

土壤-植物系统中硒的迁移转化及低硒地区食物链中硒的调节

张艳玲, 潘根兴*, 李正文, 陈 金

南京农业大学农业资源与生态环境研究所, 江苏 南京 210095

摘要: 阐述了土壤中硒的存在形态及其与植物吸收的关系, 论述了植物对硒的吸收和代谢机制、硒在植株体内的存在形态及其生物学效应, 讨论了低硒地区食物链中硒水平调节的方法和效果, 提出了土壤-植物-食物链系统中硒素研究的前沿问题。

关键词: 硒; 土壤-植物; 食物链

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1008-181X (2002) 04-0388-04

硒是重要的生命元素, 其丰缺与人类和动物的正常机体代谢和健康密切相关。我国一些地方性流行病如克山病、大骨节病、动物白肌病和水肿病等均与环境低硒有关^[1], 最新研究也证明硒能提高动物机体的免疫机能; 硒的代谢产物(如甲基化产物)具有抗癌作用, 可抑制癌的发生; 含硒的抗氧化酶或蛋白可阻断活性氧和自由基的致病作用; 硒还能预防和抑制镉、砷、汞、银等有毒元素对机体的伤害^[2-3]。多年来, 改善食物链中硒的水平一直是各界科学家共同关注的问题。食物链中的硒主要来源于植物并最终来源于土壤。土壤中硒的含量、形态和植物对硒的吸收转化等都直接影响着食物链中硒的水平, 一直是硒与人类健康的研究热点。

1 土壤中硒的存在形态及其有效性

1.1 土壤中硒的形态

从世界各地土壤含硒状况中可以看出, Se^{4+} 为土壤中主要的硒形态, 约占 40% 以上, 而以 Se^{6+} 形态存在的硒总量不超过 10%。用不同连续分级法均发现有有机结合态硒是土壤中硒的主要结合态^[4-5]。对云南、四川和浙江 14 个剖面 42 个土层中硒的结合形态的分析结果表明, 硒主要赋存在腐殖质和残余晶格中^[6], 单质硒和有机质结合的硒则是湿地中硒的主要形态, 分别约占土壤总硒的 46%~33%, 可溶态和吸附态硒含量较低, 分别为土壤总硒的 5% 和 13%^[7]。土壤有机硒可分为与胡敏酸和富里酸结合态两部分。以平均计, 胡敏酸结合态硒约占有机硒的 34%, 富里酸结合态硒占 66%, 缺硒土壤有机态硒中, 胡敏酸结合态硒的比例一般都较高^[8]。对美国加州和中国湿润半湿润地区几种土壤中的

有机硒的研究却发现, 有机态硒主要赋存于富啡酸中^[7]。胡敏酸组分的硒以蛋白质或多肽中硒氨基酸的形式出现; 而富里酸中, 高分子量的有机硒化合物可能类似于胡敏酸组分中的硒, 低分子量的有机硒则主要是硒氨基酸, 也有谷胱甘肽存在。在土壤的提取液中, 硒主要以 Se^{6+} 和有机硒的形态存在, 有机硒可占到水溶性硒的 50% 左右, 而且硒的这种分布在土壤上是稳定的, 并不随土壤状况的改变而改变, 尤其是硒的价态并不轻易发生改变^[9]。凝胶色谱对土壤水提液和硫酸钠浸提液的分析发现硒主要包括在蛋白、多肽和氨基酸中^[10]。

1.2 土壤中硒的生物有效性

目前一般把水溶性硒作为土壤有效硒, 但用不同浸提方法研究土壤硒和植株吸收硒的关系时发现, 水溶性硒并不能很好地反映各类土壤的有效态硒。有机质含量高的土壤, 水溶性硒与植物吸收的硒相关显著, 而有机质含量低的土壤, 则相关性很差。低硒土壤中, 水溶性硒的浸出量很小, 一般不足土壤全硒的 2%, 因而不能说明广大低硒土壤硒的生物有效性^[6]。用不同有效硒浸提剂提取的土壤有效硒与植株吸收硒的相关性研究表明, $NaHCO_3$ 和 KH_2PO_4 浸提剂提取的硒与作物吸收的硒存在着良好的相关性, 可以反映作物从土壤中吸收硒的情况^[11]。用连续浸提分级技术对中国 9 种不同性质和硒水平的土壤的研究发现, 速效硒 (0.5 M $NaHCO_3$ 浸提) 和缓效硒 (0.1 M $NaOH$ -0.1 M $Na_4P_2O_7$ 浸提) 可用于衡量土壤硒的有效性, 二者之和占土壤总硒的百分比可用于评价土壤硒的状况和预测硒的丰缺程度^[12]。

