

- 维生素片中11种脂溶性维生素及其衍生物[J]. 分析化学, 2015, 43(1):115-120.
- [9] 乔海鸥, 王辛, 王敏娟. 正相高效液相色谱-荧光检测法同时测定植物油中的四种维生素E异构体[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(6):1271-1274.
- [10] ALBAHRANI A A, ROTAROU V, ROCHE P J, et al. Comparison of three commercial calibrators for alpha-tocopherol using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Clinical Biochemistry, 2013, 46(18):1884-1888.
- [11] MÉJEAN M, BRUNELLE A, TOUBOUL D. Quantification of tocopherols and tocotrienols in soybean oil by supercritical-fluid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(17):5133-5142.
- [12] ABID S L, THIAM S, WARNER I M. Elution behavior of unsaponifiable lipids with various capillary electrochromatographic stationary phases[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 949(1/2):195-207.
- [13] YAMAUCHI R, NORO H, SHIMOYAMADA M, et al. Analysis of vitamin E and its oxidation products by HPLC with electrochemical detection[J]. Lipids, 2002, 37(5):515-522.
- [14] SEN C K, KHANNA S, ROY S. Tocotrienols in health and disease: the other half of the natural vitamin E family [J]. Molecular Aspects of Medicine, 2007, 28(5/6):692-728.
- [15] VIÑAS P, BRAVO-BRAVO M, LÓPEZ-GARCÍA I, et al. Pressurized liquid extraction and dispersive liquid-liquid microextraction for determination of tocopherols and tocotrienols in plant foods by liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry detection[J]. Talanta, 2014, 119(10):98-104.
- [16] DIACK M, SASKA M. Separation of vitamin E and gamma-oryzanol from rice bran by normal-phase chromatography [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1994, 71(11):1211-1217.
- [17] RICHTER B E, JONES B A, EZZELL J L, et al. Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation [J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(6):1033-1039.
- [18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中维生素A、D、E的测定: GB 5009.82—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [19] 陈平, 陆卫明. 加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱/气相色谱-质谱法测定水果中的农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(23):3361-3363.
- [20] DIONISI F, PRODOLLIET J, TAGLIAFERRI E. Assessment of olive oil adulteration by reversed-phase high-performance liquid chromatography/amperometric detection of tocopherols and tocotrienols[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995, 72(12):1505-1511.

## 实验技术与方法

# 阴离子交换色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用测定片剂类富硒保健品中4种形态硒

张妮娜<sup>1,2</sup>, 任武洁<sup>3</sup>, 刘丽萍<sup>1,2,4</sup>, 陈绍占<sup>1,2</sup>, 王小艳<sup>1,2</sup>, 王晓伟<sup>1,2</sup>

(1. 北京市疾病预防控制中心, 北京 100013; 2. 北京市预防医学研究中心, 北京 100013; 3. 北京市通州区疾病预防控制中心, 北京 101100; 4. 首都医科大学公共卫生学院, 北京 100069)

**摘要:**目的 建立了阴离子交换色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用测定富硒保健品中硒酸根[Se(VI)]、亚硒酸根[Se(IV)]、硒代胱氨酸(SeCys<sub>2</sub>)和硒代蛋氨酸(SeMet)的方法。方法 采用HamiltonPRP-X100阴离子交换柱(250 mm×4.1 mm, 10 μm), 以40 mmol/L磷酸氢二铵(pH=6.0)为流动相, 在12 min内可完全分离4种硒形态。结果 Se(IV)、Se(VI)、SeCys<sub>2</sub>和SeMet的检出限分别为0.85、1.07、0.91和1.73 μg/L, 标准曲线相关系数均>0.999 5, 加标回收率为80.2%~108.7%, 相对标准偏差(RSD)均<5.0%。比较了不同提取方法对片剂类富硒保健品中4种硒形态的提取效果, 以亚硒酸盐为硒源的样品采用0.6 mol/L盐酸提取效果理想, 提取率>92%; 含有有机硒的保健品采用蛋白酶K提取, 提取率>82%。结论 本方法快速、简单、准确, 适用于测定片剂类富硒保健品中硒形态, 为监督富硒保健食品的质量提供技术支持。

