

富硒大豆中硒的分布研究

杨玉玲¹, 刘元英²

(1. 东北农业大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 2. 东北农业大学 资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要:通过叶面喷施亚硒酸钠对大豆进行富硒栽培, 采用原子荧光法比较了不同硒浓度下毛豆各部位及成熟籽粒中总硒含量, 并对大豆籽粒中无机硒和有机硒含量进行了比较研究。结果表明:大豆对硒具有良好的富集作用, 硒含量顺序为:成熟籽粒>毛豆>毛豆叶>毛豆荚皮。在大豆中硒的主要存在形式是有机硒, 约占总硒量的84%~91%, 无机硒含量较少, 仅占8.9%~16.0%。

关键词:大豆; 硒; 无机硒; 有机硒

中图分类号:S565.1

文献标识码:A

DOI:10.11861/j.issn.1000-9841.2014.04.0610

Study on the Distribution of Selenium in Selenite-enrich Soybean

YANG Yu-ling¹, LIU Yuan-ying²

(1. College of Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Se-enriched soybean was prepared by foliar fertilization, the total selenium content of the different parts of edamame and mature soybean seeds were compared under different selenium concentration by atomic fluorescence spectrometry, and the inorganic selenium and organic selenium content in soybean seeds were studied. The results showed that the soybean had good effect on selenium enrichment, the order of selenium content was as follows: mature soybean seed > edamame > edamame leaf > edamame pod. In soybean grain selenium mainly existed in the form of organic selenium, which occupied by 84%~91% of total selenium content in soybean, inorganic selenium was relatively small, only account for 8.9% to 16.0%.

Key words: Soybean; Selenium; Inorganic selenium; Organic selenium

硒是人体必需的微量元素^[1], 来源于农产品的硒摄入量偏低会危害人体健康。许多研究发现硒与人和动物的几十种疾病相关^[2], 硒在一定浓度范围内具有抗癌、调节机体免疫功能、抗衰老、抗辐射损伤、改善情绪、解毒等功能。一般认为, 植物性产品中硒的生物利用率大于无机硒盐^[3]。大豆中蛋白质占干重40%左右, 营养丰富, 是人们普遍的植物蛋白来源。许多研究表明, 大豆对硒具有较强的生物富集能力, 且硒主要富集在蛋白中, 大豆分离蛋白中硒的生物有效性可达86%~96%^[4]。利用大豆作为食物链补硒的植物载体, 符合人们的膳食习惯, 易被消费者接受。硒的存在形态不同, 生物利用度不同, 营养价值也就不同^[5]。本研究测定了毛豆时期毛豆、毛豆叶、毛豆荚及成熟籽粒的硒含量, 并且对比分析了大豆籽粒中无机硒和有机硒含量, 旨在寻找合适的大豆富硒浓度, 增加大豆营养价值, 为缺硒人群补硒提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试大豆品种为:东农52(无限结荚习性)。供

试硝酸、盐酸、高氯酸均为优级纯;混合酸由硝酸与高氯酸按体积比为4:1组成, 硼氰化钾、氢氧化钠等为分析纯、硒标准液(1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 介质为10%盐酸)、氩气、去离子水。

供试仪器设备主要有:AFS-930 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司)、超声细胞破碎仪、硒空心阴极灯、KXL-1010 型控温消煮炉、万分之一分析天平、真空干燥箱、温度可调式冰箱、Beckman 超速离心机、50 mL 锥形瓶、小漏斗、烧杯和容量瓶等。

1.2 试验设计

2011年试验设在黑龙江省哈尔滨市宾县永和乡, 于5月10日播种, 9月19日收获。2012年试验设在东北农业大学香坊实验站, 于5月3日播种, 9月24日收获。前茬作物均为玉米。试验土壤均为黑土, 宾县永和乡土壤耕作层水溶性硒含量 $0.014\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 土壤 pH5.83, 土壤全氮 $0.83\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全磷 $0.65\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有效磷 $31.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有效钾 $179.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 香坊实验站土壤耕作层水溶性硒含量 $0.018\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 土壤 pH6.88, 土壤全氮 $0.93\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全磷 $0.99\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有效磷 $61.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有效钾 $124.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

