

①

硒的土壤生态环境、生物地球化学与食物链的研究现状

胡秋辉 (南京农业大学食品科技学院, 南京 210095)

朱建春 潘根兴 (南京农业大学资源与环境科学学院)

摘要 综述了硒的自然生态环境及全球土壤中硒含量与分布、形态及转化, 决定植物硒含量及食物链系统中硒水平的关键因素, 植物对硒的吸收和积累与遗传因子的关系, 硒在植物组织中主要的存在形式, 植物中硒的形态与生物有效性和生物利用率研究的意义, 对食物链中的硒水平进行调控的方法及今后硒研究的前沿问题。

关键词 硒 土壤环境 生物地球化学 食物链

Biological Geochemistry and Selenium in Food Chain. Hu Qiu-hui et al (College of Food Sciences, Nanjing Agriculture University, NANJING 210095); *Rural Eco-Environment*, 2000, 16(4): 54-57

Abstract A review is presented here of (1) the natural ecological environment of selenium; (2) the content, distribution, form and transformation of selenium in the global soils; (3) the key factors determining selenium content in plant and in food chain; (4) the relationship between selenium absorption and accumulation of plant and its genetic factors; (5) the major forms of selenium existing in plant tissues; (6) the relations between the forms of selenium with its bio-availability and bio-utilization rate; (7) the methods for regulating selenium level in food chain; and (8) the frontier issues for future research on selenium.

Key words biological geochemistry, food chain, selenium, soil environment

硒是环境中重要的生命元素。近 20 a 来, 它成为化学、生物学、医药学、环境科学、地学、农学、食品科学等学科研究的热点。^[20]

1 硒的自然生态环境

1.1 全球土壤中硒含量与分布

世界范围内绝大多数土壤硒含量为 0.1~2.0 ng/kg, 平均 0.2 ng/kg。低硒或硒缺乏的土壤面积远远大于高硒或硒中毒土壤。^[1, 2]高硒土壤只在美国北部大平原和西南部 10 个州的局部地区, 爱尔兰的 3 个县, 中国的恩施和紫阳地区, 以及哥伦比亚、委内瑞拉和以色列境内有所报道, 这些土壤的平均含硒量为 4~5 ng/kg, 个别地区可达 80 ng/kg 以上。低硒带的分布范围主要在北半球包括欧洲大部尤其地中海国家, 经中国、蒙古、俄罗斯、朝鲜半岛、日本、夏威夷, 到太平洋彼岸的北美大陆北部和东、西海岸; 在南半球包括南部非洲, 经澳洲大陆的西南和东南端与新西兰, 到南美洲的智利、阿根廷、巴西南部与乌拉圭全境。世界环境低硒带内土壤含硒量算术平均值为 0.150 ng/kg, 个别地区可低于 0.010 ng/kg。我国处于地球低硒带, 全国 72% 国

土程度不同存在缺硒。^[3]这些地区约有 1 亿多人口的膳食结构中硒含量不足, 造成人体低硒状态。

1.2 土壤中硒的形态及转化

用⁷⁵Se 示踪技术可以把土壤中的硒区分为元素态硒、硒化物态硒、硒酸盐、亚硒酸盐、有机态硒和挥发态硒等 6 种形态。^[4, 5]从世界各地土壤含硒状况中可以看出, Se(IV) 为土壤中主要的硒形态, 约占 40% 以上; 而以 Se(VI) 形态存在的硒, 总量不超过 10%。在干旱地区的碱性土壤和碱性风化壳中, 硒通常以 Se(VI) 形态存在为主, 可为植物直接吸收利用。在中性和酸性土壤中, 绝大部分硒以 Se(IV) 形态存在, 并常为土壤粘粒和氧化物胶体吸附固定, 不易为植物吸收利用。

1.3 影响土壤硒生物有效性的因素

土壤有效性硒而非土壤全硒, 是决定食物链系统中硒水平的关键因素, 植物吸收硒和水溶性硒显著相关, 水溶性硒可作为土壤硒有效性的评价指标。影响土壤硒生物有效性的因素主要有: 硒的形态、土壤质地、

