

9-11-2024

Study on simultaneous determination of arsenic speciation and selenium speciation in selenium-rich foods by HPLC-ICP-MS

FENG Hao

Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan, Hubei 430075, China; Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation, Wuhan, Hubei 430075, China

SU Ying

Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan, Hubei 430075, China; Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation, Wuhan, Hubei 430075, China

GENG Yawen

School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan, Hubei 430023, China

See next page for additional authors

Follow this and additional works at: <https://www.ifoodmm.cn/journal>

Recommended Citation

Hao, FENG; Ying, SU; Yawen, GENG; Jiayong, HU; Tao, ZHANG; and Jin, LIN (2024) "Study on simultaneous determination of arsenic speciation and selenium speciation in selenium-rich foods by HPLC-ICP-MS," *Food and Machinery*. Vol. 40: Iss. 7, Article 8.

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2023.81287

Available at: <https://www.ifoodmm.cn/journal/vol40/iss7/8>

This Safety & Inspection is brought to you for free and open access by Food and Machinery. It has been accepted for inclusion in Food and Machinery by an authorized editor of Food and Machinery.

Study on simultaneous determination of arsenic speciation and selenium speciation in selenium-rich foods by HPLC-ICP-MS

Authors

FENG Hao, SU Ying, GENG Yawen, HU Jiayong, ZHANG Tao, and LIN Jin

HPLC-ICP-MS 同时测定富硒食品中 砷形态和硒形态

Study on simultaneous determination of arsenic speciation and selenium speciation in selenium-rich foods by HPLC-ICP-MS

冯 灏^{1,2} 苏 莹^{1,2} 耿雅雯³ 胡家勇^{1,2} 张 涛^{1,2} 林 津^{1,2}

FENG Hao^{1,2} SU Ying^{1,2} GENG Yawen³ HU Jiayong^{1,2} ZHANG Tao^{1,2} LIN Jin^{1,2}

(1. 湖北省食品质量与安全监督检验研究院, 湖北 武汉 430075; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室

[动物源性食品中重点化学危害物检测技术], 湖北 武汉 430075;

3. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023)

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan, Hubei 430075, China; 2. Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation, Wuhan, Hubei 430075, China; 3. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan, Hubei 430023, China)

摘要:[目的]应用高效液相—电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)建立一种同时测定食品中亚砷酸根[As(Ⅲ)]、砷酸根[As(V)]、一甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)、砷甜菜碱(AsB)、甲基-硒代半胱氨酸(MeSeCys)、硒代蛋氨酸(SeMet)、硒代胱氨酸(SeCys2)、亚硒酸根[Se(Ⅳ)]、硒酸根[Se(Ⅵ)]共10种砷、硒元素形态的分析方法。[方法]以富硒大米为研究对象,通过比较不同的提取方式,不同种类酶的提取效果,确定最佳提取方法。同时比较不同色谱柱、不同流动相组成、不同流动相pH、不同流动相流量、不同流动相中甲醇含量、不同柱温下10种砷硒元素形态的分离效果,确定最佳的提取条件和分离条件。[结果]最佳的分离条件为采用Agilent ZORBAX SB-Aq色谱柱,用pH值分别为4.0和6.0的20 mmol/L柠檬酸+5 mmol/L己烷磺酸钠+4%甲醇为流动相梯度洗脱,流量为1.0 mL/min,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)采用HEHe模式检测。最佳提取条件为Tris-HCl(pH 7.5)缓冲溶液添加15 mg蛋白酶K和15 mg蛋白酶E。该方法可在5 min内完全分离出10种

不同的砷硒元素形态,在0~50 μg/L范围内,各元素形态线性关系良好,相关系数均大于0.999 5,其中As(V)、MMA、As(Ⅲ)、DMA、AsB、Se(Ⅵ)、Se(Ⅳ)、SeCys2、MeSeCys和SeMet的检出限分别为0.10,0.10,0.12,0.14,0.22,0.15,0.15,0.18,0.12,0.15 μg/L。加标回收率范围为76.0%~104.2%,相对标准偏差为1.1%~8.5%。[结论]该方法操作简便、快速、灵敏度高且完全满足富硒食品中砷、硒形态的准确定量分析。

关键词:富硒食品;砷形态;砷形态;HPLC-ICP-MS

Abstract: [Objective] A method for the simultaneous determination of arsenate [As(Ⅲ)], Arsenate [As(V)], monomethylarsenate (MMA), dimethylarsenate (DMA), Arsine betaine (AsB), methyl-selenocysteine (MeSeCys) and selenomide in food was developed by high performance liquid phase inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS), and a total of 10 kinds of arsenic and selenium element forms of As and Se, including acid (SeMet), selenocysteine (SeCys2), selenite [Se(Ⅳ)] and selenate [Se(Ⅵ)]. [Methods] Taking selenium rich rice as the research object, the best extraction method was determined by comparing different extraction methods and different kinds of enzymes. Moreover, different chromatographic columns, mobile phase composition, mobile phase pH, mobile phase flow, mobile phase methanol content and column temperature were compared to determine the best extraction and separation conditions. [Results] The optimal separation conditions were using Agilent ZORBAX SB-Aq

基金项目:湖北省重点研发计划项目(编号:2022BBA0077);湖北省市场监督管理局科技计划专项项目(编号:Hbsejg-KJ2023005)

作者简介:冯灏,女,湖北省食品质量与安全监督检验研究院工程师,硕士。

通信作者:林津(1988—),女,湖北省食品质量与安全监督检验研究院高级工程师,硕士。E-mail:524153439@qq.com

收稿日期:2023-12-27 **改回日期:**2024-05-27

chromatographic column with 20 mmol/L citric acid + 5 mmol/L sodium hexane sulfonate + 4% methanol as the mobile phase gradient with pH values of 4.0 and 6.0 respectively. Elution was performed at a flow rate of 1.0 mL/min, and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was detected using HEHe mode. The optimal extraction condition is Tris-HCl (pH 7.5) buffer solution adding 15 mg proteinase K and 15 mg proteinase E. This method can completely separate 10 different forms of arsenic and selenium within 5 minutes. In the range of 0 ~ 50 $\mu\text{g/L}$, the linear relationship between the forms of each element is good, and the correlation coefficient $R>0.999\ 5$. The detection limits of As(V), MMA, As(III), DMA, AsB, Se(VI), Se(IV), SeCys2, MeSeCys and SeMet are 0.10, 0.10, 0.12, 0.14, 0.22, 0.15, 0.15, 0.18, 0.12, 0.15 $\mu\text{g/L}$ respectively. The spiked recovery rate ranged from 76.0% to 104.2%, and the relative standard deviation ranged from 1.1% to 8.5%. [Conclusion] This method is simple, fast, highly sensitive and fully meets the requirements for accurate quantitative analysis of arsenic and selenium speciation in selenium-rich foods. **Keywords:** selenium-rich foods; selenium forms; arsenic forms; HPLC-ICP-MS

