

Evaluation of Total Selenium and Organic Selenium Content in Wanyuan Selenium-Rich Tea

Wei Wang¹, Shenjiang Lv¹, Wan Gou^{1,2*}, Yuanfang Deng¹, Yafei Yang¹, Chuan Lai^{1,2}

¹Quality Supervision and Inspection Center of Selenium Enriched Products in Sichuan Province, Quality and Technical Supervision Inspection and Testing Center of Dazhou, Dazhou Sichuan

²Key Laboratory of Characteristic Plants Development and Research of Higher Education Institutes of Sichuan, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan

Email: *scwlxygw@126.com

Received: Sep. 22nd, 2019; accepted: Oct. 9th, 2019; published: Oct. 16th, 2019

Abstract

The sample was digested with mixed acid (nitric acid:hydrochloric acid/4:1), the hydride generation atomic fluorescence spectrometry was used to detect the organic selenium in different-rich tea and ordinary tea from Different Brands of Wanyuan. The results showed that the minimum detection limit of selenium is 9.3 µg/L, the linear range is 50 µg/L - 500 µg/L, the standard recovery rate is 92.2% - 101.5%, the total selenium repeatability relative standard deviation (RSD) is 2.16%, the inorganic selenium repeatability relative standard deviation (RSD) is 1.83%, the organic selenium accounts for 85% - 93% of the total selenium content. The method is reliable, low detection limit, high recovery and good repeatability. It can be applied to the determination and evaluation of selenium content in selenium-rich tea in Wanyuan area. It provides theoretical basis and technical support for the further development of selenium-rich tea in Wanyuan area.

Keywords

Selenium-Rich Tea, Total Selenium, Organic Selenium, Content Determination

万源富硒茶叶总硒及有机硒含量评价

王伟¹, 吕沈江¹, 苟万^{1,2*}, 邓远方¹, 杨亚非¹, 赖川^{1,2}

¹四川省富硒产品质量监督检验中心, 达州市质量技术监督检验检测中心, 四川 达州

²四川文理学院, 特色植物开发研究四川省高校重点实验室, 四川 达州

Email: *scwlxygw@126.com

收稿日期: 2019年9月22日; 录用日期: 2019年10月9日; 发布日期: 2019年10月16日

*通讯作者。

摘要

采用混合酸(硝酸:盐酸/4:1)对样品进行消解前处理,通过氢化物发生原子荧光光谱法测定万源不同品牌的富硒茶叶和普通茶叶中有机硒的含量,并进行评价和分析。结果表明,硒的最低检出限为9.3 $\mu\text{g/L}$,线性范围为50 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$,标回收率为92.2%~101.5%,总硒重复性相对标准偏差(RSD)为2.16%,无机硒重复性相对标准偏差(RSD)为1.83%,有机硒含量占总硒含量的85%~93%。该方法样品处理和分析方法可靠、检出限低、回收率高和重复性较好,可应用于万源地区富硒茶叶中硒含量的测定与评价,为万源地区进一步开发富硒茶提供理论依据和技术支持。

关键词

富硒茶叶, 总硒, 有机硒, 含量测定

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硒(selenium, Se)是一种生物体必须的微量元素,具有抗氧化、抗衰老、抗菌解毒、防癌和提高人体免疫力等诸多生理活性[1]。研究表明,人体缺硒会引起一些器官的功能失调,导致克山病、心血管病和生长发育迟缓等病症[2] [3]。硒在机体内起到一定功效的形态是有机硒,有机硒是生物体通过代谢等途径将环境中的无机硒转化成有机硒形态,其有利于人体吸收且生物活性较强。而无机硒功效较差、生物活性低、不易被肠道吸收、毒性较大,食入过量的无机硒会导致机体急、慢性中毒等病症[4]。

茶树是一种集硒能力较强的植物,能将环境中的无机硒转化为有机硒形态,且茶叶中有机硒含量占到总硒含量的80%以上[5]。茶是世界三大饮料之一,对人体有一定的保健作用,而在富硒地区生产天然富硒茶,是一种理想的补硒饮品,是富硒保健品的首选。在缺硒或低硒地区大力推广富硒茶品,也能提高当地居民含硒水平,预防疾病、提高人体抵抗力等保健作用。

