

DOI:10.14188/j.ajsh.2021.01.011

富硒产品中硒的形态分析及化学评分模式的建立

陈永波^{1,2}, 刘淑琴^{1,2}, 刘瑶^{1,2}, 陈娥^{1,2}, 张朝阳^{1,2}, 胡百顺^{1,2}, 秦邦^{1,2}, 李卫东^{1,2},
黄光昱^{1,2}

(1. 恩施土家族苗族自治州农业科学院, 湖北, 恩施, 445000;

2. 富硒生物食品开发与应用国家地方联合工程研究中心, 湖北, 恩施, 445000)

摘要: 采用微波水解-HPLC-HG-AFS法测定了硒蛋白粉、硒蛋白片、肽粉、富硒原料等19种硒产品中的总硒、硒代氨基酸和亚硒酸根离子[Se(IV)], 分析了硒代氨基酸、Se(IV)和其他形态硒占总硒的百分比及不同形态硒代氨基酸的组成比例。以此为依据, 将硒产品分为硒蛋白型、单一硒代氨基酸型、其它形态硒型及有机无机硒混合型。根据DBS42/002-2014规定建立了富有机硒产品评分模式, 其中18种为富有机硒产品; 根据适硒地区母乳中硒代氨基酸的组成比例提出了硒代氨基酸的化学评分模式, 评分结果显示13种以蛋白态硒为主的硒产品中硒代氨基酸的组成比例均与母乳相差甚远, 不利于人体平衡吸收利用, 其中10种SeMet含量远远超过人体所需, SeCys₂为限制硒代氨基酸。该评分模式的建立对硒产品的开发具有指导意义。

关键词: 富硒产品; 硒形态分析; 硒代氨基酸; 化学评分模式

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 2096-3491(2021)01-0079-07

Speciation analysis of selenium in selenium-enriched products and establishment of chemical scoring model

CHEN Yongbo^{1,2}, LIU Shuqin^{1,2}, LIU Yao^{1,2}, CHEN E^{1,2}, ZHANG Chaoyang^{1,2}, HU Baishun^{1,2},
QIN Bang^{1,2}, LI Weidong^{1,2}, HUANG Guangyu^{1,2}

(1. Enshi Tujia and Miao Autonomous Prefecture Academy of Agricultural Sciences, Enshi 445000, Hubei, China;

2. National and Local Joint Engineering Research Center for Development and Application of Selenium Rich Bio-food, Enshi 445000, Hubei, China)

Abstract: Se-substituted amino acids, selenite ions [Se(IV)] and other forms of selenium in 19 selenium products including selenium protein powder, selenoprotein tablets, peptide powder and selenium-rich raw materials were determined by microwave hydrolysis-HPLC-HG-AFS method. As a percentage of total selenium, selenium in protein, Se(IV) and other forms and the percentage of selenium amino acids in different structures were analyzed. On this basis, selenium products can be divided into selenoproteins, selenopamino acid, selenium forms and mixed selenium in organic and inorganic forms. Chemical scoring model was established on the basis of the regulation of DBS42/002-2014, the result showed that 18 of 19 selenium products are rich organic selenium products. According to the proportion of seleno-amino acids in breast milk in suitable selenium area, the chemical grading standard of seleno-amino acids was proposed. Based on this standard, among the 13 selenoprotein-based selenium products, the selenoamino acid, SeCys₂, is the limiting amino acid, and the SeMet was far more than that human need. In composition ratio, all seleno-amino acids are quite different from that of human milk, and are not conducive to the balanced absorption and utilization of human body. The

收稿日期: 2020-08-06 修回日期: 2020-09-29 接受日期: 2021-01-15

作者简介: 陈永波(1967-), 男, 本科, 高级农艺师, 现主要从事硒应用技术与产品开发工作。E-mail: 545529518@qq.com

基金项目: 湖北省技术创新专项(鄂西民族专项2017AKB073)

引用格式: 陈永波, 刘淑琴, 刘瑶, 等. 富硒产品中硒的形态分析及化学评分模式的建立[J]. 生物资源, 2021, 43(1): 79-85.

Chen Y B, Liu S Q, Liu Y, *et al.* Speciation analysis of selenium in selenium-enriched products and establishment of chemical scoring model [J]. Biotic Resources, 2021, 43(1): 79-85.

establishment of the scoring model has a guiding effect in the development and evaluation of selenium products.