元素形态分析对研究元素在生物体内代谢作用的毒性、有益性等有着重要的意义。不同元素形态之间的毒性差异很大,导致单一的元素总量检测已经无法满足人们对元素摄入风险的正确评价。目前,元素形态分析在食品、药品、环境、水产、医学等研究领域尤为重要,其分析重点包括砷形态、硒形态、汞形态、铬形态、锡形态等,其中砷硒形态更是近年来研究分析的热门。

砷化合物的毒性与其形态密切相关。其中砷酸根和亚砷酸根为主要的无机砷形态,无机砷的毒性最大,已经被公认为致癌物质,一甲基砷酸和二甲基砷酸次之,但亦为明确的致癌物,而砷甜菜碱则被认为是无毒的^[1-3]。

硒是一种双功能元素^[4-5],一定浓度范围内对动植物是有益的,一旦超过这个浓度范围,就会对动植物产生危害。硒化合物的毒性与其形态也密切相关,其中硒酸根和亚硒酸根为主要的无机硒形态,无机硒的毒性最大。硒蛋白、硒多糖、硒代氨基酸毒性较小。目前市面上售卖的富硒食品种类很广,有富硒大米、富硒鸡蛋、富硒茶叶、富硒猪肉、富硒矿泉水等,且价格较高。因此,对于富硒食品,监测其无机砷含量的同时关注其有机硒含量,对于富硒食品质量安全有着重要的意义,也是地方硒产业可持续发展的基石。

目前最常用的砷形态、硒形态分析方法为液相色谱—原子荧光光谱法(LC-AFS)^[6-8]、液相色谱—电感耦合等离子体质谱法(LC-ICP-MS)^[9-11]、气相色谱—串联质谱法(GC-MS)^[12-13]及其他联用技术。其中,LC-ICP-MS联用技术是目前最常见最热门的砷硒化合物形态分析手段。国内外文献多为对砷硒元素形态的单独测定,砷、硒元素形态同时测定文献较少且文献中元素形态分离种类较少、分离时间较长等。2024年3月1日实施的GH/T 1429—2023《农产品中五种硒元素形态的测定 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法》采用高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)测定硒元素形态。研究拟在前人的基础上,结合该标准方法,优化前处理方法和检测方法,建立一种新的 HPLC-ICP-MS 检测富硒食品中 10 种砷、硒元素形态的高效分离测定方法,以期科学评价市售富硒食品安全监测研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

硒形态标准物质、砷形态标准物质(见表 1):中国计量科学研究院;

表 1 砷形态、硒形态标准物质信息

Table 1 Information on standard substances of arsenic and selenium forms

形态	简称	编号	标准值
甲基-硒代半胱氨酸标准溶液	MeSeCys	GBW10088	(34.8±1.0) $\mu\text{g/g}$
硒代蛋氨酸标准溶液	SeMet	GBW10034	(39.4±1.0) $\mu\text{g/g}$
硒代胱氨酸标准溶液	SeCys2	GBW10087	(44.2±1.0) $\mu\text{g/g}$
亚硒酸根标准溶液	Se(IV)	GBW10032	(42.9±0.9) $\mu\text{g/g}$
硒酸根标准溶液	Se(VI)	GBW10033	(41.5±1.3) $\mu\text{g/g}$
亚砷酸根标准溶液	As(III)	GBW08666	(1.011±0.016) $\mu\text{mol/g}$
砷酸根标准溶液	As(V)	GBW08667	(0.233±0.016) $\mu\text{mol/g}$
一甲基砷酸标准溶液	MMA	GBW08668	(0.335±0.016) $\mu\text{mol/g}$
二甲基砷酸标准溶液	DMA	GBW08669	(0.706±0.016) $\mu\text{mol/g}$
砷甜菜碱标准溶液	AsB	GBW08670	(0.518±0.016) $\mu\text{mol/g}$

硝酸:优级纯,赛默飞世尔科技公司;

甲醇:色谱纯,赛默飞世尔科技公司;

柠檬酸、乙酸铵、四丁基溴化铵:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氨水、盐酸:优级纯,国药集团化学试剂有限公司;

蛋白酶 E:7.0 U/mg,北京百灵威科技有限公司;

蛋白酶 XIV:≥3.5 U/mg,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

蛋白酶 K:40.5 U/mg,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪:1260II 型,美国 Aglient 公司;

三重串联电感耦合等离子体质谱仪:8800 型,美国 Aglient 公司;

电子天平:ME204 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

台式高速冷冻离心机:SG 3-18K 型,德国 Sigma 公司;

pH 计:826 型,瑞士万通有限公司;

超声波双频清洗机:SB25-12DTS 型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

恒温振荡水浴锅:WNE29 型,德国 Memmert 公司。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 液相色谱参考条件 色谱柱:Aglient ZORBAX SB-Aq 反向色谱分析柱(250 mm×4.6 mm,5 μm,美国安捷伦公司),Aglient ZORBAX SB-Aq 反向色谱保护柱(10 mm×4.6 mm,5 μm,美国安捷伦公司)。流动相:A 相为 20 mmol/L 柠檬酸+5 mmol/L 己烷磺酸钠+4%甲醇(pH 4.0),B 相为 20 mmol/L 柠檬酸+5 mmol/L 己烷磺酸钠+4%甲醇(pH 6.0)。梯度洗脱程序:0~2.5 min,A 相 100%,B 相 0%;2.5~3.5 min,A 相 100%→15%,B 相 0%→85%;3.5~4.0 min,A 相 15%→0%,B 相 85%→100%;4.0~6.0 min,A 相 0%,B 相 100%。流动相流量:1.0 L/min。进样体积:50 μL。

1.3.2 电感耦合等离子体质谱参考条件 RF 射频功率 1 600 W;采样深度 8.0 mm;载气流量 1.00 L/min;采集模式 HEHe;检测元素⁷⁵As、⁷⁸Se;积分时间 As(0.5 s)、Se(0.5 s);采样时间 360 s。

1.4 标准曲线配制

用超纯水分别将 5 种砷形态、5 种硒形态的标准溶液稀释,配制各种砷硒形态物质中间储备液;再用流动相将各中间储备液逐级稀释配制成质量浓度为 1.0,5.0,10.0,20.0,50.0 μg/L 的混合标准溶液系列。计算各色谱峰积分面积,绘制标准曲线。另外分别配制各形态物质单标,根据单标出峰保留时间确定目标物质的出峰顺序。

