

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.05.015

富硒香菇规模化栽培实验及其富硒规律研究

王铁良^{1,2} 周晓华¹ 王炯³ 魏亮亮¹ 魏红¹ 张迪¹
孙江南^{1,2} 贾斌^{1,2} 刘进奎^{1,2*} 郭洁^{1,2*}

1. 河南省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 郑州 450002;
2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(郑州), 郑州 450002;
3. 三门峡市农业科学研究院, 河南 三门峡 472000

摘要 为了了解规模化栽培后富硒香菇的产量(生物学效率)及富硒规律,通过香菇栽培基质添加模式,采取规模化生产进行富硒香菇栽培实验,选取不同浓度硒营养强化剂对香菇品种“向阳二号”和“9608”进行添加,测定相对应的香菇生物学效率以及第一潮次和第二潮次的总硒及硒代氨基酸的含量。实验发现“向阳二号”香菇,在硒添加量较低(0~6 mg/kg)时,香菇的生物转化率基本不随硒添加量的增加而改变,当硒添加量继续增加(10~60 mg/kg)时,香菇的生物转化率整体低于低添加量;“9608”香菇,随着硒添加量的增加(0~60 mg/kg),香菇的生物转化率表现出微弱的增加趋势,但差异性不显著;而两种不同品种、潮次香菇的总硒及硒代氨基酸含量均随着硒添加量的增加而提高,但硒代氨基酸占总硒的比例变化趋势却有所不同,在 66.7%~85.4%。此外,对于不同品种的香菇,其第一潮次总硒含量在硒的添加量 0~20 mg/kg 的范围内呈现良好的规律性,总硒是基质(风干)中硒含量的约 4~5 倍。可见,按照拟定的规模化栽培模式进行生产栽培,可以得到总硒含量稳定、硒代氨基酸占总硒比>65%的富硒香菇产品,对富硒香菇产业的发展有一定的指导意义。

关键词 富硒香菇;规模化生产;硒代氨基酸;生物学效率;富硒规律

中图分类号:O657.31 TH744.16 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)05-0505-08

Study on Large-Scale Cultivation of Selenium-enriched *Lentinus Edodes* and Its Selenium-enriched Rules

WANG Tieliang^{1,2}, ZHOU Xiaohua¹, WANG Jiong³, WEI Liangliang¹,
WEI Hong¹, ZHANG Di¹, SUN Jiangnan^{1,2}, JIA Bin^{1,2}, LIU Jinxi^{1,2*}, GUO Jie^{1,2*}

(1. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Henan Academy of
Agricultural Sciences, Zhengzhou, Henan 450002, China;

2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products (Zhengzhou), Ministry of
Agriculture, Zhengzhou, Henan 450002, China;

3. Sanmenxia Academy of Agricultural Sciences, Sanmenxia, Henan 472000, China)

收稿日期:2022-07-04 修回日期:2022-11-07

基金项目:河南省农业科学院自主创新基金项目(2022ZC58)

作者简介:王铁良,男,助理研究员,主要从事农产品质量安全及农业标准化研究。E-mail:30031409@qq.com

* 通信作者:刘进奎,女,副研究员,主要从事农产品质量安全及农业标准化研究。E-mail:1484931943@qq.com

郭洁,女,助理研究员,主要从事农产品质量安全及农业标准化研究。E-mail:150819762@qq.com

引用格式:王铁良,周晓华,王炯,等.富硒香菇规模化栽培实验及其富硒规律研究[J].中国无机分析化学,2023,13(5):505-512.

WANG Tieliang, ZHOU Xiaohua, WANG Jiong, et al. Study on Large-Scale Cultivation of Selenium-enriched *Lentinus Edodes* and Its Selenium-enriched Rules[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 505-512.

Abstract To understand the yield (biological efficiency) and selenium enrichment rules of selenium-enriched *Lentinus edodes* after large-scale cultivation, the cultivation experiment of selenium-enriched *Lentinus edodes* was carried out by large-scale production through the model of substrate addition. Different concentrations of selenium were selected to add to *Lentinus edodes* “Xiangyang II” and “9608”, the biological efficiency of *Lentinus edodes* and the contents of selenium and seleno-amino acids in the first and second tides were determined. It was found that the biological efficiency of “Xiangyang II” *Lentinus edodes* did not change significantly at low Se supplemental level (0—6 mg/kg), and when the Se supplemental level continued to increase (10—60 mg/kg), the biological efficiency of *Lentinus edodes* was lower than that at low Se supplemental level. For *Lentinus edodes* “9608”, with the increase of selenium supplemental level (0—60 mg/kg), the biological efficiency of *Lentinus edodes* showed a slightly increasing trend, but the difference was not significant. The total and seleno-amino acids contents of the two different varieties of *Lentinus edodes* increased with the increase of selenium supplemental level, but the proportion of seleno-amino acids in total selenium did not change significantly with the increase of selenium supplemental level, and the proportion was 66.7%—85.4%. For different varieties of *Lentinus edodes*, the total selenium content in the first tide showed a good regularity in the range of selenium supplemental level 0—20 mg/kg, and the total selenium is about 4—5 times the selenium content in the matrix (air-dried). Therefore, according to the large-scale cultivation mode, selenium-riched *Lentinus edodes* with stable total selenium content and seleno-amino acids accounting for more than 65% of total selenium can be obtained, which has certain guiding significance for the development of selenium-riched *Lentinus edodes* industry.

