

富硒农产品中硒含量的快速检测方法研究

李秀超¹, 王颖臻^{1*}, 周莉莉², 孟维国³

(1. 滨州市检验检测中心, 滨州 256600; 2. 山东省产品质量检验研究院, 济南 250199;

3. 山东省十里香芝麻制品股份有限公司, 滨州 251900)

摘要: **目的** 探究富硒农产品中硒含量快速检测方法, 为农产品安全与质量监控提供参考。**方法** 本文运用混合酸高效处理样品, 盐酸羟胺将样品中的总硒还原至四价, 在酸性条件下四价硒催化溴酸钾氧化刚果红褪色的原理建立了一种测定硒的方法, 对三种富硒农产品进行测定, 并用国标方法微波消解-电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)法对测定结果进行验证。**结果** 两种方法的线性相关系数(r^2)均在0.999以上, 增敏比色法加标回收率均值为91.8%~105.2%, 相对标准偏差(RSD)为0.9%~3.4%, 两种方法测定结果之间RSD为2.1%~3.4%。**结论** 湿法消解-增敏比色法测定三种农产品中硒元素含量的准确度及精密度均较高, 且与国标方法比较结果一致, 可作为富硒农产品硒含量检测的快速筛查方法。

关键词: 富硒农产品; 硒含量; 快速检测; 电感耦合等离子体质谱仪; 比色法

0 引言

硒元素是一种人体必需的微量元素, 对人体健康有着重要影响。硒元素摄入量过少或者过多, 都会对身体健康产生影响。硒元素具有清除体内多余活性氧自由基、消除体内重金属等特性, 从而具有提高免疫力、抗衰老、抗癌等方面的功效^[1-5]。但如果在种植过程中, 因微量元素添加不当造成农产品中硒富集超标, 食物被食用后, 会因摄入过度而造成硒中毒, 对人体造成损害^[6-7]。硒含量的准确检测是确保农产品品质和食品安全的关键。

目前, 食品中硒含量检测所依据的标准是GB 5009.93—2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》^[8], 规定了食品中硒含量测定的氢化物原子荧光光谱法、荧光分光光度法和电感耦合等离子体质谱法。这些方法普遍存在检测周期长、依赖大型精密仪器、检测费用高等问题^[9]。开发一种快速、简便且高效的硒含量检测技术具有重要意义。因此, 本文主要探讨利用湿法消解和简单易行的比色法进行富硒农产品中硒含量的快速检测, 并利用该方法测定富硒芝麻、冬枣、玉米中的硒含量, 通过与ICP-MS法测定结果比较, 探讨增敏比色法测定硒含量的准确度和可操作性, 为解决传统方法中效率低、成本高等问题, 提升富硒农产品质量安全检测水平提供参考和支持。

1 材料与方法

1.1 仪器

7850型电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司)、T6型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)、AB265-S型电子天平(梅特勒-托利多公司)、MARS6型微波消解仪(美国培安公司)、Milli-Q超纯水仪(Millipore公司)、EHD-24型恒温电加热器(北京东航科仪仪器有限公司)。

1.2 试剂

硒单元素标准溶液: 100.0 $\mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心, 唯一标识: 24DC1188); 质谱调谐使用液: 1 $\mu\text{g/L}$ (美国安捷伦科技公司); 质谱内标混合溶液: 100 $\mu\text{g/mL}$ (美国安捷伦科技公司, 编号: 0006791883); 硝酸(优级纯, 国药集团化学试剂股份有限公司); 盐酸(优级纯、天津市科密欧化学试剂有限公司); 高氯酸(分析纯, 天津政成化学制品有限公司); 过氧化氢(优级纯, 国药集团化学试剂股份有限公司); 盐酸羟胺(分析纯, 天津市北辰方正试剂厂); 刚果红(天津市科密欧化学试剂有限公司, 批号: Q/12HB 3665-2010); 溴酸钾(99.8%, 天津市光复科技发展有限公司); 十二烷基苯磺酸钠(分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司); 分析用

基金项目: 2023年滨州市农社领域科技创新政策引导计划项目(项目编号: 2023SHFZ007)。

第一作者: 李秀超, 工程师, 研究方向为食品、农产品、化工产品质量评价。

*** 通信作者:** 王颖臻, 硕士, 工程师, 研究方向为食品、农产品、水产品质量评价。E-mail: 973270309@qq.com

水为去离子水(电阻率大于 18.2 MΩ·cm)。所用器皿均用 20% 硝酸溶液浸泡 24 h 以上并用去离子水冲洗 3 遍以上, 晾干备用。富硒芝麻、富硒冬枣、富硒玉米样品(市售)。