目前茶叶中硒的测定方法主要有液相色谱法、气相色谱法、质谱法、紫外可见光度法、原子吸收法、荧光光谱法等,这几种方法样品处理复杂、操作繁琐、效率低,且不能排除干扰物对结果的影响,增大实验误差[6] [7] [8] [9]。氢化物发生原子荧光光谱法具有操作简单、准确度高、灵敏度好、检出限低等优点,适合快速测定茶叶中硒的含量[10] [11]。目前,富硒食品特别是富硒茶的开发也受到广泛的关注,而万源地区是我国几个富硒地之一,其天然富硒茶已成为当地推广的富硒经济作物之一[12],而对当地富硒茶叶中硒含量的有效检测是评价其质量最基本的任务。本研究结合样品消解处理技术并加以改进,对万源茶叶中总硒、无机硒和有机硒的含量进行了测定和分析,经回收率和重复性实验验证此方法的准确性。其结果表明,此检测方法灵敏度高、准确度高。为万源地区进一步开发富硒茶提供理论依据和技术支持。

2. 实验材料与方法

2.1. 实验材料

随机在市场购买万源本地产的富硒茶叶和普通茶叶各三个著名品牌。

2.2. 实验仪器与试剂

PF3 型原子荧光光度计(北京普析通用仪器有限公司), 硒编码空心阴极灯, PS-1020 超声波清洗机(合肥攀升超声波科技有限公司), LYNX4000 高速离心机(赛默飞世尔科技公司), 电热板等。

硒标准贮备溶液: 100 mg/L (环境保护部标准样品研究所), 浓盐酸, 浓硝酸, 高氯酸, 过氧化氢等, 试剂均为优级纯。

2.3. 实验方法

2.3.1. 样品总硒处理和测定

参照 GB5009.93-2010 方法测定[13]。准确称取 2.0 g 茶叶于烧杯中, 加入 10.0 mL 的混合酸, 盖上表面皿消化过夜, 次日于电板上加热, 并及时补加硝酸。当溶液变为清亮无色并伴有白烟时, 再继续加热至剩余体积 2 mL 左右, 冷却, 再加 5.0 mL 盐酸, 继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现时, 冷却, 转移至 25 mL 容量瓶中用蒸馏水定容, 混匀备用。空白对照样品同理。

2.3.2. 样品无机硒处理和测定

准确称取 2.0 g 茶叶于烧杯中, 加入 6 mol/L 的盐酸 20 mL 超声提取 30 min 后, 于沸水浴锅中提取 1 h, 冷却后 5000 r/min 离心 10 min, 取上清液 5 mL 于烧杯中, 加入 10 mL 混合酸(硝酸: 盐酸(4:1, V/V)), 在 180℃ 电热板上加热消化, 并及时补加液体以防蒸干。当加热至溶液澄清透明并伴有白烟时, 继续加热至液体量为 2 mL 左右时再加入 6 mol/L 的盐酸 5 mL, 继续加热至溶液澄清透明并伴有白烟时, 冷却, 转移到 25 mL 的容量瓶中, 并加入 5 mL 浓盐酸, 然后用蒸馏水定容, 混匀备用[14]。空白对照样品同理。

2.3.3. 样品有机硒测定

样品总硒含量减去样品无机硒含量即为样品有机硒含量。

2.3.4. 标准曲线的绘制

依次取 5 mg/L 的硒标准贮备溶液 1 mL、2 mL、3 mL、5 mL、10 mL 分别加入到 100 mL 的容量瓶中, 配成浓度分别为 50 μg/L、100 μg/L、150 μg/L、250 μg/L、500 μg/L 的质量浓度梯度, 以荧光强度为纵坐标, 对应的质量浓度为横坐标, 在最优测定条件下绘制标准曲线, 并计算回归方程和相关系数。

2.3.5. 原子荧光光度计测定条件

仪器光电倍增管负高压 300 V, 原子化温度 800℃, 硒空心阴极灯电流 80 mA, 氩气载气流量 400 mL/min, 氦气屏蔽气流量 800 mL/min, 读数延迟时间: 2 s, 读数时间: 12 s, 进样量 2 mL。

