

小麦籽粒硒在面粉及其馒头加工过程中的变化研究

王 沛¹, 张小村^{1*}, 孔凡美², 史衍玺³, 董海洲¹

1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018;

2. 山东农业大学, 土壤资源高效利用国家工程实验室, 山东 泰安 271018;

3. 青岛农业大学资源与环境学院, 山东 青岛 266109

摘 要: 为研究小麦从籽粒加工成馒头过程中硒的变化规律, 选用小麦品种泰农 18 为材料, 通过测定喷施硒肥的泰农 18 籽粒、面粉、麸皮和馒头中硒的不同结合形态, 分析硒在馒头加工过程中的变化规律。结果表明, 小麦籽粒硒在面粉及其馒头的加工过程中, 主要以有机态形式存在, 其中, 籽粒、面粉、麸皮和馒头中有机态硒分别占总硒的 88.4%、83.1%、87.4% 和 79.2%。在小麦籽粒、面粉、麸皮和馒头的蛋白结合态硒中, 麦谷蛋白结合态硒含量最高, 分别占有有机态硒的 16.32%、9.68%、8.94% 和 8.39%。在小麦从籽粒到馒头的加工过程中, 总硒和有机硒有一定程度的损失。研究结果为利用富硒小麦加工产品馒头对人体进行科学补硒具有重要意义。

关键词: 小麦; 馒头; 硒含量; 硒形态; 加工过程

DOI:10.3969/j.issn.2095-2341.2016.06.06

Change Research of Selenium in the Processing from Grain to Steamed Bread

WANG Pei¹, ZHANG Xiao-cun^{1*}, KONG Fan-mei², SHI Yan-xi³, DONG Hai-zhou¹

1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Shandong Taian 271018, China;

2. National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources, Shandong Agricultural University, Shandong Taian 271018, China;

3. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Shandong Qingdao 266109, China

Abstract: In order to study selenium change and speciation in wheat processing, Tainong18, which was sprayed selenium fertilizer, was used as material to determinate the selenium levels of wheat grain, flour, bran and steamed bread, respectively. The results showed that Se existed mainly in organic form, accounting for 88.4%, 83.1%, 87.4% and 79.2% in gain, flour, wheat bran and steamed bread, respectively. The selenium of glutenin accounted for 16.32% in grain, which was the highest. The selenium of glutenin accounted for 9.68% of most total selenium in flour. The content of selenium of glutenin was highest, accounting for 8.94% in wheat bran. Among the proteins, glutenin owned the highest content of selenium, accounting for 8.39%. Total selenium and organic selenium had a certain degree of loss at the process of steamed bread. This study is of great significance to the human body for using steamed bread scientifically filling selenium.

Key words: wheat; steamed bread; selenium content; selenium speciation; processing

硒(selenium)是人体必需的生命元素^[1], 是动植物体内酶(如过氧化物酶和谷胱甘肽过氧化物酶)和蛋白质的重要组成部分^[2], 具有增强人体免疫力、减缓衰老、抑制肿瘤的作用。缺硒会使

人体抵抗力下降, 引起克山病、大骨节病、冠心病、心脑血管疾病、不育症等多种疾病^[3~5]。我国有 72% 的国土面积缺硒^[6], 我国成人每日硒的摄入量仅为 26.6 μg ^[7], 远低于世界卫生组织推荐的

收稿日期: 2016-08-29; 接受日期: 2016-09-30

基金项目: 农业部公益性行业科研专项经费项目(201303106)资助。

作者简介: 王 沛, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工。E-mail: wangpei6339@163.com。* 通信作者: 张小村, 讲师, 博士, 主要从事农产品加工、食品质量安全研究。E-mail: xc Zhang@sdau.edu.cn

50~200 $\mu\text{g}/\text{d}$ 的摄入水平^[8]。

由于人体自身无法合成硒,因此从食物中获取硒是补硒的主要途径^[9,10]。小麦是我国主要的粮食作物,我国大约有一半的人口以小麦为口粮。并且,小麦对硒的生物利用率较高,是一种富硒能力很强的作物^[11~13],其可通过吸收土壤或者叶面喷施的硒,经过体内代谢途径生产有机硒并贮存在籽粒中。重要的是,这种经过生物代谢生产的有机硒比直接在膳食中添加无机硒对人体更加安全可靠。蛋白是硒的重要结合体,含硒蛋白具有抗氧化、抗癌、提高免疫力等功能,且生物活性高于不含硒蛋白及无机硒。

