

ICS
中国标准文献分类号

北京有机农业产业联盟团体标准

T/OAIA 0001-2018

富硒农产品

Selenium-enriched agricultural products

2018-08-24 发布

2018-09-01 实施

北京有机农业产业联盟 发布

前 言

本标准依据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规则起草。

本标准由北京有机农业产业联盟提出并归口。

本标准起草单位：北京有机农业产业联盟、苏州硒谷科技有限公司、中华全国供销合作总社北京商业机械研究所、中国科学技术大学先进技术研究院、河北省承德市农牧局、苏州硒泰克生物科技有限公司、中国科学院南京土壤研究所、苏州大学、济源市农业科学院。

本标准主要起草人：薛建中、刘郡、尹雪斌、袁林喜、李大鹏、朱元元、李飞、刘颖、王玉宏、施卫明、秦立强。

本标准系首次发布。

富硒农产品

1 范围

本标准规定了富硒农产品的术语和定义、要求、试验方法、包装、标签、标识、运输和贮存。

本标准适用于种植在富硒土壤和种植/养殖过程中通过硒生物营养强化技术措施生产的富硒农产品。

本标准不适用于通过收获、屠宰或捕捞后添加硒所获得的农产品。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 2762 食品安全国家标准 食品中污染物限量

GB 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB 5009.93 食品安全国家标准 食品中硒的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 7718 食品安全国家标准 预包装食品标签通则

GB 13432 食品安全国家标准 预包装特殊膳食用食品标签

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 富硒农产品 selenium-enriched agricultural products

通过生长过程自然富集硒或通过硒生物营养强化技术，而非收获后添加硒，所获得的富含微量元素硒的产品，其可食部分的总硒含量和硒代氨基酸含量符合本标准规定范围的农产品。

3.2 硒生物营养强化技术 selenium biofortification technology

通过施用（或使用）富硒（或含硒）微量元素调理剂（或肥料），经生物自然生长转化，提高其可食部分的总硒含量和硒代氨基酸含量的技术。

3.3 硒代氨基酸 seleno-amino acids

由硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸、硒甲基硒代半胱氨酸等组成的含硒氨基酸及其衍生物。

注：生物体中含硒的蛋白质为硒的主要存在形式，硒结合进入蛋白质可以有两种途径，一种是蛋白质合成时硒随机取代了硫形成的硒代蛋氨酸，另一种是通过密码子 UGA 翻译形成硒代半胱氨酸。由这两种方式形成的含硒氨基酸及其衍生物称为硒代氨基酸。

4 要求

4.1 质量要求

农业活动中获得的初级产品，应为完整、洁净，无腐烂、畸形、异味、开裂、霉变及病虫害等并符合该类产品标准的农产品。

4.2 卫生安全要求

应符合 GB2762、GB2763 的规定。

4.3 总硒含量和硒代氨基酸含量要求

富硒农产品的总硒含量和硒代氨基酸含量(占比)指标应符合表 1 的要求。

表 1 富硒农产品的总硒含量和硒代氨基酸含量(占比)

项 目	指 标	
	总硒含量 mg/kg	硒代氨基酸含量 ^a 占总硒含量的百分比 %
谷物类	0.10~0.50	>65
豆类	0.10~1.00	>65
薯类（以干重计）	0.10~1.00	>65
蔬菜类（以干重计）	0.10~1.00	>65
食用菌类（以干重计）	0.10~5.00	>65
肉类	0.15~0.50	>80
蛋类	0.15~0.50	>80
茶叶	0.25~4.00	>60

