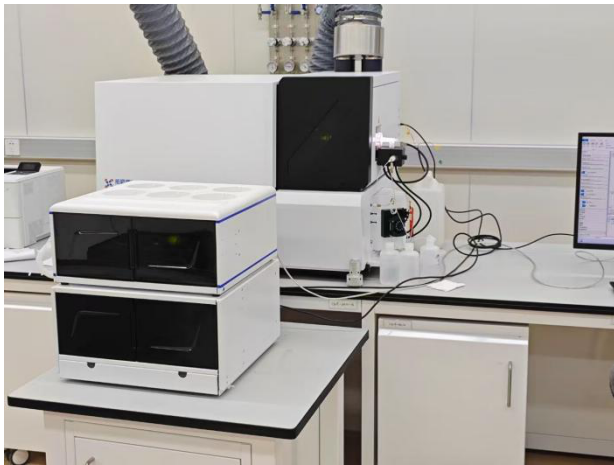


使用Hansel iQuad 2300 ICP-MS 联用 HPLC测定富硒大米中 Se的形态

作者 赵雅静 孟廷 衡昇质谱（北京）仪器有限公司

HPLC-ICP-MS测定富硒大米中亚硒酸根、硒酸根、硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸、甲基-硒代半胱氨酸



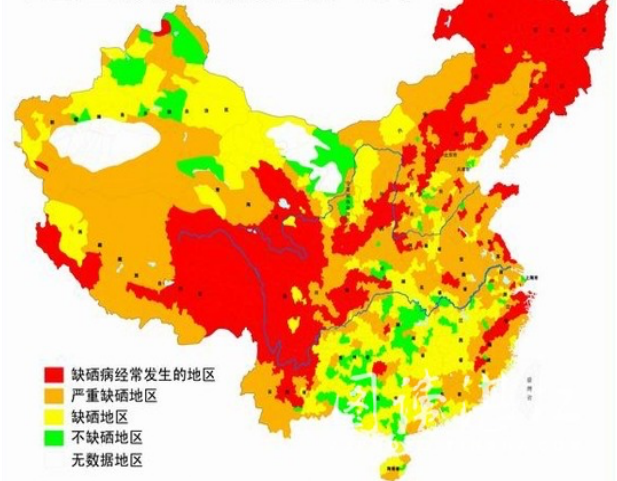
前言

硒 (Se) 是人体的必需营养元素之一, 从膳食中摄取后主要在小肠内被吸收, 成分有硒代胱氨酸、甲基-硒代半胱氨酸, 硒代蛋氨酸等, 这些含硒的氨基酸在人体内与蛋白质结合为“含硒蛋白”后发挥生理作用, 主要为抗氧化、并且调节甲状腺激素、缺乏硒会导致正常免疫功能不能维持和某些地方病 (克山病和大骨节病)。硒营养状况还与多种癌症的发病有关, 膳食硒摄入 >55 μg/d 能有效降低食道癌、肝癌、胰腺癌的发病率, 但增加皮肤癌的发病风险, 但补充硒能降低结肠癌、肺癌和前列腺癌的发病率。无机形态的硒主要有四价 (亚硒酸根) 和六价 (硒酸根), 四价硒具有较强的毒性, 需要严格控制摄入量。

对于硒的含量, 过高与过低都不正常, 当硒含量过高时产生硒中毒, 头发脱落和指甲变形 (平均摄入硒 4.99mg/d), 硒过低时表现为硒缺乏, 会导致克山

病和大骨节病 (全血硒、发硒分别低于 20 ng/g、120 ng/g) 分布, 硒缺乏疾病发生地区均处在严重缺硒地区, 土壤中硒元素含量可间接反映该地区人群的体内硒水平, 采用主粮 (大于 10ng/g) 补硒是常规操作, 富硒大米就是一例不错的选择。

中国土壤硒元素含量分布图



本文对于常见的硒形态进行研究, 并测定了某“富硒”大米中的硒形态, 充分证明了 iQuad 2300 可以胜任此类测试。

实验部分

样品和试剂

乙酸铵, 超纯水;

