

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240627001

# 海南地区大米中硒含量及形态分析

谷满屯, 林志藩, 韦 盈, 康 蕊, 王丽强, 符郁馥\*, 周玉玲\*

[海南省检验检测研究院食品检验检测中心, 国家市场监督管理总局重点实验室  
(热带果蔬质量与安全), 海口 570100]

**摘要: 目的** 研究海南地区大米中硒含量与存在形态情况。**方法** 利用电感耦合等离子体串联质谱仪在氧气反应模式( $O_2$  模式)下, 测定海南地区大米的总硒含量; 利用高效液相色谱-电感耦合等离子体串联质谱仪的 $O_2$  模式, 测定海南地区大米中硒形态含量。**结果** 相较于常规的电感耦合等离子体质谱仪, 电感耦合等离子体串联质谱仪在  $O_2$  模式下, 以最高丰度同位素  $^{80}\text{Se}$  为检测目标质量数, 其检测大米中硒的含量更加准确。228 批次海南地区大米硒含量平均值为  $(0.0484\pm 0.0728)\text{ mg/kg}$ , 约 42% 的大米达到 GB/T 22499—2008《富硒稻谷》规定的富硒大米标准。随机对 50 批海南富硒大米的硒形态进行分析, 检出的硒形态主要为硒代蛋氨酸, 少量大米检出硒代胱氨酸, 其中硒代蛋氨酸(以 Se 计)的含量范围为  $0.0024\sim 0.0255\text{ mg/kg}$ , 占总硒含量的百分比为 1.7%~51.4%。**结论** 海南地区大米具有一定的硒含量基础, 部分大米硒代蛋氨酸含量占比较高, 可开发成优质的富硒大米。

**关键词:** 大米; 电感耦合等离子体串联质谱法; 总硒; 硒形态; 硒代蛋氨酸

## Analysis of the selenium content and speciation in rice in Hainan Province

GU Man-Tun, LIN Zhi-Fan, WEI Ying, KANG Rui, WANG Li-Qiang,  
FU Yu-Fu\*, ZHOU Yu-Ling\*

(Institute of Food Testing, Hainan Academy of Inspection and Testing, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety, State Administration for Market Regulation, Haikou 570100, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the content and speciation of selenium in rice in Hainan Province. **Methods** The total selenium content of rice in Hainan Province was determined by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry in oxygen reaction mode ( $O_2$  mode). The selenium speciation in rice in Hainan Province was determined by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma tandem mass spectrometry in  $O_2$  mode. **Results** Compared with conventional inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma tandem mass spectrometry in  $O_2$  mode, with the highest abundance isotope  $^{80}\text{Se}$  as the detection target mass

基金项目: 海南省自然科学基金青年基金项目(320QN375)、国家市场监督管理总局重点实验室(热带果蔬质量与安全)自主研究课题项目(ZZ-2024012)

**Fund:** Supported by the Youth Fund Project of the Natural Science Foundation of Hainan Province (320QN375), and the Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety, State Administration for Market Regulation (ZZ-2024012)

\*通信作者: 符郁馥, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 27111351@qq.com

周玉玲, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 18689983973@qq.com

**\*Corresponding author:** FU Yu-Fu, Master, Senior Engineer, Institute of Food Testing, Hainan Academy of Inspection and Testing, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety, State Administration for Market Regulation, No.285 Nanhai Road, Xiuying District, Haikou 570100, China. E-mail: 27111351@qq.com

ZHOU Yu-Ling, Master, Senior Engineer, Institute of Food Testing, Hainan Academy of Inspection and Testing, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety, State Administration for Market Regulation, No.285 Nanhai Road, Xiuying District, Haikou 570100, China. E-mail: 18689983973@qq.com

number, was more accurate in detecting the selenium content in rice. The average selenium content in 228 batches of rice in Hainan was  $(0.0484 \pm 0.0728)$  mg/kg, and about 42% of the rice met the Se-enriched rice standard specified in the GB/T 22499—2008 *Selenium-enriched rice*. The selenium speciation of 50 batches of Hainan Se-enriched rice were randomly analyzed. The selenium speciation detected were mainly selenomethionine, and selenocystine was detected in a small amount of rice. The content of selenomethionine (calculated as Se) ranged from 0.0024 to 0.0255 mg/kg, accounting for 1.7% to 51.4% of the total selenium content. **Conclusion** The rice in Hainan Province has a certain selenium content basis, and some of the rice has a high content of selenomethionine, which can be developed into high-quality Se-enriched rice.

