

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240814004

# 超高效液相色谱-串联质谱法测定孜然中 3 种硒代氨基酸含量

梁秋艳<sup>1#</sup>, 华震宇<sup>2#</sup>, 王慧欣<sup>3</sup>, 马磊<sup>2</sup>, 孙蕾<sup>1</sup>, 钟声<sup>1</sup>, 祁来芳<sup>1</sup>, 刘河疆<sup>2\*</sup>

(1. 新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院, 乌鲁木齐 830011; 2. 新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(乌鲁木齐), 新疆农产品质量安全实验室, 乌鲁木齐 830091; 3. 新疆农业大学食品科学与药学院, 乌鲁木齐 830052)

**摘 要:** **目的** 采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS), 对新疆不同地区的孜然进行硒代氨基酸含量分析。**方法** 样品采用水提取法进行提取, 以 0.1% 的乙腈(A)和水(B)二元流动相体系、多反应监测模式进行监测, 基质匹配外标法进行定量, 对硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸和 Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸等 3 种硒代氨基酸进行色谱分离、测定。**结果** 全疆和东疆的 3 种硒代氨基酸总含量分布较为接近, 且东疆总量均值 2.635  $\mu\text{g}/\text{kg}$  与全疆 2.705  $\mu\text{g}/\text{kg}$  接近, 北疆总量均值最小, 为 2.396  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 南疆总量均值最大, 为 3.003  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 其中产自吐鲁番的孜然中 3 种硒代氨基酸含量较高。环节中硒代氨基酸总含量的大小顺序为批发环节>零售超市环节>农贸环节, 3 种硒代氨基酸中硒代胱氨酸含量最多, 占比最大。**结论** 本研究采用水提法以及 UPLC-MS/MS 分析 3 种硒代氨基酸测定结果准确且操作便捷。结果分析各含量显示同一区域内所产孜然中硒代氨基酸的含量和质量仍可能呈现较大差异, 在不同环节下的各种物质含量有明显差异, 其中批发环节保持了硒代氨基酸的稳定性, 3 种硒代氨基酸含量较高。以期对孜然中硒代氨基酸高效测定提供数据支持。

**关键词:** 孜然; 有机硒; 硒代氨基酸; 超高效液相色谱-串联质谱法

## Determination of 3 kinds of selenoamino acids content in *Cuminum cyminum* L. by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIANG Qiu-Yan<sup>1#</sup>, HUA Zhen-Yu<sup>2#</sup>, WANG Hui-Xin<sup>3</sup>, MA Lei<sup>2</sup>, SUN Lei<sup>1</sup>,  
ZHONG Sheng<sup>1</sup>, QI Lai-Fang<sup>1</sup>, LIU He-Jiang<sup>2\*</sup>

[1. Xinjiang Uygur Autonomous Region Product Quality Supervision and Inspection Institute, Urumqi 830011, China; 2. Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Urumqi), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Key Laboratory of Agro-products Quality and Safety of Xinjiang, Urumqi 830091, China; 3. College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China]

基金项目: 新疆维吾尔自治区青年科学基金项目(2022D01B167)

Fund: Supported by the Youth Science Foundation Project of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2022D01B167)

#梁秋艳、华震宇为共同第一作者

#LIANG Qiu-Yan and HUA Zhen-Yu are Co-first Authors

\*通信作者: 刘河疆, 硕士, 正高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全与检测技术。E-mail: 12631499@qq.com

\*Corresponding author: LIU He-Jiang, Master, Professor, Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, No.403, North Nanchang Road, Urumqi 830091, China. E-mail: 12631499@qq.com

**ABSTRACT: Objective** To analyze the content of selenoamino acids in *Cuminum cyminum* L. from different regions of Xinjiang by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Using the water extraction method, a binary mobile phase system consisting of 0.1% acetonitrile (A) and water (B), and multiple reaction monitoring mode for detection, matrix-matched external standard method for quantification, chromatographic separation and determination were performed for 3 kinds of selenoamino acids: Selenocysteine, selenomethionine, and Se-(Methyl)selenyl-L-cysteine. **Results** The total content of the 3 kinds of selenide amino acids in the whole Xinjiang and the eastern Xinjiang was relatively similar, and the average amount of the eastern Xinjiang was 2.635  $\mu\text{g/kg}$  was close to the average amount of the total amount of the whole Xinjiang of 2.705  $\mu\text{g/kg}$ . The total amount of the northern Xinjiang was the smallest (2.396  $\mu\text{g/kg}$ ), and the total amount of the southern Xinjiang was the largest (3.003  $\mu\text{g/kg}$ ). Among them, 3 kinds of selenium amino acid content was high in *Cuminum cyminum* L. from Turpan. The total content of selenoamino acids in the different links was in the order of wholesale links>retail supermarket links>agricultural market links, with selenocysteine being the most abundant among the 3 kinds of selenoamino acids, having the largest proportion. **Conclusion** This study employs water extraction and UPLC-MS/MS analysis for the accurate and convenient determination of 3 kinds of selenoamino acids. The results show that within the same region, the content and quality of selenoamino acids in *Cuminum cyminum* L. can still vary significantly. There are also clear differences in the content of various substances at different stages, with the wholesale stage maintaining the stability of selenoamino acids, and the content of the 3 kinds of selenoamino acids being relatively high. The aim is to provide data support for the efficient determination of selenoamino acids in *Cuminum cyminum* L..

**KEY WORDS:** *Cuminum cyminum* L.; organic selenium; selenoamino acids; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

## 0 引言

孜然(*Cuminum cyminum* L.), 又名孜然芹、安息茴香等, 属伞形目, 原产于中亚、伊朗一带, 我国新疆亦有种植<sup>[1]</sup>。因具有强烈、特有的辛香, 常用于食品调料。同时孜然还具有一定的药用价值, 能温中暖脾、开胃下气、消食化积等, 此外, 孜然还有抗菌、抗炎、抗氧化作用<sup>[2-3]</sup>。

硒是人体必需的微量元素。硒具有抗肿瘤、抗重金属、抗病毒、抗氧化、增强机体免疫力等多种功能<sup>[4-6]</sup>。硒缺乏是全世界普遍存在的现象, 严重危害机体健康, 易引起动脉粥样硬化、关节炎、癌症、免疫力减退、甲状腺功能减退和病毒性疾病等多种慢性退行性疾病<sup>[7-8]</sup>。硒的存在形态主要为单质硒、无机硒和有机硒。有机硒的毒性比无机硒要小, 且更易被生物利用进一步被人体吸收。硒代氨基酸是有机硒化合物重要的部分, 目前已知天然存在的硒代氨基酸有硒代胱氨酸、硒代半胱氨酸、Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸和硒代蛋氨酸。它们既可作补硒剂用于医药保健行业, 也能作为饲料用于畜牧业中, 具有重要的研究意义<sup>[9-10]</sup>。