② ①科技部 973 项目(G1999011808-3) 和江苏省科委项目(BL99130、BE99315 和 BL98057) 资助

2000-03-06 收稿

土壤 pH、土壤有机质、拮抗离子和植物种类。

2 植物的硒营养

2.1 植物对硒的吸收分配及硒的化学形态和生物有效性

根据植物积累硒的能力不同,把植物分为聚硒植物、非聚硒植物和富硫并高硒植物 3 种类型。其中,聚硒植物可以忍耐很高的硒浓度而在高硒土壤中生长;绝大多数非聚硒植物含硒量小于 1 ng/kg ;第三类植物含有大量硫,在正常土壤上生长时会积累较多的硒。植物体内的硒含量与土壤中有效硒含量及形态、植物本身的种属和生长环境均有一定的关系。^[6,7]在同一种土壤上生长的不同植物对硒的积累能力具有相当大的差异。在农作物中,十字花科植物含硒量较高,豆科植物次之,谷类植物最低。这说明植物对硒的积累与植物种属本身的遗传因子有密切的关系。天然植物中硒主要以硒酸盐和有机态硒存在,聚硒植物和非聚硒植物中硒的存在形态不同。在聚硒植物中,硒以各种可溶性硒代氨基酸的形式存在,如硒胱醚和硒甲基硒半胱氨酸等。而在非聚硒植物中,有机态硒主要以蛋白质的形态存在。^[8]植物性产品中硒的生物利用率一般大于动物性产品。^[9,10]在植物性产品中,苜蓿粉中硒的可利用程度较高,约为等硒剂量的亚硒酸钠的 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%。在富硒产品中,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,所以加强植物中硒与其生物有效性的研究有重要意义。

2.2 硒对植物生长的效应

关于硒是否是植物的必需元素,一直是引起关注的问题。Broyer 等试图用纯化营养液水培方法解决植物硒的必需性问题,但没能获得成功。从此普遍认为,研究植物硒只是为了满足饲养动物的需要,而植物本身不需要硒。但是,在农业生产中常常观察到施少量硒对农作物生长和农产品品质有促进作用的例子。如在陕西省大骨节病病区对土壤施硒可以提高谷子产量,在东北病区进行的玉米、小麦、大豆等作物的喷硒试验,均得到增产效果。已经在大田试验中证实了施用亚硒酸钠可使病区小麦籽粒中多种氨基酸含量,尤其是胱氨酸的含量增加。在盆栽实验中也观察到当硒用量

在 2.5 ng/kg 以下时,植物干物质产量随硒用量的增加而增加,^[11,12]植物中硒的生理功能表现在以下几个方面:促进植物幼苗生长,可能增加农作物产量并改良产品品质,硒具有生物抗氧化作用,硒参与植物新陈代谢。

3 硒与人畜健康的关系

硒是环境中重要的生命元素。环境中硒过量或缺乏,均会导致人和动物产生疾病。自 Schwarz 等^[13]首次证明硒是动物必需的营养元素,尤其是 Rotruch^[14]和 Awosthi 分别发现和证实硒是动物和人体谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)的组成成分以后,硒在农业生产、人畜健康和环境保护中的重要性已越来越受到普遍关注。根据已有的研究,环境硒在以下几个方面与人体和动物的健康密切相关:动物白肌病(WMD)或肌营养不良症(NMD),人体克山病、大骨节病及与碘缺乏有关的地方病、各种癌症、心血管疾病、补体活化和流行性出血热、男性不育症和妇女妊娠性高血压、辐射损伤、机体修复与延缓衰老、免疫功能与艾滋病、重金属毒性和职业病。

3.1 动物和人体内的硒

动物组织中,硒的形式以低分子量有机辅基形式存在于谷胱甘肽过氧化物酶中。在硒过量的情况下,动物组织中存在硒代三硫化物。从动物组织硒分析中发现,骨骼肌和肝脏是最大的体硒蓄积库。红细胞和血浆硒可作为肌肉和肝脏硒含量的良好指标。

3.2 硒的生物活性形式

(1) 谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px): 硒作为 GSH-Px 的一个必需组成成分。

(2) 谷胱甘肽磷脂氢过氧化物酶(PHG-Px): 由于其抗氧化作用主要在膜的脂质相上,因此能较好地解释硒与维生素 E 的互补节约作用。

(3) 硒蛋白-P(Se-P): Se-P 的功能正在探讨中,有人提出它可能是硒的转运蛋白,但更多的实验结果说明它很可能属于氧化还原酶类。

(4) I 型碘甲状腺原氨酸 5'-脱碘酶(5'-ID-I): 5'-ID-I 分布在甲状腺、肝、肾和脑垂体中。它催化了甲状腺激素 T₄ 向其活性形式 T₃ 的转化。由于硒是其必需成分,从而开辟了硒的非抗氧化功能途径。