2 结果与讨论

2.1 色谱峰的定性和定量

硒有 6 种同位素,分别为⁷⁴Se⁺、⁷⁶Se⁺、⁷⁷Se⁺、⁷⁸Se⁺、⁸⁰Se⁺、⁸²Se⁺,其中⁸⁰Se⁺的自然丰度最高,占 49.6%,但其在质谱中受到的干扰最大,主要干扰来源于⁴⁰Ar⁴⁰Ar⁺。氩气(Ar)是 ICP-MS 大量使用的气体,ICP-MS 测样过程中氩离子被电离,⁴⁰Ar⁴⁰Ar⁺较常见,因此对⁸⁰Se⁺的干扰较大;⁷⁸Se⁺的自然丰度次之,占 23.8%,其在质谱中受到的干扰较小,故选择⁷⁸Se⁺进行测定。⁷⁵As⁺的主要干扰来自于⁴⁰Ar³⁵Cl⁺。砷、硒同位素主要质谱干扰如表 2 所示,综合考虑,选择⁷⁸Se⁺、⁷⁵As⁺色谱峰的峰面积作为定量依据,采用 HEHe 模式来消除⁴⁰Ar³⁸Ar⁺、³⁸Ar⁴⁰Ca⁺和⁴⁰Ar³⁵Cl⁺等带来的质谱干扰。

表 2 砷硒元素的主要质谱干扰

Table 2 Main mass spectrum interferences of arsenic and selenium elements

元素	相对丰度/%	质谱干扰
⁷⁵ As ⁺	100.00	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ 、 ¹⁵⁰ Sm ²⁺ 、 ¹⁵⁰ Nd ²⁺ 、 ¹⁵⁰ Eu ²⁺
⁷⁴ Se ⁺	0.89	⁷⁴ Ge ⁺ 、 ¹⁴⁸ Nd ²⁺ 、 ¹⁴⁸ Sm ²⁺ 、 ³⁶ Ar ³⁸ Ar ⁺ 、 ³⁷ Cl ³⁷ Cl ⁺
⁷⁶ Se ⁺	9.37	⁷⁶ Ge ⁺ 、 ⁶⁰ Ni ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁵² Gd ²⁺ 、 ¹⁵² Sm ²⁺ 、 ³⁶ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ 、 ³⁸ Ar ³⁸ Ar ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺
⁷⁷ Se ⁺	7.63	¹⁵⁴ Gd ²⁺ 、 ¹⁵⁴ Sm ²⁺ 、 ³⁸ Ar ³⁸ Ar ⁺ H ⁺
⁷⁸ Se ⁺	23.77	⁷⁸ K ⁺ 、 ¹⁵⁶ Gd ²⁺ 、 ¹⁵⁶ Dy ²⁺ 、 ⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ 、 ³⁸ Ar ⁴⁰ Ca ⁺
⁸⁰ Se ⁺	49.61	⁸⁰ K ⁺ 、 ⁶⁴ Zn ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁶⁰ Gd ²⁺ 、 ¹⁶⁰ Dy ²⁺ 、 ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ca ⁺
⁸² Se ⁺	8.73	⁸² K ⁺ 、 ⁶⁶ Zn ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁶⁴ Er ²⁺ 、 ¹⁶⁴ Dy ²⁺ 、 ⁷⁹ Br ¹ H ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ H ⁺ 、 ¹² C ³⁵ Cl ³⁵ Cl ⁺

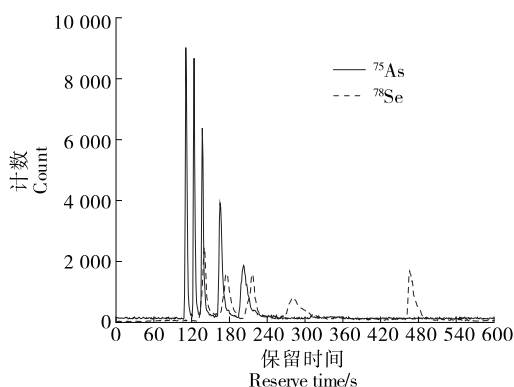
2.2 色谱条件的选择和优化

2.2.1 流动相组成的选择 在砷、硒元素形态的分析中,不同的流动相对砷、硒形态的分离影响很大。试验分别研究了多种不同流动相下砷、硒形态的分离情况。其中:8 mmol/L 柠檬酸溶液(pH 5.0)流动相分离出 5 种硒形态以及 4 种砷形态、20 mmol/L 柠檬酸+5 mmol/L 己烷磺酸钠溶液+1%甲醇溶液(pH 4.3)流动相可在 5 min 内将 10 种砷、硒元素形态基本分离,但 As(Ⅲ)和 MMA 基线无法完全分离、5 mmol/L 柠檬酸铵溶液+2%甲醇溶液(pH 5.0)流动相可在 5 min 内将 10 种砷、硒元素形态分离,但是各峰的分离度较小,不是最优选择、30 mmol/L 磷酸氢二胺+2.0 mmol/L 四丁基溴化铵溶液+2%甲醇溶液(pH 7.4)和 15 mmol/L 乙酸铵+0.2 mmol/L 四丁基溴化铵溶液+5%甲醇溶液(pH 5.5)

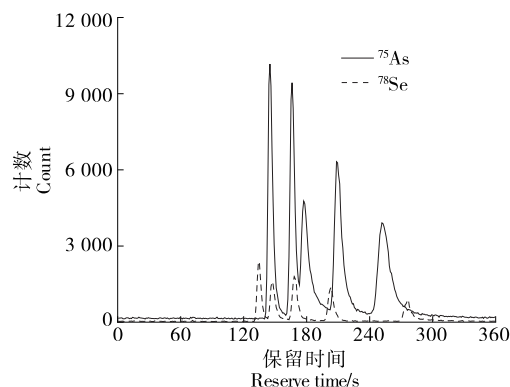
流动相仅分离出 4 种硒形态以及 3 种砷形态, 硒形态分离良好, 但砷形态的分离度较小, 分离效果较差。因此, 选择 20 mmol/L 柠檬酸+5 mmol/L 己烷磺酸钠溶液+1% 甲醇溶液(pH 4.3)作为后续试验的流动相。

2.2.2 色谱柱的选择 目前砷、硒形态化合物测定中常被采用的色谱柱有阴离子交换柱、 C_{18} 色谱柱等, 试验采用 Hamilton PRP 阴离子交换柱、Dionex IonPaxAS7 阴离子交换柱、Aglient ZORBAX SB-Aq 反向色谱柱分离 5 种砷形态和 5 种硒形态。选用 20 mmol/L 柠檬酸+

5 mmol/L 己烷磺酸钠溶液+1% 甲醇溶液(pH 4.3)作为流动相, 当采用 Dionex IonPaxAS7 阴离子交换柱时, 10 min 内只分离了 3 种砷形态、2 种硒形态, 当采用 Hamilton PRP 阴离子交换柱时, 9 min 内分离出了 5 种砷形态和 5 种硒形态, 如图 1(a) 所示, 当采用 Aglient ZORBAX SB-Aq 色谱柱时, 5 min 内分离出了 5 种砷形态和 5 种硒形态, 如图 1(b) 所示。综合考虑分离度和分离时间, 选择 Aglient ZORBAX SB-Aq 作为砷硒元素形态分离的色谱柱。