硒元素主要存在于植物中的硒代氨基酸和甲基硒代氨基酸中, 市面上常见的富硒食品包括富硒茶叶、富硒大米、富硒枸杞、富硒鸡蛋、富硒青菜和富硒肉制品等<sup>[11-13]</sup>。

刘为等<sup>[14]</sup>研究证明大豆、玉米和大麦苗等禾谷类富硒农产品中的硒代氨基酸主要以硒代蛋氨酸形式存在, 而十字花科的富硒西兰花蛋白中硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸和 Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸的含量较高, 且不同蛋白组分中的硒代氨基酸赋存形式和含量也存在差异。苟体忠等<sup>[15]</sup>研究表明, 孜然的硒含量达到了富硒水平, 是天然的富硒调味品。国内外已有诸多文献报道硒的形态分析, 也有部分研究应用液相色谱-质谱联用技术<sup>[16-17]</sup>, 少数硒化合物的检测应用液相色谱法<sup>[18-19]</sup>和气相色谱-质谱联用等技术。

沸水提取<sup>[20-21]</sup>可以有效地溶解和释放孜然样品中的硒代氨基酸, 特别是对于硒代氨基酸这种在室温下溶解度较低, 与孜然样品基质紧密结合的化合物, 高温能够增强其溶解性和提取效率。超高效液相色谱因其极高的分离速度和分辨率<sup>[22]</sup>, 可以在短时间内实现复杂样品基质中多种成分的有效分离, 减少样品组分间的相互干扰。多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)<sup>[23]</sup>是一种针对目标分子特定碎片离子的选择性检测方法, 只对预设的母离子-子离子对进行检测, 大大降低了背景噪音和假阳性信号, 增强了方法的特异性, 且每个待测物质都有其独特的MRM 通道, 可以通过优化碰撞能量获得最强的信号响应, 从而实现精准定量分析。串联质谱<sup>[24]</sup>能够在一次运行中完成对目标化合物的定性和定量, 通过比较碎片离子质量和

强度,进一步确认硒代氨基酸的结构特征,确保测定结果的可靠性。超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)的 MRM 模式具有良好的选择性和较高的灵敏度,本研究应用 UPLC-MS/MS 对新疆主产区孜然中硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸、Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸 3 种硒代氨基酸进行检测,为富硒食品的相关研究丰富内容,也为打造孜然等新疆特色农作物品牌,提升孜然加工利用率、提升产品附加值提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

孜然购于乌鲁木齐市大宗批发市场(检查进样单或者承诺达标合格证以确定其产地)。  
硒代胱氨酸(GBW10087, 0.560 μmol/g)、硒代蛋氨酸(GBW10034, 0.499 μmol/g)、Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸(GBW10088, 0.441 μmol/g)(北京振翔科技有限公司); 乙腈(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Xevo TQ-S Micro 超高效液相色谱串联质谱仪、HSS C<sub>18</sub> 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); Stratos 型离心机(美国赛默飞世尔科技有限公司); KQ5200DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); MS 3 digital 型旋涡混匀器(德国 IKA 公司); BCD-521WDPW 型冷藏冰箱(青岛海尔电冰箱有限公司); XSE204 型十万分之一分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Milli-Q 纯水仪(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

硒代氨基酸标准贮备液的制备<sup>[25]</sup>: 分别精密称取硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸和 Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸 3 种对照品约 10 mg (精确至 0.01 mg), 加水溶解, 超声处理 1 min 使其完全溶解, 于棕色容量瓶中定容至刻度, 摇匀配成 1.0 mg/mL 的标准储备液, 然后再逐级稀释成 0.1、0.2、0.3、0.5、1.0 μg/mL 的工作溶液。4℃贮存, 使用前放置至室温。

1.3.2 样品的前处理

采用水提取法<sup>[26]</sup>, 精密称取 1.00000 g 左右的孜然样品, 加入 15 mL 90~95℃水, 10000 r/min 均质 5 min, 涡旋 30 s, 超声 30 min, 随后在 10000 r/min 转速下离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm HPPTFE 滤膜。

1.3.3 UPLC-MS/MS 条件

液相色谱条件: 色谱柱为 HSS C<sub>18</sub> 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温为 40℃; 进样量 5 μL; 流动相 A: 乙腈; 流动相 B: 水, 流动相梯度洗脱程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序  
Table 1 Gradient elution program of mobile phase

| 时间/min | 流速/(mL/min) | 流动相 A/% | 流动相 B/% |
|--------|-------------|---------|---------|
| 0      | 0.200       | 5.0     | 95.0    |
| 0.30   | 0.200       | 0.0     | 100.0   |
| 5.00   | 0.200       | 45.0    | 55.0    |
| 6.00   | 0.200       | 100.0   | 0.0     |
| 7.00   | 0.200       | 100.0   | 0.0     |
| 7.10   | 0.200       | 0.0     | 100.0   |

质谱条件: 电喷雾正离子源模式(electrospray ionization, ESI+); MRM 模式<sup>[27]</sup>; 毛细管电压 3.0 kV; 去溶剂气(氮气)温度 500℃; 去溶剂气流速 800 L/h; 离子源温度 150℃。3 种硒代氨基酸化合物的唯一数字识别号码(chemical abstracts service, CAS)、离子对、锥孔电压和碰撞能等详细质谱条件见表 2。