**关键词:** 阴离子交换色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用; 硒; 形态; 保健品; 检测方法

**中图分类号:** R155 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2017)06-0702-06

**DOI:** 10.13590/j.cjfh.2017.06.014

## Determination of 4 selenium species in selenium-enriched food supplement tablets by anion exchange liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

ZHANG Ni-na<sup>1,2</sup>, REN Wu-jie<sup>3</sup>, LIU Li-ping<sup>1,2,4</sup>, CHEN Shao-zhan<sup>1,2</sup>,  
WANG Xiao-yan<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-wei<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China;

2. Beijing Center for Preventive Medicine Research, Beijing 100013, China; 3. Tongzhou Center for Disease Control and Prevention, Beijing 101100, China; 4. School of Public Health in Capital Medical University, Beijing 100069, China)

**Abstract: Objective** A method was developed for the determination of 4 selenium species including selenite [Se(IV)], selenate [Se(VI)], selenocystine (SeCys<sub>2</sub>) and selenomethionine (SeMet) in Se-enriched functional food by anion exchange liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. **Methods** Optimisation of the chromatographic conditions led to baseline separation of the four species in 12 min was achieved on a Hamilton PRP-X100 column (250 mm × 4.1 mm, 10 μm) using elution with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 40 mmol/L at pH = 6.0 as mobile phase. **Results** The detection limits of Se(IV)、Se(VI)、SeCys<sub>2</sub> and SeMet were 0.85, 1.07, 0.91 and 1.73 μg/L. The correlation coefficients were above 0.999 5. The recoveries were in the range of 80.2% -108.7% for all the determinations, with the RSD less than 5.0%. 0.6 mol/L hydrochloric acid was suitable for inorganic selenium with extraction efficiencies above 92%. Organic selenium required an enzymatic reaction using protease K to give satisfactory extraction efficiency above 82%. **Conclusion** A rapid, simple and accurate method had been developed for the determination of selenium species, and the proposed method was applied to provide technical support for monitoring the selenium species in Se-enriched food supplements.

**Key words:** Anion exchange liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; selenium; species; functional food; detection method

硒是典型的双功能元素,对人体既必需又具有毒性,硒对健康的有益作用取决于硒的化学形态和处于安全区间的浓度范围<sup>[1]</sup>。硒具有抗脂质过氧化、清除体内自由基、保护与修复细胞、提高免疫力、防癌和抗衰老等多种生理功能,人体长期缺硒会导致克山病、大骨节病、糖尿病、心脑血管疾病等多种疾病<sup>[2-3]</sup>。硒摄入量超过安全阈值则会对人体造成伤害,发生急性或慢性硒中毒,例如在上世纪 80 年代湖北恩施曾发生大范围人、畜的脱毛、脱甲症,即由该地区高硒土壤环境所致。由此可见,科学、合理的摄入硒元素才是对人体安全有效的。近年各种富硒保健品纷纷面世,富硒保健品的开发是提高硒摄入量的有效途径,因此这类保健品内硒的食用安全性和功效性十分值得关注。硒毒理学和生理学研究<sup>[4-5]</sup>表明,硒的不同形态在生理毒性和生物利用率等方面各不相同,有机形态的硒,如硒蛋白、硒代氨基酸、硒多肽等,在机体内才能转变为生理活性物质,为人体所吸收利用,因此硒的生物功能取决于有机形态的硒含量。

硒形态的分离检测通常需要高选择性分离技术与高灵敏度的检测技术联用来实现,高效液相色谱-原子吸收光谱联用(HPLC-AAS)<sup>[6]</sup>、离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用(IC-ICP-MS)<sup>[7]</sup>和高效液