(a) Hamilton PRP 阴离子交换柱



(b) Aglient ZORBAX SB-Aq

图 1 采用 Hamilton PRP 阴离子交换柱和 Aglient ZORBAX SB-Aq 反向色谱柱分离的色谱图

Figure 1 Chromatograms separated using Hamilton PRP anion exchange column and Aglient ZORBAX SB-Aq reverse column

2.2.3 流动相 pH 的选择 砷、硒元素会因酸度的变化而电离出不同的离子形式, 如阴阳离子或两性离子形式, 其电离平衡依赖于 pH 值变化, 因此流动相 pH 的改变对砷硒元素形态的分离效果和保留时间有很大影响。试验考察了以 20 mmol/L 柠檬酸+5 mmol/L 己烷磺酸钠+1% 甲醇为流动相, pH 为 4.0~6.5 时砷、硒元素形态的保留时间和分离效果, 如图 2 所示, 结果表明: 10 种砷、硒元素形态均在 2~5 min 出峰, pH 的变化对砷、硒元素形态保留时间的影响较小, 但对砷、硒元素形态分离效果及峰形影响较大。由图 3 可知, pH 为 4.0~4.5 时, 砷、硒元素形态均出现 5 个峰, 但 As(III) 与 MMA 无法实现基线分离。随着 pH 增大至 5.0 时, 硒形态出现 5 个峰, 5 种砷形态分离完全, 硒形态仅出现 4 个峰, As(V) 和 MMA 几乎直接重叠。当 pH 继续增至 5.5~6.0 时, 砷、硒元素形态均出现 5 个峰, 5 种硒形态分离完全, 但 As(V) 和 MMA 仍未完全分离。继续增大 pH 至 6.5 时, 硒形态出现 5 个峰, Se(VI) 和 Se(IV) 未完全分离, 砷形态仍仅出现 4 个峰, 且 MMA 的出峰时间提前并与 As(V) 重叠。综合考虑, 以 20 mmol/L 柠檬酸+5 mmol/L 己烷磺酸钠+1% 甲醇为流动相, 分离第 1 个和第 2 个峰时流动相 pH 选择 4.0, 分离第 2 个和第 3 个峰时流动相 pH 选择 6.0。

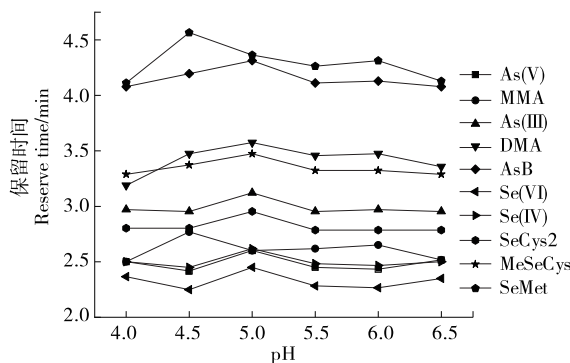


图 2 流动相 pH 对 10 种砷、硒形态保留时间的影响

Figure 2 Effects of mobile phase pH on the retention time of 10 arsenic and selenium species

2.2.4 流动相洗脱程序的选择 当仅用 pH 4.0 的流动相等度洗脱时, 5 种硒形态分离完全, As(III) 和 DMA 无法实现基线分离; 当仅用 pH 6.0 的流动相等度洗脱时, 5 种硒形态分离完全, As(V) 和 MMA 无法实现基线分离, 并且考虑到 10 种砷、硒形态化合物中 SeMet 响应值较低, 且 SeMet 在以 pH 6.0 流动相洗脱下信号强度明显高于以 pH 4.0 流动相洗脱的。主要考虑到砷形态的分离情况, 选择流动相 A 分离 As(V) 和 MMA 两种砷形

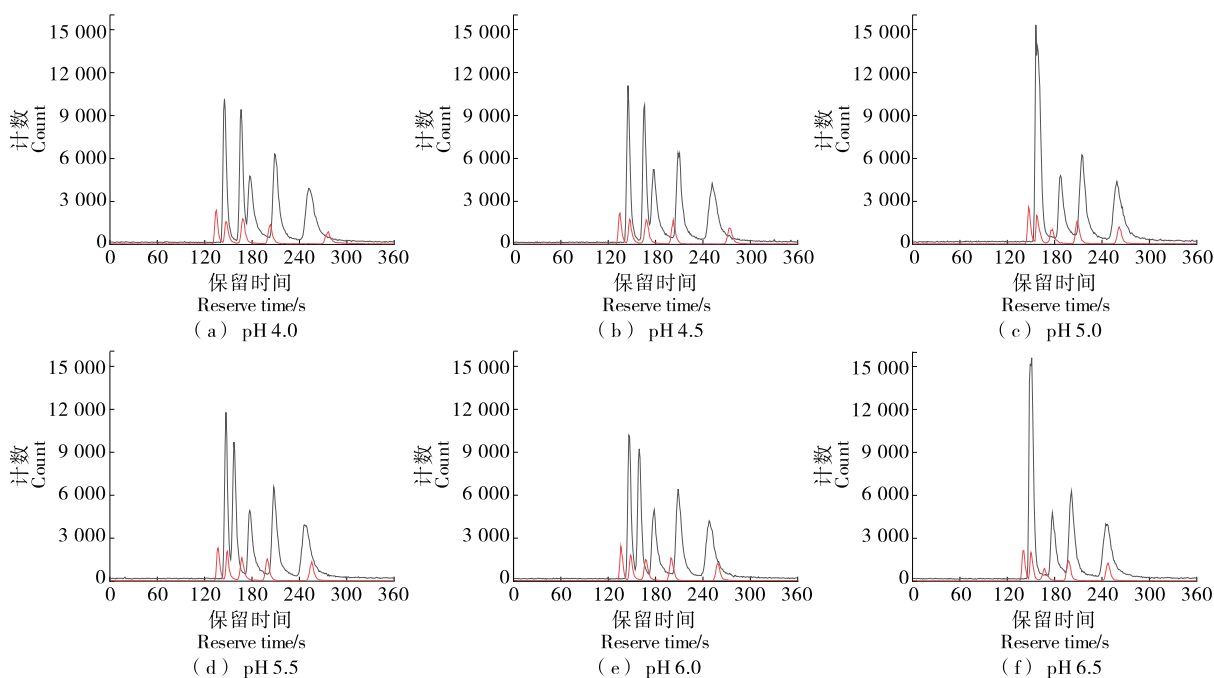


图3 不同流动相 pH 下分离的色谱图

Figure 3 Chromatograms of separations under different mobile phase pH

态,流动相 B 分离 As(Ⅲ)、DMA 和 AsB 3 种砷形态。

2.2.5 流动相流量的选择 为了得到最佳的分度度,分别考察了流动相流量(0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 L/min)对砷、硒形态保留时间的影响。结果表明:各个形态的化合物在色谱柱上的保留时间随着流量的增大而明显缩短,但流量过低时,会影响峰形及分离效果以及延迟保留时间;流量过高时,保留时间变短的同时会使一些相邻峰无法完全实现基线分离。综合考虑,选择以 1.0 L/min 的流量进行测定。