Keywords selenium-enriched *Lentinus edodes*; large scale production; seleno-amino acids; biological efficiency; selenium-enriched rules

硒对人类以及动物来说是一种必需的微量元素^[1-3],除了本身可以作为一种必不可少的营养物质,还被流行病学证实有重要的抗癌预防效果^[4-6],且其抗癌作用已在众多动物实验中得到验证^[7-8]。因此,越来越多的富硒商品涌现在人们的视野中,众所周知,无机硒(硒酸根、亚硒酸根)不利于人体吸收,且过量摄入会有一定的毒性,而有机硒(硒代氨基酸等)则是易于被人体吸收利用的硒形式,基于此,各种食品中有机硒的检测应运而生^[9-10]。

香菇又名花菇、香蕈、香信、香菌、冬菇、香蕈,为小皮伞科香菇属植物,我国栽培香菇约有 800 年历史,是世界上栽培香菇最早的国家。香菇味道鲜美,营养丰富,是一种食药同源的食物,具有很高的营养、药用和保健价值^[11-13],且香菇菌丝体是一种很神奇的存在,因为除了它本身耐硒能力比较强外,还有很强的富硒能力^[14-15],它可以很轻易地把无机硒转化为有机硒,利于人体吸收利用。基于富硒香菇的神奇作用,关于富硒香菇的研究报道也层出不穷^[16-19],孙向东等^[20]采用的富硒香菇为市场购买,且只是测量总硒;YOSHIDA 等^[21]富硒香菇为市场购买,测定了硒的形态,但除了无机硒外只测定了硒代蛋氨酸;林琳等^[14]采用 PDA 培养基制备富硒菌

丝体,且只是检测其中氨基酸含量,并未测定硒代氨基酸;KLIMASZEWSKA 等^[22]采用实验室液态培养基方式培养菌丝,通过培养基中添加硒来合成高含量的硒甲基硒代半胱氨酸,且硒甲基硒代半胱氨酸浓度的增加与硒代蛋氨酸的生物合成及总硒含量高度相关;张正伟等^[23]采用固态栽培模式,但每个添加只有 30 袋,且虽提到总硒及有机硒,但其有机硒为总硒和无机硒差减法测得,未进行硒代氨基酸形态分析,并未说明有机硒的存在形态。目前文献中存在的富硒香菇栽培基本上是实验室型或者小规模种植型,这种模式下,各种条件能够做到更加精准地控制,但是若要大规模推广,还需要规模化种植的数据作为支撑,且规模化管理栽培得到的香菇中随着硒的添加其硒代氨基酸的变化规律研究也未见报道。

通过香菇栽培基质硒营养强化添加模式^[24],采取规模化生产进行富硒香菇栽培实验,了解不同硒添加浓度下,富硒香菇的总硒及硒代氨基酸含量变化规律,了解香菇对硒的耐受力以及施硒对香菇的产量影响,进而建立一种规模化、标准化富硒香菇生产技术,为发展富硒香菇产业、优化香菇产业结构、生产优质、营养、健康的特色香菇农产品提供参考依据。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

硒(1 000 mg/L, 国家有色金属及化学材料分析测试中心), 硒代半胱氨酸(99%, 美国 BOC Sciences 公司), 甲基硒代半胱氨酸、亚硒酸根、硒酸根、硒代蛋氨酸标准溶液(中国计量科学研究院), 磷酸氢二铵、硼氢化钾、氢氧化钾, 碘化钾、四丁基溴化铵均为优级纯, 均购于天津市科密欧化学试剂有限公司, 链酶蛋白酶 E(上海源叶科技有限公司), 甲醇(色谱纯, 购于美国 Supelco 公司), 盐酸、硝酸、高氯酸均为优级纯(购于苏州晶瑞化学股份有限公司)亚硒酸钠(食品营养强化剂, 99.7%, 成都万象宏润生物科技有限公司), 实验用水均为超纯水。

1.2 仪器和设备

SA-50 液相色谱-原子荧光光谱联用仪(北京吉天仪器有限公司), Milli-Q Sythesis 超纯水系统(美国 Millipore 公司), JP-300C 高速多功能粉碎机(永康市久品工贸有限公司), 超声仪(昆山市超声仪器有限公司), 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司), SHA-B 恒温振荡器(常州国华电器有限公司), ZXFD-B5250 鼓风干燥器(上海智诚分析仪器制造有限公司), 食用菌料装袋机(西峡县永丰瑞食用菌机械有限公司), 蘑菇灭菌器(河南省兰考县华蕈食用菌设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 仪器条件