1.4 数据分析

实验所得数据主要采用 Origin 2021、Excel 2020 和 SPSS Statistics 25.0 进行做图、显著性分析、相关性分析。

2 结果与分析

2.1 方法验证结果

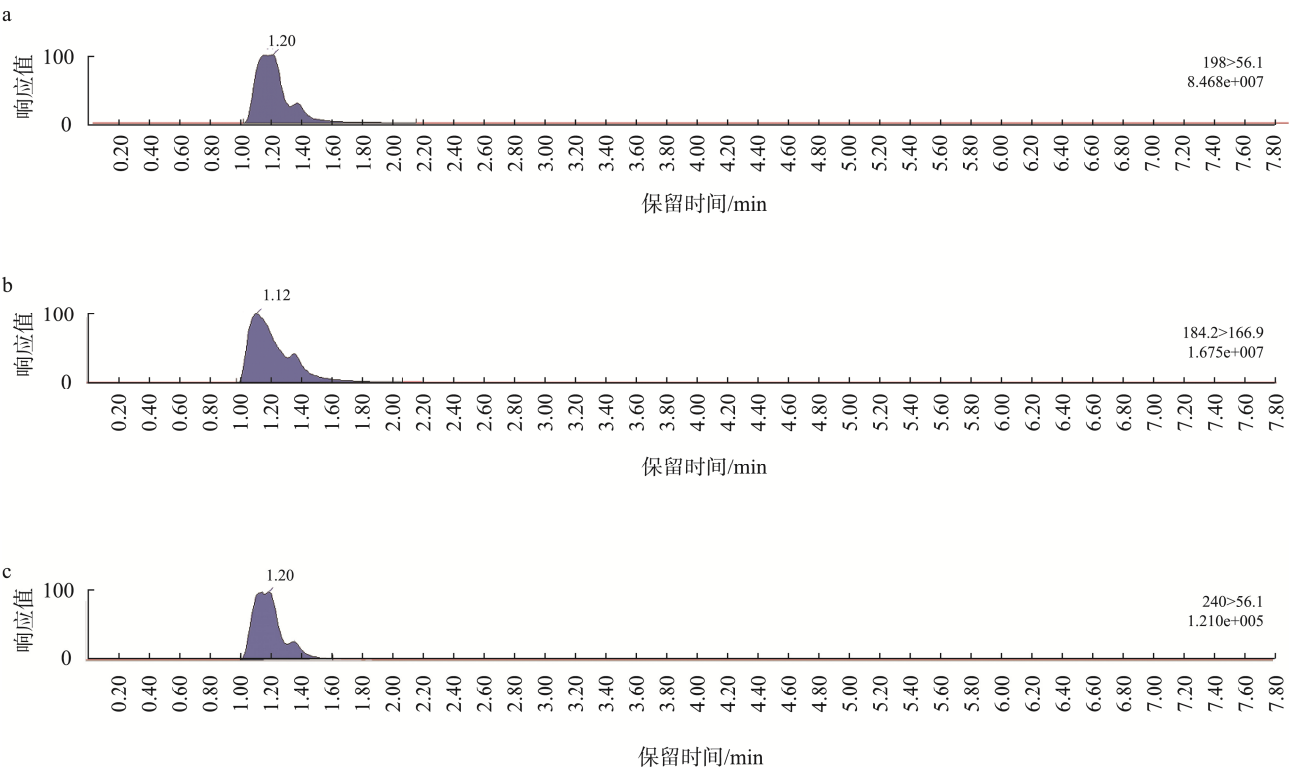
2.1.1 3 种硒代氨基酸标准溶液 MRM 分析结果

ESI 正离子模式, 硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸、Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸的标准溶液 MRM 色谱图, 见图 1。

表 2 3 种硒代氨基酸的质谱分析参数  
Table 2 Parameters of mass spectrometry analysis of 3 kinds of selenoaminoacids

| 化合物              | CAS        | 母离子( <i>m/z</i> ) | 子离子( <i>m/z</i> )         | 锥孔电压/kV | 碰撞能/eV |
|------------------|------------|-------------------|---------------------------|---------|--------|
| 硒代胱氨酸            | 29621-88-3 | 240.0             | 56.1 <sup>+</sup> , 98.1  | 20      | 20, 15 |
| 硒代蛋氨酸            | 3211-76-5  | 184.2             | 166.8 <sup>+</sup> , 94.9 | 25      | 10, 16 |
| Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸 | 26046-90-2 | 198.0             | 56.1 <sup>+</sup> , 181.0 | 20      | 15, 10 |

注: \*为定量离子。



注: a: Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸; b: 硒代蛋氨酸; c: 硒代胱氨酸。

图1 3种硒代氨基酸MRM色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of 3 kinds of selenoamino acids

2.1.2 标准曲线方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限

以 3 种化合物的峰面积(*Y*)为纵坐标, 质量浓度(*X*, μg/L)为横坐标绘制标准曲线, 得到线性回归方程及相关系数; 以信噪比  $S/N \geq 3$  和  $S/N \geq 10$  计算方法检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)<sup>[28]</sup>。3 种硒代氨基酸的线性范围、线性方程、相关系数、方法检出限和定量限见表 3。3 种硒代氨基酸在 0.01~1.00 μg/L 范围内, 相关系数均大于 0.999, 说明线性关系良好。3 种硒代氨基酸的 LODs 在 0.0140~0.2430 μg/kg, LOQs 在 0.04624~0.8019 μg/kg。

2.1.3 准确度和精密度

用空白提取液逐级稀释标准储备溶液, 获得标准曲线溶液; 同时用水按相同的稀释倍数稀释标准储备溶

液, 得到与基质标准曲线相对应的溶液。基质效应系数以  $\eta$  表示:  $\eta=(\text{基质匹配标准曲线的斜率}-\text{溶剂标准曲线的斜率})/\text{溶剂标准曲线的斜率}$ 。若  $|\eta|<10\%$ , 说明无明显基质效应; 反之, 则说明具有明显基质增强或减弱效应<sup>[29]</sup>。选择空白孜然基质, 硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸和 Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸加标水平为 0.1、0.5、1.0 μg/L。采用水提法, 每个添加水平进行 6 次平行实验, 计算 3 种化合物的回收率和精密度。3 种硒代氨基酸化合物的回收率和精密度数据见表 4。

硒代胱氨酸和硒代蛋氨酸均有明显的基质抑制效应, Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸有明显的基质增强效应, 且基质干扰最大。3 种硒代氨基酸的加标回收率在 74.8%~102.6%, RSDs 在 1.2%~7.9%。说明采用水提法以及 UPLC-MS/MS 分析 3 种硒代氨基酸测定结果准确且操作便捷。

表 3 3 种硒代氨基酸的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限  
Table 3 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, LODs, and LOQs for the 3 kinds of selenoamino acids selenoaminoacids

| 化合物              | 线性范围/(μg/L) | 线性方程                   | 相关系数( <i>r</i> ) | LODs/(μg/kg) | LOQs/(μg/kg) |
|------------------|-------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|
| 硒代胱氨酸            | 0.01~1.00   | $Y=137.4X+514.1$       | 0.9993           | 0.2430       | 0.8019       |
| 硒代蛋氨酸            | 0.01~1.00   | $Y=23039.5X+37167.9$   | 0.9994           | 0.1310       | 0.4323       |
| Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸 | 0.01~1.00   | $Y=100979.0X+213548.0$ | 0.9998           | 0.0140       | 0.0462       |