Key words: selenium products; speciation analysis of selenium; seleno amino acid; chemical scoring model

0 引言

硒是人体必需的微量元素之一,对维护人体健康起着重要作用,如果人体血液内硒含量长期低于0.1 mg/kg,就有可能引起肝坏死、心肌损害、癌症、关节炎等疾病。作为一种多功能的生命营养素,硒具有清除自由基、抗氧化、增强免疫功能、防治癌症等保健作用^[1],因其独特的预防、治疗及保健功能,被誉为“生命的奇效元素”。

硒在自然界中存在的形态分为无机态和有机态,其中无机态能够被人和动物吸收利用的是亚硒酸根离子[Se(IV)]、硒酸根离子[Se(VI)]和纳米硒(Se^0),有机态以硒蛋白、硒多糖、硒代氨基酸等形式存在。有机硒毒性小,适宜摄入量范围较宽,对人体补硒较安全,但目前的国家标准中只规定了总硒的测定方法^[2],不能区分有机硒和无机硒,更不能区分各种硒的形态,难以准确评价富硒产品的补硒功效。

硒蛋白是生物有机硒的主要存在形式之一,主要含硒代半胱氨酸(SeCys)和硒代蛋氨酸(SeMet),可从富硒酵母或富含蛋白的高聚硒植物中提取,作为食品、保健品、化妆品的原料。由于硒蛋白是一种新型食品添加剂,常规氨基酸评分方法中没有涉及到硒代氨基酸,因此无法评价其补硒功效^[3]。硒代氨基酸的检测方法研究报道虽然较多^[4~10],但由于提取方法不完善,现形成的标准中仅能测定硒代蛋氨酸^[11],难以对硒产品补硒功效进行合理的评价。为此,我们开发了微波水解、HPLC-HG-AFS法测定富硒产品中硒形态^[12],将富硒产品中的硒分为蛋白态硒、Se(IV)和其它形态硒,分析各种形态硒的含量占总硒的比例作为富有机硒产品化学评分的依据;分析各种硒代氨基酸占蛋白态硒的比例,根据适硒地区母乳中硒代氨基酸的比例,建立富硒产品中硒代氨基酸的化学评分模式,为科学开发富硒产品提供了参考。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究选取了19种硒产品,其中硒蛋白粉、马铃薯蛋白、绿豆蛋白、碎米芽蛋白、碎米芽、肽粉、西兰花、硒多糖、青钱柳提取物等来自恩施清江生物工程有限公司;硒酵母来自安琪酵母有限公司;植物硒精华片来自恩施硒谷科技有限公司;硒萃、硒蛋白片来自南京盛硒生物科技发展有限公司旗下企业;硒

蛹虫草压片糖果来自湖北珍硒堂生态农业发展有限公司;硒都麦草来自恩施超植生物科技有限公司(表1)。

1.2 仪器和试剂

1.2.1 仪器

高效液相色谱-原子荧光联用仪:Waters2695分离单元(美国)+SAP-10形态预处理装置+AFS-930d原子荧光光谱仪(北京吉天仪器公司),带阴离子交换柱和硒空心阴极灯;微波蛋白水解仪(意大利Milestone Ethos UP);分析天平:感量0.01 g、0.000 1 g(赛多利斯);pH计(METTLER TOLEDO)。

1.2.2 试剂

甲酸、氢氧化钾、氢氧化钠、碘化钾、硼氢化钾、磷酸氢二铵、盐酸(优级纯);硒代胱氨酸(SeCys_2)标准溶液(GBW10087)、甲基-硒代半胱氨酸(SeMe-Cys)标准溶液(GBW10088)、硒代蛋氨酸(SeMet)标准溶液(GBW10034)、亚硒酸根离子[Se(IV)]标准溶液(GBW 10032)。

1.3 总硒的测定

采用氢化物原子荧光光谱法^[2]。

1.4 硒代氨基酸和Se(IV)的测定

称取富硒产品20 mg(精确到0.1 mg),放入微波蛋白水解仪配套的石英插杯内,加入6 mol/L盐酸溶液1.0 mL,将插杯对称插到样品支架上,在水解内罐中加入6 mol/L盐酸溶液120~150 mL,放入样品支架,将内罐放入外罐,安装好温度传感器和蛋白质水解转子;打开仪器顶部的抽真空流路,抽真空2~3 min后关闭,再打开氮气流路,充氮气(0.2~0.3 MPa)1~2 min,如此反复3次。设置功率1 500 W,运行程序升温:15 min升温至150 ℃,保持40 min,降温到50 ℃左右,将插杯内样品溶液转移到25 mL小烧杯中,加入0.95 mL 6 mol/L氢氧化钠溶液,用1 mol/L氢氧化钠溶液调节pH值至7.5,转入25 mL容量瓶中,用水定容,混匀后,用0.45 μm针筒式过滤器(水系)过滤,收集滤液,采用HPLC-HG-AFS法测定。同时做空白实验。

