

几种蔬菜的硒结合规律和农艺优化研究

张 懋 霄霖 秦日方 李春丽 陆平华 朱海坤 陈解妹
(无锡轻工大学食品学院, 无锡 214036) (无锡市蠡园乡科协, 无锡 214074)

摘要 对青椒、茄子、黄瓜、菜豆、生菜和小葱进行了不同浓度的无机硒喷洒处理试验, 得出了不同浓度对硒吸收及硒有机化的影响。并讨论了不同生育期硒处理对黄瓜富硒的影响、硒吸收后在黄瓜果皮和果肉中的分布以及硒测试时在黄瓜压榨汁和渣上的硒分布。采用响应面优化设计得出了黄瓜的最佳喷洒农艺方案。

关键词 蔬菜; 硒结合; 优化设计

中图分类号 S63

0 前 言

硒(Se)是一种人体必需的微量元素, 植物硒是人类和动物获取硒的主要来源。国内目前尚不能人工合成植物有机硒, 大多获取植物有机硒的途径是依靠生物转化技术, 其中采用根外喷硒溶液来提高农作物的硒和有机硒含量是一个有希望的方向^[1]。在植物转化材料研究方面, 有采用麦芽、食用菌等生长周期很短的材料, 也有采用多年生木本类茶叶富硒处理, 但麦芽和菌种不能直接食用, 必须加以复杂昂贵的分离提纯过程, 因此可作为含硒医药的原料而不是功能食品的原料。富硒茶含有机硒虽高, 但据研究^[2], 有机硒大多包含在茶渣内, 很难渗出, 因此有人提出最好把茶渣一起吃下以补充有机硒, 这难以让一般人所接受。作者采用生长周期较长的一年生蔬菜作为试验材料, 利用蔬菜能直接食用的特点, 研究其硒吸收和硒有机化的规律, 为功能食品加工业开辟一种新的资源。

1 材料和方法

1.1 试验步骤及测试仪器

试验在无锡市蠡园乡夏家边园艺场进行。选取 6 种适合加工的果菜类蔬菜: 青椒、茄子、黄瓜、菜豆、生菜和青葱, 其品种分别为茄门椒、河钙条茄、津杂 2 号、993 架四季豆、散叶生菜和小香葱。取 5 个浓度的 Na_2SeO_3 溶液(400, 200, 100, 50, 10 g/L) 在离正常收获前若干天内, 对每种蔬菜分 2~3 次(两次间隔时间 48 h) 进行喷洒处理, 每个处理总喷洒量为 1 L。每种处理的土地面积约 15 m^2 。收获后, 用 HIA CHI650-60 荧光光度计测其总硒含量及有机硒比例。土壤的 pH 值为 5.5~6.5。除特别注明外, 采用的常规喷硒农艺参数为: 离正常收

获前 25 d 左右 (开花期内) 用浓度 200 g/L 溶液分 2 次进行喷洒处理。

1.2 总硒测定—二阶导数法

总硒测定基本步骤按植物中硒的检测法^[3], 但在测定过程中, 发现杂质荧光峰与硒检测荧光峰有重叠现象, 使硒测定无法进行(图 1a)。胡益水等^[4]曾采用一阶导数作图法来消除茶叶含硒量测定中的干扰, 笔者发现在多种蔬菜中需二阶导数作图法才能使杂质峰与硒检测峰完全分离(图 1b), 本研究中硒的测定均用此法。

1.3 有机硒测试方法—改良萃取法

测定鲜样有机硒时先将样品用组织捣碎机打浆, 按蒋立科等^[5]的方法用环己烷萃取有机硒, 测总硒(S_{TT})和分层后的无机硒(S_{IT}), 即可算出有机硒含量。但浆状的菜样在环己烷萃取时分层效果很差。经摸索, 用压榨后的汁液则分层效果很好。采用未转化的无机硒压榨后仍在植物汁液中的假设^[6], 采用图 2 模型, 则可测得其无机硒含量, 从而算出有机硒含量及比例。