相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(HPLC-ICP-MS)<sup>[8-9]</sup>等技术用于测定硒形态。其中 ICP-MS 具有灵敏度高的特点,引入碰撞反应池技术可有效消除光谱和同位素对硒的测定干扰,因此 HPLC-ICP-MS 成为目前应用最广泛的形态分析方法,但 ICP-MS 仪器昂贵,维护成本高,适用性受到一定的局限。氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS)法成本低廉,基体干扰小,灵敏度可达到 10<sup>-9</sup>数量级,2003 年就颁布为国家标准方法用于食品中总硒的测定。本试验采用阴离子交换色谱与 HG-AFS 联用技术建立了硒形态的分析方法,应用于市售最常见的硒源补充剂——片剂类富硒保健品中硒形态的测定,分离测定了富硒保健食品片剂中硒酸根[Se(VI)]、亚硒酸根[Se(IV)]、硒代胱氨酸(SeCys<sub>2</sub>)和硒代蛋氨酸(SeMet),对市售的富硒保健食品中硒形态进行测定,为富硒保健食品的功效性评价和科学开发利用提供技术支持。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 材 料

##### 1.1.1 样 品 来 源

2016 年 11 月在北京市内 5 家超市随机采集片剂类富硒保健品 12 份。

### 1.1.2 主要仪器与试剂

9130型原子荧光光谱仪、SA-20形态分析仪均购自北京吉天仪器有限公司, MARS5微波消解仪(美国CEM)、KQ-500DV型数控超声波清洗器、Milliplus2150型超纯水处理系统(出水电阻率18.2 MΩ·cm)、台式高速冷冻离心机。

硒单元素标准溶液[GBW(E)080619]、Se(VI)(GBW10033)、Se(IV)(GBW10032)、SeCys<sub>2</sub>(GBW10087)和SeMet(GBW10034)均购自中国计量科学研究院, 硫脲、抗坏血酸、碘化钾、盐酸、氢氧化钾、硼氢化钾、磷酸氢二铵、柠檬酸、甲酸、硝酸、乙酸铵均为优级纯, 试验用水均为超纯水。

## 1.2 方法

### 1.2.1 标准溶液的配制

硒标准工作溶液: 将1 000 μg/ml硒单元素标准溶液用5%硝酸逐级稀释, 配制成10、20、30、40、50 μg/L的硒标准系列。吸取10 ml标准工作溶液至15 ml比色管中, 定容至10 ml, 加入2.0 ml盐酸和1.0 ml 100 g/L铁氰化钾, 摇匀备用。

硒形态混合标准工作溶液: 将Se(VI)、Se(IV)、SeCys<sub>2</sub>和SeMet逐级稀释, 配制成2 mg/L的硒标准储备液, 使用当日逐级稀释配制成25、50、100、200、400 μg/L(以Se计)的混合标准溶液。

### 1.2.2 样品前处理

样品均为固体片剂, 经高速粉碎后密封置于干燥器中备用。

总硒测定前处理方法: 称取0.5 g样品于聚四氟乙烯消解管中, 加入5 ml硝酸, 静置20 min后按优化好的微波消解程序进行微波消解, 消解完全后用超纯水定容至25 ml, 摇匀。吸取1.0 ml消化液至15 ml比色管中, 定容至10 ml, 加入2.0 ml盐酸和1.0 ml 100 g/L铁氰化钾, 摇匀备用。

酸提取硒形态方法: 称取0.25 g样品于15 ml离心管中, 加入5 ml 0.6 mol/L盐酸溶液, 置于65℃水浴超声5 min, 取出后于4℃ 3 000 r/min离心5 min, 吸取上清液过0.45 μm滤膜。

蛋白酶K提取硒形态方法: 称取0.25 g样品于15 ml离心管中, 加入10 mg蛋白酶K和5 ml水, 混匀, 37℃超声4 h, 37℃水浴12 h。提取液以3 000 r/min离心5 min, 吸取上清液过0.45 μm滤膜。

### 1.2.3 仪器条件

色谱条件: HamiltonPRP-X100阴离子交换柱(250 mm×4.1 mm, 10 μm), HamiltonPRP-X100预柱(20 mm×4.1 mm, 10 μm), 柱温为室温, 流动相为40 mmol/L磷酸氢二铵(以10%甲酸调节pH=6.0), 流速1.0 ml/min, 进样体积100 μl。