**KEY WORDS:** rice; inductively coupled plasma tandem mass spectrometry; total selenium; selenium speciation; selenomethionine

## 0 引言

硒作为人体必需的微量元素之一, 具有抗氧化、抗癌、抗衰老等多种生物活性功能<sup>[1]</sup>。人体缺硒会引发大骨节病、克山病、心脏病等<sup>[2]</sup>。然而全国缺硒和低硒地区高达 70%以上<sup>[3]</sup>, 我国居民硒摄入量可能普遍未达到人体正常硒的生理需要量(40 μg/d)<sup>[4]</sup>。随着人们越来越重视在饮食中补充硒, 作为人群摄入硒重要来源的大米等谷类食物, 其富硒品种如富硒大米等越来越受欢迎<sup>[5]</sup>。科研人员对硒的深入研究发现硒的活性与功能和硒的赋存形态相关联<sup>[6-7]</sup>, 硒代蛋氨酸(selenomethionine, SeMet)、硒代胱氨酸(selenocystine, SeCys2)、甲基-硒代半胱氨酸(methyl-selenocysteine, MeSeCys)等生物来源的有机硒更容易被人体吸收<sup>[8]</sup>, 也更具安全性; 而亚硒酸根[Se(IV)]、硒酸根[Se(VI)]等无机硒毒性较大, 过量可引发人体中毒<sup>[9]</sup>。海南有富硒土壤约 9454 km<sup>2</sup>, 占全岛陆地面积的 27%<sup>[10]</sup>, 硒资源位居全国前列, 涌现出澄迈富硒地瓜、屯昌富硒柠檬、万宁富硒槟榔等许多知名富硒农产品。同时, 海南是粮食作物水稻的主要种植地区, 但针对海南地区大米的硒含量及硒形态情况少有系统全面地分析报道。

目前总硒含量常用的检测方法主要是电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS), 采用氦气碰撞模式, 该方法具有快速、较高灵敏度等优点<sup>[11]</sup>。但由于氩原子离子、稀土双电荷等对丰度最高的<sup>80</sup>Se 有干扰<sup>[12]</sup>, 常常选用丰度较低的<sup>78</sup>Se 作为检测质量数, 导致仪器信号响应较低。电感耦合等离子体串联质谱法(inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)具备两组四极杆质量过滤器, 相较于 ICP-MS, 在氧气反应模式(O<sub>2</sub> 模式)下, 硒元素目标检测质量数可由<sup>80</sup>Se<sup>+</sup>转换成<sup>80</sup>Se<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, 进而可消除多原子离子等质谱干扰<sup>[13]</sup>, 提高硒响应信号, 可使检测结果更准确、更灵敏。同样利用液相色谱技术(high performance liquid chromatography, HPLC)与 ICP-MS/MS 相结合, 在 O<sub>2</sub> 模式下, 可使硒形态检测结果更加准确。HU 等<sup>[14]</sup>报道了利用电感耦合等离子体

串联质谱技术, 在 O<sub>2</sub> 模式下, 可有效消除多原子离子和双电荷离子对植物性食品中砷和硒元素的检测影响; 张珂等<sup>[15]</sup>也利用 ICP-MS/MS, 在 O<sub>2</sub> 模式下, 提高了大蒜中硒元素的检测灵敏度和准确度, 目前利用该技术检测大米中的硒含量和硒形态的报道较少。为此, 通过比较传统 ICP-MS, 本研究采用 ICP-MS/MS、HPLC-ICP-MS/MS, 在 O<sub>2</sub> 模式下, 检测收集到的海南地区大米中总硒含量和硒形态含量, 以期获得消除质谱干扰后更加精确的结果。同时了解海南地区大米含硒情况, 为提高海南地区大米的附加值提供理论支持, 并为科学评价富硒大米、指导消费者科学补硒、帮助规范富硒大米市场等提供重要信息。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

海南地区大米: 共收集产自海南各市县的大米 228 批次, 其中白沙 9 批次、保亭 12 批次、昌江 14 批次、澄迈 14 批次、儋州 17 批次、定安 14 批次、东方 17 批次、海口 14 批次、乐东 10 批次、临高 9 批次、陵水 14 批次、琼海 14 批次、琼中 10 批次、三亚 10 批次、屯昌 14 批次、万宁 12 批次、文昌 14 批次、五指山 10 批次。

硒单元素标准溶液(GSB04-1720-2004, 1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); SeCys<sub>2</sub> 溶液标准物质(GBW 10087, 44.2 μg/g±1.0 μg/g, 以 Se 计)、MeSeCys 溶液标准物质(GBW 10088, 34.8 μg/g±1.0 μg/g, 以 Se 计)、Se(IV)溶液标准物质[GBW 10032, 42.9 μg/g±0.9 μg/g, 以 Se 计]、SeMet 溶液标准物质(GBW 10034, 39.4 μg/g±1.0 μg/g, 以 Se 计)、Se(VI)溶液标准物质[GBW 10033, 41.5 μg/g±1.3 μg/g, 以 Se 计](中国计量科学研究院); 湖南大米标准物质[GBW10045(GSB-23), 0.053 mg/kg±0.014 mg/kg, 中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所]; 链蛋白酶 E (8216 U/g, 上海源叶生物科技有限公司); 硝酸(优级纯)、氨水(色谱纯)(德国 Merck 公司); 三羟基甲基氨基甲烷盐酸盐[Tris-HCl, 纯度 99%, 阿法埃莎(中国)化学有限公司]; 柠檬酸(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 实验室用水为

Milli-Q 超纯水。

## 1.2 仪器与设备

1260 型高效液相色谱仪、8900 型电感耦合等离子体串联质谱仪(美国 Agilent 公司); MARS 型微波消解仪(美国培安公司); XS204 型电子分析天平(感量为 0.0001 g, 瑞士梅特勒-托利多公司); HM100 型刀式研磨仪(北京格瑞德曼仪器设备有限公司); SHZ-C 型恒温振荡水浴(上海龙跃仪器设备有限公司); Centrifuge 5804R 型高速离心机(德国艾本德公司); SK7200B 超声波清洗器(上海科导公司); Hamilton PRP-X100 柱[4.6 mm × 150 mm, 5 μm, 哈美顿(上海)实验器材有限公司]。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 大米前处理

