

# 湖北恩施地区富硒植物中硒的形态研究

邵树勋<sup>1</sup>, Mihaly Dernovics<sup>2</sup>, 邓国栋<sup>3</sup>, 米秀博<sup>4,5</sup>, 龙胜桥<sup>1,5</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, 贵阳 550002

2.Department of Applied Chemistry, Corvinus University of Budapest, H-1118 Budapest, Hungary

3. 贵州大学 生命科学学院, 贵阳 550025

4. 中国科学院大学 地球科学学院, 北京 100039

5.中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510000

硒是人和动物所必需的微量元素, 在人体内充当多种含硒酶, 如作为谷胱甘肽过氧化酶的重要组分, 保护细胞膜免受氧自由基氧化损害的作用, 硒缺乏引发了许多严重影响人类健康的克山病、大骨节病、癌症、心血管病等疾病。但世界上大部分地区处在缺硒环境, 我国70%地区缺硒, 需要补硒。植物是人们摄取硒的主要来源, 富硒植物中富含可开发利用的有机硒, 可用于提取开发富硒保健食品、防癌抗癌的药物、超富集硒植物是用于修复硒污染生态环境的最佳材料。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, 亟待开发利用。植物及食品硒的有效性不仅取决于总硒的含量, 而且与其化学形态密切相关, 某些特殊形态的硒化合物能抑制癌症肿瘤的生长, 具有防癌抗癌的特殊效应, 所以植物中硒的形态分析是研究开发富硒植物资源的基础。为了帮助开发恩施当地富硒植物资源, 我们跟匈牙利布达佩斯考文纽斯大学合作利用HPLC-ICP-MS及HPLC-ESI-TOF-MS硒形态分析先进技术方法对恩施地区发育的典型富硒植物天然富硒豆角、醉鱼草和水芹菜及超富集植物碎米荠中硒的形态进行了详细分析研究, 从中发现了大量对人体有益的有机硒, 更为可喜的是从天然富硒豆角中发现了抗癌硒化合物硒-甲基硒代半胱氨酸 (Se-methylselenocysteine), 为当地富硒植物的开发利用提供了非常有用的生物化学基础数据, 还为揭示碎米荠超富集植物的富硒机理奠定了基础。

形态分析结果表明: 1) 总硒为38.20 mg/kg的天然富硒豆角中可含有3种硒的形态, 分别为SeVI、硒蛋氨酸 (Se-Met) 和 $\gamma$ -谷氨酰硒甲基半胱氨酸 ( $\gamma$ -Glu-Se-MC), 其中SeVI无机硒10.04 mg/kg; 硒蛋氨酸10.64 mg/kg;  $\gamma$ -谷氨酰硒甲基半胱氨酸1.48 mg/kg。2) 总硒含量为 (213.1 $\pm$ 4.6) mg/kg富硒水芹菜, 检测到的硒形态为硒代胱氨酸 (Secys<sub>2</sub>)、硒代蛋氨酸 (SeMet) 和Se(VI), 含量分别为4.2、25.4和156.8 mg/kg。3) 富硒醉鱼草中的总硒含量为(531.4 $\pm$ 5.4) mg/kg, 检测到的硒形态为硒代胱氨酸 (Secys<sub>2</sub>)、硒代蛋氨酸 (SeMet) 和Se(VI), 含量分别为13.5、24.2和239.8 mg/kg。4) 超富集植物碎米荠中硒的形态: 幼苗期和半成熟期植物中含有硒代胱氨酸 (Secys<sub>2</sub>)、硒代蛋氨酸 (SeMet) 有机硒和无机硒Se(IV)、Se(VI); 其中有机硒Secys<sub>2</sub>、SeMet的含量分别为136.1、10.6 mg/kg和39.3、5.3 mg/kg, 成熟期种子中富含高达1081.4 mg/kg的硒代胱氨酸 (Secys<sub>2</sub>), 占到总硒含量的89%;

硒甲基半胱氨酸 (Se-methylselenocysteine)、 $\gamma$ -谷氨酰硒甲基半胱氨酸( $\gamma$ -Glu-Se-methylselenocystein)是临床成功试验确证的抗癌硒化合物, 硒蛋氨酸 (Selenomethionine) 是用于补硒添加的授权许可的硒化合物。湖北恩施天然豆角中发现含硒高达10.64 mg/kg 的硒蛋氨酸和1.48 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。水芹菜作为可食用野菜, 富含有机硒硒代胱氨酸 (Secys<sub>2</sub>) 和硒代蛋氨酸 (SeMet), 是一种非常有开发价值的富硒野生蔬菜。醉鱼草作为一种药用植物, 高水平的硒含量增加了其药用价值, 是具有开发价值的富硒野生药用植物。硒富集特征和形态研究分析表明, 壶瓶碎米荠是一种非常有效的能够吸收土壤硒并转移至地上部分的植物, 具有吸收转换土壤中的无机硒为有机硒并富集于地上部组织的超强能力, 为揭示碎米荠超富集硒的机理提供了有力的证据。碎米荠植物具有超常富集硒的能力, 生物量大, 易种植, 可用于植物修复硒污染的土壤和水体。(SeMet), 该植物也是药用植物, 可止咳化痰用于治疗气管炎、哮喘等疾病, 当地居民用于泡茶对高血压、糖尿病、感冒等疾病有很好的疗效, 而且其幼苗是可食

用的野菜。硒形态研究发现恩施鱼塘坝硒矿区发育的碎米荠富含大量的的硒代胱氨酸 (Secys2)、硒代蛋氨酸, 该植物不同生长期具有不同硒形态分布, 幼苗期和半生熟期富含硒蛋氨酸, 成熟期种子富含硒代胱氨酸, 可分别加以开发利用, 用于开发富野菜及提取硒蛋白有机硒, 所以超富集植物碎米荠无论在富硒食品, 还是植物修复技术开发利用方面均具有重大的应用价值。