表 4 3 种硒代氨基酸的回收率、精密度(n=6)

Table 4 Recoveries and precision of 3 kinds of selenoamino acids (n=6)

| 化合物              | 添加水平/(μg/L) | 回收率/% | RSDs/% |
|------------------|-------------|-------|--------|
| 硒代胱氨酸            | 0.1         | 87.6  | 6.5    |
|                  | 0.5         | 76.8  | 6.3    |
|                  | 1.0         | 102.6 | 1.2    |
| 硒代蛋氨酸            | 0.1         | 74.8  | 7.1    |
|                  | 0.5         | 79.2  | 7.6    |
|                  | 1.0         | 96.0  | 5.1    |
| Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸 | 0.1         | 78.4  | 7.9    |
|                  | 0.5         | 78.5  | 5.8    |
|                  | 1.0         | 81.8  | 3.9    |

注：相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

2.2 乌鲁木齐市售孜然 3 种硒代氨基酸分析与评价结果

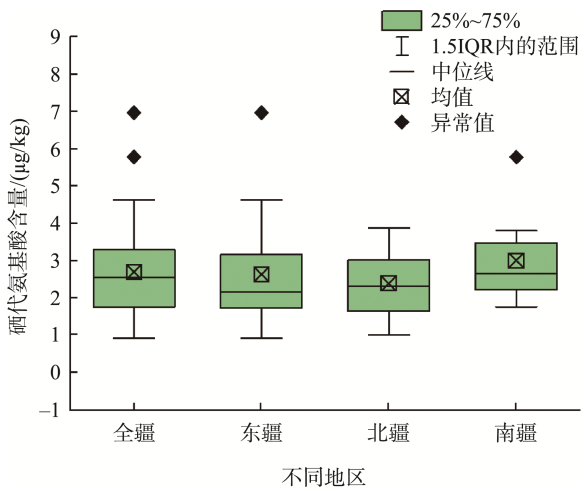
疆内各产地孜然硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸和 Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸 3 种硒代氨基酸含量总量均值为 2.700 μg/kg, 41 个样品中 3 种硒代氨基酸含量最高值为 6.970 μg/kg, 产地为吐鲁番, 3 种硒代氨基酸含量最低值为 0.91 μg/kg, 产地也为吐鲁番。由此可见, 在吐鲁番地区, 尽管地理环境相对集中, 但由于多种内在及外在因素的影响, 同一区域内所产孜然中硒代氨基酸的含量和质量仍可能呈现较大差异。如土壤条件, 即便在同一地区, 土壤类型的细微变化、有机质含量、酸碱度以及硒的有效态含量等均可能导致不同地块种植的孜然中硒代氨基酸含量有所不同; 气候因素同样不容忽视, 吐鲁番地区虽整体干旱少雨, 但局部小气候、日照时长、昼夜温差等因素的微小变化, 也可能影响植物对硒元素的吸收与转化效率, 进而反映在 3 种硒代氨基酸的实际积累水平上。另外, 种植技术和管理模式亦关乎孜然硒代氨基酸含量的高低。合理密植、适时灌溉、科学施肥、病虫害绿色防控等现代农业技术的应用程度, 直接影响着作物的健康生长和硒元素的有效利用。再者, 收获后的加工储藏环节同样会影响到孜然中硒代氨基酸的稳定性和活性<sup>[30]</sup>。

2.2.1 孜然样品中 3 种硒代氨基酸的具体分布情况

疆内各地孜然硒代氨基酸含量分布情况箱型图如下图 2 所示, 其中全疆、东疆、北疆及南疆的硒代氨基酸含量是由不同环节的硒代氨基酸含量平均值计算得到, 不同硒代氨基酸组织分布雷达图如下图 3 所示。

根据图 2 疆内各地孜然 3 种硒代氨基酸含量分布情况箱型图可看出全疆和东疆的 3 种硒代氨基酸总含量分布较为接近, 且东疆总量均值 2.635 μg/kg 与全疆 2.705 μg/kg 接近。在 1.5 倍的 4 分位距内来定义异常值, 发现东疆、南疆各出现一个异常值, 且东疆异常值高于南疆的异常值。北疆总量数据分布较密集, 其总量均值 2.396 μg/kg 最小, 没有明显

的异常值。南疆总量数据分布最密集, 其总量均值 3.003 μg/kg 最大。其中南疆总量的中位数最高已超高 2.500 μg/kg, 东疆总量的中位数最低。综上所述, 孜然样品中总量的均值大小顺序为: 南疆>全疆>东疆>北疆, 中位数大小顺序为: 南疆>全疆>北疆>东疆。



注：四分位距(interquartile range, IQR), 如果数据点比第一个四分位数低1.5IQR, 属于离群或极度离群; 全疆为疆内8个地区; 东疆为吐鲁番; 南疆为5个地区(喀什、焉耆、库尔勒、阿图什、阿克苏); 北疆为乌鲁木齐、伊犁。

图2 孜然3种硒代氨基酸含量分布情况箱型图  
Fig.2 Box plot of the distribution of 3 kinds of selenoamino acids content in *Cuminum cyminum* L.

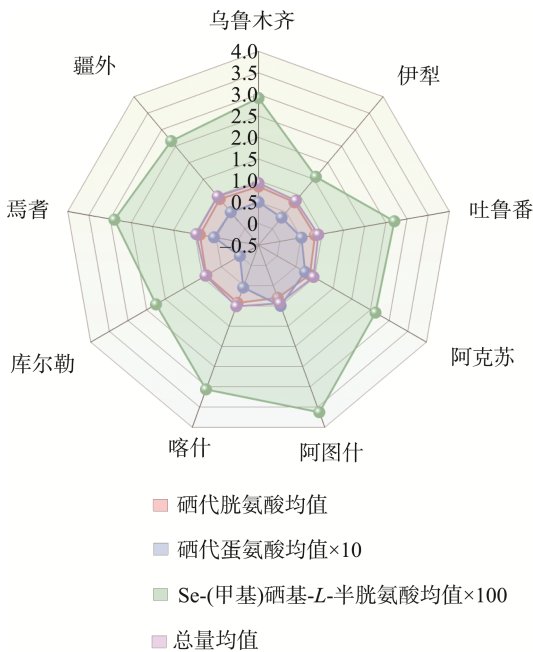


图3 不同硒代氨基酸组织分布雷达图  
Fig.3 Tissue distribution radar chart of different selenoamino acids

