解, 消解液消解至清亮无色或淡黄色透明, 则已消解完全, 继续加热至 1~2 mL, 冷却至室温, 超纯水定容至 10 mL, 混匀, 0.22 μ m 滤膜过滤, 采用 ICP-OES 分别在 196.0、203.9 和 206.2 nm 下检测富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆中各类硒蛋白含量, 同时做空白实验, 实验用玻璃容器提前在硝酸溶液(20%, V:V) 中浸泡 24 h 以上, 用超纯水清洗后晾干备用。

1.4 仪器工作参数

电感耦合等离子体发射光谱具体工作参数参照杨佳等^[28]的方法并做适当修改。具体为: 观测方向: 水平; 高频功率: 1.15 kW; 辅助气流量: 0.5 L/min; 雾化器气体流量: 0.5 L/min; 光室温度: 38 °C; 泵速: 50 r/min; 曝光时间: 30 s; 溶剂清洗时间: 10 s; 样品清洗时间: 20 s。

1.5 线性关系、检出限和定量限

精密量取适量硒标准储备液, 分别置于 6 个 10 mL 棕

色量瓶中, 制备含有浓度依次为 0.000、0.005、0.010、0.020、0.030、0.040 mg/L 的硒标准曲线溶液, 加 5% 硝酸(V:V) 溶液定容至刻度, 混匀, 采用 ICP-OES 检测。取 12 份试剂空白样品按照样品的检测方法检测, 以 3 倍的标准偏差除以标准曲线斜率的方法计算检出限(limit of detection, LOD), 以 10 倍的标准偏差除以标准曲线斜率的方法计算定量限(limit of quantitation, LOQ)^[29]。

1.6 回收率

选取普通绿豆样品, 分别添加 3 个浓度水平的硒标准溶液和硒代蛋氨酸标准溶液, 每个浓度水平进行 6 次平行实验, 以样品检测值和加入量进行回收率的计算。

1.7 实际样品测定

选取湖北恩施地区市售的富硒黑豆、红豆、绿豆样品进行硒蛋白含量的检测。

1.8 数据处理

采用 Microsoft Excel 2007 进行数据处理, 采用 Excel 2007 绘制图表。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的优化

2.1.1 消解条件的选择

硝酸具有强氧化性, 消解有机物效果显著, 加 5~10 mL 硝酸可将 0.5 g 植物样品完全消解^[30]。本研究用 20 mL 超纯水使样品充分分散在水溶液中, 再用 5 mL 硝酸和 1、2、3、4、5 mL 过氧化氢体系分别作为消解液进行消解。通过实验结果可知, 加 1 mL 和 2 mL 过氧化氢的消解液消解速度慢, 消解不充分, 而加 3 mL 过氧化氢的消解液的消解速度快, 消解完全, 溶液清澈没有沉淀, 空白值较低, 加 4 mL 和 5 mL 过氧化氢的消解液消解效果与加 3 mL 过氧化氢的消解液消解效果相同, 因此选择 5 mL 硝酸和 3 mL 过氧化氢作为消解体系。

2.1.2 不同提取剂对富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆硒蛋白影响

富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆样品经过脱脂处理, 且硒蛋白在其等电点沉淀, 需经过提取分离得到硒蛋白。采用 ICP-OES 分别检测不同提取剂提取富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆中硒蛋白含量, 结果见表 1。由表 1 可知, 使用氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)作提取剂, 对富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆硒蛋白的提取效果最佳, 且相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)不超过 6.9%, 与梁潘霞等^[31]、FANG 等^[32]、张涛等^[33]、方建军等^[34]、胡秋辉等^[35]的研究结果一致。因此, 本研究选择氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)作提取剂。

表 1 不同提取溶剂检测 results 和相对标准偏差(RSDs) of different extraction solvents (n=6)

Table 1 Detection results and relative standard deviations (RSDs) of different extraction solvents (n=6)

