江西宜春市明月山地区土壤和多种作物中硒的含量及形态分布特征

王晓丽^{1,2,3}, 张泽洲^{2,3}, 王张民^{2,3}, 陈清清^{2,4}, 宋佳平^{1,2}, 刘瑛⁵, 尹雪斌^{1,2,3*}

1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026;
2. 中国科学技术大学苏州高等研究院功能农业重点实验室, 苏州 215123;
3. 南京恒宝田功能农业产业研究院/国家粮食产业(功能稻米)技术创新中心, 南京 210031;
4. 宜春学院生命科学与资源环境学院, 宜春 336000;
5. 宜春市农业农村局, 宜春 336000

* 联系人, E-mail: xbyin@ustc.edu.cn

2021-03-15 收稿, 2021-04-06 修回, 2021-04-09 接受, 2021-04-12 网络版发表

明月山温泉风景名胜区内富硒资源普查和质量评价技术服务项目(JXWH2020-002-1)和天然生物营养强化国际合作计划宜春研究基地建设服务项目(大农-YC2019-121)资助

摘要 硒在土壤-作物系统中的分布特征是天然硒生物营养强化国际合作计划的重要基础. 为了调查天然富硒区土壤与农作物中硒的积累特征和分布规律, 本研究采集并测定宜春明月山地区土壤和农作物硒含量, 利用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)测定农作物中5种硒形态含量. 结果表明, 土壤总硒含量为167~905 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为373 $\mu\text{g/kg}$, 生物可利用硒含量为32~127 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为53 $\mu\text{g/kg}$; 农作物中水稻、蔬菜、水果、茶叶的硒含量分别为9~210、23~282、1~20、30~221 $\mu\text{g/kg}$; 不同种类农作物中硒的形态组成不同, 水稻中有机硒所占比例为83%, 主要为SeMet; 蔬菜样品中, 茄子、辣椒、空心菜有机硒所占比例分别为45%、65%、68%, 硒赋存形态为SeMet、MeSeCys和SeCys₂; 茶叶样品中有机硒占比为47%, 主要以Se(VI)、MeSeCys形态存在. 总体而言, 宜春明月山地区土壤总硒和生物可利用硒含量高, 农作物总硒含量高、硒赋存形态好, 辣椒、空心菜、水稻等可作为天然富硒农作物的推荐种植品种.

关键词 天然富硒区, 宜春, 土壤生物可利用硒, 硒形态, 有机硒

硒是人体和动物必需的微量元素, 具有抗氧化、增强免疫力等功效^[1,2]. 缺硒会影响人体正常代谢和健康, 造成克山病、大骨节病等地方病^[3]. 而我国土壤硒含量分布非常不均匀, 存在一条从东北到西南的低硒带, 并且有72%的县(市)存在不同程度的土壤缺硒^[4,5]. 土壤中的硒是植物硒的重要来源, 植物能够吸收土壤中的无机硒并转化为有机硒, 通过食物链富集到人体, 从而发挥其重要的生理作用^[6]. 不同硒形态在人体中

有着不同的生理功能及作用, 充分了解植物中硒形态的组成特征是通过食物链调节人体硒水平的关键^[7~9]. 有机硒形态对人体的作用优于无机硒, 因此农作物中有机硒含量及其占总硒的比例是评价农作物的重要标准^[10].

为了调查硒与人体健康的关系, 国际硒研究学会发起了天然生物营养强化国际合作计划(Natural Bio-fortification Program, NBP), 以研究天然环境下硒的分

引用格式: 王晓丽, 张泽洲, 王张民, 等. 江西宜春市明月山地区土壤和多种作物中硒的含量及形态分布特征. 科学通报, 2022, 67: 511–519

Wang X L, Zhang Z Z, Wang Z M, et al. Content and speciation distribution of selenium in soil and crops in Mingyue Mountain area of Yichun City, Jiangxi Province (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 511–519, doi: 10.1360/TB-2021-0132