收稿日期:2014-03-08

基金项目:黑龙江省优势农产品生产与加工研发平台产业化项目(GJPT006-2)。

第一作者简介:杨玉玲(1979-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事植物营养研究。E-mail: yangyuling215@126.com。

通讯作者:刘元英(1954-), 女, 硕士, 教授, 博导, 主要从事植物营养研究。E-mail: yuanyingl@163.com。

供试硒肥为亚硒酸钠,其他肥料按常规量统一施用;试验设亚硒酸钠浓度为 0, 10, 20, 30 g·hm⁻² (以纯硒计), 分别以 CK、Se₁、Se₂、Se₃ 代表;亚硒酸钠在大豆结荚~鼓粒期叶面喷施,将毛豆及荚皮、完全展开叶和成熟收获的大豆籽粒在 55~60℃ 恒温干燥箱内烘干 48 h,粉碎,过 60 目筛,干燥保存备用。

1.3 测定项目与方法

1.3.1 硒标准中间液的配制 10 μg·mL⁻¹ 硒标准中间液:吸取 100 μL 硒标准液(1 000 mg·L⁻¹)于 10 mL 的具塞比色管中,用蒸馏水定容至刻度。50 ng·mL⁻¹ 硒标准应用液:吸取 50 μL(10 μg·mL⁻¹ 硒标准中间液)用 5% 的盐酸稀释定容至 10 mL 的具塞比色管中。

1.3.2 总硒的提取 准确称取富硒样品 0.500 0 g 于 50 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 硝酸消化,再加入 5 mL 混合酸(HNO₃:HClO₄ = 4:1), 40℃ 消化,加热消化液至冒白烟。再加入 5 mL 6 mol·L⁻¹ 浓盐酸加热至冒白烟。加入少量蒸馏水赶酸 2 次,用 5% 盐酸定容到 10 mL 具塞比色管中。同时做空白,用 AFS-930 原子荧光光度计测定。

1.3.3 无机硒的提取 准确称取富硒样品 5 000 g,置于 250 mL 锥瓶中,加入 30 mL 蒸馏水,振荡混合均匀,使用超声细胞破碎仪超声破碎 40 min,冷却至室温,小火煮沸 20 min;然后在 12 000 r·min⁻¹ 条件下离心 15 min。取上清液用环己烷萃取,分出水相并蒸发掉大部分水后,按总硒提取的方法进行消解处理,用 5% 盐酸定容到 10 mL 具塞比色管中^[6]。

1.3.4 硒含量的测定 采用 AFS-930 双道原子荧光光度计测定硒含量开机设定仪器最佳运行条件,

预热 30 min,将硒标准应用液(50 μg·mL⁻¹)倒入硒标准溶液的一号箱,设定不同浓度的梯度标液,即 0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0 μg·mL⁻¹,仪器将按设定硒标准液的梯度自动稀释进样,测定并绘制标准曲线,同时计算出回归方程和相关系数。分别测定各样液的荧光值,用外标法定量,计算样品中硒含量。

1.4 数据分析

利用 SPSS 17.0 对试验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 大豆中的总硒含量

从表 1 可以看出,与对照相比,不同施硒浓度下的毛豆、毛豆荚和毛豆叶中的硒含量都有不同程度的增加,并且随硒浓度的增加而递增。在相同的施硒浓度下,毛豆中硒含量高于毛豆叶和毛豆荚,因此适当的富硒栽培可增加可食部分毛豆中硒的含量,提高毛豆的营养价值,有利于人体健康。同时,毛豆叶的硒含量高于毛豆荚,这可能是由于采用的富硒方式为叶面喷施,叶片直接与硒相接触有关。同样,成熟大豆籽粒的硒含量也随施硒量的增加而增加,各处理间存在显著性差异。3 个喷硒处理硒含量分别是对照的 2.06~5.09 倍。说明大豆对硒的富集作用稳定,并且硒的累积量与施硒量之间存在相关性。毛豆不同部位和成熟大豆籽粒总硒含量顺序为:成熟籽粒>毛豆>毛豆叶>毛豆荚皮,可见成熟大豆籽粒中硒含量比毛豆各部位中硒含量都高,说明其更具营养价值。此外,在大豆生长过程中未见因施硒对植物生长产生消极影响。