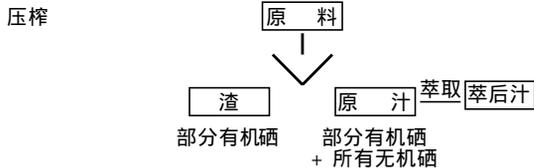


图 2 菜样的无机硒分离模型

1.4 试验指标

试验指标是处理后样品中总硒吸收量 $S_T(\mu\text{g/g})$, 无机硒含量 $S_I(\mu\text{g/g})$ 及吸收无机硒转化为有机硒的转化率 $K_o(\%)$, $S_T = S_{TT} - S_{T0}$, $S_I = S_{IT} - S_{I0}$, $K_o = (S_T - S_I)/S_T$, 式中 S_{TT} 和 S_{T0} 分别代表处理样和未处理样中的总硒含量, S_{IT} 和 S_{I0} 分别代表处理样和未处理样中的无机硒含量。蔬菜样品中总硒含量和有机硒比例的变化分别代表该蔬菜对硒的吸收率变化及对无机硒转化成有机硒的转成率变化。

2 结果及分析

2.1 不同亚硒酸钠浓度处理对硒吸收和转化的影响

1996 年上半年, 对青椒、茄子和黄瓜在其开花期内用 5 种浓度(400, 200, 100, 50, 10 mg/L) 硒处理后正常收获, 测得其总硒含量和有机硒比例, 见图 3。如图所示, 2 种低浓度处理后的吸收率达不到富硒要求(0.15 ~ 0.55 $\mu\text{g/g}$), 因此在下半年处理菜豆、生菜和青葱时, 采用 3 种较高的浓度(400, 200, 100 mg/L)。除菜豆外, 5 种蔬菜的硒吸收率均较高, 有机硒比例(代表转成率)较高的有葱(58% ~ 73%)和生菜(53% ~ 60%), 其它 4 种较低(38% ~ 54%); 喷硒浓度越高, 硒吸收率随之增大; 有机硒比例也随喷硒浓度变化而改变, 但浓度过大或过小均不利, 原因可能与亲硒有机物的硒饱和或过剩状态有关, 当浓度小时, 亲硒有机物未达到硒饱和, 有过剩的硒结合能力, 而当浓度过大时, 超过硒饱和后, 吸收进入的无机硒只能仍以无机状态存在, 因此对有机硒转成率来说, 存在一个最佳的喷硒浓度。

2.2 不同生育期处理对硒吸收和转化的影响

对 4 种果菜类菜样进行了苗期、开花期、结果期内的 200 mg/L 富硒处理, 结果见表 1, <http://www.cnki.net>

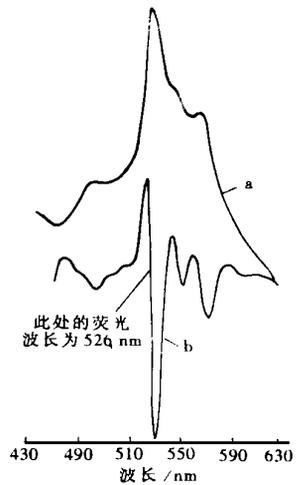
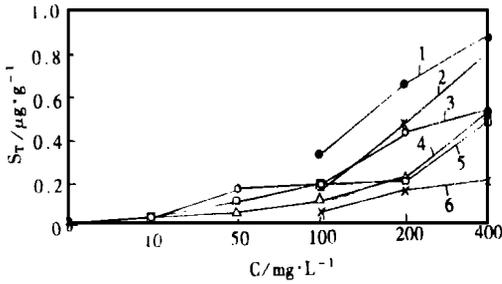
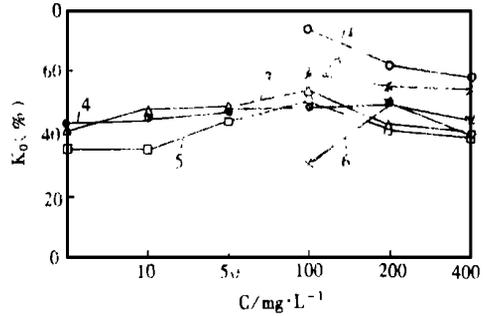


图 1 硒检测荧光图谱及二阶导数分离图谱
a 硒检测荧光图谱
b 二阶导数分离图谱



a 对总硒吸收量的影响



b 对有机硒转化率的影响

图 3 喷洒浓度与 6 种菜样中硒结合的关系

1 青葱 2 生菜 3 黄瓜 4 青椒 5 茄子 6 菜豆

在结果期喷硒对硒吸收率最有利,开花期喷硒次之,苗期喷硒效果最差;对有机硒转化率来说,开花期喷硒效果最好,结果期喷硒次之,苗期喷硒效果最差。苗期喷硒效果最差的原因可能与喷硒