3.3 硒与人体健康的关系

硒的主要防病途径:(1) 在细胞和体液中,通过含硒抗氧化酶或蛋白(GSH-Px、PHG-Px、Se-P 等)消除脂

质过氧化氢, 阻断活性氧和自由基的致病作用; (2) 通过免疫系统(B-淋巴细胞, T-淋巴细胞, 巨噬细胞等)中的GSH-Px, 控制 H_2O_2 的释放来调节杀伤作用和保护自身; (3) 通过I型5'-脱碘酶调节甲状腺激素来影响机体代谢; (4) 通过体内硒代谢产物(如甲基化产物)的抗癌作用; (5) 通过硒的化学药理作用, 如抑菌、拮抗有毒金属等; (6) 目前还未发现的含硒蛋白功能。

3.4 硒的需要量和安全量

杨光圻等在低硒的克山病地区和高硒的湖北省恩施地区进行了长达8 a的硒的需要量和安全量的研究工作。由此推荐膳食硒供给量范围为50~250 $\mu\text{g}/\text{d}$ (全血硒约达0.1~0.4 ng/L); 膳食硒最高安全摄入量为400 $\mu\text{g}/\text{d}$ (全血硒约达0.6 ng/L)。这些数据已为FAO/WHO/IAEA 3个国际组织所采用, 也是我国和美国制订RDA的依据。在不同地区, 正常人群日摄入量阈值是不同的, 原苏联为50 μg 、美国为60~150 μg 、加拿大为98~224 μg 、孟加拉为63~122 μg 、WHO规定为40~100 μg 、中国医科院推荐最低需要量为30~50 μg 、最适摄入量为42~232 μg 。

3.5 有关补硒的形式问题

硒在环境中的迁移转化规律和对生物界的可利用性和毒性主要取决于硒存在于生物体内的形式或化学形态的本性。大多数美国人日常膳食仅满足硒的最低需要, 美国因缺硒和维生素E所造成的损失约达8.1亿美元。我国13个省市的营养调查表明, 成人每日摄硒量仅26.63 μg , 与中国营养学会推荐日摄入量50 μg 、国际硒学会推荐日摄入量60 μg 相差甚远, 造成人体低硒状态。缺硒已严重威胁着人类的身体健康, 天然食物中的硒含量普遍较低, 仅靠天然食物中的硒含量一般不足以满足人体的正常需要, 考虑到亚硒酸钠之类无机硒的毒性较高, 只能用于医药品而不能用于食品中。依靠生物转化技术获取植物有机硒, 是一种安全有效的补硒方法。^[15,16]

4 通过土壤-植物系统对食物链中硒的调控

土壤→植物→动物→人体硒的转化过程, 是从无机硒转变成有机硒的过程。环境无机硒通过高等植物的同化作用进入生命有机体系, 植物硒不但较动物硒产品的生物有效性高, 而且其中的有机硒比无机硒安全有效, 所以植物硒是决定食物链硒水平的重要环节。^[17]了解植物中硒的化学形态是通过食物链调节人体硒水平的关键, 在低硒土壤带, 环境中硒的微小变

化, 必然引起动物体硒水平的明显变化, 所以给土壤或作物施用硒肥, 甚至改善种植制度提高主食粮中的硒含量, 或通过生物发酵技术提高硒的生物有效性, 是改善和满足食物链中硒水平的廉价而且可行的方法。对豆芽、麦芽、藻类、酵母、食用菌、茶叶等生物富硒作用的研究已取得了初步的成果。^[18~23]

5 硒研究的前沿问题

硒缺乏在国内外广泛存在及硒的新的营养生理功能不断地被发现, 硒与目前严重影响人类健康的肿瘤、心血管疾病及衰老等疾病关系极大。对硒的深入研究, 有可能为最终战胜恶性疾病提供一条现实途径。

提高膳食中硒的摄入量既可维持机体中硒的生物功能, 又可使机体中有一定的储备。富硒食物的研制开发及其抗癌作用和生物学作用的基础研究以及对保健和防治疾病的应用研究将会有许多新进展。硒在医学与生物学上应用的日益广泛将为社会和人类不断带来福音。