原子荧光条件: 灯电流100 mA, 负高压310 V, 载气流速300 ml/min, 屏蔽气流速500 ml/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 流动相的选择

#### 2.1.1 流动相的种类

不同酸度的溶液中, 硒可以阳离子、阴离子或两性离子形态存在, 因此流动相常采用离子对试剂及缓冲盐溶液, 如三氟乙酸<sup>[10]</sup>、七氟丁酸等全氟羧酸<sup>[11]</sup>。出于试剂的安全、低毒性考虑, 结合硒的离子形态, 试验考察了碳酸氢钠(2%乙腈)、乙酸铵、柠檬酸和磷酸氢二铵作为流动相的分离效果。试验发现, 10 mmol/L碳酸氢钠(2%乙腈)溶液为流动相时, SeMet在20 min内无法洗脱分离; 20 mmol/L乙酸铵溶液作为流动相时, 只能分离3个色谱峰, 且信号响应值很低; 5 mmol/L柠檬酸溶液可将4种硒形态分开, 进一步比较了不同酸度的分离效果, pH=6.0时, Se(IV)拖尾严重, 且SeMet信号响应值低, pH=4.5时, Se(VI)出峰时间后延至17 min, SeMet信号响应值并没有改善; 以40 mmol/L磷酸氢二铵为流动相, 在12 min内可完全分离4种硒形态(见图1), 因此选用磷酸氢二铵为流动相。

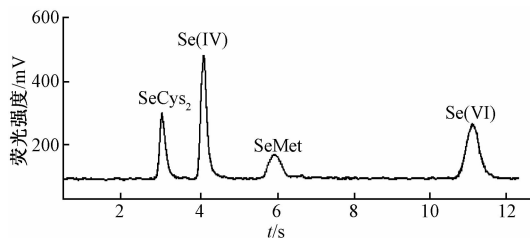


图1 4种硒形态的标准溶液色谱图

Figure 1 Chromatogram of the standard solution of 4 selenium species

#### 2.1.2 流动相浓度的选择

试验了以10、20、30、40、50 mmol/L磷酸氢二铵溶液为流动相, 结果见图2。磷酸氢二铵浓度对SeCys<sub>2</sub>和SeMet的保留时间影响不大, 主要影响Se(VI)和Se(IV)的保留时间。随着磷酸氢二铵浓度的增加, Se(VI)和Se(IV)的保留时间逐渐缩短, 40和50 mmol/L磷酸氢二铵均可以使4种硒形态在12 min内出峰, 但考虑测定实际样品的分离效果, 试验选择以40 mmol/L磷酸氢二铵为流动相。

#### 2.1.3 流动相的酸度选择

以甲酸调节40 mmol/L磷酸氢二铵酸度, 考察流动相酸度对4种硒形态分离效果的影响, 结果见图3。在pH=4.5~7.5范围内, pH值>7时, 4种硒形态峰重叠, 不能完全分离; pH值<7时, 随着流动相pH值降低, 4种硒形态分离越完全; Se(IV)、

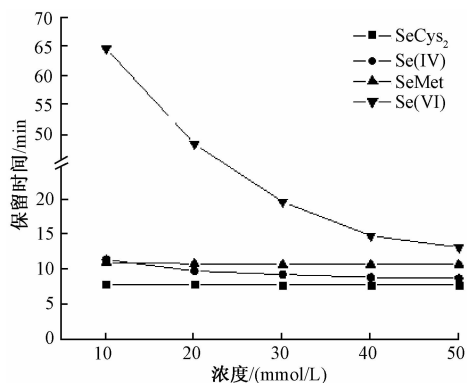


图2 磷酸氢二铵浓度对硒形态保留时间的影响

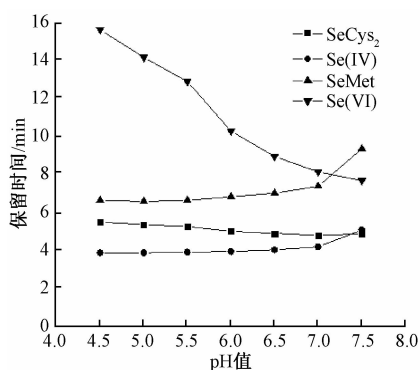
Figure 2 Effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  concentration on retention time of selenium species