液相色谱条件: 色谱柱 Agela MP-C18(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相 30 mmol/L (NH₄)₂HPO₄+0.5 mmol/L 四丁基溴化铵+2% 甲醇(甲酸调节 pH=6.0), 流速 1.0 mL/min, 进样量 100 μL。

氢化物发生参数: 载流 10% HCl, 还原剂 0.35% KOH+2% KBH₄+0.1% KI, 紫外消解。

原子荧光参数: 硒空心阴极灯, 负高压 300 V, 灯电流 90/45 mA, 载气 300 mL/min, 屏蔽气 600 mL/min。

氢化物发生参数: 载流 5% HCl, 还原剂 0.5% KOH+1% KBH₄。

1.3.2 标准溶液及硒营养强化剂水溶液配制

分别取亚硒酸根[Se(IV)]、硒酸根[Se(VI)]、硒代半胱氨酸(Secys)、甲基硒代半胱氨酸(SeMecys)、硒代蛋氨酸(Se-Met)等配制成 1.00 mg/L 的混合标准溶液中间液, 取中间液适量配制成不同浓度的标准曲线系列浓度, 等待上机检测硒形态。

取硒标准液配制成 10 mg/L 与 100 μg/L 标准中间液, 取适量配制成不同浓度的标准曲线系列浓度, 盐酸(5+95)定容, 等待上机检测硒。

根据栽培基质量(以风干含量计), 称取计算量的食品营养强化剂亚硒酸钠溶解于约 2 L 水中, 待拌料过程加入。

1.4 数据计算和分析

使用 Microsoft Office Excel 2003 进行数据整理, 社会科学统计软件(SPSS 20.0)进行邓肯氏单因素方差分析, Origin 9.0 进行图片处理。

2 香菇的规模化种植实验

2.1 种植概况

2020 年 3 月至 2021 年 5 月在三门峡市农业科学研究院食用菌所进行富硒香菇规模化生产实验。全程采用规模化生产方式(机械拌料、自动装袋)开展富硒香菇的栽培实验, 该种植实验选择小型菌棒(干料 0.45 kg), 选择两个香菇品种“向阳二号”和“9608”。硒营养强化剂添加浓度(以 Se 计, 基质以风干含量计)分别为 0、1、2、6、10、20、40、60 mg/kg, “向阳二号”样品对应名称为 S1-0、S1-1、S1-2、S1-3、S1-4、S1-5、S1-6、S1-7; “9608”样品对应名称为 S2-0、S2-1、S2-2、S2-3、S2-4、S2-5、S2-6、S2-7。每组栽种三个平行, 每个平行 500 袋。

2.2 生产技术管理

香菇的规模化种植实验参考标准《食用菌生产技术规范》(NY/T 2375—2013)与《香菇生产技术规范》(GB/Z 26587—2011)。

本实验采用机械拌料, 首先将相应质量的木屑、麦麸和石灰加入拌料机搅拌, 开始注水, 当拌料机内混合料已全部被水润湿后, 在拌料机开始拌料时喷雾加入相对应浓度的硒营养强化剂, 而后继续拌料直至均匀。装袋、灭菌、接种、发菌期管理、出菇期管理、采收、潮间管理、冷藏、干制等均按照标准执行。

2.3 样品制备

样品制备时先 60 °C 烘干 5 h, 粉碎, 过 100 目(150 μm)筛, 储存于干净的密封袋中, 备用。粉碎按照由低浓度到高浓度顺序, 并用待粉试样 2~3 次洗磨, 避免交叉污染。

3 总硒及硒代氨基酸检测

3.1 总硒的测定

香菇样品总硒的测定采用湿法消解, 用原子荧光光谱法测定, 参考标准《食品安全国家标准 食品

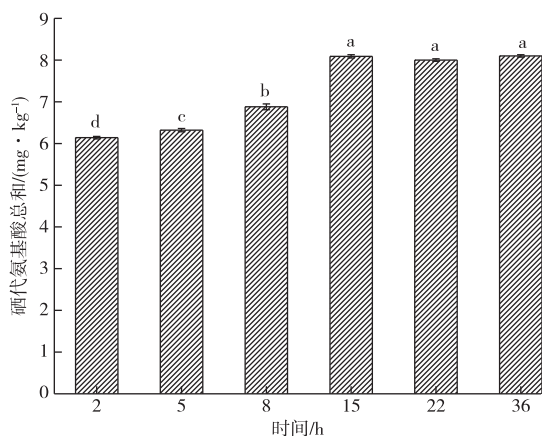
中硒的测定》(GB 5009.93—2017)中“第一法 氢化物原子荧光光谱法”。

