

508(8)

397-401

土壤含硒量极高极低地区黄豆中硒的含量及其在不同组分中的分布*

孙景芳 谢申猛[✓]王子健 彭安

〈中国科学院生态环境研究中心, 环境水化学国家重点实验室, 北京, 100085〉

5565.101

A

摘要 分别从湖北省的恩施(高硒)、北京(中硒)、吉林省的延边和甘肃省的天水(低硒)采集黄豆样品, 用两套独立的连续化学提取法提取低分子量化合物、脂类、核酸、蛋白及多糖等组分并测定其硒含量, 研究了黄豆不同结合态硒含量的分布规律。结果表明: 土壤中硒含量高低悬殊地区黄豆的硒含量相应高低不等, 但其中硒在不同结合态中的分布没有系统差异。蛋白结合的硒量占黄豆硒总量的50%~66%以上, 其中水溶蛋白结合硒量达42.6%~56.7%, 为优势硒结合形态。同时发现丙酮溶解的脂肪部分不含硒, 但脂蛋白、核酸和多糖组分含有硒。样品的蛋白质和氨基酸含量分析结果还表明恩施高硒地区黄豆中的蛋白质和氨基酸含量相对较高。

黄豆, 大豆

关键词: 硒, 化学形态, 蛋白质, 氨基酸, 含量, 土壤

SELENIUM DISTRIBUTION IN SOYBEAN COMPONENTS

Sun Jingfang Xie Shenmeng Wang Zijian Peng An

SKLEAC, Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Beijing, China, 100085

Abstract Soybean samples with different Se content were collected from four regions of China, i. e., Enshi county, Hubei Province (seleniferous region), Beijing (normal), as well as Yanbian county, Jilin Province, and Tianshui county, Gansu Province respectively. Two separate chemical extraction procedures were used to isolate different components of soybean and selenium content in each of them was determined. The results showed that selenium associates mainly with proteins (50%~60%) and specially with water-soluble protein (43%~57%), as shown in figure 1 and 2. By using two separate procedures, it is found that Se is also incorporated into lipid proteins, nucleic acids and polysaccharides. percentage distribution of Se in these fractions is independent of Se content in the samples. Meantime, it is found that either content of total protein or amino acids is higher in seleniferous sample (figure 3) and that contents of inorganic elements, excepting Se, are relative constant (figure 4).

Key words: selenium, chemical forms, protein, amino acid.

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994 11 20, 修改稿收到日期: 1996 01 20.

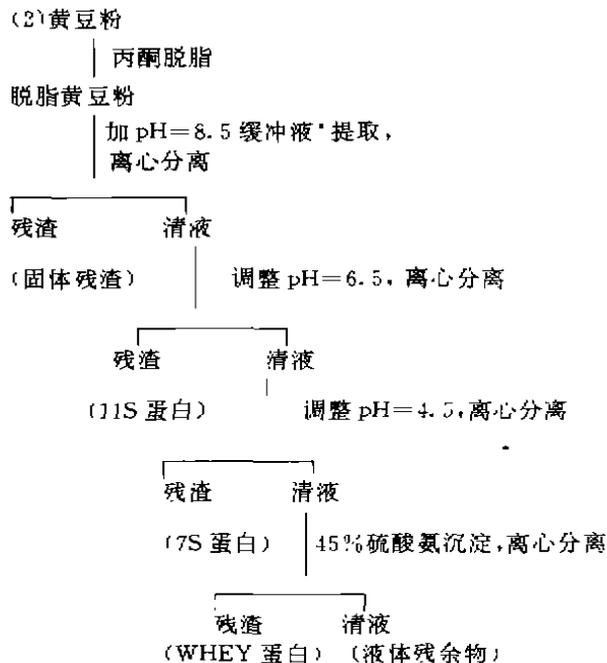
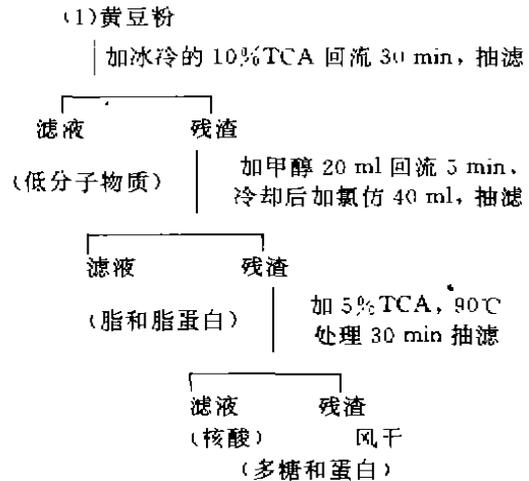
在我国, 硒缺乏和中毒两种极端情况^[1-3]同时存在, 其中环境低硒是引起多种流行病如大骨节病、克山病、动物白肌病的因素之一^[4], 环境高硒引起硒中毒的发生^[4]。中国生态环境中硒分布的这种特点为研究硒形态转化的自然过程及硒与健康的关系提供了很好的背景。本文通过对采自低硒、适硒和高硒 3 类典型地区黄豆样品中硒的结合形态、氨基酸和蛋白质含量变化规律分析讨论硒含量与形态转化之间的相关性及其与生物有效性之间的关系。