利用小麦对缺硒人群进行补硒首先要明确小麦中硒的代谢、贮藏形态以及小麦加工成食品的过程中硒的形态及有效性。尽管前人对小麦中硒元素的吸收、转运、代谢以及硒在小麦体内赋予形态等进行了系统研究^[14~16]。然而这些研究的主体还多限于小麦籽粒和面粉,对硒元素在小麦加工成食品过程中的形态变化规律的研究仍鲜见报道。本研究对小麦籽粒中硒的形态以及硒在小麦加工成馒头过程中的形态变化规律进行了研究,以期为进一步开发和利用富硒小麦对缺硒人群进行补硒提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦品种“泰农 18”,由泰安市瑞丰作物育种研究所选育;硒标准溶液购自济南众标科技有限公司。

1.2 仪器与设备

原子荧光光谱仪(PF6-2);凯氏定氮仪(KDY-9820);实验室小麦磨粉机(JMFB70×30)。

1.3 富硒小麦

试验于山东省泰安市山东农业大学实验基地进行,2013年10月6日种植,小麦扬花期叶面喷施硒肥,按照纯硒 120 g/hm^2 施用,常规水肥管理。

1.4 硒的测定

1.4.1 小麦籽粒总硒含量的测定 准确称取 1 g (精确至 0.001 g) 研磨好的小麦样品于消化瓶中,加 10 mL 混合酸($\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ 体积比 4:1) 及玻璃珠,冷消化过夜。电热板上加热,当溶液变为清

亮无色并伴有白烟时,加 6 mol/L 盐酸 5.0 mL,加热至溶液变为清亮无色,将消化液转移至 50 mL 容量瓶中定容,测定硒含量,同时做空白试验^[17]。

硒含量测定采用原子荧光法(GB 5009.93-2010),仪器工作主要参数为:负高压 280 V,电流 50 mA,载气流量 300 mL/min,屏蔽气流量 600 mL/min,原子化器温度 200℃。

1.4.2 标准曲线配置 分别取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL 和 0.50 mL 标准应用液于 15 mL 离心管中用去离子水定容至 10 mL,再分别加入盐酸 2 mL,铁氰化钾溶液 1.0 mL,混匀,制成标准曲线。

1.4.3 无机硒含量的测定 准确称取 1 g (精确至 0.001 g) 小麦样品置于圆底烧瓶内,加入 4 mol/L 盐酸 30 mL, 200℃ 加热,冷却回流 30 min,冷却后用定量滤纸过滤出杂质,定容,测滤液中的硒含量^[18]。

1.5 小麦中蛋白组分的提取

按照 Osborne 法^[19],依次提取麦麸中的清蛋白、球蛋白、醇溶蛋白和麦谷蛋白。

1.6 蛋白质含量的测定

蛋白质含量测定采用凯氏定氮法^[20]。

1.7 面粉制备

小麦制粉采用实验室小麦磨粉机 JMFB70×30,出粉率:73.22%。

2 结果与分析

2.1 面粉加工成分中的总硒分布

小麦制粉是将小麦籽粒研磨成麸皮和面粉的过程,本实验中泰农 18 出粉率为 73.22%。图 1 表明,小麦籽粒研磨成面粉和麸皮后,麸皮中的硒占硒总量的 31.10%,面粉中的硒占硒总量的

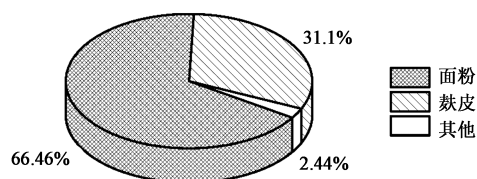


图 1 硒在面粉、麸皮中的分布

Fig.1 The distribution of selenium in wheat flour and bran.