3.2 硒代氨基酸的测定

香菇样品中硒形态的检测参考标准《富硒农产品》(GH/T 1135—2017)中“附录 A 硒代氨基酸含量的测定方法”,按照以下方法进行测定。称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)香菇试样,加入 8 mL 超纯水,15 mg 链酶蛋白酶 E,震荡混匀后于 37 °C 下恒温振荡 15 h,超声 10 min,然后用 10 000 r/min 离心机离心 10 min,先过 C18 小柱,再过 0.22 μm 有机滤膜后上机。每个样品做三个平行,同时做样品空白。

3.2.1 提取时间的选择

选择恒温振荡提取时间分别为 2、5、8、15、22、36 h 对 S1-2 第一潮次香菇样品进行提取,结果见图 1。实验发现,随着提取时间的增长,提取到的硒代氨基酸总和先增加,在提取时间为 15 h 时达到最大值,时间继续增长,提取到的硒代氨基酸总和变化差异性不显著,故选择提取时间为 15 h。



注:图中不同字母间代表显著性差异($p < 0.05$)

Note: Different letters in the picture represent significant differences ($p < 0.05$)

图 1 提取时间对香菇中提取到的硒代氨基酸总和的影响

Figure 1 Effects of extraction time on total selenoamino acids extracted from *Lentinus edodes*.

3.2.2 酶的选择

选择组合纤维素酶+蛋白酶 K+链酶蛋白酶 E、蛋白酶 K+链酶蛋白酶 E、链酶蛋白酶 E、蛋白酶 K 四种酶组合添加方式对 S1-2 第一潮次香菇样品进行添加酶解,结果见图 2。实验发现对于香菇中硒代

氨基酸的提取起关键作用的是链酶蛋白酶 E,酶量不变的情况下,只需添加链酶蛋白酶 E 一种即可达到最佳提取条件。

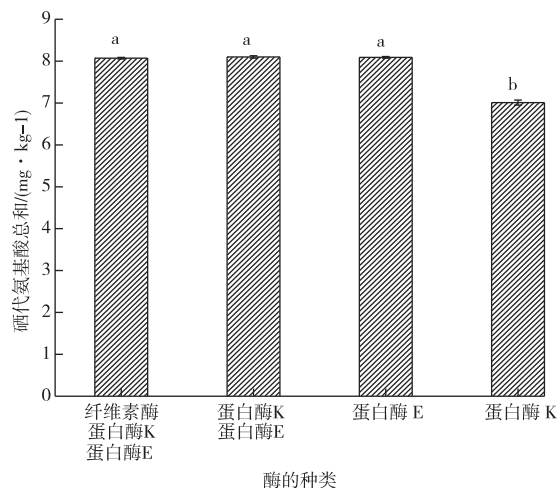


图 2 酶的种类对香菇中提取到的硒代氨基酸总和的影响

Figure 2 Effects of enzyme types on total selenoamino acids extracted from *Lentinus edodes*.

4 结果与分析

4.1 香菇生长情况分析

为了解富硒处理对香菇产量的影响,分别在不同组别中随机挑选出 100 袋菌棒,每个组别共 3 个平行。对其香菇的总出菇量(全部潮次)进行了称量。最终计算出香菇产量及生物学效率(生物学效率在食用菌栽培中是指蘑菇子实体鲜重与培养料基质干重的百分比)。结果见表 1 和图 3。

通过表 1 和图 3 的结果可以看出,虽然在香菇生长过程中通过观察,没有发现硒营养强化对香菇生长状态的影响,但其产量表现出了不同。而且不同香菇品种,其产量受硒营养强化的影响趋势略有不同,说明品种不同,对硒的耐受能力不同。“向阳二号”香菇,在硒添加量较低时(0~6 mg/kg),香菇的生物转化率基本不随硒添加量的增加而改变,没有显著性差异,当硒添加量继续增加时(10~60 mg/kg),香菇的生物转化率整体低于低添加量。“9608”香菇,随着硒添加量的增加(0~60 mg/kg),香菇的生物转化率表现出微弱的增加趋势,但差异性不显著。

表 1 不同硒添加浓度下富硒香菇产量及生物学效率
Table 1 Yield and biological efficiency of Selenium-enriched lentinula edodes under different Selenium supplemental concentrations

样品编号	硒添加量/(mg·kg ⁻¹)	产量 1(鲜)/kg	产量 2(鲜)/kg	产量 3(鲜)/kg	菌袋干重/kg	平均生物学效率/%
S1-0	0	37.63	40.94	41.04	45	88.6±2.5 ^{ab}
S1-1	1	37.59	42.68	38.8	45	88.2±3.4 ^{ab}
S1-2	2	44.52	39.16	40.52	45	92.0±3.6 ^a
S1-3	6	43.16	38.89	37.71	45	88.7±3.7 ^{ab}
S1-4	10	35.98	36.35	37.98	45	81.7±1.4 ^b
S1-5	20	35.98	40.16	41.31	45	87.0±3.6 ^{ab}
S1-6	40	32.63	31.92	29.29	45	69.5±2.2 ^c
S1-7	60	30.03	31.1	31.21	45	68.4±0.9 ^c
S2-0	0	30.38	31.6	35.37	45	72.1±3.3 ^A
S2-1	1	33.62	32.45	31.55	45	72.3±1.3 ^A
S2-2	2	31.42	34.02	31.91	45	72.1±1.8 ^A
S2-3	6	32.9	32.93	29.63	45	70.7±2.5 ^A
S2-4	10	32.09	31.82	36.06	45	74.1±3.0 ^A
S2-5	20	33.48	33.29	34.09	45	74.7±0.5 ^A
S2-6	40	34.44	31.07	37.24	45	76.1±4.0 ^A
S2-7	60	36.02	32.81	34.19	45	76.3±2.1 ^A