图3 磷酸氢二铵 pH 值对硒形态保留时间的影响

Figure 3 Effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  solution pH on retention time of selenium species

SeCys<sub>2</sub> 和 SeMet 均能在 12 min 内实现分离, Se(VI) 保留时间受酸度影响最大, 降低流动相 pH 值明显延长 Se(VI) 保留时间。考虑到 4 种硒形态的分离效果和时间成本, 流动相 pH = 6.0 为最佳选择。

## 2.2 总硒含量的测定

为考察前处理方法的提取效果和方法准确度, 首先采用 HG-AFS 法对样品中的总硒进行了准确定量, 所测定的富硒保健品, 总硒的含量为 5.5 ~ 58.4 mg/kg。

## 2.3 提取试剂的选择

### 2.3.1 酸提取法

一般常用的元素形态提取剂为热水、柠檬酸、氢氧化钾、盐酸等<sup>[12]</sup>。由于富硒保健品多为片剂, 样品辅料中不溶于水的无机盐含量较高, 较难溶于热水和碱溶液, 因此针对样品基质, 比较了柠檬酸和盐酸的提取效果。采用柠檬酸提取样品时, 可以提取出 Se(VI)、Se(IV) 和 SeMet, 未检测出 SeCys<sub>2</sub>, 但提取出的 3 种硒形态总量不足 30%。以盐酸为提取剂, 也无法提取出 SeCys<sub>2</sub>, 但 Se(VI)、Se(IV) 和 SeMet 的提取率大幅提高, 提取率 > 92%, 尤其是添加亚硒酸钠的保健品, 仅提取出无机硒, 因此对以

无机硒作为硒源的富硒保健品, 采用盐酸提取即可满足要求。

### 2.3.2 酶提取法

有机硒主要以氨基酸形态存在, 盐酸对有机硒提取率不佳, 尤其对 SeCys<sub>2</sub>, 因此采用蛋白酶<sup>[13]</sup>提取蛋白中的硒。试验比较了胃蛋白酶和蛋白酶 K 的提取效果, 并且对比了超声和水浴两种方式对提取率的影响。两种活性的胃蛋白酶(活性 1:3 000 和活性 1:10 000) 在 37 °C 下超声或水浴, 随着时间增加, SeCys<sub>2</sub> 提取效率从 10% 提高到 38%, 但进一步增加时间, 并不能使 SeCys<sub>2</sub> 的提取率进一步增大, 因而放弃使用胃蛋白酶。在 37 °C 下使用蛋白酶 K 超声或水浴提取, 效果明显优于使用胃蛋白酶, 进一步延长提取时间, 发现先超声提取再使用水浴加热的方式使提取率明显高于单纯使用超声或水浴, 在 37 °C 恒温下, 样品超声 4 h, 再继续水浴加热 12 h, 4 种硒形态的提取率可高于 82%, 因此对含有机硒的样品适宜采用蛋白酶 K 进行提取。