提取剂	谱线 /nm	富硒黑豆		富硒红豆		富硒绿豆		普通绿豆	
		平均值 /(μg/100 g)	RSDs /%	平均值 /(μg/100 g)	RSDs /%	平均值 /(μg/100 g)	RSDs /%	平均值 /(μg/100 g)	RSDs /%
超纯水	196.0	13.0	1.2	3.6	8.4	8.0	13.6	7.8	4.1
	203.9	244.2	5.2	301.2	0.5	312.6	2.0	296.2	0.7
	206.2	54.8	25.7	9.2	13.8	25.8	10.6	ND	4.8
NaCl 溶液(0.5 mol/L)	196.0	23.2	17.7	9.4	2.4	7.2	16.9	4.8	7.1
	203.9	238.2	1.0	240.2	2.0	239.4	5.4	216.0	1.0
	206.2	7.4	12.2	ND	29.8	8.0	21.5	3.4	20.1
乙醇(75%, V:V)	196.0	6.6	13.9	2.8	7.2	3.0	2.3	2.8	0.2
	203.9	74.0	0.1	124.8	5.7	117.8	1.4	64.8	1.2
	206.2	ND	18.4	8.2	3.3	ND	8.0	ND	16.1
NaOH 溶液(0.1 mol/L)	196.0	32.2	2.4	16.8	1.8	16.2	3.1	15.2	2.3
	203.9	255.4	0.5	232.2	1.3	226.0	5.5	216.0	1.7
	206.2	13.8	3.1	31.8	6.9	23.6	5.4	23.2	4.8

注: ND 为未检出。

2.1.3 分析谱线波长的选择

针对富硒黑豆、红豆、绿豆和普通绿豆硒蛋白的检测, 为确认最佳分析谱线, 本研究选择硒元素的 3 条特征谱线, 分别为 Se 196.0 nm、Se 203.9 nm 和 Se 206.2 nm, 不同谱线下的检测结果如表 1 所示。根据不同谱线的测定结果相近或一致原则, 结合分析谱线精密度、灵敏度、光谱干扰、背景干扰等情况, 确定定量谱线。通过比对 196.0、203.9 和 206.2 nm 3 条特征谱线下的结果, 表明以氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)作提取剂, 硒元素在 3 条特征谱线下均检出, 在 196.0 nm 和 206.2 nm 下的检测结果相近, 196.0 nm 下的精密度优于 206.2 nm, 因此选择分析谱线 196.0 nm 检测富硒豆类中硒蛋白。

2.2 线性关系、检出限和定量限

方法线性回归方程为 $Y=0.958X-0.001$, 相关系数 r^2 为 0.998, 线性范围为 0.000~0.040 mg/L, 检出限为 0.082 mg/kg, 定量限为 0.272 mg/kg。结果表明, 该方法灵敏度高, 检出限低, 线性关系良好, 满足分析要求。

2.3 方法准确度和精密度

通过硒蛋白的加标回收实验, 考察方法的准确度, 进一步证明本方法检测实际样品的能力。目前尚无硒蛋白的标准物质, 本研究分别在已知含量样品中加入一定质量浓度的硒标准溶液和硒代蛋氨酸标准溶液进行加标回收实验, 结果如表 2 所示, 使用氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)作提取剂, 分析谱线为 196.0 nm 时, 硒标准溶液的加标回收率为

90.0%~98.5%, RSDs 为 3.1%~6.3%; 硒代蛋氨酸标准溶液的加标回收率为 84.0%~92.8%, RSDs 为 0.2%~1.8%。实验结果表明, 该方法的准确度与精密度良好, 满足分析要求, 检测结果准确, 适用于富硒豆类硒蛋白的检测。

2.4 实际样品测定

对购自湖北恩施地区市售的富硒黑豆、红豆、绿豆样品进行硒蛋白含量的检测, 结果见表 3。

在全部样品中均检出硒蛋白, 富硒豆类中硒蛋白含量为 16.2~32.2 μg/100 g, 其中富硒黑豆中硒蛋白含量高于富硒红豆和富硒绿豆中硒蛋白含量。

3 结 论

本研究使用 4 种提取溶剂超声辅助提取富硒豆类中硒蛋白, 经优化氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)提取效果最佳, 使用硝酸-过氧化氢体系湿法消解硒蛋白, 缩短了消解时间, 采用 ICP-OES 对实现了富硒豆类中硒蛋白的直接定量检测。冯洪燕等^[36]采用电感耦合等离子体质谱法测定市售富硒食品中总硒与无机硒含量, 间接得到有机硒含量, 而本方法通过将有机硒消解为无机硒直接测定有机硒含量。硒的生物学功能取决于硒的存在形态, 有机硒在动植物体内主要以硒蛋白的形式调控和实现生物学功能, 因此, 富硒产品中有机硒的直接定量分析方法可为相关部门的监管工作提供技术支持, 同时也能从侧面引导消费者正确补硒, 降低盲目补硒的风险。