分别将大米用粉碎机粉碎均匀, 放入样品袋中备用。

总硒消解方法: 参照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法称取大米粉约 0.5 g(精确至 0.001 g)于微波消解内罐中, 加入 8 mL 硝酸, 加盖放置 1 h 后按照微波消解仪标准操作步骤进行微波消解(消解程序见表 1), 消解完成后, 用少量水冲洗内盖, 放入控温电热板内, 100 °C 下加热 30 min, 用水定容至 25 mL, 混匀后待测。

表 1 微波消解程序  
Table 1 Program of microwave digestion

程序	温度/°C	升温时间 /min	维持时间 /min
1	室温~120	5	5
2	120~150	5	5
3	150~180	5	10

硒形态提取方法: 参照胡文彬等<sup>[16]</sup>方法, 略有修改。准确称取 2 g 大米粉(精确至 0.001 g)于 15 mL 离心管中, 加入链霉蛋白酶 E 20 mg, 加入 10 mL 75 mmol/L Tris-HCl 提取液, 涡旋混匀 1 min, 超声 30 min 后, 于 37 °C 水浴振荡 4 h, 取出后 10000 r/min 下离心 3 min, 上清液过 0.22 μm 水系滤膜, 滤液即为待测液。

### 1.3.2 仪器工作条件

ICP-MS/MS: 射频功率: 1550 W; 扫描类型: 串接; 工作气: Ar; 雾化气流速: 1.09 L/min; 补偿气流速: 0 L/min; 辅助气流速: 0.90 L/min; 采样深度: 10.0 mm; 反应气: O<sub>2</sub>; O<sub>2</sub> 流速: 30%; 提取透镜 1: 0 V; 提取透镜 2: 250 V; 采集质量数 Q1→Q2: 80→96; 积分时间: 0.3 s。

HPLC: 色谱柱: Hamilton PRP-X100 柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm); 流动相: 5 mmol/L 柠檬酸溶液, pH=5.0(氨水调 pH); 流速: 1 mL/min; 进样体积: 50 μL, 等度洗脱。

### 1.3.3 上机测定

总硒含量测定: 将总硒消解液引入电感耦合等离子

体串联质谱仪, 以锗为内标准物质, 利用 O<sub>2</sub> 反应模式, 测定大米中总硒含量。

硒形态含量测定: 用聚醚醚酮管连接 ICP-MS/MS 和 HPLC, 将硒形态提取液引入高效液相色谱仪, 分离出 SeCys<sub>2</sub>、MeSeCys、SeMet、Se(IV)、Se(VI), 以锗为内标准物质, 利用 O<sub>2</sub> 反应模式, 用电感耦合等离子体串联质谱仪测定各硒形态的含量。

## 1.4 数据处理

每个大米样品做 3 次平行实验, 利用 Origin 2021 软件和 Excel 2013 进行数据分析处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同分析模式的比较

同位素的检测常常选择干扰较少且丰度较高的同位素。Se 有 6 种同位素, 分别为 <sup>82</sup>Se、<sup>80</sup>Se、<sup>78</sup>Se、<sup>77</sup>Se、<sup>76</sup>Se、<sup>74</sup>Se, 各自丰度分别为 8.73%、49.61%、23.77%、7.63%、9.37%、0.89%<sup>[17]</sup>。相较于 He 模式, 为避免干扰选择丰度较高的 <sup>78</sup>Se, O<sub>2</sub> 模式因能更好地消除氩、氪原子离子及稀土元素双电荷对 <sup>80</sup>Se 带来的干扰, 故可选择丰度最高的 <sup>80</sup>Se 作为检测同位素。本研究以硒元素的浓度为横坐标, 硒元素与锗元素响应信号值的比值为纵坐标, 绘制 He 模式和 O<sub>2</sub> 模式的标准曲线, 比较了两种模式下线性关系、检出限、10 μg/L 标准溶液下的 cps 值以及质控样湖南大米的检测值, 结果见表 2。O<sub>2</sub> 模式下, 10 μg/L 标准溶液下的计数强度值为 3607, 是 He 模式的 3 倍多, 且 O<sub>2</sub> 模式的检出限能达到 0.00434 mg/kg, 明显优于 He 模式。质控样湖南大米的特性值为 0.053 mg/kg, 特性值区间为 0.039~0.067 mg/kg, 由表 2 可知, ICP-MS/MS 在 O<sub>2</sub> 模式测得质控样的值较 ICP-MS 在 He 模式下的低, 更接近特性值。上述结果表明, ICP-MS/MS 在 O<sub>2</sub> 模式下, 因能更好地消除对 <sup>80</sup>Se 的质谱干扰, 其检测结果更加灵敏、准确。这一结果与袁莹等<sup>[18]</sup>的探究结果一致。