样品为用户提供, 委托本实验室进行测试。

元素标准溶液

元素标液: 三种有机硒单标 (硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸、甲基-硒代半胱氨酸), 以及无机硒标准溶液。



样品处理

将样品仔细研磨，过 100 目筛。准确称取 1g 样品于 15mL 离心管中，加入 2mg/mL 的蛋白酶 XIV 溶液 10mL，于 37°C 下超声提取 5h，然后以 6000 r/min 离心 5 min，取上清液过 0.22μm 滤膜后上机测定。

仪器与方法关键参数

使用 Hansel iQuad 2300 型 ICP-MS 进行分析，软件的自动调谐优化。

表 1 2300 ICP-MS 运行条件

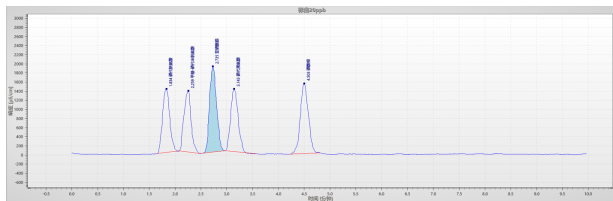
参数	数值
RF 功率 (W)	1500
采样深度 (mm)	7.5
提取透镜电压 (V)	-140
等离子体气流量(L/min)	18
雾化器类型	玻璃同心雾化器
雾化器流量	0.85 L/min
He 气流量	4.3 L/min
中心管直径	2.5 mm
雾化室制冷温度	-4 °C

此处采样深度的含义是：样品锥锥口与线圈之间的距离

表 2 : HPLC 运行参数

参数	设置
色谱柱	Dionex IonPac AS-7 (250mm)
流动相	50mM 乙酸铵溶液
流速	0.8 ml/min
进样量	50 μl
温度	室温
驻留时间	50 ms

五种组分色谱图如下



按出峰顺序，依次为硒代胱氨酸 (1.834 分钟)、甲基-硒代半胱氨酸 (2.259 分钟)、亚硒酸根 (2.735 分钟)、硒代蛋氨酸 (3.143 分钟) 和硒酸根 (4.503 分钟)。

全部五种组分在五分钟内完成分离与检测，体现分离效率。

结果与讨论

如图 1，为五种硒形态的线性图，在线性 2-200 范围内 r 均不小于 0.999。

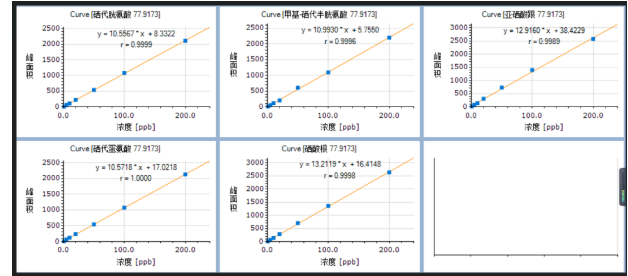


图 1: 元素线性图

各种硒形态均保持良好线性，检测限在 20-50ppt。

表 3、样品测试结果如下：

样品	硒代胱氨酸	甲基-硒代半胱氨酸	亚硒酸根 (Se4+)	硒代蛋氨酸	硒酸根 (Se6+)
单位	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
富硒大米 1-1	11.8	7.68	13.9	48.5	未检出
富硒大米 1-2	10.9	6.97	12.7	45.0	未检出
富硒大米 2-1	0.98	0.43	88.5	7.89	未检出
富硒大米 2-2	1.13	0.55	89.4	8.45	未检出
富硒大米 3-1	1.54	0.38	83.2	7.44	未检出
富硒大米 3-2	1.89	0.44	82.2	6.98	未检出

结论

- 1、本工作证明了衡昇 iQuad 2300 型 ICP-MS 联用 HPLC 测试 Se 形态的能力，试验表明在进样量高于标准 2.5 倍，灵敏度更高的情况下，对色谱峰性并无影响。
- 2、本次试验的 2 号 3 号样品均为无机硒浸泡的大米，全部硒均为无机硒，不能作为富硒大米食用。
- 3、硒形态前处理非常关键，本方法采用蛋白酶提取，消解后直接分析。