基金项目: 国家 973 项目 (G1999011808-3); 国家博士点基金项目 (2000030713); 江苏省科委项目 (BE-99315)

作者简介: 张艳玲 (1972 -), 女, 博士研究生, 从事硒生物地球化学与作物硒营养研究工作。E-mail: zhangy172@yahoo.com.cn

*通讯联系人

收稿日期: 2002-05-08

2 植物对硒的吸收转化及其生物有效性

2.1 植物对硒的吸收转化

植物根系吸收不同形态硒的机制不同。无论是土壤盆栽还是水培试验中,植物对 Se^{4+} 的吸收能力均远小于 Se^{6+} 。研究认为造成这一差异的原因之一是由于土壤对亚硒酸盐的特殊吸附造成 Se^{4+} 的有效性降低,也可能是 Se^{4+} 被还原为植物难以利用的元素态硒或硒化物所致^[13]。通过呼吸抑制剂的作用,发现植物对 Se^{6+} 的吸收机理类似于 S^{6+} ,为主动吸收,木质部导管中硒的浓度可为外部溶液的 6~13 倍。植物对 Se^{4+} 的吸收则为被动吸收,当以 Se^{4+} 作为硒源时,木质部导管中硒的浓度总是低于外部溶液^[14]。但 Arvy 研究却发现,植物对 Se^{4+} 的吸收并不是一个完全的被动过程,在加呼吸抑制剂时,20% Se^{4+} 的吸收受到抑制,因此至少有部分 Se^{4+} 的吸收是与根部代谢相联系的^[15]。Abrams 研究了小麦对硒蛋氨酸的吸收,结果发现其吸收过程也可被代谢抑制剂 2,4-D 及厌氧环境所抑制^[16]。

经根系吸收后, Se^{4+} 先转化为 Se^{6+} 及有机硒化合物,小部分运送到地上部枝叶中去,大部分运送到根部, Se^{6+} 则主要以 Se^{6+} 的形式被动地经木质部运输,在叶中进行转化^[17]。对印度籽芥菜的研究已发现, Se^{4+} 在植株体内代谢的限速步骤可能是根系对其保持及其在根系中的还原,根系对 Se^{6+} 的吸收及植株中 Se^{6+} 的还原则是 Se^{6+} 在植株体内代谢的限速步骤^[18],已经证实对 ATP 硫化酶基因的超量表达可显著提高印度籽芥菜对硒的积累^[19],但有关硒在植株体内的代谢有许多过程仍不清楚。

2.2 植物中硒的存在形态

硒在植物中主要以有机硒的形式存在,这些有机硒化合物包括硒蛋白、含硒核糖核酸、硒多糖等。研究发现富硒茶叶中有机硒占 76%~90%,而且制茶工艺对茶叶含硒量无显著影响^[20]。蛋白质硒是植物有机硒的主要成分,可占茶叶有机硒的 80% 左右。番茄果实中蛋白硒占有机硒的比例可高达 90.89%。在蛋白质硒中,硒蛋氨酸占 20% 左右^[21]。对不同硒水平地区大豆组分的研究发现,大豆蛋白是富集硒的主要部分,其总浓度富集倍数为 1.2~2.3,42.6%~62.6% 的硒结合于水溶性蛋白上^[22]。高硒和低硒地区大豆中,虽然各蛋白组分间硒的绝对含量不等,但在不同结合态中的分布则没有系统差异。恩施地区大豆硒含量由高到低依次为大豆球蛋白(11s)、聚球蛋白(7s)、乳清蛋白,而中、低