### 2.2 海南地区大米总硒含量情况

本研究对收集的 228 批次海南地区大米进行了硒含量检测, 测得硒含量最高可达 0.8310 mg/kg, 硒含量均值为 (0.0484±0.0728) mg/kg, 高于 CHEN 等<sup>[19]</sup>测得的我国普通大米硒含量平均值 (0.025±0.011) mg/kg。其中昌江、定安、东方、海口、陵水、万宁、文昌硒含量相对较高, 均值达到 0.05 mg/kg 以上。海南东北地区大米硒含量高于西南地区, 这可能和海南东北地区土壤中硒含量分布高于西南地区有关<sup>[20]</sup>。有研究表明水稻可依靠根部吸收土壤中硒酸盐、亚硒酸盐和可溶性有机态硒等, 通过茎-叶-花-果实的内循环系统, 将硒参与蛋白质、多糖等的合成, 进而存储于种子中<sup>[5]</sup>。按照 GB/T 22499—2008

表2 不同分析模式对硒检测结果的影响  
Table 2 Effects of different analytical modes on selenium detection results

分析模式	目标检测质量数	线性方程	相关系数(r)	检出限/(mg/kg)	10 μg/L 标准溶液下的计数/cps	湖南大米总硒测定值/(mg/kg)
单杆 He 碰撞模式(He 模式)	<sup>78</sup> Se	$Y=0.0009116X+0.00040040$	1.000	0.01750	1100	0.063
串联 O <sub>2</sub> 反应模式(O <sub>2</sub> 模式)	<sup>80</sup> Se	$Y=0.0007337X+0.00004719$	1.000	0.00434	3607	0.054

注: 质控样湖南大米的特性值为 0.053 mg/kg, 特性值范围为 0.039~0.067 mg/kg。

《富硒稻谷》的要求, 大米硒含量达到 0.04~0.30 mg/kg 被定义为富硒大米。由表 3 可知, 228 批次海南地区大米硒含量达到富硒大米要求的共有 95 批, 约占总批次的 42%, 而昌江、万宁、文昌、琼海、东方等部分市县富硒大米占比高达 64% 以上, 由此可知, 部分大米具有开发为富硒大米的基础条件。另有两批次大米测得硒含量大于 0.30 mg/kg, 来自陵水和万宁, 硒含量分别为 0.8310 mg/kg、0.6460 mg/kg, 因此需进一步深入研究, 可开展当地硒安全膳食评价, 建议当地居民按照人体每日硒需求量合理食用富硒食品, 避免摄入过量带来一定的健康风险。

SeCys<sub>2</sub>、MeSeCys、SeMet、Se(IV)、Se(VI) 等是较为常见的硒形态<sup>[21]</sup>, 研究表明 SeCys<sub>2</sub>、SeMet 等有机硒可依靠稻谷的韧皮部转运至大米中, 而 Se(VI)、Se(IV) 等无机硒

可依靠稻谷的木质部和韧皮部转运<sup>[22]</sup>。本研究从富硒大米中随机挑选 50 批样品进行 5 种硒形态检测。由表 4 可知, 50 批富硒大米均未检出 MeSeCys、Se(IV)、Se(VI) 等 3 种硒形态, 45 批富硒大米检出 SeMet, 2 批富硒大米检出少量的 SeCys<sub>2</sub>, 表明大米中硒存在形态主要有 SeMet, 还有少量的 SeCys<sub>2</sub>, 与胡文斌等<sup>[16]</sup>、邵鹏威等<sup>[23]</sup>、ZHAO 等<sup>[24]</sup>测定大米中硒形态的结果相符。有研究表明土壤中有机硒被稻谷吸收和转运的效率要大于无机硒。大米中各形态硒的含量差异不仅与稻谷生长区域土壤中硒含量和形态有关, 而且和各硒形态在稻谷中的转运机制相关<sup>[4]</sup>。5 批富硒大米未检出 SeMet, 对富硒大米中 SeMet 含量和总硒含量关系进行线性拟合, 如图 1 所示, 两者线性拟合的相关系数 r 为 0.0642, 表明富硒大米中总硒含量和 SeMet 含量无线性相关关系。

表3 海南各市县大米硒含量  
Table 3 Selenium content of rice in Hainan cities and counties

市县	样本数/个	含量均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	总硒含量<0.04 mg/kg 的样本数/个		0.04 mg/kg≤总硒含量≤0.3 mg/kg 的样本数/个	总硒含量>0.3 mg/kg 的样本数/个	富硒大米占比/%
				0.04 mg/kg≤总硒含量≤0.3 mg/kg 的样本数/个	>0.3 mg/kg 的样本数/个			
白沙	9	0.0154±0.0079	0.0334	9	0	0	0	0
保亭	12	0.0235±0.0090	0.0355	12	0	0	0	0
昌江	14	0.0702±0.0468	0.1430	4	10	0	71	
澄迈	14	0.0077±0.0126	0.0291	14	0	0	0	0
儋州	17	0.0379±0.0158	0.0852	12	5	0	29	
定安	14	0.0500±0.0328	0.1530	6	8	0	57	
东方	17	0.0598±0.0226	0.1160	4	13	0	76	
海口	14	0.0730±0.0606	0.1810	6	8	0	57	
乐东	10	0.0256±0.0219	0.0782	8	2	0	20	
临高	9	0.0394±0.0229	0.0744	6	3	0	33	
陵水	14	0.0844±0.2150	0.8310	10	3	1	21	
琼海	14	0.0465±0.0143	0.0786	5	9	0	64	
琼中	10	0.0284±0.0145	0.0600	8	2	0	20	
三亚	10	0.0447±0.0202	0.0777	5	5	0	50	
屯昌	14	0.0335±0.0177	0.0640	8	6	0	43	
万宁	12	0.1200±0.1690	0.6460	2	9	1	75	
文昌	14	0.0514±0.0157	0.0768	4	10	0	71	
五指山	10	0.0341±0.0085	0.0479	8	2	0	20	
总计	228	0.0484±0.0728	0.8310	131	95	2	42	