注:每组同一列中不同字母间代表显著性差异($p < 0.05$);大写字母代表($p < 0.01$)。

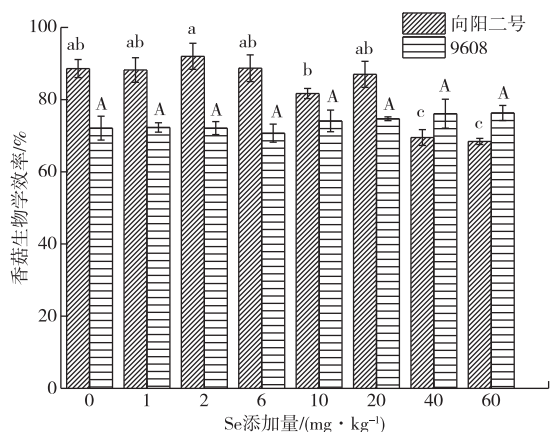


图 3 硒添加量对“向阳二号”和“9608”香菇生物学效率的影响

Figure 3 Effects of Selenium supplemental levels on biological efficiency of “Xiangyang II” and “9608” lentinus edodes.

可以认为,“9608”香菇相比较于“向阳二号”对硒的耐受力更优。但较低的硒添加量,不会影响两个品种的香菇生长状态,香菇产量(生物学效率)不会受到明显影响。另外,“向阳二号”整体生物学效率高于“9608”。

4.2 香菇中总硒及硒形态含量的分析

4.2.1 5种硒形态的色谱图

按照已有硒形态色谱方法^[25]进行硒形态测定,5种硒形态的标准色谱图与S1-2第一潮次样品色谱

图见图4。从图4可知,5种硒形态在11min内实现了基线分离,能够满足实验要求,而S1-2第一潮次样品中含有硒代半胱氨酸和硒代蛋氨酸两种形态。

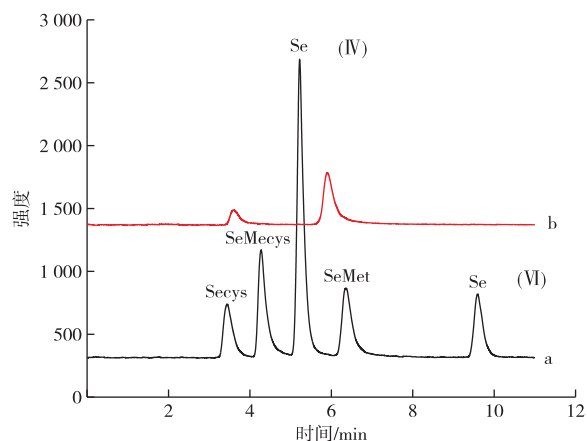


图 4 a)5种硒形态标准溶液色谱图(浓度均为100 μg/L); b)S1-2第一潮次样品色谱图。

Figure 4 a)Chromatogram of a standard solution of 5 kinds of selenium species(100 μg/L); b)Chromatogram of first tide sample S1-2.

4.2.2 香菇中总硒及硒形态含量的分析

按照硒的检测方法对“向阳二号”和“9608”两个不同潮次不同硒营养强化添加量的香菇子实体的硒及硒形态进行检测,结果见表2。

表 2 “向阳二号”和“9608”两个潮次不同添加量的硒及有机硒结果

Table 2 Results of selenium and organic selenium with different selenium supplemental levels in “Xiangyang II” and “9608”

/(mg · kg⁻¹)