硒地区硒含量由多到少依次为乳清蛋白、11s 蛋白、7s 蛋白,硒含量的增加主要表现在 11s 蛋白和 7s 组分。Sathe 等采用凝胶电泳结合高压液相色谱-荧光法已从大豆中分离出了 13 个含硒蛋白^[23]。

聚硒植物中,硒以各种可溶性硒代氨基酸的形式存在,如胱硒醚和硒甲基硒半胱氨酸等,非聚硒植物中硒则主要以含硒蛋白的形式存在,其特征硒化合物是硒蛋氨酸及硒甲基硒蛋氨酸。用硫酸铵沉淀,DE52 sephacryl200 对大豆乳清蛋白和中毒区小麦酸水解产物的离子色谱分析结果均发现,硒在蛋白质中主要以硒-蛋氨酸的形式存在^[24,25]。但王卫真通过 SephadexG-200 柱层析和聚丙烯酰胺梯度凝胶电泳检测从大蒜中分离的两种硒蛋白,结果检测出了硒胱氨酸(或硒-半胱氨酸),由此推断硒是通过取代含硫氨基酸中的硫原子而进入蛋白质的^[26]。可见,不同种类非聚硒植物中硒的存在形态也有差异,对不同植物中硒存在形态的研究很有必要。

2.3 植物中硒的生物有效性

植物性产品中硒的生物利用率大于无机硒盐。研究发现富硒茶可显著提高大鼠体内吞噬细胞和吞噬细胞指数,增强机体的非特异性免疫功能,在等量硒条件下,富硒茶中硒的生物有效性高于亚硒酸钠^[27]。在大鼠毒性及抗突变试验中,亚硒酸钠毒性高于富硒麦芽,但生物利用率较低^[28]。不同植物性产品其生物利用率也不同。苜蓿粉中硒的可利用度较高,约为等硒剂量亚硒酸钠的 2 倍。以防止小鸡渗出性素质的效果而言,小麦和玉米中硒的生物有效性较高,黄豆较低,分别相当于等硒剂量亚硒酸钠的 71%、86% 和 60%^[29]。孔令洪等研究高硒小麦对低硒大鼠的相对生物利用率时发现,对提高血、肝和肾硒水平,高硒小麦与亚硒酸钠相似,对提高心肌和红细胞谷胱甘肽过氧化物氧化酶活性,高硒小麦生物利用率低于亚硒酸钠^[30]。李家奎等对富硒麦芽的研究却发现,如果以亚硒酸钠为 100%,对提高肝肾硒含量,富硒麦芽的生物利用率分别为 86.4% 和 98%,低于亚硒酸钠;但对提高肝肾 GSH-Px 活性而言,富硒麦芽生物利用率则分别为 116% 和 111% 左右^[31]。富硒产品中,豆制品是硒的良好来源,而蘑菇中硒的生物有效性较低,仅相当于等硒剂量亚硒酸钠效应的 5%~14%。这似乎与硒的存在形态及硒同重金属的拮抗作用有关。

3 低硒地区食物链中硒的调节

目前普遍认为将硒补充到土壤和植物中,以满

足人和动物饮食中硒不足是比较持久而稳定的方法。土壤施硒和叶面喷硒是最常用的两种方法。由于自然环境生态条件、土壤性状和施用硒形态不同,土壤硒施用量差异很大。参照国内外有关研究,在低硒区,以 1 hm^2 施亚硒酸钠 $150\sim 225 \text{ g}$ 或硒酸钠 $22.5\sim 45.0 \text{ g}$ 为宜,元素态硒的有效性很低,不宜做硒肥施用。叶面喷施也可显著提高食物链硒含量,新西兰曾用 $\text{Se } 90\sim 180 \text{ mg/hm}^2$ 进行喷施或与过磷酸钙混合追施于牧草上,可有效地防止动物硒反应失调症^[32]。对我国低硒地区主食粮喷施硒也可显著提高人的血硒含量,有效预防缺硒病^[33]。叶面喷硒要掌握好硒的浓度不宜太高,以免对植物造成伤害,对小粒谷物而言,每公顷喷 5 g 硒是安全有效的。但是,有研究发现施用无机硒盐也有许多局限性,植物对硒的吸收受土壤质地及组分等因素制约,如黄腐酸降低植物对亚硒酸钠的吸收^[34]。因此有必要探索新型植物补硒剂。