1 实验材料和方法

1.1 材料 黄豆样品分别采自恩施(高硒样品)、北京(中硒样品)、天水 and 延边(低硒样品)。样品采回后用蒸馏水反复洗涤, 晾干后粉碎, 过 100 目筛备用。

1.2 结合态硒的提取方法 采用两套独立的化学连续提取程序。程序(1)参考了植物组分提取方法^[5], 程序(2)参照 Thanh 和 Shibasaki 的方法^[6], 丙酮脱掉的脂中含硒量由差减法得到。

1.3 分析方法 采用 2,3-二氨基萘(DAN)荧光方法测定硒含量, 5:2(v/v)的 HNO₃-HClO₄ 湿法消化, 步骤同文献^[6]。测定中皆带入环境标准物日本米粉(硒含量: 0.07 μg/g)



标准样, 以对工作曲线进行核实和修正。蛋白质含量用凯氏定氮仪测定。黄豆粉的盐酸水解液用 835 型氨基酸分析仪测定氨基酸含量。黄豆粉中主要无机元素含量用 3070Ez 全自动 X 射线荧光光谱仪测定。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 是两种不同的提取程序对样品分级分离提取的实验结果。程序(1)可以把硒的结合态分成低分子物、脂类和脂蛋白、核酸、多糖+蛋白(包含水溶蛋白和水不溶蛋白)4 个部分(图 1)。程序(2)把硒的结合态分成残余物(低分子物)、脂类、水溶蛋白、固体残渣(包含脂溶蛋白、水不溶蛋白、核酸)4 组分, 其中的脂类提取物中未发现含硒(图 2)。

1) 韩梅. 富硒蘑菇含硒成分的研究. 硕士论文, 1991.

* 20 mmol/l Tris, 0.1% β-巯基乙醇, 1 mmol/l Na₂N₃, pH=8.5.

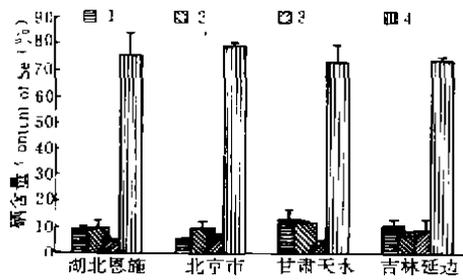


图 1 4 个地区黄豆样品硒在不同组分中的分布 (第 1 套提取方法)

Fig. 1 Percentage distribution of selenium in different components of soybean samples from four regions (in the procedure Se was divided into low molecular weight fraction: lipids and lipid proteins; nucleic acids; proteins and polysaccharides)

1 低分子物 Low molecular weight portion.
 2 脂类+脂蛋白 Lipids+Lipoproteins,
 3 核酸 Nucleic acids 4 多糖+蛋白*
 Polysaccharides+Proteins
 * 包含多糖、水溶性和水不溶性蛋白
 Including polysaccharides, soluble proteins and insoluble proteins

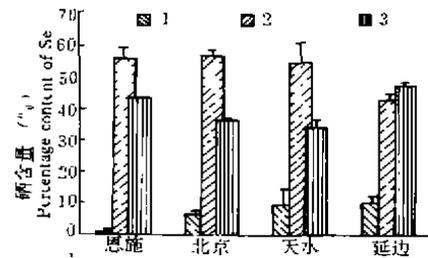


图 2 4 个地区黄豆样品硒在不同组分中的分布 (第 2 套提取方法)

Fig. 2 Percentage distribution of selenium in different components of soybean samples from four regions (in the procedure Se was divided into low molecular weight fraction: water soluble proteins; solid residue which contains lipid proteins, nucleic acids, insoluble proteins and polysaccharides)

1 液体残余物 Liquid residue, 液体残余物包含低分子量部分 Liquid residue include low molecular weight portion 2 水溶蛋白 Soluble proteins
 3 固体残渣 Solid residue, 固体残渣包含有多糖、核酸、脂溶性蛋白、水不溶性蛋白等
 Solid residue include polysaccharides, nucleic acids, lipoproteins and insoluble proteins
 * 脂提取物中未发现含硒 No Se was found in lipids extraction procedure