1.5 仪器条件

HPLC 色谱分离条件:XP 阴离子交换柱(250 mm×4.6 mm i. d., 5 μm),流动相为40 mM $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,甲酸调节pH=6.0,流速1.0 mL/min,进样体积:10~50 μL(具体根据试液中硒代氨基酸的浓度确定),分离周期:8 min。

HG 发生条件:氧化剂为 0.5%KOH+2.0%KI 溶液;还原剂为 0.5%KOH+1.5%KBH₄溶液;载流为 10%HCl;紫外灯开。

AFS 测定条件:元素灯为 Se 空心阴极灯;负高压为 300 V;灯电流(总电流/辅电流)为 80/40 mA;载气为 300 mL/min;屏蔽气为 600 mL/min。

1.6 数据处理与分析

采用 WPS Office 计算和作图,其中蛋白态硒 = SeCys₂+SeMeCys+SeMet,其它形态硒 = 总硒 - [蛋白态硒 + Se(IV)]。

2 结果与分析

2.1 硒产品中总硒和不同形态硒含量分析

19 种硒产品的总硒含量和硒形态测定结果见表 1。表 1 中数据采用 3 次测定(平均值±标准差)表示。硒蛋白在微波蛋白水解仪中经盐酸水解成 SeCys₂、SeMeCys 和 SeMet,硒酸根离子[Se(VI)]在盐酸水解过程中被还原成 Se(IV)。蛋白态硒为 SeCys₂、SeMeCys、SeMet 之和,其它形态硒为总硒与蛋白态硒、Se(IV)之差。

从表 1 中可以看出,硒产品中总硒含量为

0.54~3 356.58 mg/kg,其中含硒量在 1 000 mg/kg 以上的有硒蛋白粉、水解硒蛋白、硒酵母、肽粉、碎米茅、马铃薯蛋白、硒蛹虫草压片等 9 种,100~1 000 mg/kg 之间的有硒多糖、绿豆蛋白、碎米茅蛋白、植物硒精华片 1 等 4 种,10~100 mg/kg 之间的有硒蛋白片、硒萃、植物硒精华片 2、西兰花、青钱柳提取物等 5 种,硒都麦草总硒含量低于 10 mg/kg。

硒蛋白粉、硒蛋白片、肽粉、硒多糖、马铃薯蛋白、绿豆蛋白、碎米茅、碎米茅蛋白、硒蛹虫草压片等 13 种产品均含有蛋白态硒,其中蛋白态硒含量在 1 000 mg/kg 以上的有硒蛋白粉、硒酵母、水解硒蛋白等 5 种,100~1 000 mg/kg 的有肽粉、碎米茅、马铃薯蛋白、硒多糖、硒蛹虫草压片、绿豆蛋白等 6 种,在 10~100 mg/kg 的有碎米茅蛋白、硒蛋白片 2 种,植物精华片、西兰花、硒萃、青钱柳提取物、硒都麦草等 6 种产品不含蛋白态硒;水解硒蛋白、肽粉、西兰花、硒蛋白粉 2、硒蛹虫草压片等 6 种产品中含有 Se(IV),其他产品均不含 Se(IV),19 种产品中有 5 种产品既含蛋白硒也含 Se(IV),8 种产品含蛋白硒不含 Se(IV),1 种含 Se(IV)不含蛋白态硒,有 5 种产品是既不含蛋白硒也不含 Se(IV)。

表 1 19 种硒产品中总硒和形态硒含量

Table 1 Contents of total selenium and speciation selenium in 19 selenium-enriched products