布特征及健康效应. 宜春是我国天然富硒区之一, 被称为“中国生态硒谷”, 其中明月山地区作为世界知名的温泉度假胜地, 拥有丰富的富硒资源, 富硒产业发展已有一定基础. 对明月山地区硒含量分布的研究已有一定报道, 如丁永电等人^[11]报道温汤镇温泉水中硒含量达到0.015 mg/L, 而对于土壤及典型农作物中硒的形态研究较少. 本研究作为NBP的预研部分, 对宜春明月山地区主要耕地土壤和农作物的硒含量及形态进行了系统调查, 旨在查明天然富硒区土壤和农作物的硒积累特征, 为宜春富硒优质特色农产品的开发提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

明月山地区位于江西省宜春市, 下辖温汤镇、洪江镇两个镇. 该区域地处武功山脉, 属于以花岗岩为主的山地地貌, 地势高低不一, 属中亚热带季风型湿润气候区, 气候资源丰富, 雨量充沛, 年降水量1500~1800 mm^[12]. 土壤类型主要为红壤、黄壤、水稻

土, 土壤质地为壤土. 农作物资源丰富, 主要种植水稻、蔬菜、茶叶、毛竹等.

1.2 样品采集与处理

为了准确反映宜春明月山地区耕地土壤及农作物中硒含量情况, 参照《农、畜、水产品污染监测技术规范》NY/T 398-2000^[13]和《土壤检测 第1部分 土壤样品的采集、处理和贮存》NY/T 1121.1-2006^[14]、《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》DD 2005-01^[15]采集样品. 土壤采集区域主要沿着农耕区不均匀分布, 按照“S”形取样法, 去除表面杂物后采集耕层0~20 cm土壤, 每3个土壤点混合为1个土壤样品, 四分法混合后取1 kg保存, 并使用GPS定点记录样品经纬度和海拔等信息. 农作物样品采集已经成熟农作物的可食部分, 每个样品由采集的3份子样品混合而成. 本次共采集土壤样品77个, 农作物样品123个, 包括水稻、水果(小番茄、桃子、杨梅、葡萄)、蔬菜(四季豆、黄瓜、茄子、空心菜、辣椒、豆角、毛豆、苋菜、韭菜、葫芦、红薯苗、葱、秋葵)、茶叶等特色农作物, 采样点位图如图1所示. 将采集的土壤样品置于干燥通风处自

图1 (网络版彩色)宜春明月山地区采样点位示意图

Figure 1 (Color online) Sampling point map of Mingyue Mountain area in Yichun

然风干, 过100目筛备用; 农作物样品洗净、烘干后备用。

1.3 测定项目与方法

土壤pH的测定参照《土壤农化分析》^[16], 采用电位法测定。土壤和农作物硒含量采用硝酸和高氯酸比值为4:1的混酸消解后用原子荧光光度计检测, 土壤生物可利用硒含量使用0.1 mol/L的 K_2HPO_4 溶液提取后用原子荧光光度计检测。具体步骤为: 称取1 g土壤样品于15 mL离心管中, 加入10 mL 0.1 mol/L的 K_2HPO_4 溶液, 常温振荡提取2 h, 以3000 r/min的转速离心10 min后, 吸取5 mL上清液待测^[17]。农作物硒形态采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法(HPLC-ICP-MS)对样品中硒代蛋氨酸(SeMet)、硒代胱氨酸(SeCys₂)、甲基硒代半胱氨酸(MeSeCys)、四价硒Se(IV)以及六价硒Se(VI)含量进行检测^[18], 其中有有机硒形态为SeMet、SeCys₂、MeSeCys三种形态。实验过程中设置标准物质对样品进行质量控制, 总硒标准物质的回收率在80.3%~110.7%之间, 硒代蛋氨酸富硒酵母标准物质的回收率在83.1%~101.5%之间。