因硒代蛋氨酸和 Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸均值结果过小, 总量结果近似于硒代胱氨酸含量结果, 且在雷达图中不易比较各地区硒代蛋氨酸和 Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸含量均值结果, 故将各地区硒代蛋氨酸含量均值结果扩大 10 倍, 各地区 Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸含量均值结果扩大 100 倍后作图。由图 3 可知, 各地区硒代胱氨酸及总量大小顺序为: 喀什>疆外=库尔勒>焉耆>阿克苏>乌鲁木齐>吐鲁番>伊犁=阿图什; 硒代蛋氨酸含量均值大小顺序为: 阿图什>阿克苏>焉耆>喀什>吐鲁番>乌鲁木齐=疆外>伊犁>库尔勒; Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸含量均值大小顺序为: 阿图什>喀什>乌鲁木齐>焉耆>吐鲁番>疆外>阿克苏>库尔勒>伊犁。

### 2.2.2 孜然样品中 3 种硒代氨基酸占比分析

孜然样品中 3 种硒代氨基酸占比如下图 4 所示, 由图 4 可知, 硒代胱氨酸含量占比为 96.70%, 占比最大, 其次是硒代蛋氨酸含量占比为 3.10%, Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸含量占比最小, 其值为 0.20%。故在比较总量时, 各地区大小顺序与硒代胱氨酸含量大小顺序一致, Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸含量对总量大小顺序影响极小。

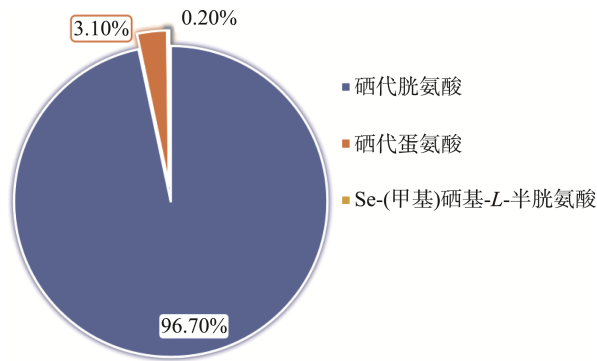


图4 3种硒代氨基酸的占比大小饼状图

Fig.4 Pie chart of the proportion of 3 kinds of selenoamino acids

### 2.2.3 不同环节中 3 种硒代氨基酸含量分析

孜然各环节中硒代氨基酸多种样品含量平均值柱状图如下图 5 所示。

根据图 5 疆内各地孜然各环节中 3 种硒代氨基酸平均含量柱状图中可以看出, 批发环节的硒代胱氨酸含量最高, 其次是零售超市环节, 最低的是农贸环节; 硒代蛋氨酸的含量在农贸环节和批发环节相差不大, 最低的是零售超市环节; Se-(甲基)硒基-L-半胱氨酸的含量在零售超市环节最高, 其次是农贸环节, 最低的是批发环节。3 种硒代氨基酸总量的含量在批发环节最高, 其次零售超市环节, 最低的是农贸环节。批发环节总量高可能是因为批发商直接对接产地或者大型加工企业, 能够获取到精心筛选和标准化生

产的孜然, 这些产品可能源自富含硒元素的土壤区域, 并经过科学合理的施肥管理, 从而增加了硒代氨基酸的生物转化和积累, 并且批发环节规模化采购, 批量购买的产品更有可能通过集中处理和存储, 减少了运输和储存过程中的氧化损失, 保持了硒代氨基酸的稳定性<sup>[31-32]</sup>; 而零售超市、农贸环节经过多次转手和分销, 商品可能来自多个不同的小型农户或生产基地, 土壤硒含量差异大, 导致产品中硒代氨基酸含量不一致, 且零售超市和农贸市场由于设施条件限制, 储存环境可能不利于保持硒代氨基酸这类易受环境影响的活性成分稳定, 如光照、温度和湿度等因素可能导致硒代氨基酸流失<sup>[33-34]</sup>。综上所述, 不同环节下的各种物质含量有明显差异, 3 个环节中硒代氨基酸总含量的大小顺序为批发环节>零售超市环节>农贸环节, 其中批发环节 3 种硒代氨基酸总含量较高。

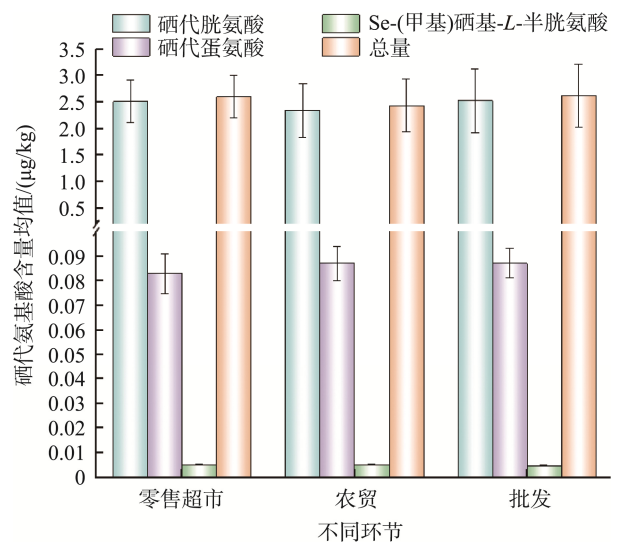


图5 孜然各环节中3种硒代氨基酸平均含量柱状图

Fig.5 Bar chart of average content of 3 kinds of selenoamino acids in various stages of *Cuminum cyminum* L.