比较图 1 和图 2 的结果,可以看出:程序(2)中丙酮溶的脂肪部分不含有硒,而程序(1)中氯仿和甲醇提取出的脂肪及脂蛋白部分中含有少量的硒,因此氯仿和甲醇提取物中仅脂蛋白含硒,硒含量占黄豆总硒含量的 7.0%~11.7%。

程序(2)所提取的核酸含有硒,硒量占黄豆总硒含量的 2.9%~8.8%。水溶蛋白中含硒量最大,硒量占黄豆总硒含量的 42.6~56.7%,这部分蛋白与含硒脂蛋白的总含硒量为黄豆总硒含量的 50%~66%,因此可以认为蛋白组分是硒的优势结合组分。这一实验结果和郝兰生¹⁾针对实验室加硒培养的富硒蘑菇,王卫真²⁾等人对高硒大蒜,Thanh 和 Shibasaki

报告的⁷⁵Se 标记大豆^[6]中硒的结合态分析结果类似,说明无论是自然生长或加硒培养的植物,硒主要结合在蛋白组分中。

低分子物中和核酸中含有少量的硒,但在总硒含量中所占百分含量都小于 12.5%。把图 1 的固体残渣同图 2 中的脂蛋白和核酸进行比较可得到多糖+水不溶蛋白的含硒量,其值分别为:恩施 29.4%、北京 20.9%、天水 19.4%、延边 31.4%,扣除脂蛋白中硒的量,估计多糖和水不溶性糖蛋白中硒的百分含量为 10%~20%。本文实验结果与以往的中国不同

1) 郝兰生, 北京医科大学硕士论文, 富硒蘑菇及其含硒成分研究, 1989

2) 王卫真, 硕士论文, 高硒大蒜中硒的分布及硒蛋白的分离鉴定和生物活性研究, 1987.

地区植物硒的结合态研究中,富硒蘑菇或高硒大蒜硒形态研究结果显示的硒确实可与多糖或核糖核酸结合的结论一致^{1~3,6,7}。用亚硒酸与硫酸软骨素^[8]或卡拉胶^[9]进行的硒多糖合成研究表明其可能结合在糖的 4 和 6 位上,但硒在自然状态生长的植物中多糖或核糖核酸的结合部位是否和上述结论相同以及硒结合与多糖的生物学功能有待研究。

图 3 为不同硒含量地区黄豆样品中的蛋白和氨基酸分析结果。可看到高硒黄豆蛋白质和氨基酸含量较其它地区样品高。在以往的工作中发现补硒培养的蘑菇和高硒大蒜蛋白和含硒蛋白中氨基酸含量均发生了不同程度的变化^{21,31}。