1.4 数据处理

采用Microsoft Excel 2007及SPSS 18.0统计分析软件进行统计分析, 连续型变量采用平均值±标准偏差(means ± SD)以及中位值(median)的形式表示, 并使用单样本K-S检验正态分布。采用新复极差法(Duncan's)对符合正态分布的连续变量进行显著性差异检验, 不符合正态分布的连续变量采用非参数检验中的曼惠特尼U检验(Mann-Whitney U test), 并用Arcgis 10.7和Origin 2017软件绘图。

2 结果与分析

2.1 土壤总硒和生物可利用硒含量分布特征

宜春明月山地区77个耕地土壤样品总硒含量见表1,

对于土壤样品进行K-S检验 P 值(0.20)>0.05, 总硒含量符合正态分布。研究区耕地土壤pH为 4.9 ± 0.5 ($n = 77$), 属酸性土壤; 土壤总硒含量变幅为167~905 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为373 $\mu\text{g/kg}$, 平均值为 387 ± 119 $\mu\text{g/kg}$, 变异系数为30.7%, 表明土壤硒含量分布相对均匀, 受人为活动影响较小。不同地区土壤硒含量差异较大(图2), 其中温汤镇土壤总硒平均含量为 415 ± 128 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为394 $\mu\text{g/kg}$, 洪江镇土壤总硒平均含量为 360 ± 104 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为341 $\mu\text{g/kg}$, 温汤镇土壤硒含量显著大于洪江镇($P < 0.05$)。

依据谭见安^[19]划分的我国硒元素生态景观界限值, 对研究区耕地土壤进行总硒的频度分析结果表明, 足硒及富硒土壤(175~2000 $\mu\text{g/kg}$)占比高达98%, 其中27%为富硒土壤(450~2000 $\mu\text{g/kg}$), 土壤富硒资源丰富。

研究区土壤生物可利用硒含量变幅范围为32~127 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为53 $\mu\text{g/kg}$, 平均值为 56 ± 18 $\mu\text{g/kg}$, 其中温汤镇和洪江镇土壤生物可利用硒含量均值分别为 55 ± 24 、 56 ± 9 $\mu\text{g/kg}$, 两个镇的土壤生物可利用硒含量没有显著性差异($P > 0.05$)(图2)。将土壤生物可利用硒占比定义为土壤生物可利用硒与土壤总硒的比值, 研究区土壤生物可利用硒占比均值为 $14.8\% \pm 5.5\%$, 其中温汤镇和洪江镇分别为 $13.0\% \pm 5.2\%$ 、 $16.6\% \pm 5.4\%$ 。根据谭见安^[20]提出的生物可利用硒分级标准, 明月山地区耕作土壤样品生物可利用硒含量全部大于20 $\mu\text{g/kg}$, 处于极高水平。

2.2 农作物硒含量分布特征

表2为宜春明月山地区农作物样品的硒含量, 分别对水果、水稻、蔬菜、茶叶样品进行K-S检验, P 值皆小于0.05, 总硒含量不符合正态分布。研究区水稻硒含量变幅为9~210 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为25 $\mu\text{g/kg}$; 蔬菜硒含量变幅为23~282 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为116 $\mu\text{g/kg}$; 水果硒含量变幅为1~20 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为2 $\mu\text{g/kg}$; 茶叶硒含量变幅为30~221 $\mu\text{g/kg}$, 中位值为136 $\mu\text{g/kg}$ 。不同种类农作物的富硒能力存在差异, 蔬菜和茶叶相比水稻和水果容

表1 宜春明月山地区土壤总硒和生物可利用硒含量

Table 1 Contents of total selenium and bioavailable selenium in soil of Mingyue Mountain area, Yichun

	样品数(n)	变幅	中位值	平均值	标准差	变异系数(%)
总硒($\mu\text{g/kg}$)	77	167~905	373	387	119	30.7
生物可利用硒($\mu\text{g/kg}$)	26	32~127	53	56	18	32.1
生物可利用硒占比(%)	26	3.5~29.6	14.0	14.8	5.5	37.2

图2 明月山地区土壤总硒和生物可利用硒含量
Figure 2 Contents of total selenium and bioavailable selenium in soil of Mingyue Mountain area