产品名称	总硒	SeCys ₂	SeMeCys	SeMet	蛋白态硒	Se(IV)	其它形态
硒蛋白粉 1	3356.58±201.39	100.48±6.03	470.75±28.25	2233.31±134.00	2804.54±168.27	—	552.04±33.12
硒蛋白粉 2	2453.51±147.21	138.56±8.31	452.72±27.16	1674.97±100.50	2266.25±135.98	3.58±0.21	183.68±11.02
水解硒蛋白	1604.36±96.26	276.18±16.57	155.31±9.32	1132.61±67.96	1564.11±93.85	24.21±1.45	16.04±0.96
硒酵母	1537.22±92.23	153.47±9.21	640.73±38.44	740.51±44.43	1534.72±92.08	—	2.5±0.15
硒蛋白粉 3	1218.87±73.13	68.5±4.11	325.25±19.52	824.21±49.45	1217.96±73.08	—	0.91±0.05
肽粉	2100.29±126.02	63.23±3.79	241.94±14.52	638.9±38.33	944.06±56.64	20.96±1.26	1135.27±68.12
碎米茅	2752.17±165.13	173.3±10.40	750.76±45.05	—	924.06±55.44	—	1828.11±109.69
马铃薯蛋白	1333.44±80.01	43.88±2.63	161.4±9.68	402.48±24.15	607.76±36.47	—	725.68±43.54
硒多糖	900.71±54.04	125.62±7.54	336.75±20.21	—	462.37±27.74	—	438.34±26.30
硒蛹虫草压片	2918.6±175.12	42.81±2.57	195.71±11.74	218.88±13.13	457.4±27.44	3.6±0.22	2457.6±147.46
绿豆蛋白	560.96±33.66	29.08±1.74	87.86±5.27	265.72±15.94	382.67±22.96	—	178.29±10.70
碎米茅蛋白	204.94±12.30	10.86±0.65	85.39±5.12	—	96.25±5.78	0.13±0.01	108.56±6.51
硒蛋白片	65.51±3.93	—	—	62.92±3.78	62.92±3.78	—	2.59±0.16
植物硒精华片 1	100.9±6.05	—	—	—	—	—	100.9±6.05
植物硒精华片 2	71.85±4.31	—	—	—	—	—	71.85±4.31
西兰花	20.83±1.25	—	—	—	—	9.34±0.56	11.49±0.69
硒萃	79.83±4.79	—	—	—	—	—	79.83±4.79
青钱柳提取物	29.54±1.77	—	—	—	—	—	29.54±1.77
硒都麦草	0.54±0.03	—	—	—	—	—	0.54±0.03