表 2 硒标准溶液及硒代蛋氨酸标准溶液加标回收率及相对标准偏差(n=6)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations of selenium standard solution and selenomethionine standard solution (n=6)

谱线/nm	基质	提取剂	本底值/(μg/100 g)	加入量/(μg/100 g)	回收率/%	RSD/%
196.0	普通绿豆	氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)	10.4	20	90.0	6.3
				40	93.5	3.1
				80	98.5	3.5
		超纯水	6.4	20	83.0	1.0
				40	92.0	3.4
				80	98.3	3.4
		氯化钠溶液(0.5 mol/L)	13.2	20	79.0	6.3
				40	96.5	9.2
				80	85.3	1.7
		乙醇(75%, V:V)	6.8	20	78.0	3.5
				40	87.5	5.1
				80	95.0	1.1
	普通绿豆硒蛋白	氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)	15.2	20	84.0	1.6
				40	87.5	0.2
				80	92.8	1.8
		超纯水	7.8	20	77.0	1.1
				40	84.5	1.7
				80	89.5	3.5
		氯化钠溶液(0.5 mol/L)	4.8	20	82.0	3.6
				40	87.0	1.7
				80	90.3	0.9
		乙醇(75%, V:V)	2.8	20	77.0	2.7
				40	86.0	3.1
				80	87.8	2.5

表 3 市售富硒豆类样品检测结果(n=6)

Table 3 Test results of Se-enriched beans in market (n=6)

种类	平均值/(μg/100 g)	RSDs/%
富硒黑豆	32.2	2.4
富硒红豆	16.8	1.8
富硒绿豆	16.2	3.1

参考文献

[1] SCHOMBURG L. Dietary selenium and human health [J]. *Nutrients*, 2017, 9(1): 22–29.

[2] 蔡海生, 陈艺, 张学玲. 基于生态位理论的富硒土壤资源开发利用适宜性评价及分区方法[J]. *生态学报*, 2020, 40(24): 9208–9219.

CAI HS, CHEN Y, ZHANG XL. Suitability evaluation and zoning method research on development and utilization of selenium-rich soil resources

based on niche theory [J]. *Acta Ecol Sin*, 2020, 40(24): 9208–9219.

[3] 赵晨曦, 高佳, 付志斌, 等. 食品中硒总量检测方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(5): 1653–1661.

ZHAO CX, GAO J, FU ZB, *et al.* Research progress on the detection methods of total selenium in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(5): 1653–1661.

[4] JIA W, LIU YY, SHI L, *et al.* Investigation of differentially expressed proteins induced by alteration of natural se uptake with ultra performance liquid chromatography quadrupole orbitrap uncovers the potential nutritional value in Se-enriched green tea [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(23): 6316–6332.

[5] 张祺悦, 张健, 李赫, 等. 硒蛋白结构与营养功能研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(3): 196–201.

ZHANG QY, ZHANG J, LI H, *et al.* Research progress of seleno protein structure and nutritional function [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(3): 196–201.