表 1 不同硒浓度对大豆硒含量的影响

Table 1 Effect of Se content in soybean

样品 Sample	处理 Treatment	硒含量 Se content/mg·kg ⁻¹				平均 Mean/mg·kg ⁻¹
		I	II	III	IV	
毛豆 Edamame	CK	0.0214	0.0247	0.0285	0.0278	0.0256 d
	Se ₁	0.1182	0.1249	0.1326	0.1096	0.1213 c
	Se ₂	0.1936	0.1870	0.2253	0.2645	0.2176 b
	Se ₃	0.2989	0.3056	0.3243	0.2876	0.3041 a
毛豆荚 Pods of edamame	CK	0.0148	0.0139	0.0167	0.0158	0.0153 d
	Se ₁	0.0800	0.0786	0.0867	0.0843	0.0824 c
	Se ₂	0.0894	0.0904	0.0947	0.0999	0.0936 b
	Se ₃	0.1492	0.1523	0.1681	0.1588	0.1571 a
毛豆叶 Leaf of edamame	CK	0.0168	0.0182	0.0194	0.0152	0.0174 d
	Se ₁	0.0983	0.0897	0.1124	0.1088	0.1023 c
	Se ₂	0.1529	0.1384	0.1487	0.1312	0.1428 b
	Se ₃	0.2563	0.2714	0.2692	0.2599	0.2642 a
大豆籽粒 Soybean seeds	CK	0.0624	0.0654	0.0778	0.0744	0.0700 d
	Se ₁	0.1314	0.1354	0.1565	0.1524	0.1439 c
	Se ₂	0.2279	0.2559	0.2316	0.2571	0.2431 b
	Se ₃	0.3459	0.3494	0.3510	0.3798	0.3565 a

同一样品同列数值在不同小写字母间差异显著。

Defferent lowercase letters in the same sample are significant different.

2.2 大豆籽粒中无机硒和有机硒含量比较

通过测定大豆籽粒中总硒含量和无机硒含量,差减法得到有机硒含量(表2)。由表2可知,大豆籽粒中的硒主要以有机硒的形式存在,含量为

84%~91%,无机硒含量相对较少,仅占8.9%~16.0%。与此同时,有机硒含量随大豆中总硒量的增加而增加,而无机硒含量随之减少。

表2 大豆籽粒中无机硒与有机硒的含量

Table 2 The content of inorganic selenium and organic selenium in soybean seeds

处理 Treatment	总硒 Total Se/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	无机硒 Inorganic Se/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机硒 Organic Se/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	无机硒/总硒 Rate of inorganic Se to total Se/%	有机硒/总硒 Rate of organic Se to total Se/%
CK	78.8909	12.6225	66.2684	16.0	84.0
Se ₁	134.8121	17.9249	116.8872	13.3	86.7
Se ₂	261.6306	29.5643	232.0663	11.3	88.7
Se ₃	345.1218	30.7158	314.5022	8.9	91.1

3 讨 论

硒在植物体内是可迁移元素,从根部或者叶片进入到植株内部,经过转运分布到各个器官^[7]。通过叶面喷施亚硒酸钠对大豆进行富硒栽培,试验结果显示,各富硒浓度均可提高大豆中总硒的含量。毛豆各部位及成熟籽粒含硒量顺序为:成熟籽粒>毛豆>毛豆叶>毛豆荚皮。毛豆和大豆籽粒均对硒具有良好的富集作用。因为硒是人体必需的微量元素,已被证明具有一定的抗癌功效^[8],因此,适当补硒提高毛豆及成熟籽粒中的硒含量,可以增加其营养功效。