表 1 不同生育期内喷硒对 4 种菜样中硒结合的影响

菜样	苗期(45 d)		开花期(25 d)		结果期(7 d)	
	$S_T(\mu\text{g/g})$	$K_o(\%)$	$S_T(\mu\text{g/g})$	$K_o(\%)$	$S_T(\mu\text{g/g})$	$K_o(\%)$
青椒	0.15	36.4	0.21	42.9	0.32	38.2
茄子	0.14	37.4	0.18	40.8	0.28	37.3
黄瓜	0.22	35.0	0.42	50.3	0.45	49.4
菜豆	0.13	41.5	0.15	49.7	0.27	45.7

生育期括号内值为最后一次硒处理离正常收获的时间。

距收获时间太长因而各种硒损失较大有关;开花期喷硒对有机硒转化效果较好的原因可能与花期特殊的形状有关,由于花朵与硒液能较长时间的直接接触,因此效果比结果期要好;结果期喷硒对硒吸收率最有利的原因可能是与收获最靠近的缘故。

3 讨 论

3.1 硒吸收后在黄瓜果皮和果肉中的分布

食用黄瓜时常把瓜皮削去,为弄清硒吸收后在黄瓜果皮和果肉中的含量差别,进行了对照测试,结果见表 2。在开花期喷硒不同浓度下果皮的总硒吸收量 S_T 及有机硒转化率均稍大于果肉中的,但差异不是非常明显。这说明食用含硒黄瓜时,削皮食用影响不大。

表 2 不同喷硒浓度对黄瓜果皮和果肉中的硒结合含量影响

喷硒浓度 (mg/L)	果 皮		果 肉	
	$S_T(\mu\text{g/g})$	$K_o(\%)$	$S_T(\mu\text{g/g})$	$K_o(\%)$
100	0.19	50.1	0.18	49.9
200	0.37	50.4	0.34	48.0
400	0.50	43.2	0.49	40.3

3.2 硒吸收后在黄瓜压榨汁和渣上的分布

为了验证改良萃取法,需要弄清在压榨汁和渣中硒的大致分布。以黄瓜为例,采用萃取法测定压榨汁中的总硒和有机硒含量,采用透析法^[7]测定压榨渣有机硒中含量较高的大分子有机硒比例(通过分别测定透析后透析膜内和透析液中的硒来获得)。所用透析膜为美国 Sigma 产品,可截留分子量 6 000 以上的较大分子。测试前对富硒黄瓜进行打浆预

表 3 不同喷硒浓度对黄瓜压榨汁和渣中的硒结合含量影响

喷硒浓度 (mg/L)	压榨汁(萃取法)		压榨渣(透析法)	
	$S_T(\mu\text{g/g})$	$K_o(\%)$	$S_T(\mu\text{g/g})$	$K_o(\%)$
100	0.20	41.2	0.17	92.1
200	0.38	42.0	0.34	96.1
400	0.58	38.7	0.51	93.0

处理, 测试结果见表 3, 在不同喷洒浓度下压榨汁中的总硒偏高, 而压榨渣中几乎只有较大分子的有机硒。这结论说明黄瓜压榨渣中主要是有机硒, 而且是较大分子的有机硒, 验证了本研究采用的改良萃取法。

4 农艺条件的优化

响应曲面法是一种应用较广的试验因素优化方法^[8], 采用此法对黄瓜进行三因素优化试验设计, 选用硒处理浓度 c , 最后一次硒处理离正常收获的时间 t 和喷洒次数(喷洒间隔为 48 h) n 作为影响因素, 其因素水平设置见表 4。试验安排及结果见表 5。试验采用二次回归方程 $Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3$, 计算出的回归方程系数见表 6。回归模型及其各项的方差分析见表 7 和表 8。

表 4 RSM 试验因素和水平取值

因素	编码	因素取值	水平
c (mg/L)	X_1	1	600
		0	350
		-1	100
t (d)	X_2	1	50
		0	27
		-1	4
n (次)	X_3	1	3
		0	2
		-1	1

表 5 RSM 试验安排及结果

编号	X_1	X_2	X_3	S_T ($\mu\text{g/g}$)	K_d (%)
1	-1	-1	0	0.214	36.5
2	-1	0	-1	0.193	38.7
3	-1	0	1	0.204	40.1
4	-1	1	0	0.181	40.7
5	0	-1	-1	0.551	41.8
6	0	-1	1	0.561	43.3
7	0	1	-1	0.516	46.8
8	0	1	1	0.526	48.1
9	1	-1	0	0.670	23.7
10	1	0	-1	0.650	24.5
11	1	0	1	0.660	25.8
12	1	1	0	0.640	27.4
13	0	0	0	0.580	48.3
14	0	0	0	0.579	49.7
15	0	0	0	0.581	49.2