1.3 方法

1.3.1 ICP-MS 实验部分

(1) 样品预处理微波消解法

准确称量粉碎均质好的样品 0.5 g(精确至 0.1 mg), 置于聚四氟乙烯消解罐内, 加入 5.00 mL 硝酸, 置于恒温电加热器中, 设定温度为 100 °C, 预消解 30 min 取下冷却或者放置过夜, 加入 2.00 mL 过氧化氢, 将密闭后的消解罐放入微波消解仪内消解, 消解完后取出并冷却, 拧开消解罐, 用少量去离子水润洗内衬盖, 将其置于恒温加热器中, 设定温度为 150 °C, 进行赶酸处理, 将红棕色气体挥尽, 继续赶酸至近干, 随后, 将消解液转移至 50 mL 容量瓶内, 并用少量去离子水润洗消解罐 3 次, 将润洗液转移至容量瓶内, 用去离子水稀释至标线, 混匀, 待测。同时制备样品空白。

(2) 溶液配制

硒元素标准溶液系列: 吸取硒单元素标准溶液 0.5 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸溶液稀释定容至刻线, 摇匀, 得到硒单元素标准使用液(500 μg/L), 吸取硒单元素标准使用液 0.00、0.10、0.50、1.00、3.00、5.00 mL 分别置于 6 个 50 mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸溶液稀释定容至刻线, 充分混匀, 得到 0.00、1.00、5.00、10.00、30.00、50.00 μg/L 的硒元素标准溶液系列; 混合内标使用液: 吸取内标混合溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸溶液稀释定容至刻线, 摇匀, 得到 1 μg/mL 的混合内标使用液。

(3) ICP-MS 工作条件

电感耦合等离子体质谱仪等离子体射频功率: 1550 W; 监测模式: 动能歧视(KED)模式; 碰撞气: 99.999%(体积分数)高纯氦气; 碰撞气流量: 4.1 mL/min; 雾化器类型: PFA 同心雾化器; 等离子气流量 15.00 L/min 辅助气体: 0.90 L/min 雾化气: 1.01 L/min; 补偿/稀释气体: 1.000 L/min, 雾化室温度: 2 °C, 采样锥孔径: 1.0 mm; 截取锥孔径: 0.7 mm; 采样深度: 5.0 mm; 蠕动泵转速: 0.1 r/min; 数据采集方式为跳峰扫描; 扫描点数 20; 积分时间 0.3 s。

(4) 试样的测定

采用外标法和内标在线加入的方式进行定量分析。以 ⁷⁸Se 为测定同位素, ⁷²Ge 为内标元素。仪器参数优化后, 依次测定标曲系列溶液、样品空白、样品待测溶液。以硒元素质量浓度为横坐标, 以硒元素信号强度为纵坐标, 绘

制标准曲线, 计算样品中硒含量。重复测定样品空白溶液 11 次, 计算 11 次测量结果的相对标准偏差(RSD)^[10], 方法的检出限由标准偏差的 3 倍确定, 根据样品质量和消解定容体积换算成样品中的含量, 以质量分数表示。

1.3.2 比色法实验部分

(1) 样品预处理湿法消解

准确称量粉碎均质好的样品 0.5 g(精确至 0.1 mg), 于 250 mL 锥形瓶中加入 8 mL 硝酸-高氯酸混合液(4:1), 静置过夜。然后放在可控温加热板上 120 °C 加热 3 min, 取下冷却, 加入 5.0 mL 盐酸溶液(1:8)继续 180 °C 加热 30 min, 取下冷却后加入 5 mL 盐酸羟胺溶液, 用去离子水溶液润洗锥形瓶至少 3 次, 转移到 50 mL 容量瓶中, 混匀, 待测。同时制备样品空白。

(2) 溶液配制

刚果红溶液(0.05%): 称取 0.05g 刚果红用去离子水定容至 100.0 mL 容量瓶中。溴酸钾(0.1 mol/L): 称取 1.67 g 溴酸钾溶于适量水中, 转移至 100.0 mL 容量瓶中, 用去离子水定容。十二烷基苯磺酸钠溶液(0.01%): 称取 0.01 g 十二烷基苯磺酸钠溶于适量水中, 转移至 100.0 mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 摇匀; 盐酸溶液(0.1 mol/L): 吸取 8.33 mL 盐酸于盛有 500 mL 左右去离子水的 1000 mL 的容量瓶中, 待冷却后, 用去离子水定容至刻度线, 摇匀; 盐酸溶液(1:8): 吸取 20 mL 盐酸和 160 mL 去离子水充分混匀; 硝酸-高氯酸混合液(4:1): 吸取硝酸 200 mL 和高氯酸 50 mL 充分混匀; 硝酸-高氯酸混合液, 吸取硝酸 50mL 吸取高氯酸 200 mL 于 250 mL 容量瓶中, 混匀; 盐酸羟胺溶液(2.00%): 称取盐酸羟胺 2 g 用去离子水定容到 100 mL, 摇匀; 四价硒元素使用液(100 μg/L): 吸取硒单元素标准溶液 0.5 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 操作步骤同(1)样品预处理湿法消解, 最后用去离子水溶液润洗锥形瓶至少 3 次转移到 500 mL 容量瓶中混匀。