2.2.6 流动相中甲醇体积分数的优化 为了获得良好的峰形并提高峰分离的灵敏度,向流动相中分别加入体积分数为 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% 的甲醇溶液,考察其添加量对砷、硒形态混标(10 $\mu\text{g/L}$)测定效果的影响。由图 4 可知:添加一定量的甲醇可明显增大砷、硒形态化合物信号计数。随着甲醇体积分数的增加 AsB 信号计数不断增加。其他砷、硒形态化合物信号计数变化趋势大致相同:体积分数为 1%~4% 时,信号计数不断增加,体积分数为 4%~6% 时,逐渐下降。同时可发现,甲醇体积分数增加可明显改善峰形,使得相应色谱峰平滑、峰形尖锐且出峰时间变短,特别是 AsB、DMA、SeMet。但随着甲醇体积分数的增加,DMA 和 AsB 无法实现基线分离。甲醇具有一定的毒性,并且甲醇进样量过高会增加 ICP-MS 等离子体中的有机负载,导致分析信号值不稳。综合考虑,选择添加体积分数为 4% 的甲醇。

2.2.7 柱温的选择 试验考察了柱温(20, 25, 30, 35,

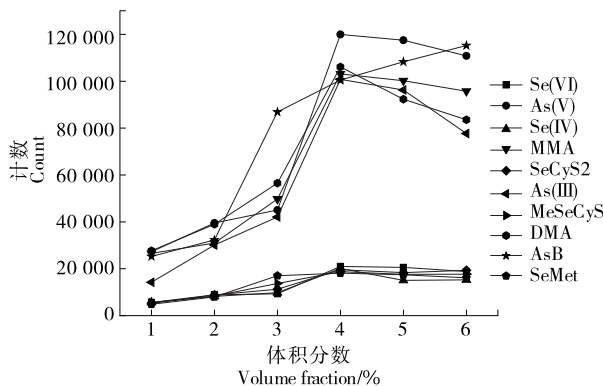


图4 甲醇体积分数对 10 种砷、硒形态信号计数的影响

Figure 4 Effects of methanol content on signal intensity of 10 arsenic and selenium species

40 $^{\circ}\text{C}$)对 10 种砷、硒形态化合物分离度影响。结果表明,柱温变化对各砷、硒形态化合物分离度影响较小,故选择室温。

2.3 提取条件的选择

对于砷形态化合物的提取,目前多采用 1% 硝酸^[14]、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)^[15]、甲醇—水^[16]、水—乙酸^[17]等体系;对于硒形态化合物的提取,目前多采用酶提取法等^[18-19]。试验选取富硒大米为筛选提取条件的研究对象,采取加标回收率的方式作为研究手段。分别采用水提取法、0.1 mol/L 盐酸提取法、0.15 mol/L 硝酸提取法以及蛋白酶 XIV 酶水解法,以超声提取的方式对 3 种富硒大米进行测定。结果表明,4 种前处理方法均能

提取出一定量的不同形态的砷,其提取效果为硝酸提取法>盐酸提取法>酶水解法>水提取法;水提取法、0.1 mol/L 盐酸提取法及 0.15 mol/L 硝酸提取法均未能提取到硒形态物质。

由图 5 可知,砷形态化合物总回收率为硝酸提取法>酶水解法>盐酸提取法>水提取法,硒形态化合物总回收率为酶水解法>硝酸提取法>盐酸提取法>水提取法。考虑到富硒大米中砷化合物形态主要为 As(V)、As(III),硒化合物形态主要以 SeMet 为主,同时可能存在少量的 SeCys2。综合考虑,选择酶水解法进行后续试验。

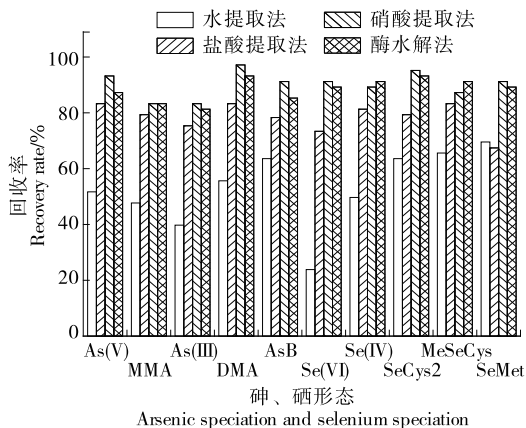


图 5 前处理方式对 10 种砷、硒形态回收率的影响

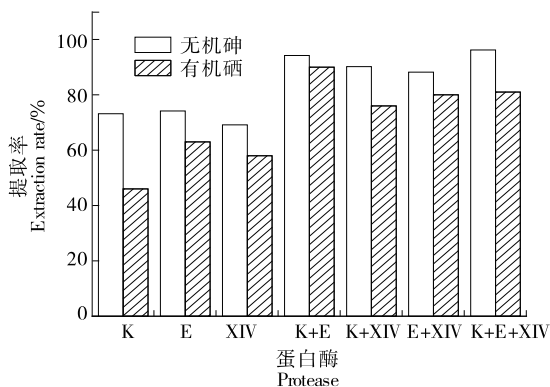
Figure 5 Effects of different pretreatment methods on the recovery rates of 10 arsenic and selenium species

2.4 蛋白酶种类的选择

常见硒形态化合物的提取酶有蛋白酶 K、蛋白酶 E、蛋白酶 XIV、脂肪酶等。根据前人的报道^[20-23]及预试验,在 0.5 g 样品中分别加入蛋白酶 K 30 mg、蛋白酶 E 30 mg、蛋白酶 XIV 30 mg、蛋白酶 K 15 mg+E 15 mg、蛋白酶 K 15 mg+XIV 15 mg、蛋白酶 E 15 mg+XIV 15 mg、蛋白酶 K 10 mg+E 10 mg+XIV 10 mg,37 °C 超声微波—协同提取 9 h,考察不同蛋白酶对富硒大米中 As(V)、As(III),和 SeMet、SeCys2 提取的影响。由图 6 可知,硒形态化合物提取率为 K+E>K+E+XIV>K+XIV>E+XIV>E>XIV>K,砷形态化合物的提取率为 K+E+XIV>K+E>K+XIV>E+XIV>E>K>XIV。对于硒形态化合物来说,K+E 的提取效果最好;对于砷形态化合物来说,K+E+XIV 的提取效果最好。综合蛋白酶成本以及提取效果,最终选择当使用 Tris-HCl 溶液(pH 7.5)作为缓冲液时,样品中加入 15 mg 蛋白酶 E 和 15 mg 蛋白酶 K,混合提取富硒大米中的砷、硒形态化合物。