66.46%。可见,本实验中小麦制粉过程造成了硒的损失,损失率为2.44%。

2.2 小麦籽粒、面粉、麸皮和馒头中硒的形态分布

图2表明,麸皮中总硒、有机硒和无机硒的含量最高,籽粒次之,馒头中含量最低。其中,麸皮中有机硒含量显著高于籽粒、面粉和馒头;麸皮、籽粒的无机硒含量与面粉中无显著差异,但显著高于馒头中的无机硒含量。泰农18籽粒、麸皮、面粉和馒头中总硒的质量分数分别为1.64 mg/kg、1.91 mg/kg、1.42 mg/kg和0.77 mg/kg,麸皮中总硒含量显著高于面粉和馒头中的总硒含量;有机硒的质量分数分别为1.45 mg/kg、1.67 mg/kg、1.18 mg/kg和0.61 mg/kg,麸皮中有机硒含量显著高于籽粒、面粉和馒头中的有机硒含量;无机硒的质量分数分别为0.19 mg/kg、0.24 mg/kg、0.24 mg/kg和0.15 mg/kg,麸皮、籽粒的无机硒含量与面粉中无显著差异,但显著高于馒头中的无机硒含量。

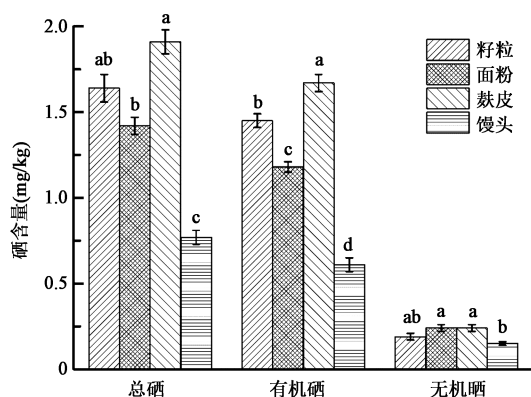


图2 小麦籽粒、面粉、麸皮和馒头中硒含量

Fig.2 Content of selenium in wheat grain, flour, wheat bran and steamed bread.

注:同一硒结合态的不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。

硒在小麦籽粒、麸皮、面粉和馒头中主要以有机态形式存在,有机态硒分别约占籽粒、麸皮、面粉和馒头中硒总量的88.4%、87.4%、83.1%和79.2%。小麦在由籽粒加工成馒头的过程中,总硒的质量分数由1.64 mg/kg降到0.77 mg/kg。有机硒占总硒的百分含量从88.4%降到79.2%。可见,从小麦到馒头的加工过程会造成一部分总硒和有机硒的损失。

2.3 小麦加工过程中硒在蛋白组分中的分布

小麦蛋白质主要分为清蛋白(albumin,溶于

水)、球蛋白(globulin,溶于氯化钠溶液)、麦醇溶蛋白(gliadin,溶于70%的乙醇溶液)和麦谷蛋白(glutenin,溶于稀酸、稀碱中)4种^[20]。为了进一步研究小麦各主要组分中硒的分布情况,分别测定小麦籽粒、麸皮、面粉和馒头中不同蛋白质(清蛋白、球蛋白、醇溶蛋白及麦谷蛋白)中的硒含量。

2.3.1 硒在小麦籽粒蛋白组分中的分布 表1表明,籽粒中不同蛋白硒的结合能力不同。其中,麦谷蛋白硒的结合能力最强,每千克麦谷蛋白可结合3.75 mg硒;清蛋白次之,每千克醇溶蛋白可结合3.65 mg硒;而醇溶蛋白和球蛋白硒每千克蛋白可分别结合2.88 mg和2.23 mg硒。麦谷蛋白、醇溶蛋白、清蛋白和球蛋白结合态硒分别占有机硒的百分比为:16.32%、9.00%、7.05%和2.90%,占籽粒中总硒的百分比为:14.43%、7.95%、6.23%和2.48%。