表 6 回归方程系数

系数	S_T	K_o	系数	S_T	K_o
a_0	580.6	49.4	a_{22}	-21.1	-2.3
a_1	228.5	-6.8	a_{33}	-20.4	-2.1
a_2	-16.5	2.2	a_{12}	0.75	-0.1
a_3	5.1	0.7	a_{13}	-0.4	-2.5
a_4	-132.8	-15.0	a_{23}	0	-5.0

表 7 回归方程的方差分析

方差来源	自由度	S_T			K_o		
		平方和	均方差	F 值	平方和	均方差	F 值
回归	9	4.9×10^5	5.4×10^4	26262**	1256.8	139.6	224.3**
残差	5	10.3	2.1		3.1	0.6	
总离差	14	4.9×10^5			1260.0		

** $f_{0.01}(9, 5) = 10.2$; * $f_{0.05}(9, 5) = 4.8$

表 8 回归方程各项的方差分析

方差来源	自由度	S_T			K_o		
		均方	F 值	显著性	均方	F 值	显著性
一次项	3	1.4×10^5	1.4×10^5	**	138.5	142.8	**
二次项	3	2.2×10^4	2.3×10^4	**	280.4	289.1	**
交互项	3	0.9	0.97		0.03	0.03	
失拟项	3	2.8	2.9		0.4		0.4
误差	2	0.97			0.97		

** $f_{0.01}(3, 2) = 99.2$; * $f_{0.05}(3, 2) = 19.2$

从表中可知, 两回归模型的 F 值均远大于 $f_{0.01}(9, 5) = 10.2$, 这说明用上述回归方程描述各试验因素与响应值的二元回归关系是高度显著的, 相比而言, 总硒模型有更大的显著性; 由于两回归方程的失拟项很小, 因此用所得的回归模型来模拟三因素与两指标的关系是可行的。两回归方程的一次项和二次项的影响均高度显著, 交互作用均不明显。通过对回归方程求偏导, 可得驻点, 经赫森矩阵判定为负定^[9], 因此此驻点即为极大点, 此极大值处的变量取值和响应值见表 9 所示。

表 9 回归方程极大值处的变量取值和响应值

响应变量	c (mg/L)	t (d)	n (次)	指标值
S_T	565.0(0.86)	18.3(-0.38)	2.1(0.12)	0.682($\mu\text{g/g}$)
K_o	280.5(-0.29)	35.5(0.37)	2.08(0.08)	50.8(%)

括号内值为编码值

为了分析上述三因素对富硒黄瓜中总硒和有机硒影响的重要程度, 可采用等高线图来直观分析对指标的影响情况。由于喷洒次数 n 在三因素中影响较小, 因此分别取固定 $n = 1, 2, 3$; 做 c 与 t 的响应面等高线图如图 4 和图 5 所示, 喷洒浓度对两指标的影响更大些。