## 2.4 盐酸提取条件优化

由于保健品片剂辅料中含有不溶于水的无机盐, 在盐酸提取过程中使样品完全溶解是提取成功的关键, 因此对盐酸用量、提取温度和提取时间等条件进行了优化。试验了 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 和 0.7 mol/L 的盐酸提取效果, 随着盐酸浓度的增加, 提取率不断提高, 0.6 mol/L 盐酸的提取率最高, 继续增大盐酸浓度, 提取率却降低, 可能是盐酸浓度的增大对荧光信号的抑制作用加大, 因此选择 0.6 mol/L 盐酸作为提取剂; 进一步优化超声温度和时间, 设置超声温度分别为 25、35、45、55、65、75 和 85 °C, 随着超声温度的升高, 硒的提取率不断提高, 温度达到 65 °C 时, 提取率最高, 随后继续升高温度, 提取率开始下降, 因此选择最佳超声温度为 65 °C; 超声时间分别设置为 5、10、20、30 和 40 min, 结果表明, 超声 5 min 即可使硒的提取率由 73% 提高到 92%, 增加时间提取率不再变化, 因此选择超声时间为 5 min; 超声后样品进行离心, 试验了离心转速为 2 000、3 000、4 000、5 000、6 000、7 000 和 8 000 r/min 的离心效果, 提取率随着离心转速增加而提高, 但转速超过 3 000 r/min 后, 提取率迅速降低, 可能是转速增加造成硒蛋白沉淀, 使溶液中硒含量降低, 因此设定离心转速为 3 000 r/min。经过优化, 盐酸的提取条件为样品用 5 ml 0.6 mol/L 盐酸溶解, 在 65 °C 超声 5 min, 3 000 r/min 离心。

## 2.5 方法线性范围、相关系数与方法检出限

在优化的试验条件下, Se(IV) 和 SeCys<sub>2</sub> 在 10 ~

300 μg/L、Se(VI) 在 20 ~ 300 μg/L、SeMet 在 50 ~ 1 000 μg/L范围内呈线性关系, 相关系数(*r*)均 > 0.999 5。对空白溶液进行 11 次平行测定, 计算其标准偏差, 以 3 倍标准偏差所对应的浓度值为方法检出限, Se(IV)、Se(VI)、SeCys<sub>2</sub> 和 SeMet 的检出限分别为 0.85、1.07、0.91 和 1.73 μg/L。

### 2.6 方法的加标回收率和精密度

采用加标回收试验考察方法的准确性, 由于实际样品中未同时检出 4 种硒形态, 且含量差异较大, 因此采用在实际样品中分别加入低、中、高三个浓度水平的 Se(VI)、Se(IV)、SeCys<sub>2</sub> 和 SeMet 硒形态标准溶液, 每个样品制备 7 个平行样品, 测定 4 种硒形态含量, 计算回收率, 结果见表 1, 4 种硒形态的加标回收率为 80.2% ~ 108.7%, 相对标准偏差(RSD)均 < 5.0%。

表 1 方法加标回收率和精密度(*n* = 7)

Table 1 Recoveries and relative standard deviations in spiked samples of the method

项目	本底值 /(mg/kg)	加标量 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD /%
Se(IV)	3.6	0.4	3.72 ~ 4.28	93.2 ~ 106.8	4.2
Se(VI)	ND	0.4	0.35 ~ 0.40	87.5 ~ 99.6	4.4
SeCys <sub>2</sub>	ND	0.4	0.32 ~ 0.36	80.2 ~ 87.8	3.9
SeMet	ND	1.0	0.88 ~ 1.04	88.9 ~ 103.5	4.1
Se(IV)	3.6	2.0	5.12 ~ 6.09	91.5 ~ 108.7	3.2
Se(VI)	ND	2.0	1.71 ~ 1.99	85.6 ~ 99.3	3.6
SeCys <sub>2</sub>	ND	2.0	1.65 ~ 1.75	82.7 ~ 87.3	3.5
SeMet	ND	5.0	4.25 ~ 5.15	85.1 ~ 102.9	2.2
Se(IV)	3.6	5.0	7.79 ~ 9.20	90.7 ~ 106.9	2.6
Se(VI)	ND	5.0	4.42 ~ 4.92	88.5 ~ 98.3	3.4
SeCys <sub>2</sub>	ND	5.0	4.10 ~ 4.29	82.2 ~ 85.7	2.8
SeMet	ND	10.0	8.12 ~ 8.76	81.3 ~ 87.6	1.9