2.3.2 硒在麸皮蛋白组分中的分布 表2表明,小麦麸皮中麦谷蛋白硒的结合能力最强,每千克麦谷蛋白可结合4.91 mg硒。清蛋白次之,每千克麦谷蛋白可结合4.84 mg硒。醇溶蛋白和球蛋白每千克蛋白可分别结合3.83 mg和3.37 mg硒。麸皮中4种蛋白结合硒的能力为:麦谷蛋白>清蛋白>醇溶蛋白>球蛋白。其中,麦谷蛋白、清蛋白、醇溶蛋白和球蛋白4种蛋白结合态硒分别占麸皮中有机硒的8.98%、8.84%、8.07%和5.27%,占麸皮中总硒的7.81%、7.73%、7.06%和4.61%。

2.3.3 硒在面粉蛋白组分中的分布 表3表明,面粉中麦谷蛋白硒的结合能力最强,每千克麦谷蛋白可结合3.21 mg硒;清蛋白次之,每千克清蛋白可结合3.18 mg硒;醇溶蛋白和球蛋白每千克蛋白可分别结合1.32 mg和2.02 mg硒。4种蛋白质硒结合能力大小为:麦谷蛋白>清蛋白>球蛋白>醇溶蛋白。蛋白结合态硒分别占有机硒的百分比为:清蛋白5.85%,球蛋白3.29%,醇溶蛋白4.68%,麦谷蛋白9.68%,占面粉中全硒的百分比为:清蛋白4.86%,球蛋白2.73%,醇溶蛋白3.89%,麦谷蛋白8.05%。

2.3.4 硒在馒头蛋白组分中的分布 表4表明,馒头中清蛋白硒结合能力最强,每千克清蛋白可结合1.12 mg硒;麦谷蛋白次之,每千克麦谷蛋白可结合1.03 mg硒;而醇溶蛋白和球蛋白每千克蛋白可分别结合0.82 mg和0.60 mg硒。

表 1 硒在小麦籽粒蛋白组分中的分布

Table 1 Distribution of selenium in wheat grain protein components in different forms.

样品	蛋白组分中的硒含量 (mg/kg)	蛋白结合态硒占有机硒比例	蛋白结合态硒占籽粒中总硒的比例
清蛋白	3.65±0.10 a	7.05%	6.23%
球蛋白	2.88±0.13 b	2.80%	2.48%
醇溶蛋白	2.23±0.11 c	9.00%	7.95%
麦谷蛋白	3.75±0.13 a	16.32%	14.43%

注:同一列数据不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。

表 2 硒在小麦麸皮蛋白组分中的分布

Table 2 Distribution of selenium in wheat bran protein components in different forms.

样品	蛋白组分中的硒含量 (mg/kg)	蛋白结合态硒占有机硒比例	蛋白结合态硒占麸皮中总硒的比例
清蛋白	4.84±0.14 a	8.84%	7.73%
球蛋白	3.37±0.13 c	5.27%	4.61%
醇溶蛋白	3.83±0.16 b	8.07%	7.06%
麦谷蛋白	4.91±0.11 a	8.94%	7.81%

注:同一列数据不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。

表 3 硒在面粉蛋白组分中的分布

Table 3 Distribution of selenium in flour protein components in different forms.

样品	蛋白组分中的硒含量 (mg/kg)	蛋白结合态硒占有机硒比例	蛋白结合态硒占面粉中总硒的比例
清蛋白	3.18±0.12 a	5.85%	4.86%
球蛋白	2.02±0.14 b	3.29%	2.73%
醇溶蛋白	1.32±0.12 c	4.68%	3.89%
麦谷蛋白	3.21±0.15 a	9.68%	8.05%

注:同一列数据不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。

表 4 硒在馒头蛋白组分中的分布

Table 4 Distribution of selenium in steamed bread protein components in different forms.