注:“—”表示未检出

Note: “—” indicates not detected

2.2 产品中硒的形态结构分析及产品来源推测

根据表1的测定结果,计算蛋白硒、Se(IV)、其它形态硒占总硒的比例及各种硒代氨基酸占蛋白硒的百分比,结果见图1~图6。

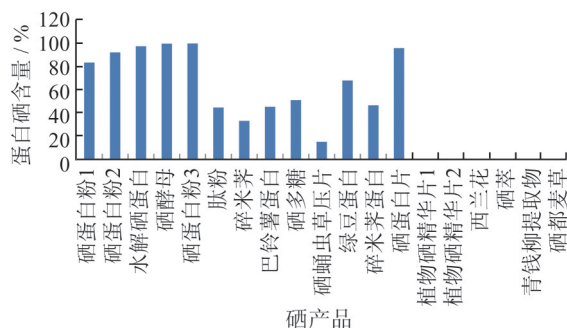


图1 蛋白硒占总硒的百分含量

Fig. 1 Proportion of selenoprotein in total selenium

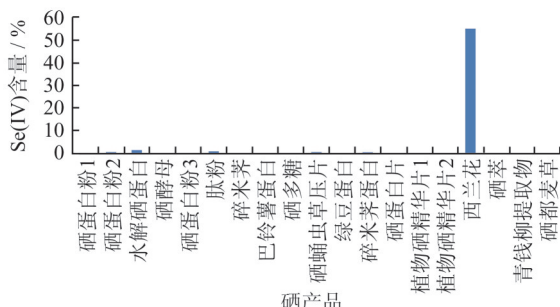


图2 Se(IV)硒占总硒的百分含量

Fig. 2 Proportion of Se(IV) in total selenium

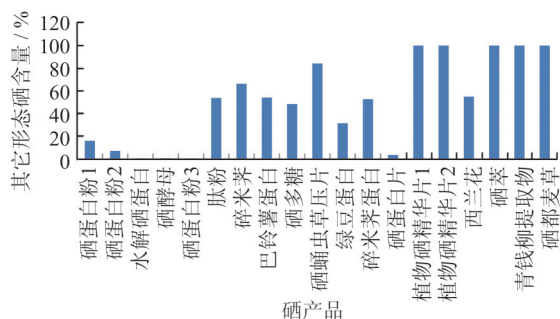


图3 其它形态硒占总硒的百分含量

Fig. 3 Proportion of other forms of selenium in total selenium

根据图1~图6的结果分析,硒蛋白粉、水解硒蛋白、硒蛋白片、硒酵母中的硒主要以蛋白硒形态存在,占总硒含量的83.55%~99.93%;肽粉、马铃薯蛋白、绿豆蛋白、碎米芽蛋白、碎米芽、硒多糖、蛹虫草中蛋白硒占总硒的15.67%~68.22%;除西兰花中Se(IV)占总硒的54.86%外,其它产品Se(IV)很少,为0~1.51%。其它形态硒除在硒蛋白粉、水解

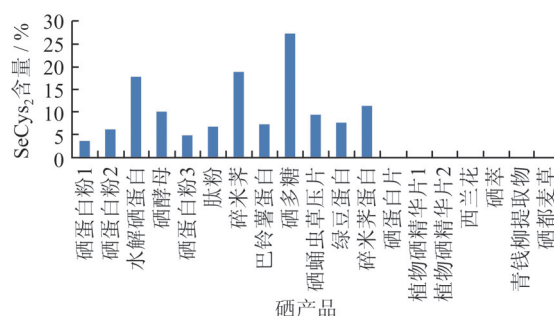


图4 SeCys₂占蛋白硒的百分含量

Fig. 4 Proportion of SeCys₂ in total selenium

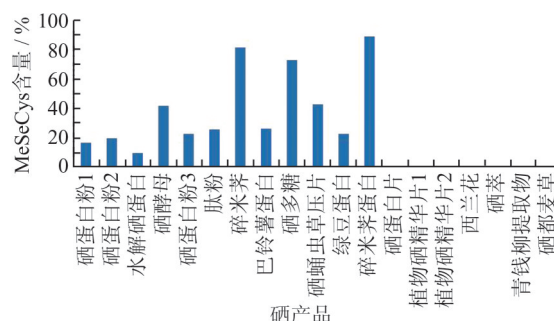


图5 SeMeCys占蛋白硒的百分含量

Fig. 5 Proportion of SeMeCys in total selenium

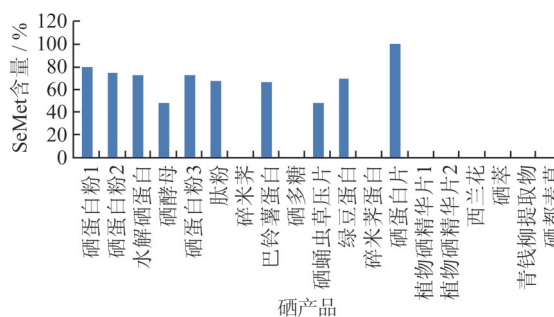


图6 SeMet占蛋白硒的百分含量

Fig. 6 Proportion of SeMet in total selenium

硒蛋白、硒蛋白片、硒酵母中含量较低外,在其它产品中含量均较高,在肽粉、碎米芽、碎米芽蛋白、绿豆蛋白、马铃薯蛋白、硒多糖、西兰花等8种产品中占31.78%~84.20%,在植物硒精华片、硒萃、青钱柳提取物、硒都麦草等5种产品中占100%。

在硒蛋白粉、水解硒蛋白、硒蛋白片、肽粉、马铃薯蛋白、绿豆蛋白中,蛋白硒主要以SeMet存在,占蛋白硒的66.02%~100.00%,其中硒蛋白片中SeMet占100%。在硒多糖、碎米芽蛋白和碎米芽中,蛋白硒主要以SeMeCys存在,占72.83%~88.72%,不含SeMet;SeCys₂在各种蛋白粉、肽粉、碎米芽、硒多糖、蛹虫草中都存在,但含量较低,仅占蛋白硒的3.58%~27.17%。