参考文献

- Girling CA. Selenium in agriculture and the environment. *Agric Ecosystems and Environ*, 1984, 11(1): 37-65
- 郑达贤, 李日邦, 王五一. 初论世界低硒带. *环境科学学报*, 1982, 2(3): 241-249
- 布和敖斯尔. 土壤硒区域环境分异安全阈值的研究. *土壤学报*, 1995, 32(2): 186-193
- Fio JL. Selenium separation methods and application to soil saturation extracts form San Joaquin Valley, California. *Soil Sci Soc, Amer Proc*, 1990, 54: 363-369
- 李书鼎, 张少兰. 低硒土壤中 ^{75}Se 的形态转化. *土壤学报*, 1990, 27(3): 280-285
- 陈铭, 刘更另. 高等植物的硒营养及在食物链中的作用. *土壤通报*, 1996, 27(2): 88-89; 27(4): 185-188
- Banueles GS, et al. Differential selenium accumulation among forage plant species grown in soils amended with selenium enriched plant tissue. *J Soil and Water Conservation*, 1992, 47: 338-342
- Sathe SK, et al. Chemical form of selenium in soybean lection. *J Agric Food Chem*, 1992, 40: 2084-2091
- Beilstein MA, et al. Deposition of dietary organic and inorganic selenium in rat erythrocyte proteins: chemical forms of selenium in rat tissuss after administration of selenite or selenoemthionine. *J Nutrition*, 1986, 116: 1701-1719.

- 10 Bawa SS, et al. Screening of different fodder's for selenium absorption capacity, *Indian. J Dairy Science*, 1992, 45: 457-460
- 11 廖自基编著. 微量元素的环境化学及生物效应. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 102-123
- 12 施和平, 等. 番茄对硒的吸收、分布和转化. *植物学报*, 1993, 35(7): 541-546
- 13 Schwarz, Flitz. Selenium as an integral plant of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *J Am chem Soc*. 1957, 79: 3292-3293
- 14 Rotruch FT, et al. Selenium: Biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science*, 1973, 179: 588-590
- 15 Merja E, Ekholm P. Effect of selenium fertilization on the Se content of cereal grains, flour, and bread produced in Finland. *Cereal Chem*, 1990, 67(4): 334-337
- 16 Umesh C, Winter K. Selenium content of barley as influenced by selenite and selenate enriched fertilizers, *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1993, 24: 1165-1170
- 17 Georg A. Effect of supplementation of fertilizers on human Se status in Finland. *Analyst*, 1995, 120(3): 841-843
- 18 郑健仙, 李璇. 硒的天然有机化及富硒谷物食品. *食品工业*, 1997, 3: 25-27
- 19 陈必链, 等. 钝顶螺旋藻对锌和硒生物富集作用的研究. *食品与发酵工业*, 1998, 24(6): 27-29
- 20 谢丽琪, 欧阳政, 谢秀祯. 酵母同化无机硒作用的研究. *微生物学报*, 1990, 30(1): 36-40
- 21 胡秋辉, 潘根兴, 丁瑞兴, 等. 低硒土壤茶园茶叶富硒方法及其富硒效应. *南京农业大学学报*, 1999, 22(3): 91-94
- 22 胡雪峰, 丁瑞兴. 低硒茶园生产富硒茶的研究. *土壤*, 1998, 1: 31-35
- 23 陈必链, 黄健. 我国富锌和富硒功能食品研究现状. *食品研究与开发*, 1999, 20(2): 33-37

作者简介: 胡秋辉, 男, 博士, 副教授。主要从事天然产物生理活性成分及功能食品研究。

(上接第53页)

由环境厅责令其提供有关业务或农药使用的报告。

(3) 责令外国农药登记者的国内代理人提出有关其业务的报告或委派检查员等有关人员进入必要场所检查其记录、资料等必要物品。

(4) 农林水产省制定、修改或废除作物残留性农药、土壤残留性农药或水质污染性农药的法定标准时, 必须与环境厅进行协商。

除了农林水产省和环境厅外, 都道府县也部分具有上述农药管理的权力。

3.3 农药管理方法

由于日本的《农药取缔法》对农药的生产(包括进口)、经销及使用等各个环节都作了相当严格细致的规定, 通过建立农药登记制度、标识规定、限制或禁止销售农药的措施、记录制度、农药使用者的申报制度和对使用者的监督及发布农药的安全使用标准、报告及检查制度等一系列的措施, 并对违反规定的判处有期徒刑

或课以罚款, 确保了农药的质量和安全性以及正确的使用, 保护了环境和国民的健康。

参考文献

- Office of Pesticide Programs, United States Environmental Protection Agency. The Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act (FIFRA) and Federal Food, Drug, and Cosmetic Act (FFDCA) As Amended by the Food Quality Protection Act (FQPA) of August 3, 1996. 73L97001, March 1997
- EPA's Pesticide Programs, United States Environmental Protection Agency. Pesticides and Toxic Substances, May 1991
- 韩广. 美国的农药管理体制和方法. *环境保护*, 1998, (1): 17-18
- 全国人大环境与资源委员会. 瑞典环境法. 北京: 中国环境科学出版社, 1997