样品	蛋白组分中的硒含量 (mg/kg)	蛋白结合态硒占有机硒比例	蛋白结合态硒占馒头中总硒的比例
清蛋白	1.12±0.15 a	5.14%	4.07%
球蛋白	0.60±0.16 c	1.15%	0.91%
醇溶蛋白	0.82±0.15 bc	6.29%	4.98%
麦谷蛋白	1.03±0.14 ab	8.39%	6.65%

注:同一列数据不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。

馒头中 4 种蛋白质结合态硒含量的大小顺序为:清蛋白>麦谷蛋白>醇溶蛋白>球蛋白。清蛋白占有机硒 5.14%,球蛋白 1.15%,醇溶蛋白 6.29%,麦谷蛋白 8.39%。各组分占馒头中全硒的百分比为:清蛋白 4.07%,球蛋白 0.91%,醇溶蛋白 4.98%,麦谷蛋白 6.65%。

3 讨论

硒是重要的生命元素,本研究对小麦籽粒到馒头加工过程中不同结合态硒的变化规律进行了研究。结果表明,有机结合态硒是小麦籽粒、面

粉、麸皮和馒头中硒元素的主要存在形式。籽粒、麸皮、面粉和馒头中有机硒分别占总硒的 88.4%、87.4%、83.1% 和 79.2%。向东山等^[16]研究表明,富硒小麦籽粒中有机态硒占总硒的 83.34%。由此可见,硒在小麦籽粒、麸皮、面粉和馒头中主要以有机态存在。

高向阳等^[21]研究表明,小麦全粉中硒质量分数为 0.064 3~0.136 mg/kg,麦皮硒质量分数为 0.100~0.155 mg/kg,麦仁硒质量分数为 0.055 3~0.116 mg/kg。本研究结果表明泰农 18 籽粒中总硒的质量分数为 1.64 mg/kg,麸皮中总硒的质量分数为 1.91 mg/kg,面粉中总硒的质量分数为 1.42 mg/kg。可见,小麦加工成分中,麸皮中硒含量占较大比重,因此,以补硒为目的的小麦食品加工过程中可适当添加小麦麸皮,做成全麦馒头,从而减少硒的损失,以有利于缺硒人群更好的补硒。

本试验中小麦籽粒和面粉中硒含量要远高于高向阳^[21]的试验结果,这可能与本研究在小麦扬花期对泰农 18 叶面喷施了硒肥有关。研究表明,小麦具有较强的富硒能力,施硒肥可使小麦籽粒硒质量分数高达 5.77 mg/kg^[22]。并且,不同小麦品种富硒能力差异较大。因此,硒含量的差异也可能与选用的小麦品种的富硒能力有关。

本研究表明,小麦籽粒中麦谷蛋白结合硒的能力最强,其次是清蛋白、球蛋白和醇溶蛋白。赵萍等^[18]研究表明小麦籽粒中不同蛋白结合硒的能力大小为:清蛋白>球蛋白>麦谷蛋白>醇溶蛋白。小麦籽粒中有机硒主要以硒代胱氨酸(SeCys)和甲基硒代半胱氨酸(SeMeCys)两种形式存在^[11],因此,蛋白中半胱氨酸和甲基半胱氨酸的含量对该蛋白硒结合能力有直接影响。研究表明,小麦籽粒蛋白质组成品种之间有显著差异^[23],因此,不同的小麦品种间其麦谷蛋白、清蛋白、球蛋白和醇溶蛋白的含量和组成也有一定差异,这可能是导致本试验结果与赵萍等^[18]研究结果出现差异的原因。另外,本研究表明在馒头中,麦清蛋白硒的结合能力最强,硒质量分数为 1.12 mg/kg,其次是麦谷蛋白、醇溶蛋白和球蛋白,这表明加工过程对蛋白结合态硒有较大影响。