表 4 50 批大米总硒及硒形态含量( $n=3$ )  
Table 4 Total selenium and selenium form content in 50 batches of rice ( $n=3$ )

样品序号	总硒/(mg/kg)	相对标准偏差/%	SeMet(以 Se 计)/(mg/kg)	相对标准偏差/%	SeCys <sub>2</sub> (以 Se 计)/(mg/kg)	相对标准偏差/%	SeMet 占比/%
大米 1	0.181	1.3	0.0109	8.1	ND	/	6.0
大米 2	0.070	2.5	0.0113	7.3	ND	/	16.2
大米 3	0.051	3.2	0.0077	9.4	ND	/	15.1
大米 4	0.072	2.7	0.0228	4.2	ND	/	31.7
大米 5	0.064	4.6	0.0147	4.3	ND	/	23.0
大米 6	0.046	3.4	0.0034	9.8	ND	/	7.4
大米 7	0.045	1.6	0.0049	10.2	ND	/	10.9
大米 8	0.060	2.4	0.0129	6.2	ND	/	21.4
大米 9	0.074	3.6	ND	/	ND	/	0
大米 10	0.062	4.2	0.0114	5.4	ND	/	18.4
大米 11	0.066	5.7	0.0151	3.2	ND	/	22.8
大米 12	0.063	3.7	0.0247	2.4	ND	/	39.1
大米 13	0.143	6.8	0.0024	7.6	ND	/	1.7
大米 14	0.044	7.5	ND	/	ND	/	0
大米 15	0.137	2.3	0.0125	5.5	ND	/	9.1
大米 16	0.079	1.1	0.0150	4.3	ND	/	19.0
大米 17	0.056	5.7	0.0058	3.6	ND	/	10.4
大米 18	0.058	6.3	ND	/	ND	/	0
大米 19	0.040	3.6	0.0053	5.7	ND	/	13.1
大米 20	0.041	3.1	0.0041	3.3	ND	/	10.1
大米 21	0.085	5.8	0.0193	4.0	ND	/	22.7
大米 22	0.058	4.6	0.0146	3.1	ND	/	25.1
大米 23	0.067	8.6	ND	/	0.0020	7.0	0
大米 24	0.078	3.4	0.0126	3.5	ND	/	16.2
大米 25	0.052	2.7	ND	/	ND	/	0
大米 26	0.067	6.7	0.0113	1.5	0.0021	7.4	17.0
大米 27	0.065	3.4	0.0154	3.6	ND	/	23.6
大米 28	0.101	0.8	0.0149	4.2	ND	/	14.8
大米 29	0.051	2.9	0.0109	5.8	ND	/	21.5
大米 30	0.056	2.6	0.0067	6.4	ND	/	11.9
大米 31	0.053	3.3	0.0056	3.9	ND	/	10.6
大米 32	0.083	1.5	0.0061	3.7	ND	/	7.4
大米 33	0.061	1.2	0.0075	7.8	ND	/	12.4
大米 34	0.053	3.7	0.0029	9.6	ND	/	5.5
大米 35	0.109	2.2	0.0179	5.6	ND	/	16.5
大米 36	0.094	7.1	0.0029	8.7	ND	/	3.0
大米 37	0.077	6.4	0.0110	5.4	ND	/	14.3
大米 38	0.054	3.9	0.0065	8.6	ND	/	11.9
大米 39	0.070	4.2	0.0163	4.1	ND	/	23.2
大米 40	0.153	2.7	0.0179	5.8	ND	/	11.7
大米 41	0.137	3.0	0.0084	6.2	ND	/	6.2
大米 42	0.044	1.7	0.0210	2.4	ND	/	47.7
大米 43	0.065	8.5	0.0255	3.6	ND	/	39.4
大米 44	0.043	6.9	0.0133	3.4	ND	/	31.3
大米 45	0.041	7.2	0.0213	2.5	ND	/	51.4
大米 46	0.050	3.4	0.0193	6.6	ND	/	38.7
大米 47	0.054	2.8	0.0223	2.8	ND	/	41.6
大米 48	0.057	4.1	0.0226	4.5	ND	/	39.6
大米 49	0.049	1.6	0.0081	8.3	ND	/	16.3
大米 50	0.066	3.8	0.0034	7.7	ND	/	5.2