2.5 线性范围和仪器检出限

配制质量浓度为 1.0,5.0,10.0,20.0,50.0 $\mu\text{g/L}$ 的



K. 蛋白酶 K E. 蛋白酶 E XIV. 蛋白酶 XIV K+XIV. 蛋白酶 K 和蛋白酶 XIV E+XIV. 蛋白酶 E 和蛋白酶 XIV E+XIV. 蛋白酶 E 和蛋白酶 XIV K+E+XIV. 蛋白酶 K 和蛋白酶 E 和蛋白酶 XIV

图 6 蛋白酶种类对砷、硒形态提取率的影响

Figure 6 Effects of protease types on the extraction rate of arsenic and selenium species ($n=3$)

10 种砷、硒形态化合物混合标液,按优化后的仪器条件进行上机测定。以目标形态色谱峰的峰面积为纵坐标,硒砷形态化合物的质量浓度为横坐标进行线性回归分析。根据信噪比 $S/N=3$ 计算方法的检出限。如表 3 所示,10 种砷硒形态物质的峰面积与浓度呈良好的线性关系,各形态工作曲线的线性系数均大于 0.999 5,而且方法具有较低的检出限。10 $\mu\text{g/L}$ 10 种砷、硒形态标准色谱图如图 7 所示。结果表明,该方法同时测定 10 种砷硒形态化合物时,具有快速、灵敏的特点。

2.6 加标回收试验

为了验证方法的准确性和可重复性,选择富硒大米样品分别向其加入低、中、高三水平混合标准溶液,每个水平平行测定 6 次,计算回收率和相对标准偏差,结果见表 4。结果显示,砷形态化合物的加标回收率为 76.4%~99.1%,相对标准偏差(RSD)为 1.7%~5.6%,其中 As(III)

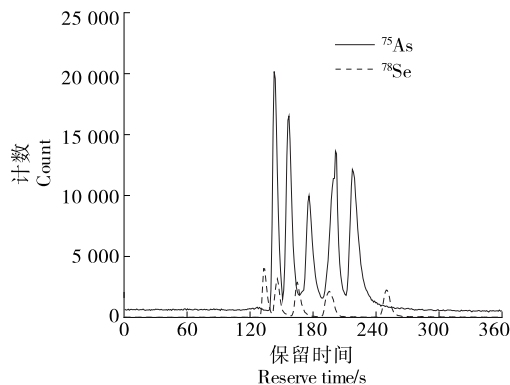


图 7 10 种砷、硒形态(10 $\mu\text{g/L}$)标准色谱图

Figure 7 Standard chromatograms of 10 arsenic and selenium species (10 $\mu\text{g/L}$)

表 3 线性方程、相关系数和检出限

Table 3 Linear equation, correlation coefficient and detection limit

形态	保留时间/min	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数	仪器检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
As(V)	2.383	0~50.0	$y=10\ 999.68x+1\ 214.87$	1.000 0	0.10
MMA	2.618	0~50.0	$y=10\ 852.75x+5\ 429.22$	0.999 8	0.10
As(Ⅲ)	2.921	0~50.0	$y=4\ 856.42x+5\ 178.33$	1.000 0	0.12
DMA	3.374	0~50.0	$y=10\ 049.74x+5\ 257.46$	0.999 8	0.14
AsB	3.642	0~50.0	$y=10\ 087.21x+5\ 267.94$	0.999 8	0.22
Se(VI)	2.232	0~50.0	$y=2\ 059.35x$	1.000 0	0.15
Se(IV)	2.417	0~50.0	$y=1\ 902.04x+7.81$	1.000 0	0.15
SeCys ₂	2.753	0~50.0	$y=1\ 796.46x+8.53$	0.999 9	0.18
MeSeCys	3.256	0~50.0	$y=1\ 851.22x+9.93$	0.999 9	0.12
SeMet	4.179	0~50.0	$y=1\ 927.49x+30.03$	0.999 9	0.15

表 4 富硒大米中 10 种砷硒形态的加标回收率与精密度[†]

Table 4 Spiked recovery rate and precision of 10 arsenic and selenium forms in selenium-enriched rice ($n=6$)

形态	本底值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
As(V)	40.2	20	19.6~21.6	76.8~87.8	82.2	5.1
		100	130.0~135.0	90.4~95.0	92.0	2.0
		200	217.0~227.0	88.6~93.7	92.2	2.5
MMA	ND	20	16.7~19.2	83.4~96.1	89.7	5.6
		100	89.1~93.8	89.1~93.8	91.7	2.2
		200	182.0~200.0	90.9~99.8	95.8	3.4
As(Ⅲ)	82.0	20	101.0~103.0	92.5~104.0	89.9	4.7
		100	175.0~185.0	93.1~102.8	97.7	3.7
		200	272.0~286.0	95.2~102.0	99.1	2.7
DMA	ND	20	14.0~16.2	70.0~81.0	76.4	5.1
		100	84.6~96.5	84.6~96.5	89.2	4.9
		200	183.0~192.0	91.4~96.0	93.3	1.7
AsB	ND	20	16.8~19.5	83.9~97.4	90.8	6.1
		100	81.1~88.7	81.1~88.7	85.5	3.1
		200	183.0~202.0	91.4~100.8	94.6	3.8
Se(VI)	ND	20	18.2~20.6	91.0~102.8	97.7	4.4
		100	94.1~102.0	94.1~102.3	98.1	2.9
		200	198.0~207.0	99.0~103.3	100.6	2.3
Se(IV)	ND	20	18.4~21.7	92.2~108.6	100.1	6.8
		100	95.8~106.0	95.8~105.9	101.3	3.9
		200	203.0~216.0	101.4~107.8	104.2	2.8
SeCys ₂	ND	20	15.5~19.8	77.3~99.1	86.9	8.5
		100	88.6~100.0	88.6~100.0	94.8	4.6
		200	184.0~198.0	92.1~99.0	95.6	2.5
MeSeCys	ND	20	14.4~16.5	71.8~82.7	76.0	5.4
		100	89.6~97.1	89.6~97.1	94.2	2.8
		200	185.0~203.0	92.7~101.6	96.6	3.3
SeMet	185	20	202.0~203.0	83.2~91.6	88.2	3.8
		100	284.0~289.0	98.5~104.3	101.2	2.0
		200	389.0~395.0	101.8~104.8	103.2	1.1

[†] ND 表示低于检出限。

的回收率最好,为 89.9%~99.1%,且相对标准偏差均小于 5%。硒形态化合物的加标回收率为 76.0%~104.2%,相对标准偏差为 1.1%~8.5%,其中 Se(VI)的回收率最好,为 100.1%~104.2%,且相对标准偏差均小于 5%。

2.7 实际富硒样品测定

用优化后的仪器条件进行 HPLC-ICP-MS 上机测定,测试试样包括富硒大米、富硒猪肉、富硒鸡蛋、富硒茶叶、富硒酵母、富硒矿泉水等,共 28 批次样品,结果见表 5。富硒大米、富硒茶叶中砷形态化合物主要为 As(V)、As(III),硒形态化合物主要为 SeMet;富硒鸡蛋、富硒猪肉中砷形态化合物未检出,硒形态化合物主要为 SeCys2、SeMet;富硒酵母中砷形态化合物未检出,硒形态化合物