### 2.2.4 孜然样品 3 种硒代氨基酸总量分级

按 3 种硒代氨基酸均值为 B、C 级分级线将 41 个孜然 3 种硒代氨基酸总量分为 A、B、C、D 4 级, 41 个样品编号、产地及购买地点如表 5 所示, 其分级结果如表 6 所示。

据实验数据可知, 在 A 级 8 个孜然样品中, 吐鲁番地区占 4 个样品数, 占 A 级样本数一半, 喀什地区占 2 个, 乌鲁木齐和阿图什各占 1 个, 在 D 级中吐鲁番地区也占多数, 由数据可看出吐鲁番地区孜然品质主要在 A 级及 D 级集中, 总体孜然品质较高。焉耆地区总量在 2.200~3.280 μg/kg, 品质较高主要分布在 B 级。总的来说, 吐鲁番、喀什、乌鲁木齐、阿图什、焉耆孜然品质较高。



| 表 5 孜然样品编号、产地、购买地点总量信息表<br>Table 5 Information table of <i>Cuminum cyminum</i> L. sample number, origin and total place of purchase |          |         |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------|----------------|
| 编号                                                                                                                                  | 产地       | 购买地点    | 总量<br>/(μg/kg) |
| D-1                                                                                                                                 | 吐鲁番      | 伊犁      | 3.660          |
| D-2                                                                                                                                 | 阿图什      | 伊犁      | 3.630          |
| D-3                                                                                                                                 | 伊犁       | 伊犁      | 2.060          |
| D-4                                                                                                                                 | 吐鲁番      | 北园春批发市场 | 4.620          |
| D-5                                                                                                                                 | 吐鲁番      | 北园春批发市场 | 0.910          |
| D-6                                                                                                                                 | 吐鲁番      | 北园春批发市场 | 1.730          |
| D-7                                                                                                                                 | 吐鲁番      | 北园春批发市场 | 2.000          |
| D-8                                                                                                                                 | 吐鲁番      | 北园春批发市场 | 1.720          |
| D-9                                                                                                                                 | 吐鲁番      | 北园春批发市场 | 2.860          |
| D-10                                                                                                                                | 阿克苏      | 北园春批发市场 | 2.100          |
| D-11                                                                                                                                | 吐鲁番      | 北园春批发市场 | 1.130          |
| D-12                                                                                                                                | 伊犁       | 北园春批发市场 | 1.000          |
| D-13                                                                                                                                | 托克逊      | 北园春批发市场 | 3.000          |
| D-14                                                                                                                                | 托克逊      | 新联批发市场  | 1.900          |
| D-15                                                                                                                                | 阿克苏      | 新联批发市场  | 2.560          |
| D-16                                                                                                                                | 焉耆       | 新联批发市场  | 3.280          |
| D-17                                                                                                                                | 吐鲁番      | 新联批发市场  | 2.990          |
| D-18                                                                                                                                | 喀什       | 新联批发市场  | 3.810          |
| D-19                                                                                                                                | 阿克苏      | 新联批发市场  | 2.580          |
| D-20                                                                                                                                | 延吉朝鲜族自治州 | 新联批发市场  | 2.880          |
| D-21                                                                                                                                | 托克逊      | 新联批发市场  | 1.730          |
| D-22                                                                                                                                | 吐鲁番      | 新联批发市场  | 2.190          |
| D-23                                                                                                                                | 喀什       | 新联批发市场  | 1.770          |
| D-24                                                                                                                                | 延吉朝鲜族自治州 | 新联批发市场  | 2.430          |
| D-25                                                                                                                                | 吐鲁番      | 新联批发市场  | 2.830          |
| D-26                                                                                                                                | 乌鲁木齐     | 九鼎批发市场  | 3.870          |
| D-27                                                                                                                                | 吐鲁番      | 九鼎批发市场  | 3.820          |
| D-28                                                                                                                                | 喀什       | 九鼎批发市场  | 5.800          |
| D-29                                                                                                                                | 焉耆       | 九鼎批发市场  | 2.760          |
| D-30                                                                                                                                | 吐鲁番      | 九鼎批发市场  | 3.350          |
| D-31                                                                                                                                | 吐鲁番      | 九鼎批发市场  | 1.380          |
| D-32                                                                                                                                | 阿克苏      | 九鼎批发市场  | 3.300          |
| D-33                                                                                                                                | 乌鲁木齐     | 九鼎批发市场  | 2.860          |
| D-34                                                                                                                                | 吐鲁番      | 九鼎批发市场  | 2.160          |
| D-35                                                                                                                                | 焉耆       | 九鼎批发市场  | 2.200          |
| D-36                                                                                                                                | 吐鲁番      | 九鼎批发市场  | 1.750          |
| D-37                                                                                                                                | 库尔勒      | 九鼎批发市场  | 2.250          |
| D-38                                                                                                                                | 乌鲁木齐     | 九鼎批发市场  | 3.020          |
| D-39                                                                                                                                | 乌鲁木齐     | 九鼎批发市场  | 2.310          |
| D-40                                                                                                                                | 伊犁       | 九鼎批发市场  | 1.650          |
| D-41                                                                                                                                | 吐鲁番      | 九鼎批发市场  | 6.970          |

根据实验结果表明,所有孜然 3 种硒代氨基酸总量均值为 2.700 μg/kg,其中所统计的 41 个样品中 3 种硒代氨基酸总量含量最高值为 6.970 μg/kg,最低值为 0.910 μg/kg,均产自吐鲁番,故同一区域内所产孜然中硒代氨基酸的含量和质量仍可能呈现较大差异。各地区硒代胱氨酸及总量大小

顺序为:阿图什>喀什>乌鲁木齐>焉耆>吐鲁番>疆外>阿克苏>库尔勒>伊犁,产自阿图什的孜然 3 种硒代氨基酸含量较高。

| 表 6 孜然的分级结果<br>Table 6 Grading results of <i>Cuminum cyminum</i> L. |      |          |                       |      |          |
|---------------------------------------------------------------------|------|----------|-----------------------|------|----------|
| 分级                                                                  | 编号   | 产地       | 分级                    | 编号   | 产地       |
| A 级<br>3.5~7.0 μg/kg                                                | D-41 | 吐鲁番      | C 级<br>2.0~<2.5 μg/kg | D-24 | 延吉朝鲜族自治州 |
|                                                                     | D-28 | 喀什       |                       | D-39 | 乌鲁木齐     |
|                                                                     | D-4  | 吐鲁番      |                       | D-37 | 库尔勒      |
|                                                                     | D-26 | 乌鲁木齐     |                       | D-35 | 焉耆       |
|                                                                     | D-27 | 吐鲁番      |                       | D-22 | 吐鲁番      |
|                                                                     | D-18 | 喀什       |                       | D-34 | 吐鲁番      |
| B 级<br>2.5~<3.5 μg/kg                                               | D-1  | 吐鲁番      | D 级<br>0~<2.0 μg/kg   | D-10 | 阿克苏      |
|                                                                     | D-2  | 阿图什      |                       | D-3  | 伊犁       |
|                                                                     | D-30 | 吐鲁番      |                       | D-7  | 吐鲁番      |
|                                                                     | D-32 | 阿克苏      |                       | D-14 | 托克逊      |
|                                                                     | D-16 | 焉耆       |                       | D-23 | 喀什       |
|                                                                     | D-38 | 乌鲁木齐     |                       | D-36 | 吐鲁番      |
|                                                                     | D-13 | 托克逊      |                       | D-6  | 吐鲁番      |
|                                                                     | D-17 | 吐鲁番      |                       | D-21 | 托克逊      |
|                                                                     | D-20 | 延吉朝鲜族自治州 |                       | D-8  | 吐鲁番      |
|                                                                     | D-9  | 吐鲁番      |                       | D-40 | 伊犁       |
|                                                                     | D-33 | 乌鲁木齐     |                       | D-31 | 吐鲁番      |
|                                                                     | D-25 | 吐鲁番      |                       | D-11 | 吐鲁番      |
|                                                                     | D-29 | 焉耆       |                       | D-12 | 伊犁       |
|                                                                     | D-19 | 阿克苏      |                       | D-5  | 吐鲁番      |
|                                                                     | D-15 | 阿克苏      |                       |      |          |