3. 结果与讨论

3.1. 绘制标准曲线

在标准溶液 50 μg/L~500 μg/L 的浓度范围内, 按测定的方法, 绘制的标准曲线 $y = 0.4715x - 0.005$, $R^2 = 0.9995$, 在此范围浓度内具有良好的线性关系。对空白对照样品进行连续 12 次测定, 得出本实验方法下, 硒的最低检出限为 9.3 μg/L, 适合样品的分析测定。

3.2. 茶叶样品测定

按 1.3 的实验方法, 将不同品牌的茶叶样品各测定三次取平均值, 检测出茶叶样品总硒和无机硒结果见表 1。

Table 1. Total selenium and inorganic selenium in the tea samples**表 1.** 茶叶样品中总硒和无机硒含量

样品名称	总硒含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	无机硒含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	有机硒含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)
富硒茶叶 1	372.6	26.1	346.5
富硒茶叶 2	307.2	20.9	286.3
富硒茶叶 3	359.7	21.1	338.6
普通茶叶 1	93.6	14.1	79.5
普通茶叶 2	115.9	11.6	104.3
普通茶叶 3	65.2	8.5	56.7

由表 1 可知, 富硒茶叶样品整体可满足富硒茶的质量要求, 但三个不同品牌的富硒茶由于产地、处理工艺等的不同, 硒含量具有一定的差异性。普通茶叶样品虽达不到富硒茶叶的质量要求, 但也含有一定量的硒, 由于产地、生长环境等的差异性, 硒含量也具有一定的差异性。所有样品中, 有机硒含量占总硒含量的 85%~93%, 可见有机硒含量比重较高, 经济价值大。三种不同品牌的富硒茶产地均分布在旧院和大竹河一带, 间接反应出此地区土壤中硒含量较高, 特别是茶叶中有机硒含量高且占总硒比重较大。另外三种不同品牌的普通茶叶产地主要分布在万源西南部一带, 虽然茶叶中硒含量低于富硒茶中规定的最低标准, 但此地区所产茶叶中也含有一定量的硒, 说明此地区土壤中也含有一定的硒, 此地区茶叶等经济作物在生长过程中, 科学的施加一定的含硒肥料, 产品中有机硒含量有可能达到规定的富硒指标。

3.3. 加标回收率测定

按 1.3 的实验方法, 在样品中分别加入 5 mg/L 的硒标准贮备溶液 1 mL, 进行加标回收率测定, 结果见表 2。

Table 2. The tea samples spiked recovery rate determination results**表 2.** 茶叶样品加标回收率测定结果

样品名称	总硒含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	加入标准硒含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	加标准硒后测定量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	回收率/%
富硒茶叶 1	372.6	50	420.3	96.3
富硒茶叶 2	307.2	50	364.0	101.5
富硒茶叶 3	359.7	50	414.3	100.7
普通茶叶 1	93.6	50	142.2	92.2
普通茶叶 2	115.9	50	165.4	97.7
普通茶叶 3	65.2	50	119.6	101.1

表 2 结果可知, 茶叶样品加标回收率为 92.2%~101.5%, 表明此检测方法回收率较好, 能满足对茶叶样品中硒的测定要求。

3.4. 重复性实验

3.4.1. 总硒重复性实验测定

以富硒茶叶样品 1 为研究对象, 进行总硒重复性实验测定, 结果见表 3。

Table 3. Total selenium repeatability test results of the tea samples**表 3.** 茶叶样品总硒重复性测定结果

样品名称	总硒含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	平均含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	相对标准偏差 RSD/%
富硒茶叶 1	371.8	372.6	2.16
	372.5		
	373.1		
	372.9		
	372.7		

表 3 结果可知, 富硒茶叶 1 样品中总硒平均含量为 $372.6 \mu\text{g}/\text{Kg}$, 相对标准偏差为 2.16%, 表明该方法检测性能高, 重复性较好, 能满足对茶叶样品中总硒的测定要求。

3.4.2. 无机硒重复性实验测定

以富硒茶叶样品 1 为研究对象, 进行无机硒重复性实验测定, 结果见表 4。

Table 4. Determination of inorganic selenium repeatability in the tea samples**表 4.** 茶叶样品无机硒重复性测定结果

样品名称	无机硒含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	平均含量/($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	相对标准偏差 RSD/%
富硒茶叶 1	26.2	26.1	1.83
	25.7		
	26.3		
	26.1		
	26.2		

