

# 恩施富硒豆角中硒的形态研究

邵树勋<sup>1</sup>, Mihaly Dernovics<sup>2</sup>, 龙胜桥<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. Department of Applied Chemistry, Corvinus University of Budapest, H-1118 Budapest, Hungary; 3. 中国科学院大学, 北京 100039)

硒是一种人体必需的微量元素, 在人体内充当多种含硒酶, 如谷胱甘肽过氧化酶的活动中心等, 保护细胞膜免受氧自由基氧化损失的作用, 具有防癌抗癌的生物化学功能。硒甲基半胱氨酸及其衍生物  $\gamma$ -谷氨酰硒甲基半胱氨酸是国际上公认的具有抗癌效应的有机硒化物(Ip et al., 2000; Stan et al., 2008), 富硒食品中是否富含这两种特殊的有机硒, 关系此富硒食品有无抗癌防癌的功效。我国湖北恩施地区是世界上典型的高硒地球化学背景区, 不仅蕴藏有丰富的硒矿地质资源, 还发育大量的富硒植物资源, 具备开发富硒保健品和抗癌药物的优势资源。为了提高恩施富硒植物资源开发利用的科技含量, 为此本研究开展了典型富硒植物豆角中硒的形态研究, 为当地富硒植物的开发提供重要硒形态方面的科学数据和理论指导。

分析样品采自恩施州建始县安乐井村的天然绿色豆角(*Phaseolus Vulgaris*), 总硒含量为 32.4 mg/kg (干重), 是典型的天然富硒绿色蔬菜。一般豆角含硒低(0.03~0.11 mg/kg), 即使经人工喷洒硒处理提高了硒含量的豆角含硒也就 2 mg/kg (Smrkolj et al., 2007)。植物中硒形态研究是评价补硒效果的基础, Tuzen 等(2007)最早对豆角中的硒形态做过研究, 发现含有微量的硒蛋氨酸和甲基硒半胱氨酸。为了评价安乐井富硒豆角作为功能性食物的补硒效果, 我们与匈牙利布达佩斯考文纽斯大学合作, 采用高效液相色谱(HPLC)与质谱(ESI-TOF-MS)联用技术对此富硒豆角中硒的形态进行了定性定量研究。研究结果为: (1) 利用离子交换液相色谱(SAX)与 ICP-MS 联用技术测定出了硒蛋氨酸(Selenomethionine)和无机硒(selenite), 含量分别为 10.1 mg/kg 和 9.5 mg/kg (as Se); (2) 利用(LC-ESI-TOF-MS) or (LC-ESI-Orbitrap MS) 技术准确鉴定确认出硒甲基半胱氨酸(Se-methylselenocysteine)和  $\gamma$ -谷氨酰硒甲基半胱氨酸( $\gamma$ -Glu-Se-methylselenocystein)两种硒化合物之后, 利用 SAX-ICP-MS 定量测定出这两种硒化物的含量, 分别为 2.6 mg/kg 和 1.2 mg/kg (as Se), 硒回收率为 72%。根据文献(Stan et al., 2008; Block et al., 2001), 硒甲基半胱氨酸和  $\gamma$ -谷氨酰硒甲基半胱氨酸是临床成功试验确证的抗癌硒化合物, 硒蛋氨酸是授权许可的用于补硒添加的硒化合物。湖北恩施天然豆角中发现含硒高达 10.1 mg/kg 的硒蛋氨酸和 2.6 mg/kg 的硒甲基半胱氨酸及 1.6 mg/kg 的  $\gamma$ -谷氨酰硒甲基半胱氨酸, 可谓非常罕见。这一重要发现表明恩施富硒地区安乐井村种植出产的豆角可能具有很好的抗癌功能, 有很好的开发利用价值。

## 参 考 文 献:

- Ip C, Birringer M, Block E, Kotrebai M, Tyson JF, Uden PC, Lisk DJ (2000) Chemical speciation influences comparative activity of selenium-enriched garlic and yeast in mammary cancer prevention. *J Agric Food Chem* 48:2062-2070
- Smrkolj P, Osvald J, Stibilj V. Selenium uptake and species distribution in selenium-enriched bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seeds obtained by two different cultivations. *Eur Food Res Technol*, 2007, 225(2): 233-237.
- Tuzen M, Soyak M. Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey. *Food Chem*, 2007, 102(4): 1089-1095.
- Stan S D, Kar S, Stoner G D, et al. Bioactive food components and cancer risk reduction. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2008, 104(1):339-356.
- Block E, Birringer M, Jiang W, et al. Allium chemistry: Synthesis, natural occurrence, biological activity, and chemistry of Se-alk(en)ylselenocysteines and their  $\gamma$ -glutamyl derivatives and oxidation products. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(1): 458-470.

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 40971287)

作者简介: 邵树勋, 男, 1964年生, 研究员, 主要从事矿山环境污染评价与修复领域研究. Email: shaoshuxun@vip.gyig.ac.cn