3 讨论与结论

本研究通过分析孜然样品中 3 种硒代氨基酸占比及具体分布情况并分析不同环节中 3 种硒代氨基酸含量,发现同一区域内所产孜然中硒代氨基酸的含量和质量仍可能呈现较大差异,如吐鲁番地区 3 种硒代氨基酸总含量就集中分布在 A 级、D 级范围内。在不同环节下的各种物质含量有明显差异,其中批发环节通过集中处理和存储,减少了运输和储存过程中的氧化损失,保持了硒代氨基酸的稳定性,3 种硒代氨基酸含量较高。

参考文献

[1] 梁志森,陈玉珍,李建华,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法同时测定植物性富硒食品中 7 种硒元素形态含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(9): 142-150.  
LIANG ZS, CHEN YZ, LI JH, et al. Simultaneously determination of the content of 7 kinds of selenium species in plant-based selenium-enriched

- food by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(9): 142–150.
- [2] 肖正春, 张卫明, 张广伦. 孜然民族植物学及其开发利用[J]. *中国野生植物资源*, 2014, 33(5): 46–48, 56.
- XIAO ZC, ZHANG WM, ZHANG GL. Cumin ethnobotany and its development and utilization [J]. *Chin Wild Plant Res*, 2014, 33(5): 46–48, 56.
- [3] 马梦梅, 木泰华, 孙红男, 等. 孜然特征性成分、功能性营养成分分析及生物活性的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(19): 378–383.
- MA MM, MU TH, SUN HN, *et al.* Research progress on characteristic components, functional nutrients, and bioactivities of cumin [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013, 34(19): 378–383.
- [4] AVERY JC, HOFFMANN PR. Selenium, selenoproteins and immunity [J]. *Nutrients*, 2018, 10(9): 1203.
- [5] ZHANG J, SAAD R, TAYLOR EW, *et al.* Selenium and selenoproteins in viral infection with potential relevance to COVID-19 [J]. *Redox Biol*, 2020, 37: 101715.
- [6] RAZAGHI A, POOREBRAHIM M, SARHAN D, *et al.* Selenium stimulates the antitumour immunity: Insights to future research [J]. *Eur J Cancer*, 2021, 155: 256–267.
- [7] 刘心悦, 肖立平, 张胜, 等. 低共熔溶剂提取孜然精油工艺优化、成分分析及其抗氧化活性[J]. *食品科技*, 2022, 47(6): 249–256.
- LIU XY, XIAO LP, ZHANG S, *et al.* Optimization of extraction process, component analysis and antioxidant activity of cumin essential oil using deep eutectic solvents [J]. *Food Sci Technol*, 2022, 47(6): 249–256.
- [8] 吴素玲, 张卫明, 孙晓明, 等. 不同产地孜然风味物质和黄酮等成分分析[J]. *中国调味品*, 2011, 36(3): 96–112.
- WU SL, ZHANG WM, SUN XM, *et al.* Analysis of flavor Substances and flavonoids in cumin from different origins [J]. *China Cond*, 2011, 36(3): 96–112.
- [9] MENG YB, ZHANG YY, JIA N, *et al.* Synthesis and evaluation of a novel water-soluble high Se-enriched *Astragalus polysaccharide* nanoparticles [J]. *Int J Biol Macromo*, 2018, 118: 1438–1448.
- [10] CARDOSO BR, COMINETTI C, SEALE LA. Editorial: Selenium, human health and chronic disease [J]. *Front Nutr*, 2022(8): 827759.
- [11] 覃新云, 农可懿, 吕其壮, 等. 微量元素硒的抗氧化作用研究进展[J]. *中国食品添加剂*, 2022, 33(10): 272–278.
- QIN XY, NONG KY, LV QZ, *et al.* Research progress on the antioxidant effects of trace element selenium [J]. *China Food Addit*, 2022, 33(10): 272–278.
- [12] PAWEL A, AGATA S, KATARZYNA N, *et al.* Metal-promoted synthesis of steroidal ethynyl selenides having anticancer activity [J]. *J Steroid Biochem*, 2023, 227: 106232.
- [13] 马传贵, 张志秀, 闫梅霞, 等. 微量元素硒及其吸收转化与富硒食品的研究[J]. *微量元素与健康研究*, 2022, 39(4): 45–48.
- MA CG, ZHANG ZX, YAN MX, *et al.* Research on trace element selenium and its absorption and transformation and selenium-enriched foods [J]. *Stud Trace Elem Health*, 2022, 39(4): 45–48.
- [14] 刘为, 尹金晶, 吴慕慈, 等. 富硒农产品中硒代氨基酸形态及其在不同蛋白组分中的分布[J]. *食品与机械*, 2022, 38(6): 45–51, 190.
- LIU W, YIN JJ, WU MC, *et al.* Forms of seleno-amino acids in selenium-enriched agricultural products and their distribution in different protein components [J]. *Food Mach*, 2022, 38(6): 45–51, 190.
- [15] 苟体忠, 张文华, 唐文华, 等. 18 种食用香料中的硒含量特征[J]. *中国调味品*, 2014, 39(12): 118–119, 128.
- GOU TZ, ZHANG WH, TANG WH, *et al.* Characteristics of selenium content in 18 kinds of edible spices [J]. *China Cond*, 2014, 39(12): 118–119, 128.
- [16] MASEKO T, CALLAHAN DL, DUNSHEA FR, *et al.* Chemical characterisation and speciation of organic selenium in cultivated selenium-enriched *agaricus bisporus* [J]. *Food Chem*, 2013, 141(4): 3681–3687.
- [17] 任江姿, 郑平, 吴景, 等. 硒代氨基酸提取与检测技术研究进展[J]. *湖南农业科学*, 2018(8): 123–127.
- REN JZ, ZHENG P, WU J, *et al.* Research progress on extraction and detection technology of seleno-amino acids [J]. *Hunan Agric Sci*, 2018(8): 123–127.
- [18] 刘文政, 贾亚琪, 周贻兵, 等. 超声提取结合 HPLC-ICP-MS 联用测定富硒山茶油中的硒形态[J]. *中国粮油学报*, 2023, 38(9): 197–203.
- LIU WZ, JIA YQ, ZHOU YB, *et al.* Determination of selenium species in selenium-enriched camellia oil by ultrasonic extraction combined with HPLC-ICP-MS [J]. *J Chin Cere Oils Assoc*, 2023, 38(9): 197–203.
- [19] 卢鑫, 张琳, 王铁良, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱 (HPLC-ICP-MS) 联用测定富硒小麦中硒代氨基酸[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1466–1472.
- LU X, ZHANG L, WANG TL, *et al.* Determination of seleno-amino acids in selenium-enriched wheat by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2023, 13(12): 1466–1472.
- [20] 王斌, 刘超群, 张腾霄, 等. 玉米芯多糖生物活性、提取纯化及结构修饰研究进展[J]. *食品科技*, 2022, 47(8): 174–178.
- WANG B, LIU CQ, ZHANG TX, *et al.* Research progress on the bioactivity, extraction and purification, and structural modification of corn cob polysaccharides [J]. *Food Sci*, 2022, 47(8): 174–178.
- [21] YE M, LI J, YU R, *et al.* Selenium speciation in selenium-enriched plant foods [J]. *Food Anal Method*, 2022, 15: 1377–1389.
- [22] 任业双, 王宽, 魏龙兵, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测大豆中 6 种典型农药残留[J]. *植物保护*, 2024, 50(2): 228–234, 266.
- REN YS, WANG K, WEI LB, *et al.* Detection of six typical pesticide residues in soybeans by dispersive solid-phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Plant Prot*, 2024, 50(2): 228–234, 266.
- [23] 傅群, 刘凤鸣, 何毓文, 等. UPLC-MS/MS 法测定食用植物油中乙基麦芽酚的基质效应[J]. *食品工业*, 2024, 45(3): 297–301.
- FU Q, LIU FM, HE YW, *et al.* Matrix effect in the determination of ethyl maltol in edible vegetable oils by UPLC-MS/MS [J]. *Food Ind*, 2024, 45(3): 297–301.
- [24] 范晶, 康帅, 刘芫汐, 等. UPLC-MS/MS 法测定何首乌及其混伪品中多糖的单糖组成[J]. *中国新药杂志*, 2024, 33(5): 449–457.
- FAN J, KANG S, LIU YX, *et al.* Determination of monosaccharide composition in *Polygonum multiflorum* and its adulterants by UPLC-MS/MS method [J]. *Chin J New Drugs*, 2024, 33(5): 449–457.
- [25] LI YL, JU SS, HUANG JJ, *et al.* Novel multifunctional natural selenium supplement development, *in vitro* and *in vivo* analysis, and risk-benefit assessment: Selenium-enriched chicory as a case study [J]. *J Clean Prod*,