主要为 Se(IV)、SeCys2、SeMet;富硒矿泉水中砷形态化合物主要为 As(V),硒形态化合物主要为 Se(VI)。

3 结论

研究优化了砷、硒形态化合物的提取方法和分离条件,建立了一种高效液相—电感耦合等离子体质谱法同时快速测定富硒食品中砷酸根、亚砷酸根、一甲基砷酸、二甲基砷酸、砷甜菜碱、硒代胱氨酸、亚硒酸根、硒酸根、硒代蛋氨酸、甲基-硒代半胱氨酸 10 种砷、硒形态化合物的分析方法,分析时间短,5 min 内可将 10 种砷、硒形态化合物分离完全,并准确定量。线性范围内各元素形态相关系数均大于 0.999 5。砷形态化合物的加标回收率为 76.4%~99.1%,相对标准偏差为 1.7%~5.6%;硒形态化

表 5 实际富硒样品检测结果[†]

Table 5 Test results of actual selenium-rich samples

样品	As(V)	MMA	As(III)	DMA	AsB	Se(VI)	Se(IV)	SeCys ₂	MeSeCys	SeMet
DM-1	22.1	ND	46.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	196
DM-2	ND	ND	61.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	148
DM-3	26.2	ND	73.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	112
DM-4	23.9	ND	69.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	185
DM-5	52.2	ND	34.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	107
DM-6	24.8	ND	36.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	107
DM-7	55.4	ND	35.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	126
DM-8	ND	ND	88.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	109
DM-9	ND	ND	56.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	775
DM-10	22.6	ND	45.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	662
DM-11	34.9	ND	65.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	129
DM-12	ND	ND	84.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	187
JD-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	38.2	ND	72.0
JD-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23.5	ND	143
JD-3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	29.6	ND	212
JD-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	30.1	ND	94.6
ZR-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22.5	ND	302
ZR-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	36.6	ND	465
ZR-3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14.4	ND	182
ZR-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28.0	ND	248
CY-1	24.5	ND	5.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	66.5
CY-2	24.6	ND	8.52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	57.6
CY-3	18.2	ND	4.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	64.2
CY-4	20.7	ND	12.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31.2
JM-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	640	3 091	ND	4 262
JM-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1 241	3 852	ND	1 958
KQS-1	1.82	ND	ND	ND	ND	8.62	ND	ND	ND	ND
KQS-2	3.59	ND	ND	ND	ND	18.7	ND	ND	ND	ND

[†] ND 表示低于检出限;富硒大米(DM)、富硒猪肉(ZR)、富硒鸡蛋(JD)、富硒茶叶(CY)、富硒酵母(JM)检测结果单位为 μg/kg,富硒矿泉水(KQS)检测结果单位为 μg/L。

合物的加标回收率在 76.0%~104.2%, 相对标准偏差为 1.1%~8.5%。试验结果表明: 该方法检出限低, 线性关系良好, 加标回收率和精密度均满足方法要求。

参考文献

- [1] SCHMIDT L, LANDERO J A, NOVO D L R, et al. A feasible method for As speciation in several types of seafood by LC-ICP-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2018, 255: 340-347.
- [2] CAMURATI J R, SALOMONE V N. Arsenic in edible macroalgae: an integrated approach[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health B, 2020, 23(1): 1-12.
- [3] LUVONGA C, RIMMER C A, YU L L, et al. Analytical methodologies for the determination of organoarsenicals in edible marine species: a review[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(4): 943-960.
- [4] 李乾玉, 姚晓慧, 刘丽萍, 等. 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法分析研究西兰花中硒形态[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 523-535.
LI Q Y, YAO X H, LIU L P, et al. Analysis and study of selenium forms in broccoli by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Testing, 2023, 42(3): 523-535.
- [5] 陆奕娜, 张林田, 魏建华, 等. 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中 7 种硒形态[J]. 分析科学学报, 2021, 37(1): 69-74.
LU Y N, ZHANG L T, WEI J H, et al. Simultaneous determination of seven selenium forms in food by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2021, 37(1): 69-74.
- [6] THEUNIS M, NAESSENS T, PEETERS L, et al. Optimization and validation of analytical RP-HPLC methods for the quantification of glucosinolates and isothiocyanates in *Nasturtium officinale* R. Br and *Brassica oleracea* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 165: 1-8.
- [7] 王铁良, 周晓华, 刘冰杰, 等. 高效液相色谱—氢化物发生—原子荧光光谱联用技术测定富硒香菇中的硒形态[J]. 食品科技, 2020, 45(10): 284-288, 294.
WANG T L, ZHOU X H, LIU B J, et al. Determination of selenium forms in selenium-rich shiitake mushrooms using high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry technology[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(10): 284-288, 294.
- [8] 刘为, 尹金晶, 吴慕慈, 等. 富硒农产品中硒代氨基酸形态及其在不同蛋白组分中的分布[J]. 食品与机械, 2022, 38(6): 45-51, 190.
LIU W, YIN J J, WU M C, et al. Forms of selenoamino acids in selenium-rich agricultural products and their distribution in different protein components[J]. Food & Machinery, 2022, 38(6): 45-51, 190.
- [9] XIE J, NIU X D, HE K Q, et al. Arsenic and selenium distribution and speciation in coal and coal combustion by-products from coal-fired power plants[J]. Fuel, 2021, 292: 120228.
- [10] 刘文政, 贾亚琪, 周贻兵, 等. 超声提取结合 HPLC-ICP-MS 联用测定富硒山茶油中的硒形态[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(9): 197-203.
LIU W Z, JIA Y Q, ZHOU Y B, et al. Determination of selenium forms in selenium-rich camellia oil by ultrasonic extraction combined with HPLC-ICP-MS[J]. Chinese Journal of Cereals and Oils Association, 2023, 38(9): 197-203.
- [11] 刘文政, 周贻兵, 林野, 等. 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用技术测定富硒鸡蛋中 5 种硒形态[J]. 微量元素与健康研究, 2022, 39(4): 49-51.
LIU W Z, ZHOU Y B, LIN Y, et al. Determination of five forms of selenium in selenium-enriched eggs by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Trace Elements and Health Research, 2022, 39(4): 49-51.
- [12] 刘志江, 金文英, 党明岩, 等. 气相色谱—质谱联用技术在砷、硒、汞和铅形态分析中的应用[J]. 冶金分析, 2011, 31(6): 34-42.
LIU Z J, JIN W D, DANG M Y, et al. Application of gas chromatography-mass spectrometry technology in speciation analysis of arsenic, selenium, mercury and lead[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(6): 34-42.
- [13] 苑春刚, 江万平, 祝涛, 等. 在线捕集分离联用技术对食品调料中砷形态分析方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014(8): 2 259-2 263.
YUAN C G, JIANG W P, ZHU T, et al. Research on the speciation analysis of arsenic in food seasonings using online capture and separation technology[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014(8): 2 259-2 263.
- [14] 任召珍, 张丽静, 曾海英, 等. ICP-MS 测定海藻中 16 种元素及 LC-AFS 砷形态分析[J]. 中国果菜, 2023, 43(7): 29-36.
REN Z Z, ZHANG L J, ZENG H Y, et al. Determination of 16 elements in seaweed by ICP-MS and analysis of arsenic speciation by LC-AFS[J]. Chinese Fruits and Vegetables, 2023, 43(7): 29-36.
- [15] 李康, 李丽敏, 程益清, 等. 基于 HPLC-ICP-MS 的海螺蛸中不同砷形态含量及其转移率研究[J]. 分析测试学报, 2023, 42(8): 1 000-1 006.
LI K, LI L M, CHENG Y Q, et al. Study on the content and transfer rate of different arsenic forms in sea octopus based on HPLC-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Testing, 2023, 42(8): 1 000-1 006.
- [16] 刘正华, 李忠海. HPLC-AFS 法测定水产品中 4 种砷形态[J]. 食品与机械, 2023, 39(8): 66-70.
LIU Z H, LI Z H. Determination of four arsenic forms in aquatic products by HPLC-AFS method[J]. Food & Machinery, 2023, 39(8): 66-70.
- [17] 唐克纯, 何庆, 曾议霆, 等. 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法分析食用菌中 6 种砷形态及其分布特征[J]. 化学分析计量, 2023, 32(2): 13-19.
TANG K C, HE Q, ZENG Y T, et al. Analysis of six arsenic forms and distribution characteristics in edible fungi by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Metrology, 2023, 32(2): 13-19.
- [18] 李倩, 刘兴勇, 陈兴连, 等. 超声波辅助酶提取结合高效液相