a 硒代氨基酸含量是硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸和硒甲基硒代半胱氨酸含量之和。

5 试验方法

5.1 总硒含量

按 GB 5009.93 规定的方法测定。

5.2 硒代氨基酸含量

按附录 A 规定的方法测定。

6 包装

包装材料和容器应符合食品安全国家标准的相关规定。

7 标签、标识

7.1 应符合该类农产品的标识规定。

7.2 应符合 GB 7718、GB 13432 的规定，并在标签或者附加标识上标明总硒含量和硒代氨基酸含量占比。

7.3 应标明种植、养殖过程中所使用富硒（或含硒）微量元素调理剂（或肥料）的种类。

8 运输

应使用符合卫生要求的运输工具和容器运送。运输过程中应轻拿轻放，防止日晒雨淋，不得与有毒有害、有污染的物品混运。

9 贮存

应贮存在清洁、干燥、避光、防雨、防虫、防鼠、无异味的仓库内，不得与有毒有害物质和其他禁用物质混存。

附录 A
(规范性附录)
硒代氨基酸含量的测定方法

A.1 原理

试样中的硒代氨基酸经酶水解提取后,利用液相色谱进行有效分离,分离后的目标组分经过形态预处理装置中的紫外消解,在酸性条件下与硼氢化钠或硼氢化钾反应生成硒化氢(H_2Se),由载气(氩气)带入原子化器中进行原子化,在硒空心阴极灯照射下,基态硒原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与硒含量成正比。按外标法与标准系列溶液比较进行定量,按色谱保留时间进行定性。

A.2 试剂

除另有说明外,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 中规定的一级水。所有酶均应 $2^{\circ}C \sim 8^{\circ}C$ 低温贮存。

- A.2.1 甲酸(含量 $\geq 98.0\%$)。
- A.2.2 盐酸(含量: $36.0\% \sim 38.0\%$)。
- A.2.3 三羟甲基氨基甲烷。
- A.2.4 氢氧化钠(或氢氧化钾)。
- A.2.5 碘化钾。
- A.2.6 硼氢化钠(或硼氢化钾)。
- A.2.7 磷酸氢二铵: 分析纯。
- A.2.8 硒代胱氨酸(含量 $>99\%$)
- A.2.9 硒甲基硒代半胱氨酸(含量 $>99\%$)
- A.2.10 硒代蛋氨酸(含量 $>99\%$)
- A.2.11 硒酸钠(含量 $\geq 98.0\%$)
- A.2.12 纤维素酶: 酶活力 ≥ 3 U/mg。
- A.2.13 脂肪酶: 酶活力 ≥ 20000 U/mg。
- A.2.14 蛋白酶 K: 酶活力 ≥ 30 U/mg。
- A.2.15 蛋白酶 XIV: 酶活力 ≥ 3.5 U/mg。

A.3 试剂配制

- A.3.1 10%甲酸溶液(体积分数): 量取 10 mL 甲酸(A.2.1), 溶于水并稀释定容至 100 mL 容量瓶中, 摇匀, 备用。
- A.3.2 10%盐酸溶液(体积分数): 量取 100 mL 盐酸(A.2.2), 溶于水并稀释定容至 1000 mL 容量瓶中, 摇匀, 备用。
- A.3.3 三羟甲基氨基甲烷-盐酸(Tris-HCl): 称取 6.06 g 的三羟甲基氨基甲烷(A.2.3)用水溶解后, 加入 3.4 mL 的盐酸(A.2.2), 溶解, 定容至 500 mL 容量瓶中, 摇匀, 备用。
- A.3.4 氧化剂: 称取 5g 氢氧化钠(或氢氧化钾)(A.2.4), 用水溶解后再加入 10g 碘化钾(A.2.5), 溶解, 定容至 1000 mL 容量瓶中, 摇匀, 备用。
- A.3.5 还原剂: 称取 3.5g 氢氧化钠(或氢氧化钾)(A.2.4), 用水溶解后再加入 12.0g 硼氢化钠(或硼氢化钾)(A.2.6), 溶解, 定容至 1000 mL 容量瓶中, 摇匀, 备用。

A.3.6 流动相：称取 5.28g 磷酸氢二铵（A.2.7）用水溶解后，定容至 1000 mL 容量瓶中，用 10%甲酸溶液（A.3.1）调节 pH 值至 6.0，经 0.45 μ m（或更小孔径，如 0.22 μ m）水系滤膜过滤（真空抽滤）后，超声水浴中脱气 15min，备用。