图3 温汤镇和洪江镇农作物硒含量
Figure 3 Selenium content of crops in Wentang town and Hongjiang town

易富集硒。不同地区农作物硒含量也有差异,温汤镇水果及水稻样品硒含量高于洪江镇,而洪江镇蔬菜和茶叶样品硒含量高于温汤镇(图3)。据富硒农产品标准^[21]和江西省富硒标准^[22],所检测农作物中,蔬菜、水果和

水稻的富硒占比为64%、9%和3.7%,茶叶未达到富硒标准。

2.3 农作物硒形态分布

2.3.1 不同种类间农作物中硒形态分布规律

选取明月山地区典型农作物水稻、辣椒、空心菜、茄子、茶叶样品,分析农作物中硒的存在形态,结果见图4。水稻样品中,硒主要以SeMet、SeCys₂形态存在,并包含少量Se(IV)和Se(VI),其中SeMet为主要存在形态,其占总硒的比例高达78%,远远高于其他各形态占比总和。与水稻样品不同,蔬菜样品主要以SeMet、SeCys₂、MeSeCys形态存在。茄子样品中,SeMet所占比例最高,为27%,其次为SeMeCy, SeCys₂所占比例最小,只有5%;辣椒和空心菜样品中,SeMet所占比例最高,分别为32%和33%,其次为SeCys₂和SeMeCy,其中辣椒、空心菜样品中SeCys₂所占比例相比茄子明显提高。除有机硒外,蔬菜样品中存在一定比例的无机硒,茄子样品中含有少量Se(IV),茄子、辣椒、空心菜样品都含有不同程度的Se(VI)(9%~27%)。此外,3种蔬菜中都出现了未知形态的硒。总的来说,随着总硒水平的增高,蔬菜中有机硒占总硒的比例增高,Se(IV)和Se(VI)等无机硒占总硒的比例降低。茶叶样品中,无机硒所占比例高于有机硒,其中Se(VI)为主要存在形态,高达47%,有机硒形态主要为MeSeCys和SeCys₂,其占总硒比例为33%和14%。

2.3.2 不同硒含量相同种类农作物中硒形态分布规律

为了分析农作物中硒形态分布特征与总硒之间的关系,选取水稻、辣椒、茶叶可食部分为研究对象,结果如图5所示。在低硒水稻样品中,有机硒形态主要为SeMet,随着水稻总硒含量的增高,SeMet所占比例先降低后增高,但SeMet含量呈升高趋势,并出现少量占比的SeCys₂形态。此外,在低硒和高硒水稻样品中都存在

表2 宜春明月山地区农作物硒含量(μg/kg)^{a)}

Table 2 Selenium content of crops in Mingyue Mountain area, Yichun (μg/kg)

	样品数(n)	最低值	最高值	中位值	平均值	标准偏差
蔬菜	81	23	282	116	120	48
水稻	27	9	210	25	31	37
水果	11	1	20	2	4	6
茶叶	4	30	221	136	131	101

a) 蔬菜、水稻、茶叶检测总硒(干重)含量,水果检测总硒(鲜重)含量

图4 不同农作物中硒含量及形态分布特征

Figure 4 Distribution characteristics of selenium content and species in different crops

图5 水稻和辣椒中总硒与硒形态分布的关系

Figure 5 Relationship between total selenium and selenium species in rice and pepper

不同占比的无机硒形态, 主要为Se(VI), 但随着总硒含量的增高, Se(VI)所占比例明显降低。

辣椒样品中, 硒形态随辣椒总硒的增加出现明显变化。当辣椒总硒较小时, 辣椒中有机硒形态高, 以SeMet和SeCys₂为主导地位, SeMet、SeCys₂和MeSeCys所占比例都随总硒的增加而减少; 当辣椒总硒增大到一定程度, SeMet所占比例显著升高, 达到47%, 成为辣椒中硒的主要存在形态, 而SeCys₂和MeSeCys形态所占比例明显减少。这表明, 辣椒中硒形态分布与总硒存在一定关系, 有机硒形态所占比例随着总硒含量的增加出现先降低后增加的趋势, 但仍高于无机硒所占比例, 无论是低硒辣椒还是高硒辣椒, 都赋存较高有机硒形态。茶叶样品中, 随着总硒含量略有增加, Se(IV)和Se(VI)所占比例提高, SeCys₂和MeSeCys形态所占比例降低。