- 色谱—电感耦合等离子体质谱法测定富硒蔬菜中硒形态[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(2): 306-311.
- LI Q, LIU X Y, CHEN X L, et al. Determination of selenium forms in selenium-rich vegetables by ultrasonic-assisted enzyme extraction combined with high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industry, 2024, 50(2): 306-311.
- [17] 熊琨, 覃毅磊, 龚亮, 等. 超声辅助酶法提取—高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用分析食品中无机硒和硒氨基酸 6 种硒形态[J]. 食品科技, 2016, 41(12): 266-272.
- XIONG J, QIN Y L, GONG L, et al. Analysis of six selenium forms in inorganic selenium and selenium amino acids in food by ultrasonic-assisted enzymatic extraction-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2016, 41(12): 266-272.
- [20] 曾凤泽, 姚宇泽. 微波辅助酶萃取—高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法测定灵芝中 6 种硒形态[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(11): 1 152-1 157.
- ZENG F Z, YAO Y Z. Determination of six selenium forms in Ganoderma lucidum by microwave-assisted enzyme extraction-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical and Chemical Testing (Chemistry), 2020, 56(11): 1 152-1 157.
- [21] 魏琴芳, 贾彦博, 胡文彬, 等. 液相色谱—电感耦合等离子质谱联用法测定大豆中的 5 种硒形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2 456-2 461.
- WEI Q F, JIA Y B, HU W B, et al. Determination of five selenium forms in soybeans by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2020, 11(8): 2 456-2 461.
- [22] 王贤波, 聂晶, 翁丽萍, 等. 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法测定大豆中的 6 种硒形态[J]. 农产品质量与安全, 2023(3): 36-41.
- WANG X B, NIE J, WENG L P, et al. Determination of six selenium forms in soybeans by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Agricultural Products Quality and Safety, 2023(3): 36-41.
- [23] ZHANG Q H, YANG G P. Selenium speciation in bay scallops by high performance liquid chromatography separation and inductively coupled plasma mass spectrometry detection after complete enzymatic extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1 325: 83-91.

信息窗

第十一届休闲食品科技创新与产业发展大会在沪举办

科技创新是产业发展的“定海神针”，是培育新质生产力的核心。习近平总书记在近日召开的全国科技大会上明确指出要“坚持创新引领发展，树牢抓创新就是抓发展、谋创新就是谋未来的理念，以科技创新引领高质量发展、保障高水平安全”。休闲食品行业作为食品工业创新最为活跃的板块之一，具有覆盖人群广、消费场景丰富、产品品类多、消费频次高等特点。随着消费升级和人们健康意识的提升，休闲食品在消费者生活中的角色正悄然发生改变——从曾经人们口中的“零食”到可与正餐比肩的“第四餐”，既有颜值又有品质的休闲食品为消费者提供了重要的营养价值和情绪价值。随着休闲食品外延的拓展，行业从千亿规模发展到现在的万亿市场，如何以创新理念和实用技术驱动休闲食品产业的变革？未来十年，休闲食品产业的创新趋势有哪些？为凝聚行业智慧，明晰中国休闲食品发展的路径，破解行业面临的问题和难题，7月3—5日，第十一届休闲食品科技创新与产业发展大会在上海召开。此次大会以“科技创新引领产业发展”为主题，由中国食品科学技术学会主办，中国食品科学技术学会休闲食品加工技术分会、江南大学、上海市食品学会、中国农业科学院农产品加工研究所、华东理工大学、上海应用技术大学共同承办。来自江南大学、浙江大学、中国海洋大学、中国疾病预防控制中心营养与健康所等科研院所及高校的

院士专家以及百事、伊利、IFF、旺旺、来伊份、安琪、洽洽、王小卤、安琪、麻辣王子、好想你、卫龙等国内外知名休闲食品企业及相关配套企业的代表共计 230 余人参会。中国食品科学技术学会休闲食品加工技术分会副主任委员兼秘书长、中国农业科学院果蔬加工制造与营养健康创新团队首席科学家毕金峰主持大会开幕式。大会报告环节由中国食品科学技术学会休闲食品加工技术分会副主任委员、中国食品工业(集团)有限公司原总经理蔡永峰，中国食品科学技术学会休闲食品加工技术分会副主任委员、浙江省农业科学院食品科学研究所原所长邵海燕，中国食品科学技术学会休闲食品加工技术分会副主任委员、南京农业大学教授徐幸莲，中国食品科学技术学会休闲食品加工技术分会副主任委员、华东理工大学科研院院长赵黎明共同主持。

大会期间，还发布了中国休闲食品行业“可持续发展”倡议，并就促进校企对接介绍前期征集的来自高校及科研院所的休闲食品科技创新成果，受到与会代表的高度关注。在设置的展示上，来自国内外多家与休闲食品企业展示了最新兼具颜值、美味与营养的各类休闲食品及配料。此外，会上还设置了地方食品产业推介环节，来自喀什、泰兴等地政府就各地资源及政策优势进行了介绍。

(来源：中国食品科学技术学会)