- [6] 胡婷, 吴文良, 赵桂慎, 等. 我国富硒农产品及食品标准体系发展与展望[J]. 中国标准化, 2019, (11): 136–144.
HU T, WU WL, ZHAO GS, *et al.* Development and prospect of selenium-enriched agricultural products and foods standards in China [J]. China Stand, 2019, (11): 136–144.
- [7] 曾仪维, 张小萱, 程思俊, 等. 一株亚硒酸钠还原菌的分离及纳米硒表征[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(22): 79–83.
ZENG YW, ZHANG XX, CHENG SJ, *et al.* Isolation, identification of a selenium reducing bacterium and characterization of nanoparticle selenium [J]. Food Ferment Ind, 2020, 46(22): 79–83.
- [8] 王立平, 唐德剑, 沈亚美, 等. 硒的营养缺乏现状及补充方式[J]. 食品工业, 2020, 41(1): 339–343.
WANG LP, TANG DJ, SHEN YM, *et al.* The status quo of nutrient deficiency and supplementation methods of selenium [J]. Food Ind, 2020, 41(1): 339–343.
- [9] ANA V, EMANUELA GC. Seleno-proteins in human body: Focus on thyroid pathophysiology [J]. Hormones, 2018, 2(17): 185–196.
- [10] BULTEAU AL, CHAVATTE L. Update on seleno-protein biosynthesis [J]. Antioxid Redox Sign, 2015, 23(10): 775–794.
- [11] SEALE LA, OGAWA-WONG AN, BERRY MJ. Sexual dimorphism in selenium metabolism and seleno-proteins [J]. Free Radical Bio Med, 2018, 127(1): 198–205.
- [12] 何彩梅, 吴桂容, 陈春岚, 等. 食品中硒与硒形态分析方法研究进展[J]. 食品工业, 2017, 38(9): 218–222.
HE CM, WU GR, CHEN CL, *et al.* Research progress in determination method and speciation analysis of selenium in food [J]. Food Ind, 2017, 38(9): 218–222.
- [13] 刘亚轩, 李晓静, 白金峰, 等. 植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 681–693.
LIU YX, LI XJ, BAI JF, *et al.* Review on sample pretreatment methods and determination techniques for inorganic elements in plant samples [J]. Rock Mineral Anal, 2013, 32(5): 681–693.
- [14] 黄开胜, 徐董育, 陈树娣, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定 E10 乙醇汽油中的钠和锌[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 973–977.
HUANG KS, XU DY, CHEN SD, *et al.* Determination of sodium and zinc in ethanol gasoline for motor vehicles (E10) by ICP-OES [J]. Spectrosc Spect Anal, 2021, 41(3): 973–977.
- [15] 杨玉玲, 刘元英. 食品中硒的测定和形态分析进展[J]. 中国调味品, 2013, 38(6): 1–5.
YANG YL, LIU YY. Determination and speciation analysis progress of selenium in food [J]. China Cond, 2013, 38(6): 1–5.
- [16] 宋婵娟. 超声萃取-微波消解-原子荧光分光光度法测保健食品中有机硒和总硒[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2018.
SONG CJ. Determination of organic selenium and total selenium contents in selenium-enriched food by ultrasound extraction-microwave assisted digestion-atomic fluorescence spectrometry [D]. Hefei: Anhui Medical University, 2018.
- [17] BAKIRDERE S, VOLKAN M, ATAMAN OY. Speciation of selenium in supplements by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Anal Lett, 2014, 48(9): 1511–1523.
- [18] VONDERHEIDE AP, WROBEL K, KANNAMKUMARATH SS, *et al.* Characterization of selenium species in Brazil Nuts by HPLC-ICP-MS and ES-MS [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(20): 5722–5728.
- [19] CHAN Q, AFTON SE, CARUSO JA. Selenium speciation profiles in selenite-enriched soybean (glycine max) by HPLC-ICPMS and ESI-ITMS [J]. Metallomics, 2010, 2(2): 147–153.
- [20] VONDERHEIDE AP, MOUNICOU S, MEIJA J, *et al.* Investigation of selenium-containing root exudates of *Brassica juncea* using HPLC-ICP-MS and ESI-qTOF-MS [J]. Analyst, 2006, 131(1): 33–40.
- [21] TIE M, LI B, ZHUANG X, *et al.* Selenium speciation in soybean by high performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization-tandem mass spectrometry (HPLC-ESI-MS/MS) [J]. Microchem J, 2015, 123: 70–75.
- [22] 刘晨, 王周利, 岳田利, 等. 苹果汁中重金属检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(16): 4326–4332.
LIU C, WANG ZL, YUE TL, *et al.* Research progress of detection methods of heavy metals in apple juice [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(16): 4326–4332.
- [23] 翁史昱, 李清清, 严睿. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定乳粉中钼含量[J]. 包装与食品机械, 2020, 38(4): 34–37.
WENG SY, LI QQ, YAN R. Determination of molybdenum content in milk powder by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Pack Food Mach, 2020, 38(4): 34–37.
- [24] 梁伟玲, 许一平, 宋丽丽, 等. 微波消解-ICP-OES 测定北沙参及茎叶中硒的含量[J]. 化工管理, 2019, (32): 42–43.
LIANG WL, XU YP, SONG LL, *et al.* Determination of Se in *Glehnia littoralis* and stems and leaves by microwave digestion-ICP-OES [J]. Chem Manag, 2019, (32): 42–43.
- [25] 张剑, 弓志青, 王文亮, 等. 原子荧光光谱法测定灵芝孢子粉有机硒含量[J]. 农产品加工, 2020, (24): 40–42.
ZHANG J, GONG ZQ, WANG WL, *et al.* Determination of organic selenium in *Ganoderma lucidum* spore powder by atomic fluorescence spectrometry [J]. Farm Prod Process, 2020, (24): 40–42.
- [26] 程利增. 茶叶硒蛋白的分离纯化、结构、有机硒形态及其抗氧化活性研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2017.
CHENG LZ. Study on separation and purification, structure, organic selenium speciation, and antioxidant activity of tea seleno-proteins [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2017.
- [27] 唐雅园, 何雪梅, 孙健, 等. 富硒大米中不同溶解性硒蛋白理化特性和抗氧化活性[J]. 食品工业科技, 2021, 42(9): 44–50.
TANG YY, HE XM, SUN J, *et al.* Physicochemical properties and antioxidant activities of different selenium-proteins from selenium-enriched rice [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(9): 44–50.
- [28] 杨佳, 杜苗, 薛瑞. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法快速测定华阳川铀多金属矿中铌和钼[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 26–29.
YANG J, DU M, XUE R. Rapid determination of Nb and Pd in huayangchuan uranium polymetallic ore by ICP-OES [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2021, 11(1): 26–29.
- [29] 张楠, 孙开奇, 沙博郁, 等. 湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定保健食品中 7 种常见矿物质元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 800–804.
ZHANG N, SUN KQ, SHA BY, *et al.* Determination of 7 kinds of common mineral elements in health food by wet digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(2): 800–804.