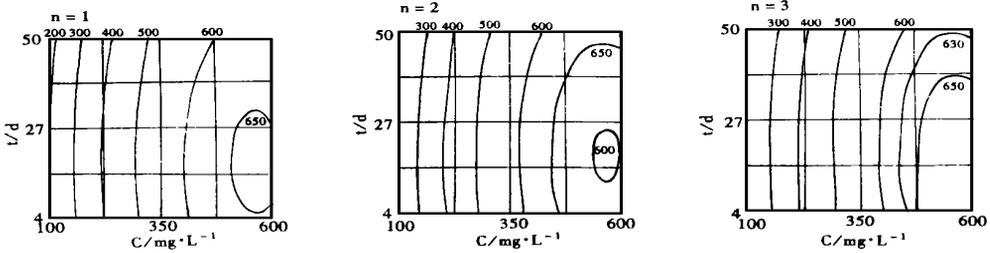


图 4 影响硒总量的响应面等高线图

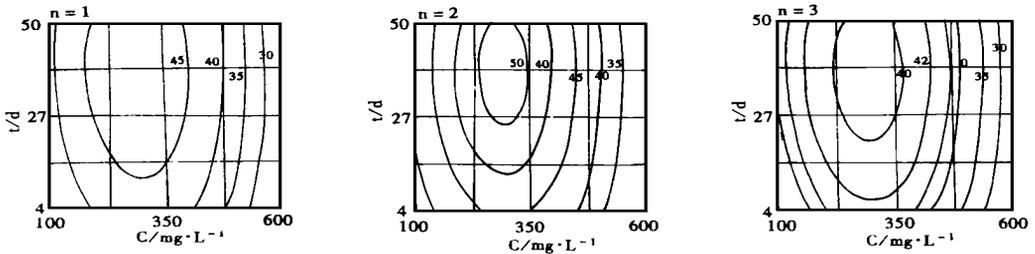


图 5 影响有机硒比例的响应面等高线图

在 S_T 极大值点硒吸收的效果虽好, 但指标值超出了富硒果蔬产品一般的营养控制范围 ($0.60 \mu\text{g/g}$), 因此 c 还需降低; n 应为整数; 因硒的高吸收率较易达到, 因此应优先满足硒有机化的要求。综合两指标并考虑实用性, 推荐较佳农艺参数为: 280 mg/L , 35 d , 2 次, 此时两指标值分别为 $0.497 \mu\text{g/g}$, 50.6% 。

5 结 论

1) 除菜豆外, 5 种蔬菜的硒吸收率均较高, 即富硒效果较好; 在 3 种较高硒浓度处理后, 有机硒比例 (代表转成率) 较高的有葱 ($58\% \sim 73\%$) 和生菜 ($53\% \sim 60\%$), 其它 4 种较低 ($38\% \sim 54\%$); 喷洒浓度越高, 硒吸收率随之增大; 有机硒比例也随喷洒浓度变化而改变,

但浓度过大或过小均不利。

2) 在结果期喷硒对硒吸收率最有利, 开花期喷硒次之, 苗期喷硒效果最差; 对有机硒转化率来说, 开花期喷硒效果最好, 结果期喷硒次之, 苗期喷硒效果最差。

3) 在开花期喷硒, 果皮的总硒吸收量 S_T 及有机硒转成率均稍大于果肉中的, 但差异不是非常明显。

4) 黄瓜压榨渣中主要是有机硒, 而且是较大分子的有机硒。

5) 喷硒浓度对总硒和有机硒两指标的影响均为最大。综合两指标, 并考虑到实际应用的方便, 推荐较佳农艺参数为: 喷硒浓度 280 mg/L, 离收获 35 d, 喷硒 2 次。

参 考 文 献

- 1 施和平. 番茄叶片对 ^{75}Se 的吸收和在植株中的转化. 核农学报, 1992, 6(3): 190~192
- 2 龚晓钟等. 富硒茶叶和富硒大蒜中硒的有机形态. 天然产物研究和开发, 1996, 8(1): 59
- 3 夏锦尧. 实用荧光分析法. 北京: 中国人民公安大学出版社, 1991. 320~322
- 4 胡益水等. 一阶导数荧光法测定茶叶中的硒. 分析化学, 1996, 24(3): 371
- 5 蒋立科等. 蜜蜂合成有机硒对酿蜜的影响. 食品科学, 1994, 7: 45
- 6 Nyberg S. Multiple use of plants: studies on selenium incorporation in some agricultural species for the production of organic selenium compounds. Plant Foods for Human Nutrition, 1991, 41: 69~88
- 7 刘曼西等. 硒酵母成分的研究. 华中工学院学报, 1985, 13(3): 115
- 8 Mudahar G S etc. Optimization of carrot dehydration process using response surface methodology. Journal of Food Science, 1989, 54(3): 714~719
- 9 徐中儒. 农业试验最优回归设计. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1988

Studies on Selenium Incorporation in Several Vegetables and Optimization on Agriculture

Zhang Min Ding Xiaolin Qin Fang Li Chunli

(Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Lu Pinghua Zhu Haikun Chen Jiemei

(Liyuan Township of Wuxi City)

Abstract The spraying tests on sweet pepper, eggplant, cucumber, kidney bean, cabbage, and green onion with different concentrations of inorganic selenium (Se) have been done. The affecting curves on absorbing and translating ability in vegetables have been obtained. In cucumber, the effects of different yielding dates on Se incorporation, Se distribution in peel and fruit meat, and Se distribution in juice and residue have been discussed. Finally Response Surface Methodology (RSM) has been used for optimization of agriculture.

Key-words vegetables; selenium incorporation; RSM

(责任编辑: 陈 娇)