4 结语

(1) 研究已明确了低硒土壤中有效硒而非全硒是决定食物链中硒水平的关键因素,需加强低硒土壤通用有效硒浸提剂的研究,并在此基础上界定低硒土壤的认识,进行低硒土壤食物链硒的风险评价研究。

(2) 硒在植物体内代谢的研究已发现根系对 Se^{4+} 的吸收和保持,根系对 Se^{6+} 的吸收和 Se^{6+} 在植株体内的还原是植株体内硒代谢的限速步骤,但对品种间差异研究较少。应结合植物遗传育种,进行不同品种积累硒的基因型差异研究,筛选硒高效(土壤硒和硒肥高效)作物品种,并对其机理进行探讨,为通过遗传育种手段进行作物遗传改良,改善食物链硒水平提供依据。

(3) 植物体内硒主要以有机硒的形态存在,蛋白质硒是其主要成分。应加强不同形态硒的分离提纯技术研究,并进行生物功能试验如抗癌试验、免疫试验等,对不同形态硒的生物有效性进行评价,开发富硒高效功能食品和富硒生物制剂。

(4) 土壤和植物施用无机硒肥可有效提高主食粮中硒的含量,但对硒肥的利用效率及环境效应关注较少。应加强研究,同时探索新型植物补硒剂,提高硒肥利用率,降低环境风险。

参考文献:

[1] 中国科学院地理研究所环境与地方病组. 我国低硒带与克山病、大

骨节病病因关系的研究[J]. 环境科学, 1986, 7(4): 89.

- [2] IP C. Lessons from basic research in selenium and cancer prevention[J]. J Nutr, 1998, 128: 1 845-1 854.
- [3] WANGER P D. Selenium in the treatment of heavy metal poisoning and chemical carcinogenesis[J]. J Trace Elem Electrolytes Health Dis, 1992, 6: 209-215.
- [4] MAO J D, XIE B S. Fractionation and distribution of selenium in soils[J]. Commun Soil Sci Plant Anal, 1999, 30(17&18): 2 437-2 447.
- [5] SHARMASARKAR S VANCE G F. Fractional partitioning for assessing solid-phase speciation and geochemical transformations of soil selenium[J]. Soil Sci, 1995, 160(1): 43-55.
- [6] 陈铭, 谭见安, 王五一. 环境硒与健康关系研究中的土壤化学与植物营养学[J]. 土壤学进展, 1994, 22(4): 1-10.
- [7] ZHANG-Y Q, MOORE-J N, ZHANG-Y Q. Selenium fractionation and speciation in a wetland system[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(8): 2613-2619.
- [8] 何振立, 杨肖娥, 祝军, 等. 中国几种土壤中的有机态硒及其分布特征[J]. 环境科学学报, 1993, 13(3): 281-287.
- [9] YAMADA H, KANG Y. Chemical forms and stability of selenium in soil[J]. Soil Sci Plant Nutr, 1998, 44(3): 385-391.
- [10] YAMADA H T. Forms of soluble selenium in soil[J]. Soil Sci Plant Nutr, 1989, 35(4): 553-563.
- [11] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 上海不同地区土壤中硒的形态分布及其有效性研究[J]. 土壤学报, 1998, 35(3): 398-403.
- [12] HE Z L, YANG X E, ZHU Z X, *et al.* Fractionation of soil selenium with relation to Se availability to plants[J]. Pedosphere, 1994, 4(3): 209-216.
- [13] GIRLING C A. Selenium in agriculture and the environment[J]. Agric Eco Environ, 1984, 11: 37-65.
- [14] ASHER C J. Selenium translocation in root systems of tomato[J]. J Exp Bot, 1977, 103: 279-291.
- [15] ARVY M P. Selenate and selenite uptake and translocation in bean plants (*Phaseolus vulgaris*) [J]. J Exp Bot, 1993, 44(263): 1 083-1 087.
- [16] ABRAMS M M, SHENNAN C, ZASOSKI R J, *et al.* Selenomethionine uptake by wheat seedlings[J]. Agron J, 1990, 82: 1 127-1 130.
- [17] 施和平, 张英聚, 刘振声. 番茄对硒的吸收、分布和转化[J]. 植物学报, 1993, 35(7): 541-546.
- [18] DE SOUZA M P, Elizabeth A H, HILON-SMITH E. Rate-limiting steps in selenium assimilation and volatilization by Indian mustard[J]. Plant Physiol, 1998, 117: 1 487-1 494.
- [19] PILON-SMITS E, WANG S H, LYTLE C M, *et al.* Overexpression of ATP sulfurylase in Indian mustard leads to increased selenate uptake, reduction, and tolerance[J]. Plant Physiol, 1999, 119: 123-132.
- [20] 胡秋辉, 潘根兴, 丁瑞兴. 低硒土壤茶园茶叶富硒方法及其富硒效应[J]. 南京农业大学学报, 1999, 22(3): 91-94.