注: ND 为未检出, MeSeCys、Se(IV)、Se(VI) 3 种硒形态均未检出, / 为未有此数值。

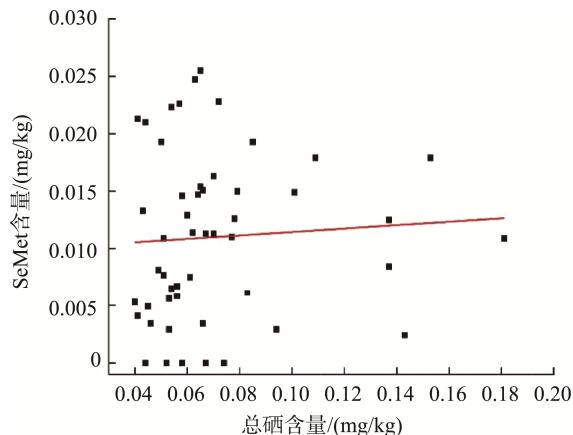


图1 大米总硒含量和硒代蛋氨酸含量线性拟合

Fig.1 Linear fit of the content of total selenium and SeMet in rice

有机硒相比无机硒毒性较小，并有较高的生物利用度和生物活性<sup>[25]</sup>。有研究报道 SeMet 的比例相对较高更容易被人体吸收利用<sup>[4]</sup>，所测大米检出 SeMet(以 Se 计)的含量范围为 0.0024~0.0255 mg/kg，占总硒含量百分比范围为 1.7%~51.4%。冯洪燕等<sup>[9]</sup>测得安徽舒城 2 批次富硒米有机硒占比分别为 5.81%、22.05%，孙继凤<sup>[26]</sup>测得辽宁沈阳富硒大米 SeMet 占总硒比例为 5.38%~17.08%，而覃焱<sup>[27]</sup>测得广西、湖南等地富硒大米中 SeMet 占总硒含量的 60%以上，不同地区的富硒大米中 SeMet 含量占总硒的比例各不相同，部分海南富硒大米中 SeMet 含量占比达 30%以上，高于其他部分省份，可作为更加优质的天然富硒食品。

### 3 讨论与结论

与 ICP-MS 相比, ICP-MS/MS 在碰撞/反应池前增加了一个扫描四极杆质量分析器, 可作为质量过滤器, 优先筛选出目标质量进入碰撞/反应池, 再结合反应模式, 使目标物以反应产物离子的形式得到测量, 进而消除了多原子离子、稀土元素或镧系元素双电荷离子等的干扰。自 2012 年第一台商用 ICP-MS/MS 诞生以来<sup>[28]</sup>, 因其解决了 ICP-MS 无法克服的干扰问题, 被广泛应用于冶金分析、环境分析等领域<sup>[29~30]</sup>。近年来, 随着国内对食品安全的关注度提升, 为更加准确地检测食品中的有益和有害元素, ICP-MS/MS 被众多学者应用于食品中元素分析和痕量元素形态分析等<sup>[31~32]</sup>。有研究报道常规的单四极杆 ICP-MS 因不能消除带双电荷的稀土元素离子与目标分析物表现出相同质量带来的质谱干扰, 影响了其对食品中低浓度硒、砷等元素的测量准确性<sup>[33]</sup>。本研究利用 ICP-MS/MS 方法, 在氧气反应模式下将检测质量数<sup>80</sup>Se 转换成<sup>80</sup>Se<sup>16</sup>O, 消除了对高丰度同位素<sup>80</sup>Se 的质谱干扰, 相较于常规 ICP-MS, 在检测大米的硒含量上同样获得了更低的检出限和更高的

准确性。

利用 ICP-MS/MS 方法, 对收集的 228 批海南地区大米进行总硒含量测定, 结果表明, 海南东北地区大米硒含量高于西南地区, 可能与其对应的土壤含硒量有一定关系; 硒含量均值为( $0.0484 \pm 0.0728$ ) mg/kg, 处于标准规定的富硒大米硒含量范围, 有 42%的大米硒含量达到富硒大米水平, 表明海南地区大米具有开发富硒大米产品的硒含量基础。昌江、万宁、文昌等市县富硒大米占比高达 64%以上, 而澄迈、保亭、白沙等市县所测大米均未达到富硒大米水平, 可能因土壤中硒形态含量差异以及不同的大米品种的硒富集系数不同有关<sup>[34]</sup>, 下一步可考察海南地区不同品种大米的硒富集系数情况, 为当地选择合适的富硒大米品种提供参考。

硒摄入不足会引发相关疾病, 同样硒摄入过量可导致硒中毒。中国营养协会规定硒的可耐受最高摄入量为 400 μg/d, 摄入量超过时会对人体有害<sup>[35]</sup>, 因此过量补硒存在一定的安全风险, GB/T 22499—2008 对富硒大米总硒含量做了相应的上限规定, 要求富硒大米中硒含量应不得超过 0.3 mg/kg。本研究所测的 228 批大米中有 2 批大米的硒含量远超上限要求, 其他学者也有报道部分市售富硒大米硒含量超过上限要求<sup>[9]</sup>, 可能会导致长期食用的居民硒摄入过量, 因此可进一步对当地居民进行大米硒的膳食暴露评估研究, 明确当地大米硒含量对居民健康的风险水平。同时应重视大米硒含量更加准确的检测方法, 可为规范富硒大米市场提供技术支持, 为消费者健康提供有力保障。