硒的安全阈值很窄,必需量和中毒量的界限接近。因此,寻找合适的富硒浓度是进行作物富硒栽培的重要课题。中国营养学会建议硒的日摄入量为50~250 μg ,按成人日摄取大豆500 g计算,本试验所采用的最大富硒浓度(Se₃处理)也未超过硒的安全值范围。因此是合适且有效的富硒浓度。有研究指出硒的毒性和生物利用度都与硒化学形态和硒的浓度有关^[9],所以,总硒的含量是不足以衡量富硒植物中硒的生物利用度的。有机硒的毒性小,并且比无机硒具有高的生物利用度,在大豆中硒主要以硒蛋白的形式存在^[10]。试验表明,大豆不仅能较好地富集硒,而且通过自身的吸收转运机制,将吸收的无机硒转化为毒性低、生物利用率高的有机硒,这种转化可达80%以上,并且随施硒浓度的增加转化率有所提高。因此,大豆硒蛋白作为一种新的有机硒源^[11],在相关食品和保健食品开发上具有广阔前景。

参考文献

[1] Ellis D R, Salt D E. Plant, selenium and human health[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2003, 6: 273-279.

[2] Schomburg L, Schweizer U, Kohrle J. Selenium and selenoproteins in mammals: extraordinary, essential, enigmatic[J]. CMLS, Cellular and Molecular Life Sciences, 2004, 61: 1988-1995.

[3] 胡秋辉, 朱建春, 潘根兴. 土壤生态环境中硒的生物地球化学与食物链研究的最新进展[J]. 农村生态环境, 2000, 16(4): 54-57. (Hu Q H, Zhu J C, Pan G X. Biological geochemistry and selenium in food chain[J]. Rural Eco-Environment, 2000, 16(4): 54-57.)

[4] Mason A C, Weaver C M. Metabolism in rats of selenium from intrinsically and extrinsically labeled isolated soy protein[J]. The Journal of Nutrition, 1986, 116: 1883-1888.

[5] Fang Y, Zhang Y F, Brittany Catron, et al. Identification of selenium compounds using HPLC-ICPMS and nano-ESI-MS in selenium-enriched rice via foliar application[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24: 1657-1664.

[6] 崔海容, 陈建华, 谷家越, 等. 顺序注射 HG-AFS 法测定富硒农产品中无机硒和有机硒[J]. 分析科学学报, 2005, 21(5): 545-548. (Cui H R, Chen J H, Gu J Y, et al. Determination of organic and inorganic selenium in Se-rich farm products by sequence injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2005, 21(5): 545-548.)

[7] 莫海珍. 高有机硒保存率蔬菜富集和加工机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007. (Mo H Z. Selenium enrichment in vegetables and the effects of processing parameters[D]. Wu Xi: Jiangnan University, 2007.)

[8] Schrauzer G N. Anticarcinogenic effects of selenium[J]. Cellular and Molecular Life Sciences, 2000, 57: 1864-1873.

[9] Gangher H E, Levander O A, Baumann C A. Dietary control of selenium volatilization in rat[J]. Journal of Nutrition, 1966, 88, 55-60.

[10] Chan Q L, Caruso J A. A metallomics approach discovers selenium-containing proteins in selenium-enriched soybean[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, (2012) 403: 1311-1321.

[11] 田俊梅, 张丁, 付瑞娟, 等. 大豆硒蛋白与亚硒酸钠生物利用的比较研究[J]. 大豆科学, 2010, 29(3): 534-536. (Tian J M, Zang D, Fu R J, et al. Comparison of the bioavailability of soybean selenoprotein and sodium selenite[J]. Soybean Science, 2010, 29(3): 534-536.)