A.3.7 硒代氨基酸标准储备液（以硒计）：分别准确称取硒代胱氨酸（A.2.8）、硒甲基硒代半胱氨酸（A.2.9）、硒代蛋氨酸（A.2.10）0.106 g、0.115 g、0.124 g 溶解在水中[硒代胱氨酸标准品需先用 10%盐酸溶液（A.3.2）预溶解]，再用水定容至 50 mL 容量瓶中，配制得到 1 mg/mL 硒代氨基酸标准储备液，置于 4℃冰箱贮存备用。

A.3.8 四价硒[Se（IV）]标准储备液（1 mg/mL）：购买具有证书的国家标准溶液。

A.3.9 六价硒[Se（VI）]标准储备液（1 mg/mL）：准确称取 0.239g 硒酸钠（A.2.11），用 10%盐酸溶液（A.3.2）溶解后定容至 100mL 容量瓶，此储备液浓度每毫升相当于 1mg 硒。

A.4 仪器及设备

A.4.1 液相色谱-形态预处理装置-原子荧光联用仪（LC-AFS）：液相色谱仪（包括液相色谱泵），原子荧光光谱仪（包括硒空心阴极灯）。

A.4.2 真空抽滤装置。

A.4.3 低温高速离心机。

A.4.4 高速粉碎机。

A.4.5 冷冻干燥机。

A.4.6 气浴恒温振荡器。

A.4.7 超声波清洗器。

A.4.8 天平：感量为 0.1mg。

A.4.9 pH 计：精度为 0.01。

A.4.10 恒温干燥箱（50℃~200℃）。

A.4.11 冷冻浓缩仪。

A.5 分析步骤

A.5.1 试样制备

A.5.1.1 谷物类、豆类等试样：去杂质后用蒸馏水清洗 3 次，于 60℃（ $\pm 2^\circ\text{C}$ ）烘干，粉碎，过筛孔尺寸为 0.150 mm（100 目）筛，储于干净的塑料瓶内，备用。

A.5.1.2 肉类、蛋类和含水率较高的蔬菜类试样：用蒸馏水清洗 3 次后，预冷冻后冷冻干燥，粉碎，过筛孔尺寸为 0.150 mm（100 目）筛，储于干净的塑料瓶内，备用。

A.5.2 试样酶解

称取 0.1g~1.0g（精确至 0.001g）固体试样或吸取 1.0 mL~5.0 mL 液体试样于 15 mL 离心管中，加入 5 mL Tris-HCl（A.3.3），摇匀后，超声 30 min，谷物类、豆类及蔬菜类等植物类试样先加入 50 mg 的纤维素酶（A.2.12），肉类、蛋类等动物类试样先加入 50 mg 脂肪酶（A.2.13），后加入 20 mg 蛋白酶 K（A.2.14），摇匀，水平置于气浴恒温振荡器中，调节温度为 50℃ $\pm 2^\circ\text{C}$ ，转速为 250 r/min，培养 18 h 后，再加入 20 mg 蛋白酶 XIV（A.2.15），37℃ $\pm 2^\circ\text{C}$ 下，培养 18h 后，于 4℃，10000 r/min 条件下，离心 30 min。提取液过 0.22 μ m 水系滤膜后待测。按同一操作方法作空白试验。

注：总硒含量低于 1.0 mg/kg 的样品可利用冷冻浓缩仪（4℃条件下），按 A5.2 获得的提取液浓缩后进行测定。

A.5.3 标准曲线的制作

用水逐级稀释标准储备液(A.3.7, A.3.8, A.3.9), 最后配制成浓度为 20 µg/L、40 µg/L、60 µg/L、80 µg/L、100 µg/L 的硒混合标准系列溶液(现配现用), 吸取硒混合标准系列溶液 100 µL 注入液相色谱-形态预处理装置-原子荧光联用仪进行分析, 得到色谱图, 以保留时间定性。以硒混合标准系列溶液的浓度为横坐标, 色谱峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 硒混合标准溶液色谱图见图 A.1。

A.5.4 测定

不同型号仪器的最佳测试条件不同, 可根据仪器使用说明书自行选择, 通常本标准采用的仪器参考条件如下:

A.5.4.1 仪器参考条件

A.5.4.1.1 液相色谱参考条件

- 阴离子交换色谱柱(柱长 250 mm, 内径 4.1 mm, 粒径 10 µm), 或等效柱。
- 阴离子交换色谱保护柱(柱长 25 mm, 内径 2.3 mm, 粒径 12µm~20 µm), 或等效柱。
- 流动相洗脱方式: 等度洗脱; 流速 1.0 mL/min; 进样体积: 100 µL。

A.5.4.1.2 原子荧光参考条件

- 灯电流/辅阴极: 100 mA/45 mA;
- 光电倍增管负高压: 300 V;
- 载气流速: 300 mL/min;
- 屏蔽气流速: 700 mL/min;
- 原子化温度: 800℃;
- 炉高: 8 mm;
- 测量方式: 标准曲线法(外标法);
- 读数方式: 峰面积;
- 峰采集时间: 8min。

A.5.4.1.3 载液: A.3.2, A.3.4, A.3.5 中所述溶液, 流速为 4.0 mL/min。

A.5.4.2 测定

设定好仪器条件后, 液相色谱、形态预处理装置与原子荧光联机后, 采集基线, 待基线稳定后, 测定硒混合标准系列溶液(A.5.3), 绘制标准曲线。再测定试样, 每测一个试样均应清洗进样针, 试样测定结果按式(A.1)计算。

A.6 分析结果计算和表示

按式(A.1)计算试样中硒代氨基酸含量:

$$X = \frac{(C-C_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

X——试样中硒代氨基酸含量(以硒计), 单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

C——试样提取液测定的浓度, 单位为纳克每毫升(ng/mL);

C₀——试样空白测定的浓度, 单位为纳克每毫升(ng/mL);

V——试样提取液定容总体积，单位为毫升（mL）；
m——试样质量（体积），单位为克或毫升（g 或 mL）。
1000——换算系数。

注：经冷冻浓缩的样品，结果计算时应除以相应的浓缩倍数。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留三位有效数字。

A.7 精密度

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

A.8 方法检出限

SeCys₂、SeMeCys、Se(IV)、SeMet 和 Se(VI) 检出限分别为 2.3μg/L、5.0μg/L、2.0μg/L、7.4μg/L 和 5.1μg/L。

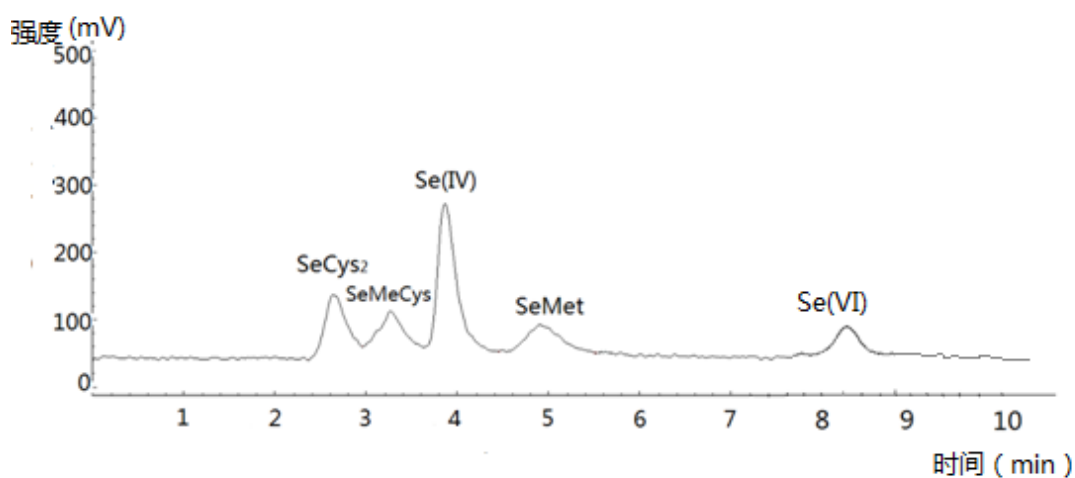


图 A.1 硒混合标准溶液色谱图（LC-AFS 法，等度洗脱）

说明：

SeCys₂— 硒代胱氨酸；

SeMeCys— 硒甲基硒代半胱氨酸；

Se(IV)— 四价硒；

SeMet— 硒代蛋氨酸；

Se(VI)— 六价硒。