- [21] 龚晓钟, 欧阳政, 蔡端仁. 富硒茶叶和富硒大蒜中硒的有机形态. 天然产物研究与开发[J], 1996, 8(1): 59-62.
- [22] 谢申猛, 王子健, 宋维平, 等. 地区大豆组分中硒的分布[J]. 营养学报, 1995, 17(3): 274-277.
- [23] 孙景芳, 谢申猛, 王子健, 等. 极高极低地区黄豆中硒的含量及其在不同组分中的分布[J]. 生态学报, 1996, 16(4): 397-401.
- [24] YASUMOTO K, SUZUKI T, YOSHIDA M. Identification of selenomethionine in soybean protein[J]. J Agric Food Chem, 1988, 36: 463-467.
- [25] SATHE S K, MASON A C, RODIBAUGH R, *et al.* Chemical form of selenium in soybean (*Glycine max L.*) lectin[J]. J Agric Food Chem, 1992, 40: 2 084-2 091.
- [26] 王卫真, 唐家骏, 彭安. 富硒大蒜含硒蛋白的分离、鉴定和生物活性研究[J]. 生物化学杂志, 1989, 5(3): 229-234.
- [27] 胡秋辉, 陈晓红, 安辛欣, 等. 富硒茶提高大鼠非特异性免疫功能
- 的效应[J]. 食品科学, 2000, 21(12): 56-58.
- [28] 杨庆, 姚小曼, 牛铁琴. 硒麦芽与亚硒酸钠毒性、抗突变作用比较研究[J]. 中国食品卫生杂志, 1998: 10(3): 5-10.
- [29] BAWA S S. Screening of different fodder's for selenium absorption capacity [J]. Indian J Dairy Science, 1992, 45: 457-460.
- [30] 孔令洪, 徐光禄, 薛文岚. 低硒大鼠对紫阳高硒小麦硒的相对生物学利用率[J]. 营养学报, 1992, 14(1): 63-69.
- [31] 李家奎, 王小龙, 赵圣, 等. 富硒麦芽硒在鸡蛋中的分布及蛋鸡对其相对生物利用率[J]. 中国兽医学报, 2001, 21(4): 395-398.
- [32] 吴箐, 仇荣亮. 生态环境中硒素循环及其调控[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1996, 35(增): 245-250.
- [33] 李日邦, 谭见安, 王五一, 等. 提高食物链硒通量防治大骨节病和克山病示范研究[J]. 地理学报, 1999, 54(2): 158-168.
- [34] 吴军. 硒在植物生命活动中的作用[J]. 植物生理学通讯, 1999, 35(5): 417-423.

Translation of selenium in the system of soil-plant and it's regulation in food-chain.

ZHANG Yan-ling, PAN Gen-xing, LI Zheng-wen, CHEN Jin

College of Resources and Environment Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

Abstract: This paper discussed the fractionations of Se in soils and its relationship with plants, reviewed the uptake, translocation and metabolism of Se by plants, the speciations of Se in plants and their bioavailability, and related the methods and effects of Se modification in food-chain from the aspects of Se toxicity and Se deficiency.

Key words: selenium; soil-plant system; food-chain