- 2023, 382: 135273.
- [26] 汪芝香. 孜然籽的化学成分研究(II)[D]. 苏州: 苏州大学, 2020.  
WANG ZX. Study on the chemical components of cumin seeds (II) [D]. Suzhou: Soochow University, 2020.
- [27] KANG NX, YUAN RYK, HUANG LT, *et al.* Atypical nitrogen-containing flavonoid in the fruits of cumin (*Cuminum cyminum* L.) with anti-inflammatory activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(30): 8339–8347.
- [28] MOUSTAFA H, EL SSM, YOUSSEF AM. Synergistic impact of cumin essential oil on enhancing of UV-blocking and antibacterial activity of biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate)/clay platelets nanocomposites [J]. *J Thermoplast Compos*, 2023, 36(1): 96–117.
- [29] 陈春秀, 雷建容, 胡文, 等. 紫山药中硒元素富集特征分[J]. 安徽农学通报, 2023, 29(1): 21–24.  
CHEN CX, LEI JR, HU W, *et al.* Characteristics of selenium accumulation in purple yam [J]. *Anhui Agric Sci Bull*, 2023, 29(1): 21–24.
- [30] 李小城, 许宝玉, 张成浩, 等. 叶面补硒对红美人硒含量的影响[J]. 浙江农业科学, 2024, 65(2): 350–353.  
LI XC, XU BY, ZHANG CH, *et al.* Effects of foliar selenium application on selenium content in Hongmeiren [J]. *Zhejiang Agric Sci*, 2024, 65(2): 350–353.
- [31] 明松, 张静, 孙雪娜, 等. 富硒平菇和壶瓶碎米芥中含硒化合物的研究[J]. 现代食品, 2024, 30(1): 216–219.  
MING S, ZHANG J, SUN XN, *et al.* Study on selenium-containing compounds in selenium-enriched *Pleurotus ostreatus* and *Cardamine scutata* Thunb [J]. *Mod Food*, 2024, 30(1): 216–219.
- [32] 赵悦, 王冰玥, 冷小京, 等. 食品中硒的前处理方法以及检测技术[J]. 食品安全导刊, 2023(36): 151–156.  
ZHAO Y, WANG BY, LENG XJ, *et al.* Pretreatment methods and detection techniques for selenium in food [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2023(36): 151–156.
- [33] 邓家华, 王素丽, 曹猛猛, 等. 硒的生物学功能及其在猪生产上的应用研究进展[J]. 畜牧产业, 2022(12): 73–78.  
DENG JH, WANG SL, CAO MM, *et al.* Research progress on the biological functions of selenium and its application in pig production [J]. *Anim Agric*, 2022(12): 73–78.
- [34] 何浩英. 我国蔬菜质量安全追溯体系研究现状与展望[J]. 南方农业, 2023, 17(11): 187–191.  
HE HY. Research status and prospects of vegetable quality and safety traceability system in China [J]. *South China Agric*, 2023, 17(11): 187–191.

(责任编辑: 安香玉 韩晓红)

## 作者简介



梁秋艳, 硕士, 实验师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: 708949890@qq.com



华震宇, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全与检测技术。  
E-mail: 780016831@qq.com



刘河疆, 硕士, 正高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全与检测技术。  
E-mail: 12631499@qq.com