以3种硒代氨基酸的比值可以初步判定产品中

硒的来源:硒蛋白粉1、硒蛋白粉2、硒蛋白粉3、水解硒蛋白、肽粉4种产品 SeMet: SeMeCys: SeCys₂ 比值≈74:16:10,由此可以推出这些蛋白粉可能是从硒酵母中提取的,因为硒酵母的主要蛋白硒成分是 SeMet,而碎米荠中蛋白硒的主要成分是 SeMeCys。马铃薯蛋白与绿豆蛋白具有相似的硒代氨基酸结构,SeMet: SeMeCys: SeCys₂≈68:25:7;硒蛹虫草压片与硒酵母具有相似的硒代氨基酸结构,SeMet: SeMeCys: SeCys₂≈48:42:10;碎米荠蛋白和碎米荠具有相似的硒代氨基酸结构,SeMeCys: SeCys₂≈15:85,植物硒精华片、硒萃、青钱柳提取物、硒都麦草等均为其它形态硒,西兰花中 Se(IV)占 44.84%,其它形态硒占 55.16%,不含硒蛋白;硒蛋白片中 SeMet 占 100%,来源于单一 SeMet。

2.3 富硒产品的补硒效果评价

2.3.1 富有机硒产品的评分方法

根据 DBS42/002-2014 规定^[13],无机硒含量小于总硒 15% 以上食品为富有机硒产品,有机硒为总硒含量与无机硒含量之差,富有机硒产品评分的计算公式为:

有机硒评分=[(总硒含量-无机硒含量)/总硒含量×100%]/(1-15%)×100

有机硒评分应在 100~120 之间,评分越高,有机硒含量越高;评分在 100 以下,不能评为富有机硒食品。按照该标准,19 种硒产品的有机硒评分见表 2。

表 2 中除西兰花有机硒评分小于 100 外,其它产品均评分大于 100,为富有机硒产品。

2.3.2 硒代氨基酸评分方法

① 以 SeCys₂、SeMeCys 和 SeMet 为标准的化学评分

参照常规氨基酸的评分方法,以适硒地区母乳中总硒含量为 25.31 μg/L,酶解后 SeCys₂ 和 SeMet 含量分别为 21.41 μg/L 和 2.51 μg/L^[14],SeMeCys 未报道,可能在酶解后未检出,但根据酸水解后会生成 SeCys₂、SeMeCys 和 SeMet 三种形态,母乳中硒主要以有机硒形式存在,可推算出 SeMeCys 含量为 1.39 μg/L,SeCys₂、SeMeCys 和 SeMet 占总硒的比例分别为 85%、5% 和 10%,富硒产品中硒代氨基酸的评分计算公式为:

硒代氨基酸评分=(产品硒代氨基酸含量/产品蛋白态硒含量)/(人乳硒代氨基酸含量/人乳蛋白态硒含量)×100。

结果取整数。产品硒代氨基酸的评分越接近 100,与人乳中硒代氨基酸的比例契合度越高,越容易被人体吸收利用,得分最低者为限制氨基酸。

表 2 19 种硒产品有机硒化学评分
Table 2 Score of seleno-amino acids in 19 selenium products

样品名称	有机硒占总硒百分比/%	有机硒评分
硒蛋白粉 1	100.00	118
硒蛋白粉 2	99.85	117
水解硒蛋白	98.49	116
硒酵母	100.00	118
硒蛋白粉 3	100.00	118
肽粉	99.00	116
碎米荠	100.00	118
马铃薯蛋白	100.00	118
硒多糖	100.00	118
硒蛹虫草压片	99.88	118
绿豆蛋白	100.00	118
碎米荠蛋白	99.94	118
硒蛋白片	100.00	118
植物硒精华片 1	100.00	118
植物硒精华片 2	100.00	118
西兰花	55.16	65
硒萃	100.00	118
青钱柳提取物	100.00	118

以此为标准,19 种富硒产品中 13 种含蛋白态硒的产品适用于硒代氨基酸评分模式,其评分结果见表 3。

根据表 3 中 13 种产品的评分,SeCys₂ 均为限制硒代氨基酸,硒蛋白片中 SeCys₂ 和 SeMeCys 为限制硒代氨基酸,碎米荠、碎米荠蛋白和硒多糖中 SeMet

表 3 13 种富硒产品中以 SeCys₂、SeMeCys 和 SeMet 为标准的化学评分

Table 3 Score of seleno-amino acids in 13 selenium-enriched products base on SeCys₂、SeMeCys and SeMet

样品名称	SeCys ₂	SeMeCys	SeMet
硒蛋白粉 1	4	336	796
硒蛋白粉 2	7	400	739
水解硒蛋白	21	199	724
硒酵母	12	835	483
硒蛋白粉 3	6	459	722
肽粉	8	513	677
碎米荠	22	1625	0
马铃薯蛋白	8	531	662
硒多糖	32	1457	0
硒蛹虫草压片	11	856	479
绿豆蛋白	9	459	694
碎米荠蛋白	13	1774	0
硒蛋白片	0	0	1 000