- [30] 吴志鹏, 肖伟, 关雎, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定固体生物质燃料中8种元素[J]. 化学分析计量, 2019, 28(2): 83–88.
WU ZP, XIAO W, GUAN J, *et al.* Determination of 8 elements in solid biomass fuels by microwave digestion-ICP-OES [J]. Chem Anal Meter, 2019, 28(2): 83–88.
- [31] 梁潘霞, 兰秀, 刘永贤, 等. 富硒大米硒蛋白提取方法研究[J]. 西南农业学报, 2017, 30(11): 2474–2478.
LIANG PX, LAN X, LIU YX, *et al.* Study on extraction method of Se-enriched rice [J]. Southwest China J Agric Sci, 2017, 30(11): 2474–2478.
- [32] FANG Y, CATRON B, ZHANG YF, *et al.* Distribution and *in vitro* availability of selenium in selenium-containing storage protein from selenium-enriched rice utilizing optimized extraction [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(17): 9731–9738.
- [33] 张涛, 高愈希, 李柏, 等. 高效液相色谱-等离子体质谱联用方法研究富硒大米中硒的形态[J]. 分析化学, 2008, (2): 206–210.
ZHANG T, GAO YX, LI B, *et al.* Study of selenium species in selenized rice using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2008, (2): 206–210.
- [34] 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.
- [35] 胡秋辉, 陈曦, 方勇, 等. 富硒米糠蛋白的优化制备及其蛋白营养复配研究[J]. 中国农业科学, 2014, 47(2): 374–382.
HU QH, CHEN X, FANG Y, *et al.* Study of optimization of preparation of Se-enriched rice bran protein and its nutritive compound of mixed proteins [J]. Sci Agric Sin, 2014, 47(2): 374–382.
- [36] 冯洪燕, 杨从发, 钱亮亮, 等. 市售富硒食品中硒形态及含量的分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 5059–5065.
FENG HY, YANG CF, QIAN LL, *et al.* Analysis of the form and content of selenium in commercial selenium-rich food [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(12): 5059–5065.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



贾 玮, 副教授, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: jiawei@sust.edu.cn