利用 HPLC-ICP-MS/MS 随机检测了 50 批海南富硒大米的硒形态, 测得富硒大米中存在的硒形态主要有 SeMet, 还有少量的 SeCys<sub>2</sub>。检出的 SeMet(以 Se 计)含量占总硒含量的 1.7%~51.4%, SeMet 含量和总硒含量无线性相关关系。水稻可能受种植环境、品种等影响, 导致富硒大米中 SeMet 含量各不相同<sup>[27]</sup>。相较于其他硒形态, 人体对食物中 SeMet 的生物利用效率要高<sup>[36]</sup>, 部分海南富硒大米中 SeMet 占比较高, 可作为较好的富硒食品来源。同时由 5 种硒形态含量可知, 可能存在其他已知或未知的硒形态未被检测, 刘海远等<sup>[37]</sup>利用 HPLC-原子荧光光谱联用仪检测出市售大米中硒形态含有硒代乙硫氨酸, AURELI 等<sup>[38]</sup>首次通过 HPLC-电喷雾电离轨道串联质谱法发现了水稻中有含硒的二糖基化合物, QI 等<sup>[39]</sup>也报道了有机硒除了以硒氨基酸和硒蛋白的形式存在, 也以硒糖、硒多糖和硒黄酮的形式存在。而目前对此类硒形态的定性、定量研究较少, 未来可进一步研究大米中不同类型蛋白硒、硒糖、硒多糖等形式的硒形态含量情况和相关安全性, 为人体正确补硒提供更有利的科学依据。

## 参考文献

- [1] 曹赵云, 李洪艳, 柴爽爽, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定稻米中 5 种硒形态[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(6): 20–27.
- CAO ZY, LI HY, CHAI SS, et al. Determination of five selenium species in rice by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2023, 31(6): 20–27.
- [2] 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.
- [3] 周越, 吴文良, 孟凡乔, 等. 土壤中硒含量、形态及有效性分析[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(6): 527–532.
- ZHOU Y, WU WL, MENG FQ, et al. Review on the content, specification of selenium and its availability in soils [J]. J Agril Res Environ, 2014, 31(6): 527–532.
- [4] 龚如雨. 大米中硒的赋存形态及其生物可利用度研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
- GONG RY. Speciation of selenium in rice and its bioaccessibility [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018.
- [5] 乔金玲, 张景龙. 中国富硒大米的研究与开发[J]. 北方水稻, 2018, 48(1): 57–59.
- QIAO JL, ZHANG JL. Research and development of Se-enriched rice in China [J]. North Rice, 2018, 48(1): 57–59.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] MOREDA-PIÑEIRO J, MOREDA-PIÑEIRO A, ROMARÍS-HORTAS V, et al. *In vitro* bioavailability of total selenium and selenium species from seafood [J]. Food Chem, 2013, 139(1–4): 872–877.
- [9] 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.
- [10] 廖金凤. 海南省土壤中的硒[J]. 地域研究与开发, 1998, 17(2): 66–69.
- LIAO JF. Selenium in soils of Hainan Province [J]. Areal Res Devel, 1998, 17(2): 66–69.
- [11] LEE JB, OHTA Y, HAYASHI K, et al. Immunostimulating effects of a sulfated galactan from *Codium fragile* [J]. Carbohydr Res, 2010, 345(10): 1452–1454.
- [12] 陈晓强, 陈焱, 古静君. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中硒方法的优化[J]. 现代食品, 2021(4): 195–198, 204.
- CHEN XQ, CHEN Y, GU JJ. Optimization of the determination method of selenium in food by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Mod Food, 2021(4): 195–198, 204.
- [13] 刘跃, 王记鲁, 李静, 等. 氧气反应模式-电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤中砷和硒[J]. 冶金分析, 2022, 42(10): 30–37.
- LIU Y, WANG JL, LI J, et al. Determination of arsenic and selenium in soil by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry at oxygen reaction mode [J]. Metall Anal, 2022, 42(10): 30–37.
- [14] HU XQ, CAO ZY, SUN WH, et al. Accurate determination of arsenic and selenium in plant food samples by using ICP-MS/MS [J]. Anal Methods, 2016, 8(32): 6150–6157.
- [15] 张珂, 张钦龙, 张蜀, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体串联质谱法测定富硒大蒜中硒形态[J]. 中国食品卫生杂志, 2021, 33(5): 577–582.
- ZHANG K, ZHANG QL, ZHANG S, et al. Determination of selenium species in Se-enriched garlic with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2021, 33(5): 577–582.
- [16] 胡文彬, 贾彦博, 魏琴芳, 等. 应用液相色谱-原子荧光联用仪测定富硒大米中的 5 种硒形态[J]. 分析仪器, 2019(1): 120–124.
- HU WB, JIA YB, WEI QF, et al. Determination of selenium speciation in se-enriched rice using liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal Instrum, 2019(1): 120–124.
- [17] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- CHI QH, YAN MC. Handbook of elemental abundance for applied geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007.
- [18] 袁莹, 陈家伟, 赵娜娜, 等. 双四极杆电感耦合等离子体质谱(I-CP-MS/MS)法测定婴幼儿配方奶粉中的硒含量[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(4): 484–489.
- YUAN K, CHEN JW, ZHAO NN, et al. Determination of selenium in infant formula by double quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS/MS) with O<sub>2</sub> reaction mode [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2024, 14(4): 484–489.
- [19] CHEN LC, YANG FM, XU J, et al. Determination of selenium concentration of rice in China and effect of fertilization of selenite and selenate on selenium content of rice [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 5128–5130.
- [20] HAO Z, LI YH, ZOU XQ, et al. Distribution and transfer of Se in soil of Hainan Province [C]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018.
- [21] 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.
- [22] ZHOU XB, ZHANG CM, WANG Y, et al. Differences in selenium accumulation in grains of two rice cultivars [J]. Bangl J Bot, 2016, 45(4): 811–818.
- [23] 邵鹏威, 路国慧, 郑宇, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定大米粉中的硒形态[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1434–1441.
- SHAO PW, LU GH, ZHENG Y, et al. Determination of selenium species in rice flour using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environ Chem, 2020, 39(5): 1434–1441.