样品 编号	硒添加量	总硒	硒代半胱氨酸	甲基硒代 半胱氨酸	亚硒酸根 Se(IV)	硒代蛋氨酸 SeMet	硒酸根 Se(VI)	硒代氨基酸 总和	硒代氨基酸占 总硒比/%
S1-0 ¹	0	0.32±0.01	-	-	-	-	-	-	-
S1-1 ¹	1	5.46±0.06	0.59±0.01	-	-	3.61±0.01	-	4.20±0.01	76.9±0.2 ^b
S1-2 ¹	2	10.50±0.04	2.56±0.02	-	-	5.53±0.04	-	8.09±0.04	77.0±0.2 ^b
S1-3 ¹	6	32.80±0.02	10.8±0.1	-	-	14.8±0.2	-	25.6±0.3	78.0±0.5 ^a
S1-4 ¹	10	44.5±0.2	15.4±0.2	-	-	15.8±0.2	-	31.2±0.4	70.1±0.5 ^c
S1-5 ¹	20	105±1	52.2±0.1	-	-	18.8±0.0	-	71.0±0.1	67.6±0.06 ^c
S1-6 ¹	40	147±1	76.5±0.2	-	-	23.6±0.3	-	100±0.4	68.0±0.2 ^{de}
S1-7 ¹	60	170±1	88.8±0.1	-	-	28.3±0.2	-	117±0.3	68.8±0.1 ^d
S2-0 ¹	0	0.30±0.02	-	-	-	-	-	-	-
S2-1 ¹	1	5.12±0.00	-	-	-	3.69±0.20	-	3.69±0.20	72.1±2.2 ^a
S2-2 ¹	2	9.53±0.06	-	-	-	6.70±0.15	-	6.70±0.15	70.3±0.9 ^{ab}
S2-3 ¹	6	27.3±0.1	0.82±0.02	-	-	18.0±0.1	-	18.8±0.1	68.9±0.2 ^{ab}
S2-4 ¹	10	46.5±0.2	5.63±0.01	-	-	25.6±0.5	-	31.2±0.5	67.1±0.6 ^b
S2-5 ¹	20	98.7±1.1	8.75±0.03	-	-	57.9±0.4	-	66.7±0.4	67.6±0.2 ^b
S2-6 ¹	40	124±1	13.3±1.3	-	-	70.7±1.5	-	84.0±2.7	67.7±1.3 ^b
S2-7 ¹	60	152±1	21.5±0.2	-	-	80.6±1.3	-	102±1	67.1±0.6 ^b
S1-0 ²	0	0.16±0.02	-	-	-	-	-	-	-
S1-1 ²	1	3.21±0.00	-	-	-	2.14±0.17	-	2.14±0.17	66.7±3.0 ^c
S1-2 ²	2	7.35±0.22	-	-	-	5.15±0.25	-	5.15±0.25	70.1±1.9 ^c
S1-3 ²	6	22.3±0.8	5.62±0.13	-	-	11.8±0.8	-	17.4±1	78.0±2.4 ^b
S1-4 ²	10	30.3±0.8	13.1±0.4	-	-	11.2±0.3	-	24.3±0.3	80.2±0.6 ^{ab}
S1-5 ²	20	54.2±1.0	25.0±0.5	-	-	18.9±0.7	-	43.9±0.3	81.0±0.3 ^{ab}
S1-6 ²	40	107±1	56.5±1.8	-	-	31.8±1.1	-	88.3±2.7	82.5±1.5 ^{ab}
S1-7 ²	60	130±2	73.1±0.5	-	-	37.9±1.1	-	111±1	85.4±0.6 ^a
S2-0 ²	0	0.15±0.02	-	-	-	-	-	-	-
S2-1 ²	1	4.35±0.06	-	-	-	3.18±0.16	-	3.18±0.16	73.1±2.2 ^a
S2-2 ²	2	9.91±0.52	-	-	-	7.14±0.14	-	7.14±0.14	72.0±0.8 ^{ab}
S2-3 ²	6	24.9±1.0	2.52±0.07	-	-	15.0±0.7	-	17.5±0.8	70.3±1.8 ^{abc}
S2-4 ²	10	40.4±1.1	4.92±0.06	-	-	22.2±0.7	-	27.1±0.7	67.1±1.0 ^c
S2-5 ²	20	79.8±0.8	7.63±0.22	-	-	46.5±2.9	-	54.1±3.1	67.8±2.2 ^{bc}
S2-6 ²	40	105±2	13.0±0.6	-	-	57.6±0.7	-	70.6±1.0	67.2±0.6 ^c
S2-7 ²	60	121±1	19.6±0.8	-	-	61.5±0.8	-	81.1±0.6	67.0±0.3 ^c

注:¹为第一潮次样品;²为第二潮次样品;每组同列不同字母表示存在显著性差异($p < 0.05$);¹⁾单位为%。

从表 2 可知,两个品种不同潮次的香菇中总硒含量均随着硒添加量的增加而增加,但在硒添加量超过 20 mg/kg 后,香菇中总硒含量的增加趋势有一个明显的减缓过程。首先对于“向阳二号”来说,第一潮次硒的添加量在 0~20 mg/kg 的范围内,总硒是基质(风干)中硒含量的约 5 倍,超过 20 mg/kg 后增长渐缓,而第二潮次硒的添加量在 0~20 mg/kg 的范围内,总硒是基质(风干)中硒含量的约 3 倍,同样,超过 20 mg/kg 后增长渐缓;对于“9608”来说,第一潮次硒的添加量在 0~20 mg/kg 的范围内,总硒也是基质(风干)中硒含量的约 5 倍,而第二潮次硒的添加量在 0~20 mg/kg 的范围内,总硒则是基质(风干)中硒含量的约 4 倍。由此可见,对于不同品种的香菇,其第一潮次总硒含量在硒的添加量在 0~20 mg/kg 的范围内呈现良好的规律性,而硒的添加量超过 20 mg/kg 后总硒