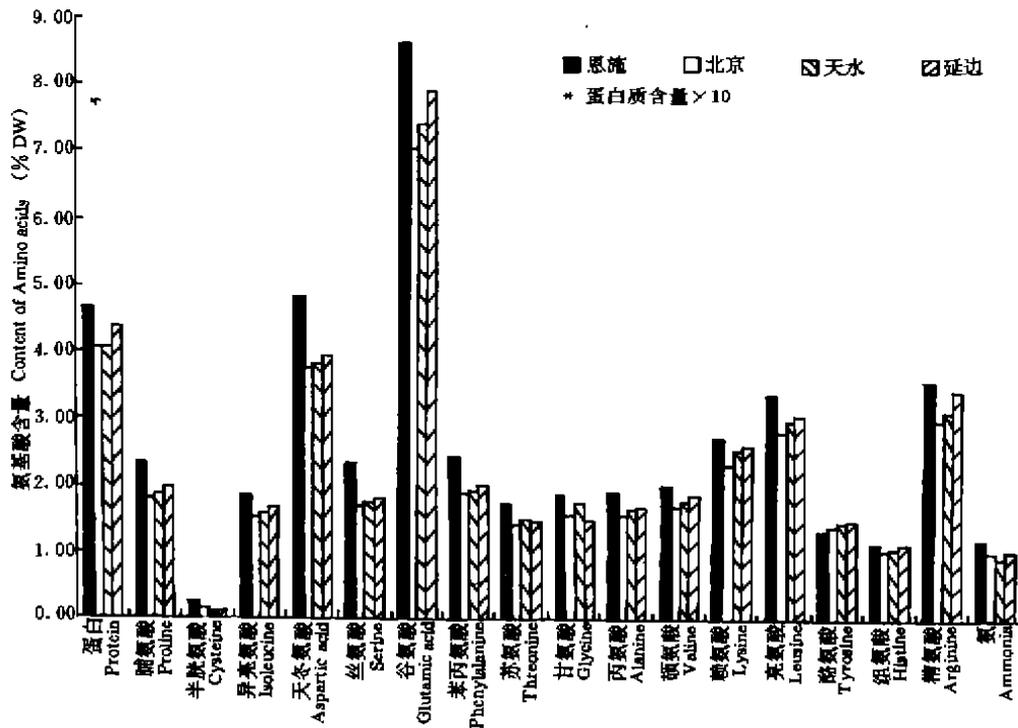


图 3 不同地区黄豆样品中氨基酸含量

Fig. 3 Contents of amino acids in soybean samples

在大田喷施亚硒酸钠,也发现小麦蛋白质和若干种氨基酸有明显增加^[16]。

从这些实验结果可以推测硒对黄豆氨基酸和蛋白质合成有影响,但对于高硒与蛋白和氨基酸含量增加之间的关系,尚有待进一步研究。

图 4 是上述黄豆样品主要无机元素含量分析结果。可以看出元素含量的差异主要表现为硒含量的差异。虽然恩施样品的 Ca、P、Mg 含量略高于其它样品,但系统差异不大。同时应该指出由于样品收集的实际困难,本实验中忽略了不同地区黄豆品种之间的差异,品种差异是否有影响有待将来工作加以核实。

1) 韩梅, 硕士论文, 富硒蘑菇含硒成分的研究, 1991

2) 郝兰生, 北京医科大学硕士论文, 富硒蘑菇及其含硒成分的研究, 1989

3) 王卫真, 硕士论文, 高硒大蒜中的分布及硒蛋白的分离鉴定和生物活性研究。

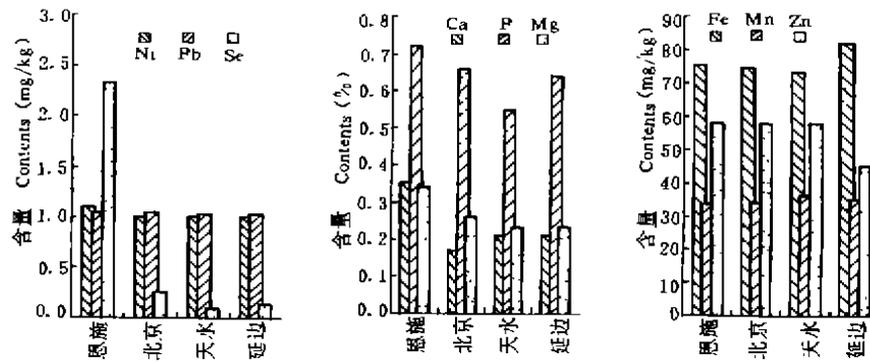


图4 不同地区黄豆样品中主要无机元素含量

Fig. 4 Contents of major inorganic elements in soybean samples

3 小结

对不同硒含量生态环境中的黄豆样品硒结合态进行分析,结果表明硒在小分子、核酸、多糖中均有分布,主要赋存于黄豆蛋白中。在总硒含量相差很大的情况下,看不出各组分中硒的分布有什么倾向。从氨基酸分析数据和以往的工作结果推测高硒含量与黄豆蛋白质及若干氨基酸的合成存在的联系,需要对其机制做进一步的研究。

参 考 文 献

- 1 王子健. 中国低硒带环境中硒的环境行为研究进展. 环境化学, 1993, 12(3): 237~243
- 2 严本武. 中国高硒地区的分布特征. 中国地方病学杂志, 1993, 12: 27~29
- 3 中国科学院地理研究所地方病室. 我国土壤表层硒含量的地理分布及其与人畜反应症的关系. 地理研究, 1984, 3: 39~45
- 4 杨光圻. 人的地方性硒中毒和环境及人体硒水平. 营养学报, 1982, 4: 81~84
- 5 Thanh V H and Shibasaki K. Major proteins of soybean seeds. A straight forward fractionation and their characterization. *J. Agric. Food Chem.*, 1976, 24: 1117~1121
- 6 王子健, 孙景芳. 正相液体色谱法测定 ppt 量级硒. 环境科学学报, 1988, 8(2): 121~124
- 7 Yang M and Wang K. Isolation, purification, identification and biological activities of polysaccharic Se from garlic rich in Se. *J. Inorg. Chem.*, 1991, 43: 628~633
- 8 彭斌, 彭安. 硒化硫酸软骨素的合成及其与亚硒酸钠的毒性比较. 湘潭师范学院学报, 1993, 14(3): 24~29
- 9 唐家骏, 芮海凤. 硒化角叉菜胶的制备及其理化性质和生化活性研究. 生物化学与生物物理学报, 1988, 20(3): 259~261
- 10 崔剑波, 尹昭汉. 外源性硒在作物籽实中硒的化学形态及其对品质的影响. 应用生态学报, 1993, 4(3): 303~306