为限制硒代氨基酸,产品中硒代氨基酸的结构严重失衡,不利于人体吸收利用。

② 以 $\text{SeCys}_2 + \text{SeMeCys}$ 和 SeMet 为标准的化学评分

鉴于硒蛋白水解过程中 SeCys_2 和 SeMeCys 可以互相转化,以人乳中 SeCys_2 和 SeMeCys 占蛋白态硒含量的 90%、 SeMet 占蛋白态硒含量的 10% 计算硒代氨基酸的化学评分,计算公式如下:

$\text{SeCys}_2 + \text{SeMeCys}$ 评分 = (产品 $\text{SeCys}_2 + \text{SeMeCys}$ 含量 / 产品总蛋白态硒含量) / 90 × 100

SeMet 评分 = (产品 SeMet 含量 / 产品总蛋白态硒含量) / 10 × 100

结果见表 4。

表 4 13 种富硒产品中以 $\text{SeCys}_2 + \text{SeMeCys}$ 、 SeMet 为标准的化学评分

Table 4 Score of seleno-amino acids in 13 selenium-enriched products base on $\text{SeCys}_2 + \text{SeMeCys}$ and SeMet

样品名称	$\text{SeCys}_2 + \text{SeMeCys}$	SeMet
	Cys	
硒蛋白粉 1	23	796
硒蛋白粉 2	29	739
水解硒蛋白	31	724
硒酵母	58	483
硒蛋白粉 3	31	722
肽粉	36	677
碎米芽	111	0
马铃薯蛋白	38	662
硒多糖	111	0
硒蛹虫草压片	58	479
绿豆蛋白	34	694
碎米芽蛋白	111	0
硒蛋白片	0	1000

表 4 中碎米芽、碎米芽蛋白和硒多糖 $\text{SeCys}_2 + \text{SeMeCys}$ 评分接近 100,但 SeMet 为限制硒代氨基酸,其余产品 $\text{SeCys}_2 + \text{SeMeCys}$ 为限制氨基酸, SeMet 评分远高于 100,与母乳中硒代氨基酸比例仍然相差很大。

3 结 论

采用微波水解、HPLC-HG-AFS 法对市场上 19 种不同类型硒产品中硒的形态进行了测定分析,根据结果,将富硒产品分为四类:一类以硒蛋白为主,如硒蛋白粉、水解硒蛋白、硒酵母、肽粉等,水解后含有 SeCys_2 、 SeMeCys 和 SeMet ;第二类是单一硒代氨基酸产品,如硒蛋白片,仅含 SeMet ;第三类是其

它形态硒产品,如植物硒精华片、硒萃、青钱柳提取物、硒都麦草等产品,其它形态硒占 100%,可能来源于硒多糖或 Se^0 ;第四类是有机无机混合硒产品,如西兰花,无机硒含量较高,可能是硒酸盐或亚硒酸盐没有完全转化的结果,作为食品添加剂要合理应用。提出了富有机硒产品和硒代氨基酸的化学评分模式,19 种硒产品中有 18 种为富有机硒产品;在 13 种以蛋白态硒为主的富硒产品中,硒代氨基酸的组成比例与母乳中硒形态相差很大,不利于人体平衡吸收利用。采用单一来源的硒产品在补硒效果上存在缺陷。