增长趋势有明显的减缓,且第二潮次总硒含量明显低于第一潮次。

另外,就硒形态来说,此次栽培的两种不同浓度不同潮次的富硒香菇产品中无机硒(亚硒酸根、硒酸根)的测试结果均为未检出,而是以硒代半胱氨酸和硒代蛋氨酸两种硒代氨基酸形态存在,且硒代氨基酸占总硒比在 66.7%~85.4%,满足标准《富硒农产品》(GH/T 1135—2017)中有关富硒食用菌要求硒代氨基酸占总硒百分比>65%的规定,而未检测出的硒形态可能是硒糖、硒核酸、未水解的大分子硒蛋白等。从表 2 中硒代氨基酸占总硒比可以看出,对于“向阳二号”第一潮次来说,硒代氨基酸占比先升高,在硒添加量超过 6 mg/kg 后开始下降,差异性显著,而第二潮次中,硒代氨基酸占比则一直随硒添加量增加而增加,在硒添加量为 60 mg/kg 时达到最大为 85.4%;对于“9608”来说,第一潮次硒代氨基酸占

比均随着硒添加量的增加而整体呈下降趋势,但当硒添加量超过 2 mg/kg 后差异性不显著,第二潮次硒代氨基酸占比也随着硒添加量的增加而整体呈下降趋势,但当硒添加量超过 6 mg/kg 后差异性不显著。且在本次栽培的香菇中未检测到无机硒,再一次印证了香菇对于无机硒具有较强的生物转化能力。

5 结论

通过规模化生产模式对香菇品种“向阳二号”和“9608”进行富硒香菇栽培实验发现,虽然对于“向阳二号”来说,随着硒添加量的增加,其产量会受到一些影响,但总体来说还高于受影响较小的“9608”。此外,从两个品种富硒香菇产品中总硒含量分析结果可以看出,两个品种的香菇中总硒含量均随着硒的添加量的增加而增加,而且,两个品种的香菇中总硒含量的增加趋势都比较接近(尤其硒的添加量在 0~20 mg/kg)。按照此技术规程进行生产栽培,可以得到总硒含量稳定、硒代氨基酸占总硒比>65%的富硒香菇产品,香菇种植者可以根据不同含量选择生产食用或生产保健食品,且使用过后的菌棒还可以作为硒肥进行下一次栽培使用,或其他富硒食品的生产使用,避免了材料的浪费及环境的污染,与我国绿色生态、循环农业发展理念相吻合。

参考文献

- [1] 罗建民,彭翠红,杨智威. 分子荧光光谱法测定富硒大米中的痕量硒[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 81-85.
LUO Jianmin, PENG Cuihong, YANG Zhiwei. Determination of trace selenium in selenium-enriched rice by molecular fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 81-85.
- [2] 尚翠,杨远,罗兰芳,等. 湿法消解-原子荧光光谱法测定农产品中的硒[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 146-149.
SHANG Cui, YANG Yuan, LUO Lanfang, et al. Determination of selenium in agricultural products by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 146-149.
- [3] 张晓梅,潘兴富. 湿法消解-原子荧光光谱法测定全血中硒[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 156-160.
ZHANG Xiaomei, PAN Xingfu. Determination of selenium in whole blood by atomic fluorescence method with wet digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 156-160.
- [4] LESLEY J, JOHNSON SUSAN L, MEACHAM LAURA J, et al. The antioxidants-vitamin C, vitamin E, selenium, and carotenoids[J]. Journal of Agromedicine, 2003, 9(1): 65-82.
- [5] SCHRAUZER G N. Anticarcinogenic effects of selenium [J]. Cellular and molecular life sciences: CMLS, 2000, 57(13/14): 1864-1873.
- [6] 张晓敏,郭颖超,刘卫. 高效液相色谱-原子荧光光谱法测定农作物中无机硒的含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 18-22.
ZHANG Xiaomin, GUO Yingchao, LIU Wei. Determination of inorganic selenium in crops by high-performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrum [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 18-22.
- [7] VERNIE L N. Selenium in carcinogenesis [J]. Biochimica et Biophysica Acta, 1984, 738: 203-217.
- [8] IP C. Selenium inhibition of chemical carcinogenesis [J]. Federation Proceedings, 1985, 44: 2573-2578.
- [9] 刘笑笑,金秋,张振都,等. 超声辅助酶法提取-液相色谱-原子荧光光谱法测定富硒黑木耳中硒形态[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 163-170.
LIU Xiaoxiao, JIN Qiu, ZHANG Zhendu, et al. Determination of selenium speciation in Se-enriched auricularia auricula by atomic fluorescence spectroscopy with ultrasonic-assisted enzymatic extraction [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 163-170.
- [10] 叶梅,虞锐鹏,丛欣,等. 富硒藜叶碎米茅中硒化合物的形态分析与鉴定[J]. 分析测试学报, 2022, 41(1): 100-107.
YE Mei, YU Ruipeng, CONG Xin, et al. Detection and identification of selenium compounds in selenium-enriched cardamine violifolia [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(1): 100-107.
- [11] 刘文玲,江洁,解彬,等. 富硒香菇硒分布和蛋白质营养价值的评价 [J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(2): 101-106.
LIU Wenling, GANG Jie, XIE Bin, et al. The distribution of selenium in lentinus edodes and evaluation of its nutrient value of protein [J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(2): 101-106.
- [12] 任怡莲,黄新玲,黄绪梅,等. 富硒香菇菌种筛选及关键栽培技术 [J]. 宁夏农林科技, 2021, 62(5): 7-9.
REN Yilian, HUANG Xinling, HUANG Xumei, et al. Screening of Se-enriched lentinus edodes strains and its key cultivation techniques [J]. Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2021, 62(5):