(3) 试样的测定及方法学考察

工作曲线的绘制: 依次准确加入于 7 支规格相同的 50 mL 的比色管中, 各依次准确加入 4.0 mL 刚果红溶液(0.05%)、20.0 mL 盐酸溶液(0.1 mol/L)、4.0 mL 溴酸钾溶液(0.1 mol/L)、3.0 mL 十二烷基苯磺酸钠溶液(0.01%), 吸取四价硒元素使用液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 分别加入比色管, 用水稀释至 50 mL 刻度, 摇匀, 在沸水浴下 10 min 后冷却, 用 1 cm 的石英比色皿于 510 nm 处测定吸光度。以硒元素浓度为横坐标、吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。根据消解液吸光度计算样品中硒含量。三种富硒农产品分别称取 6 份, 精密加入一定量的四

价硒元素使用液,按照 1.3.1 节(1)中样品预处理湿法消解进行样品处理,采用增敏比色法分别进行测定。

2 结果与分析

2.1 ICP-MS 法和增敏比色法的线性范围和检出限

在不同浓度范围内,二种方法的线性相关性、相关系

数、检出限见表 1。结果表明:两种方法的线性相关系数(r^2)均在 0.999 以上,线性关系良好。

2.2 增敏比色法的加标回收试验与精密度

增敏比色法加标回收率均值为 91.8%~105.2%,RSD 为 0.9%~3.4%,见表 2。结果表明:增敏比色法测定三种农产品硒元素含量的准确度及精密度均较高,方法可行。

表 1 两种方法的线性范围、线性方程、相关系数及检出限

检测方法	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	r^2	检出限/(mg/kg)
ICP-MS 法	0.00~50.0	$Y=1.9016X+0.1784$	0.9999	0.0182
增敏比色法	2.00~12.0	$Y=0.0394X+0.184$	0.9993	0.203

表 2 增敏比色法加标回收率与精密度

样品类型	样品值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	加标测定均值/(mg/kg)	回收率均值/%	RSD/%
富硒芝麻	0.2176	0.2	0.4012	91.8	3.4
富硒冬枣	0.3907	0.4	0.8117	105.2	0.9
富硒玉米	0.2875	0.6	0.8845	99.5	1.1

2.3 方法间的硒含量测定结果一致性分析

采用 ICP-MS 法和增敏比色法,分别对富硒芝麻、富硒冬枣、富硒玉米样品测定硒含量,两种方法的 RSD 为 2.1%~3.4%。如表 3。结果表明:三种农产品中硒含量的测定结果基本一致,精密度符合要求,增敏比色法可满足样品中硒元素含量的准确测定。

表 3 两种方法测定三种富硒农产品中硒含量结果比较

样品类型	ICP-MS 法测定值/(mg/kg)	增敏比色法测定值/(mg/kg)	RSD/%
富硒芝麻	0.2075	0.2176	3.4
富硒冬枣	0.4022	0.3907	2.1
富硒玉米	0.2986	0.2875	2.7

3 讨论与结论

本研究利用混合酸高效处理样品,用盐酸羟胺把样品中的总硒还原至四价,在酸性条件下,利用硒催化溴酸钾氧化刚果红褪色的原理,建立了湿法消解-胶束增敏刚果红比色法。线性关系、检出限、回收率和精密度均符合要求,并通过与微波消解-ICP-MS 法的测定结果进行比较,得出结论,湿法消解-增敏比色法测定富硒农产品中硒含量的检测方法可行。并且比色法对实验仪器的要求水平较低,可用于判定农产品是否达到富硒或硒含量严重超范围。因此,有利于改善富硒农产品快速检测方案匮乏、配备大型精密仪器困难等问题,为农户节省检测费用,提高富硒农产品品质提供技术保障。未来研究可进一步优化样品前处理方法,探索便携式消解装置、冻干显色试剂

盒、建立基于智能手机的颜色识别算法等实现真正意义上的现场快速检测,以满足日益增长的富硒农产品质量监测需求。

参考文献

- [1] CHEN L C, YANG F M, 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]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(18): 5128-5130.
- [2] HU Q H, XU J, PANG G X. Effect of selenium on the yield and quality of green tea leaves harvested in early spring [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(11): 3379-3381.
- [3] 李浩男,谢晓宇,王立平. 硒营养与人体健康[J]. *食品工业*, 2022, 43(3): 325-330.
- [4] 姜黎. 原子荧光光谱法检测肉类微量元素硒含量[J]. *安全与检测*, 2024, 4: 85-85.
- [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.
- [6] 周跃花,杨菊香,张娜. 紫外分光光度法测定紫阳富硒茶中的硒[J]. *西北农业学报*, 2009, 18(4): 229-232.
- [7] 陈灿,刘慧娟,曹俊,等. 响应面法优化土壤和沉积物中多种金属元素测定及其不确定度评定[J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(9): 1142-1147.
- [8] 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 食品中硒的测定: GB 5009.93—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [9] 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.
- [10] 韦靖婧,夏玉,廖莉,等. 基于 SEM-EDS 和 ICP-MS 的正畸丝的化学成分及有害元素测定及方法比较[J]. *实验室检测*, 2025, (3): 118-120.