注: ND 表示未检出

### 2.7 样品的测定

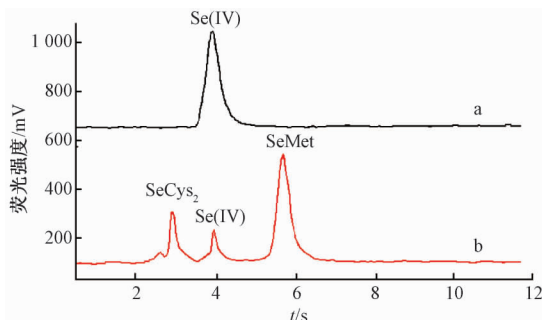
采用本方法对市售 12 份片剂类富硒保健品进行测定(样品先使用盐酸提取测定, 对提取率低于 90% 的样品重新采用蛋白酶 K 提取测定), 结果见表 2。10 份样品中仅检出 Se(IV) 形态, 这些样品均以亚硒酸钠为硒源添加, 硒仍以 Se(IV) 形式存在; 2 份样品中检出 Se(IV)、SeCys<sub>2</sub> 和 SeMet, 添加的硒源均为富硒酵母, 有机硒分别占总硒量的 84.4% (15.1/17.9) 和 83.6% (11.2/13.4), 样品色谱图见图 4。对样品中硒形态的测定结果求和, 与 HG-AFS 测定的总硒含量比较, 硒的提取率为 85.8% ~ 96.1%, 两种方法测定结果基本一致, 说明本方法能够适用于实际样品的测定。

表 2 样品的测定结果(mg/kg, 以 Se 计)

Table 2 Analytical results of sample analysis

样品	Se(IV)	Se(VI)	SeCys <sub>2</sub>	SeMet	硒形态总量	总硒 <sup>a</sup>
1	5.2	ND	ND	ND	5.2	5.5
2	13.6	ND	ND	ND	13.6	14.3
3	3.9	ND	ND	ND	3.9	4.2
4	22.5	ND	ND	ND	22.5	23.9
5	18.7	ND	ND	ND	18.7	19.5
6	56.1	ND	ND	ND	56.1	58.4
7	0.5	ND	5.2	9.9	15.6	17.9
8	9.3	ND	ND	ND	9.3	9.8
9	38.9	ND	ND	ND	38.9	41.2
10	0.3	ND	3.4	7.8	11.5	13.4
11	26.4	ND	ND	ND	26.4	27.8
12	31.3	ND	ND	ND	31.3	33.2

注: ND 表示未检出; <sup>a</sup> 表示用 HG-AFS 测定的总硒结果



注: a 为样品用 0.6 mol/L 盐酸提取; b 为样品用蛋白酶 K 提取

图 4 片剂类富硒保健品色谱图

Figure 4 Chromatogram of the Se-enriched food supplement tablets

### 3 小结

本试验采用阴离子交换色谱-HG-AFS 法测定片剂类富硒保健品中 Se(IV)、Se(VI)、SeCys<sub>2</sub> 和 SeMet 4 种硒形态。分别采用盐酸和蛋白酶 K 提取不同硒源添加的保健品, 前处理方法准确可靠、精密度好、回收率高。试验所购市售片剂类富硒保健品经检测, 以仅含无机硒的产品为主, 样品前处理可采用酸提取即可, 简便、快速、高效; 酸提取率达不到 90% 的样品, 说明样品并非仅含无机硒, 前处理需采用酶提取。与 HPLC-ICP-MS 比较, 本方法试验成本低, 更易于普及应用。试验表明本法适用于片剂类富硒保健品中硒形态的测定, 所建方法可为监测片剂类富硒保健品的安全性提供技术支持。

### 参考文献

[1] WROBEL K, WROBEL K, CARUSO J A. Pretreatment procedures for characterization of arsenic and selenium species in complex samples utilizing coupled techniques with mass spectrometric detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 381 (2): 317-331.