- [24] 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.
- [25] ZHANG K, ZHAO QY, ZHAN TF, et al. Effect of different selenium sources on growth performance, tissue selenium content, meat quality, and selenoprotein gene expression in finishing pigs [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2020, 196: 463–471.
- [26] 孙继凤. 水稻富硒特性及硒形态分析研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2018.
- SUN JF. Analysis on selenium accumulation and selenium species in rice [D]. Shenyang: Liaoning University, 2018.
- [27] 覃焱. 中国富硒大米硒生物有效性研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
- QIN Y. Bioavailability of selenium in Chinese se-rich rice [D]. Nanning: Guangxi University, 2018.
- [28] 冯先进, 杨斐. 电感耦合等离子体串联质谱技术特点及国内应用现状[J]. *冶金分析*, 2023, 43(9): 1–13.
- FENG XJ, YANG F. Technical characteristics of inductively coupled plasma tandem mass spectrometry and its application status in China [J]. *Metall Anal*, 2023, 43(9): 1–13.
- [29] 王亚宁, 高颂, 杨春晟. 氨气配位-电感耦合等离子体串联质谱法在镍基高温合金痕量元素检测中的应用[J]. *材料开发与应用*, 2022, 37(6): 108–113.
- WANG YN, GAO S, YANG CS. Application of trace elements detection in nickel-based superalloys based on ammonia coordination and inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. *Dev Appl Mater*, 2022, 37(6): 108–113.
- [30] AMARAL CDB, AMAIS RS, FIALHO LL, et al. A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP-MS/MS [J]. *Anal Method*, 2015, 7(3): 1215–1220.
- [31] 徐芝亮, 章新泉. 基于电感耦合等离子体串联质谱法分析矿物元素的江西茶叶产地溯源[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(4): 186–193.
- XU ZL, ZHANG XQ. Geographical origin traceability of tea in Jiangxi Province based on inductively coupled plasma tandem mass spectrometry analysis of trace mineral elements [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(4): 186–193.
- [32] 林春花, 谢贤清, 刘德永, 等. 电感耦合等离子体串联质谱与电感耦合等离子体质谱法测定蜂蜜中微量硒的对比研究[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(5): 596–600.
- LIN CH, XIE XQ, LIU DY, et al. The comparison of ICP-MS/MS and ICP-MS for determination of selenium in honey [J]. *J Anal Sci*, 2018, 34(5): 596–600.
- [33] JACKSON BP, LIBA A, NELSON J. Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2015, 30(5): 1179–1183.
- [34] 赵晗, 蔡超. 恩施地区土壤-大米-人体系统中硒的迁移及健康风险评价[J]. *河南农业科学*, 2017, 46(6): 62–66.
- ZHAO H, CAI C. Migration of selenium in soil-rice-human system and health risk assessment in Enshi area [J]. *J Henan Agric Sci*, 2017, 46(6): 62–66.
- [35] 昌晓宇, 卢坚雯, 汤小明, 等. 我国主要富硒地区富硒大米硒含量和品质调查分析[J]. *江西农业学报*, 2023, 35(9): 102–106.
- CHANG XY, LU JW, TANG XM, et al. Investigation and analysis of selenium content and quality of selenium enriched rice in selenium-rich areas [J]. *Acta Agric Jiangxi*, 2023, 35(9): 102–106.
- [36] FAIRWEATHER-TAIT SJ, COLLINGS R, HURST R. Selenium bioavailability: Current knowledge and future research requirements [J]. *Am J Clin Nutr*, 2010, 91(5): 1484S–1491S.
- [37] 刘海远, 杨伟, 徐波, 等. 不同植物中硒含量及存在形态的研究进展[J]. *农产品加工*, 2024(2): 109–113, 120.
- LIU HY, YANG W, XU B, et al. A review on the content and forms of selenium in different plants [J]. *Farm Prod Process*, 2024(2): 109–113, 120.
- [38] AURELI F, OUERDANE L, BIERLA K, et al. Identification of selenosugars and other low-molecular weight selenium metabolites in high-selenium cereal crops [J]. *Metallomics*, 2012, 4(9): 968–978.
- [39] QI ZQ, DUAN A, NG K. Selenosugar, selenopolysaccharide, and putative selenoflavonoid in plants [J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2024, 23(3): e13329.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)

## 作者简介

谷满屯, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: gumantunde163@163.com

符郁馥, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 27111351@qq.com

周玉玲, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 18689983973@qq.com