表 4 结果可知, 富硒茶叶 1 样品中无机硒平均含量为 $26.1 \mu\text{g}/\text{Kg}$, 相对标准偏差为 1.83%, 表明该方法检测性能高, 重复性较好, 能满足对茶叶样品中无机硒的测定要求。

4. 结论

本研究通过氢化物发生原子荧光光谱法对万源市富硒茶叶进行了总硒和有机硒的含量测定与评价, 并对检测方法进行了回收率和重复性实验, 结果表明此样品处理和分析方法可靠、仪器操作简单、检出限低、回收率高和重复性较好, 可应用于万源地区富硒茶叶中硒含量的测定与评价。不同品牌的六种茶叶样品硒测定结果表明, 富硒茶叶中硒含量明显高于普通茶叶中的硒含量, 普通茶叶中硒含量虽未达到富硒水平标准, 但也含有一定量的硒; 所有样品中, 有机硒含量比重较高, 占总硒含量的 85%~93%; 富硒茶叶和普通茶叶硒含量的差异性, 也从茶叶产地性不同加以验证, 从而间接反映了当地富硒土壤的分布。该分析方法的应用对万源富硒茶的质量评价具有参考意义, 因此, 应结合万源当地富硒的优势, 提高富硒茶的技术投入, 同时调整经济作物结构, 大力发展富硒经济作物, 创造更大的经济价值。

基金项目

由万源市市场监督管理局项目(2018511724000054); 四川省市场监督管理局科技计划项目(DZ001)提供资助。

参考文献

- [1] Ambroziak, U., Hybsier, S., Shahnazaryan, U., *et al.* (2017) Severe Selenium Deficits in Pregnant Women Irrespective of Autoimmune Thyroid Disease in an Area with Marginal Selenium Intake. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **44**, 186-191. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.08.005>
- [2] 陈析羽, 张浩, 汤虎, 黄凤洪. 富硒食品的研究进展与展望[J]. 中国食物与营养, 2018, 24(6): 11-14.
- [3] Garousi, F. (2017) The Essentiality of Selenium for Humans, Animals, and Plants, and the Role of Selenium in Plant Metabolism and Physiology. *Acta Universitatis Sapientiae, Alimentaria*, **10**, 75-90. <https://doi.org/10.1515/ausal-2017-0005>
- [4] 刘志刚, 刘晓燕, 马立志. 荧光法测定贵州开阳富硒茶中硒的含量[J]. 贵阳学院学报(自然科学版), 2013, 8(1): 1-2+6.
- [5] 王守兰, 陈永刚. 荧光光度法测定富硒米、富硒茶中痕量硒含量[J]. 光谱实验室, 1998(1): 35-37.
- [6] 陈家厚, 王晓燕. 用微波消解和原子荧光法测定富硒产品中的硒[J]. 环境科学与管理, 2008(10): 170-171+174.
- [7] 马作江, 陈永波, 王尔惠, 朱云芬, 程群, 石月明. 原子吸收光谱法测定茶叶中硒和铜[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(1): 41-42+45.
- [8] 陈尚卫, 戴军, 吴胜芳, 虞锐鹏, 朱松. 富硒酵母中硒蛋氨酸的 GC-MS/MS 测定[J]. 食品与机械, 2012, 28(2): 60-62+86.
- [9] 罗科丽, 柯坚灿, 郑鸿涛. 富硒食品中硒元素检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4617-4622.
- [10] 刘铁兵, 屠海云, 陈美春, 翁昆, 郭小青, 吕敏媛, 张贤忠. 茶叶中有机硒的检测方法研究[J]. 浙江科技学院学报, 2013, 25(5): 373-379.
- [11] 曾琳, 祝秀江, 何鲇, 兰航. 原子荧光光谱法快速测定富硒米中硒的含量[J]. 现代食品, 2017(24): 122-125.
- [12] 薛德炳, 任春. 万源富硒茶的市场潜力[J]. 茶业通报, 2011, 33(1): 23-25.
- [13] GB5009.93-2010 食品安全国家标准. 食品中硒的测定[S]. 2010. DBS42/002-2014. 富有机硒食品含硒量要求, 2014.
- [14] 胡玲玲. 氢化物发生原子荧光法测定安康紫阳县大蒜硒的含量[J]. 南方农业, 2017, 11(35): 56-57.