参考文献

- [1] 刘哲,张峰,梁建斌,等. 硒蛋白家族及其功能的研究进展[J]. 中国兽医杂志,2014, 50(7): 61-62.
Liu Z, Zhang F, Liang J b, *et al.* Advances in seleno-protein family and its function [J]. Chinese Journal of Veterinary Medicine, 2014, 50(7): 61-62.
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 中华人民共和国国家标准,GB 5009. 93-2017 食品安全国家标准食品中硒的测定[S]. 北京:国家食品药品监督管理总局,2017.
State Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Standards of the People's Republic of China, GB 5009. 93-2017 National standards for food safety, Determination of Selenium in Food [S]. Beijing: State Administration of Food and Drug Administration, 2017.
- [3] 陈永波,汪大顺,覃建华,等. Accq. Tag 法测定氨基酸口服液的氨基酸含量[J]. 氨基酸和生物资源, 2001, 23 (2): 59-63.
Chen Y B, Wang D S, Qin J H, *et al.* Determination of amino acid content of amino acid oral liquid by Accq. Tag method [J]. Amino acids and biological resources, 2001, 23(2): 59-63.
- [4] 谢倩,李建洪,黄文耀,等. HPLC-ICP-MS 测定硒蛋白中硒代氨基酸的方法[J]. 2015, 25(5): 636-638, 641.
Xie Q, Li J H, Huang W Y, *et al.* Determination of selenium amino acid in selenium protein by HPLC-ICP-MS [J]. Chinses J Heal Lab Technol, 2015, 25(5): 636-638, 641.
- [5] 钟洪禄. 利用 HPLC-ESI-MS 技术测量硒代氨基酸[J]. 中国食品,2019, 5: 136.
Zhong H L, Determination of selenium amino acids by HPLC-ESI-MS technology [J]. Journal of Chinese food,2019, 5: 136.
- [6] 刘扬,张涛,杨静,等. 运用 RPLC-ICP-MS 对富硒酵母中硒形态分析[J]. 食品与生物技术学报,2013, 32(12):

- 1261-1265.
- Liu Y, Zhang T, Yang J, *et al.* Analysis of selenium morphology in selenium-enriched yeast by RPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Food and Biotechnology*, 2013, 32 (12): 1261-1265.
- [7] 谢丽琪, 欧阳政. 一种改良的硒蛋白的水解方法[J]. *色谱*, 1990, 8(4): 250-251.
- Xie L Q, Ou Y Z. An improved hydrolysis of selenoprotein [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1990, 8 (4): 250-251.
- [8] 吴永尧, 罗泽民, 陈建英, 等. 水稻硒蛋白及其硒结合形态研究[J]. *华中师范大学学报(自然科学版)*, 2000, 34 (2): 223-225.
- Wu Y Y, Luo Z M, Chen J Y, *et al.* Study on Se-protein and Se-binding morphology of rice [J]. *Journal of Central China Normal University(Natural Science Edition)*, 2000, 34(2): 223-225.
- [9] 王真真, 张久亮, 王驰, 等. 富硒玉米蛋白水解物中硒肽及含硒氨基酸的结构鉴定[J]. *食品科学*, 2013, 34(9): 1-4.
- Wang Z Z, Zhang J L, Wang C, *et al.* Structural identification of selenium peptide and selenium-containing amino acid in selenium-enriched maize protein hydrolysis [J]. *Science Food*, 2013, 34(9): 1-4.
- [10] 陈填烽, 罗勇, 郑文杰, 等. 高效液相色谱法分析富硒酵母中的硒代蛋氨酸与硒代胱氨酸[R]. 上海: 上海国际化学分析研讨会, 2004.
- Chen T F, Luo Y, Zheng W J, *et al.* Analysis of selenogenic methionine and selenocysteine in selenium-enriched yeast by HPLC [R]. Shanghai: Shanghai International Chemical Analysis Seminar, 2004.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 中华人民共和国国家标准, GB 1903. 28-2018 食品安全国家标准食品营养强化剂硒蛋白[S]. 北京: 国家食品药品监督管理总局, 2018.
- State Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Standards of the People's Republic of China, GB 1903. 28-2018 National standards for food safety. Food nutrition reinforcement selenoprotein [S]. Beijing: State Administration of Food and Drug Administration, 2018.
- [12] 陈永波, 刘淑琴, 张朝阳, 等. 一种硒蛋白中硒代氨基酸的测定方法, CN 201911133352. 3[P]. 2019. 11. 19.
- Chen Y B, Liu S Q, Zhang C Y, *et al.* A method for determination of selenium amino acids in selenium protein, CN 201911133352. 3 [P]. 2019. 11. 19.
- [13] 湖北省食品安全地方标准, DBS42/002-2014, 富有机硒食品硒含量要求[S]. 武汉: 湖北省卫生健康委员会, 2014.
- Local Standards for Food Safety in Hubei Province, DBS42/002-2014. Selenium content requirements for organic Se-rich foods [S]. Wuhan: Hubei Provincial Health Committee, 2014.
- [14] 何梦洁. 人乳中硒含量和硒的形态分析[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2017.
- He M J. Analysis of selenium content and selenium speciation in human milk [D]. Beijing: China Center for Disease Control and Prevention, 2017.

□

(编辑: 张丽红)