本研究只针对小麦籽粒到馒头加工过程中有机硒含量进行了分析,对麦谷蛋白、醇溶蛋白、清蛋白和球蛋白等 4 种主要蛋白与硒结合的氨基酸

的种类、结合位点及加工过程对结合位点的影响还有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Rotruck J, Pope A, Ganther H, *et al.* Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase [J]. *Science*, 1973, 179(4073): 588-590.
- [2] Hartikainen H. Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health [J]. *J. Trace Elements Med. Biol.*, 2005, 18(4): 309-318.
- [3] Alfthan G, Euroala M, Ekholm P, *et al.* Effects of nationwide addition of selenium to fertilizers on foods, and animal and human health in Finland: From deficiency to optimal selenium status of the population [J]. *J. Trace Elements Med. Biol.*, 2015, 31: 142-147.
- [4] Roman M, Jitaru P, Barbante C. Selenium biochemistry and its role for human health [J]. *Metallomics*, 2014, 6(1): 25-54.
- [5] Rayman M P. Selenium and human health [J]. *Lancet*, 2012, 379(9822): 1256-1268.
- [6] Blazina T, Sun Y, Voegelin A, *et al.* Terrestrial selenium distribution in China is potentially linked to monsoonal climate [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 5: 1-7.
- [7] 李娟, 龙健, 汪境仁. 黔中地区水稻土的含硒量及其对糙米硒含量的影响 [J]. *土壤通报*, 2005, 36(4): 571-574.
- [8] World Health Organization. Trace elements in human nutrition and health [R]. Geneva: World Health Organization, 1996.
- [9] Sigrist M, Brusa L, Campagnoli D, *et al.* Determination of selenium in selected food samples from Argentina and estimation of their contribution to the Se dietary intake [J]. *Food Chem.*, 2012, 134(4): 1932-1937.
- [10] Hart D J, Fairweather-Tait S J, Broadley M R, *et al.* Selenium concentration and speciation in biofortified flour and bread; Retention of selenium during grain biofortification, processing and production of Se-enriched food [J]. *Food Chem.*, 2011, 126(4): 1771-1778.
- [11] Eiche E, Bardelli F, Nothstein A K, *et al.* Selenium distribution and speciation in plant parts of wheat (*Triticum aestivum*) and Indian mustard (*Brassica juncea*) from a seleniferous area of Punjab, India [J]. *Sci. Total Environ.*, 2015, 505(0): 952-961.
- [12] Poblaciones M J, Rodrigo S, Santamar A O, *et al.* Agronomic selenium biofortification in *Triticum durum* under mediterranean conditions: From grain to cooked pasta [J]. *Food Chem.*, 2014, 146: 378-384.
- [13] Beladel B, Nedjimi B, Mansouri A, *et al.* Selenium content in wheat and estimation of the selenium daily intake in different regions of Algeria [J]. *Appl. Radiat. Isot.*, 2013, 71(1): 7-10.
- [14] Nawaz F, Ashraf M Y, Ahmad R, *et al.* Supplemental selenium improves wheat grain yield and quality through alterations in biochemical processes under normal and water deficit conditions [J]. *Food Chem.*, 2015, 175: 350-357.
- [15] Nawaz F, Ahmad R, Ashraf M Y, *et al.* Effect of selenium

- foliar spray on physiological and biochemical processes and chemical constituents of wheat under drought stress[J]. *Eco-toxicol. Environ. Saf.*, 2015, 113: 191-200.
- [16] 向东山. 富硒小麦籽粒中硒分布规律的研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(9): 52-54.
- [17] 梅光泉, 应惠芳. 微量元素硒与植物有机硒化合物[J]. *微量元素与健康研究*, 2003, 20(6): 59-61.
- [18] 赵 萍, 刘笑笑, 王 雅, 等. 富硒小麦提取物中硒含量及其抗氧化特性[J]. *食品科学*, 2014, (15): 94-98.
- [19] Osborne T B. *The Proteins of the Wheat Kernel*[M]. Washington DC: Carnegie Institution of Washington, 1907, 84.
- [20] 陈智慧, 史 梅, 王秋香, 等. 用凯氏定氮法测定食品中的蛋白质含量[J]. *新疆畜牧业*, 2008, (5): 22-24.
- [21] 高向阳, 高迺竹, 朱盈蕊, 等. 南阳彩色小麦中微量硒的测定[J]. *粮油食品科技*, 2015, 23(6): 67-70.
- [22] 张 睿, 刘曼双, 王荣成, 等. 叶面喷施富硒植物营养素对小麦产量及品质的效应[J]. *麦类作物学报*, 2015, 35(6): 856-859.
- [23] Zhang M, Ma D, Wang C, *et al.*. Responses of amino acid composition to nitrogen application in high-and low-protein wheat cultivars at two planting environments[J]. *Crop Sci.*, 2016, 56(3): 1277-1287.