- 7-9.
- [13] 韦带莲. 富硒香菇种植技术研究[J]. 种子科技, 2021, 39(10):66-67.
WEI Dailian. Study on the cultivation technology of selenium-rich *lentinus edodes*[J]. *Seed Science & Technology*, 2021, 39(10):66-67.
- [14] 林琳, 谢必峰, 施巧勤. 富硒香菇的深层培养及其特性[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 1988, 14(3): 80-84.
LIN Lin, XIE Bifeng, SHI Qiaoqin. Deep culture and characteristics of selenium-enriched *lentinus edodes*[J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 1988, 14(3):80-84.
- [15] 王铁良, 周晓华, 刘冰杰, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术测定富硒香菇中的硒形态[J]. 食品科技, 2020, 45(10):284-288, 294.
WANG Tieliang, ZHOU Xiaohua, LIU Bingjie, et al. Determination of selenium species in Se-enriched *lentinus edodes* by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(10):284-288, 294.
- [16] 赵彤, 周慧敏, 江洁. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定香菇中 5 种硒形态[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(10):1113-1117.
ZHAO Tong, ZHOU Huimin, GANG Jie. Determination of selenium speciation in *Lentinus edodes* by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2020, 56(10):1113-1117.
- [17] OGRA Y, ISHIWATA K, ENCINAR J R, et al. Speciation of selenium in selenium-enriched shiitake mushroom, *Lentinula edodes*[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2004, 379(5/6):861-866.
- [18] YOSHIDA M, SUGIHARA S, INOUE Y, et al. Composition of chemical species of selenium contained in selenium-enriched shiitake mushroom and vegetables determined by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 2005, 51(3):194-199.
- [19] KLIMASZEWSKA M, GORSKA S, DAWIDOWSKI M, et al. Selective cytotoxic activity of Se-methyl-seleno-L-cysteine and Se-polysaccharide-containing extracts from shiitake medicinal mushroom, *lentinus edodes* (agaricomycetes)[J]. *International Journal of Medicinal Mushrooms*, 2017, 19(8):709-716.
- [20] 孙向东, 兰静, 张瑞英, 等. 我国普通和富硒黑木耳及香菇硒含量分析[J]. 农产品质量与安全, 2021(1):38-41.
SUN Xiangdong, LAN Jing, ZHANG Ruiying, et al. Analysis of selenium content in common and selenium enriched *auricularia auricular* and *lentinus edodes* in China[J]. *Quality and Safety of Agro-products*, 2021(1):38-41.
- [21] YOSHIDA M, SUGIHARA S, INOUE Y, et al. Composition of chemical species of selenium contained in selenium-enriched shiitake mushroom and vegetables determined by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 2005, 51(3):194-199.
- [22] KLIMASZEWSKA M, GÓRSKA S, DAWIDOWSKI M, et al. Biosynthesis of Se-methyl-seleno-L-cysteine in Basidiomycetes fungus *Lentinula edodes*(Berk.) Pegler[J]. *SpringerPlus*, 2016(5):733-740.
- [23] 张正伟, 王然, 但冬梅, 等. 湖北香菇春栽模式下子实体的富硒规律研究[J]. 食用菌学报, 2020, 27(2):38-44.
ZHANG Zhengwei, WANG Ran, DAN Dongmei, et al. Selenium enrichment pattern in fruiting bodies of *lentinula edodes* cultivated under the spring mode in Hubei province[J]. *Acta Edulis Fungi*, 2020, 27(2):38-44.
- [24] 郭洁, 王炯, 贺平, 等. 富硒香菇生产技术规程[J]. 农业与技术, 2021, 41(8):43-45.
GUO Jie, WANG Jiong, HE Ping, et al. Technical regulation of se-riched *lentinus edodes* production[J]. *Agriculture and Technology*, 2021, 41(8):43-45.
- [25] 王铁良, 周晓华, 刘进玺, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术测定高脂作物中的硒形态[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(10):264-270.
WANG Tieliang, ZHOU Xiaohua, LIU Jinxi, et al. Determination of selenium species in Se-enriched high-fat crops by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2022, 37(10):264-270.