- [ 2 ] NOGUEIRA C W, ZENI G, ROCHA J B T. Organoselenium and organotellurium compounds: toxicology and pharmacology [ J ]. Chem Inform, 2005, 36(14):369-378.
- [ 3 ] 苗健,高崎,许思来.微量元素与相关疾病[M].郑州:河南医科大学出版社,1998:8.
- [ 4 ] SHIH T T, HSU I H, WU J F, et al. Development of chip-based photocatalyst-assisted reduction device to couple high performance liquid chromatography and inductively couple plasma-mass spectrometry for determination of inorganic selenium species [ J ]. Journal of Chromatography A, 2013, 1304(21):101-108.
- [ 5 ] TSAI Y N, LIN C H, HSU I H, et al. Sequential photocatalyst-assisted digestion and vapor generation device coupled with anion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation analysis of selenium species in biological samples [ J ]. Anal Chim Acta, 2014, 806(11):165-171.
- [ 6 ] Vale G, Rodrigues A, Rocha A, et al. Ultrasonic assisted enzymatic digestion (USAED) coupled with high performance liquid chromatography and electrothermal atomic absorption spectrometry as a powerful tool for total selenium and selenium species control in Se-enriched food supplements [ J ]. Food Chemistry, 2010, 121(1):268-274.
- [ 7 ] MAR J L, REYES L H, RAHMAN G M, et al. Simultaneous extraction of arsenic and selenium species from rice products by microwave-assisted enzymatic extraction and analysis by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [ J ]. J Agric Food Chem, 2009, 57(8):3005-3013.
- [ 8 ] 王丙涛,谢丽琪,林燕奎,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用检测食品中的五种硒形态 [ J ]. 色谱, 2011, 29(3):223-227.
- [ 9 ] 李登科,范国,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.
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] 高愈希,蒲云霞,彭晓敏,等.反相离子对高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定富硒酵母中硒 [ J ]. 理化检验-化学分册, 2013, 49(6):701-704.
- [ 12 ] 仲娜,王小如,杨黄浩,等.高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用技术用于肋迫富硒海带硒形态研究 [ J ]. 高等学校化学学报, 2008, 29(1):77-80.
- [ 13 ] 曹玉嫔,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.

## 2018年《中国卫生监督杂志》投稿征订指南

《中国卫生监督杂志》是我国卫生计生监督系统唯一的国家级科技类期刊(双月刊)。创刊于1994年,由国家科学技术委员会及国家新闻出版总署批准、国家卫生和计划生育委员会主管、国家卫生计生委卫生和计划生育监督中心主办。具有以下特点:

**权威性:**杂志是专家学者发表学术见解的平台,具有权威性。

**指导性:**杂志登载的文章来自卫生计生执法监督机构、疾病预防控制机构、医学院校及科研院所等单位的科研项目,卫生计生监督体系建设、体制改革的研究课题,以及卫生计生执法监督中的案例。贴近卫生计生执法监督工作一线,具有针对性和指导意义。

**资料性:**杂志内容涉及公共场所卫生、饮用水卫生、学校卫生、医疗卫生、职业卫生、放射卫生、传染病防治、计划生育、中医服务以及食品安全综合监督等专业领域的理论探讨、案例分析、经验交流,监督检查的技术研究,法规标准的研究制定,体系建设的问题讨论等,对卫生计生监督日常工作、各类文章的撰写提供丰富、及时、有效的资料。

**服务性:**杂志的服务对象为各级卫生计生行政部门、卫生计生执法监督机构、疾病预防控制机构、医疗服务机构、医学院校、科研单位及相关企业等。

### 欢迎投稿 欢迎订阅

官方网站:国家卫生计生委监督中心官网中国卫生监督杂志栏目

投稿邮箱:jianduzazhi@163.com QQ群:184374086(申请入群请注明所在单位和姓名)

订阅杂志:10元/期,60元/年。邮发代号:2-437。

订购方式:可通过邮局订阅,也可直接汇款到杂志社订阅。

联系地址:北京市东城区交道口北三条32号。邮编:100007。

汇款单位:《中国卫生监督杂志》社,汇款请注明订阅杂志款项。

开户行:工商银行北京北新桥支行。账号:0200004319020113276

联系电话:010-84088678 传真:010-84088676