3 讨论

本研究土壤总硒含量均值为387 μg/kg, 是全国土壤硒含量均值(290 μg/kg)的1.3倍^[23], 是世界土壤平均含硒量(200 μg/kg)的1.9倍^[24], 高于江西赣南^[25]、丰城^[26]等地土壤硒水平, 低于恩施、紫阳等高硒区土壤^[27]。硒在环境中的迁移转化规律、生物学效应及其毒理特性不仅取决于其总量, 还依赖于其在土壤中的化学形态^[28]。Dinh等人^[29]将土壤中的生物可利用硒定义为在一定时间内能够自由通过植物细胞膜的硒, 主要包括两部分: 一是土壤溶液中游离态的Se⁴⁺、Se⁶⁺和可溶性有机硒; 二是土壤固相中吸附在黏土和腐殖质表面的硒以及与碳酸盐结合的硒。土壤生物可利用硒能够直接被植物吸收利用, 是衡量土壤供硒能力的有效指标^[30]。研究表明, 恩施高含硒地区土壤生物可利用硒占土壤总硒的比例高达15.0%^[31], 马迅等人^[32]调查江西丰城富硒区土壤表明, 稻田和旱地土壤生物可利用硒平均值为70和58 μg/kg, 生物可利用硒占比为10.7%和9.0%。本研究耕地土壤生物可利用硒占比与恩施地区基本一致, 相比新疆^[33]、河北^[34]、海南^[35]、浙江^[36]等地, 生物可利用硒占比也很高, 表明研究区耕地土壤潜在富硒能力强, 这对天然富硒农产品的开发意义重大。

不同种类农作物硒的富集能力存在差异, 调查涉及的农作物中蔬菜、水稻、水果中只有少量样品达到富硒标准, 茶叶样品皆未达到富硒标准。农作物中硒的形态组成也有明显的差异。硒在植物体内首先将无机硒还原成硒化物, 硒化物在酶的作用下转化为SeCys, 进而转化为各种含硒化合物^[37], 其中SeMet能形成二甲基硒化物(DMSe)挥发到植物体外, 从而避免因过多SeCys替代半胱氨酸(Cys)参与蛋白质合成而导致的植物毒害作用^[38], 因此在大部分作物中SeMet是较为安全的硒形态^[39]。研究表明, 粮食作物如水稻、小麦、谷物中硒以SeMet为主要赋存形态^[40,41]。张泽洲^[42]报道水稻中主要存在的硒形态为SeMet, 占总硒含量的76%~94%; Li等人^[43]对水稻进行硒形态检测的结果表明, SeMet占总硒含量的范围为66%~93%。本研究中, 水稻中SeMet所占比例为78%, 与前人研究保持一致, 且不同总硒含量大米皆以有机硒形式存在, 有机硒占比具有随总硒水平升高的趋势, 说明研究区水稻硒赋存形态较好, 适宜作为人群补充硒的主要食物。

目前关于蔬菜样品中硒形态的研究较少。蔬菜中

像洋葱、大蒜这类富硒植物, 硒的主要存在形态为 MeSeCys^[44]. Sugihara 等人^[45]研究表明, 芽苗菜中硒的主要形态为 MeSeCys; 张泽洲^[42]检测旋花科和大戟科农作物, 其中 MeSeCys 占总硒的比例分别达到 21% 和 32%; Ge 等人^[46]检测高硒和低硒大蒜中硒形态发现, 低硒大蒜中 SeCys₂ 是硒的主要形式, 而在高硒大蒜样品中 MeSeCys 占优势. 研究表明, MeSeCys 不参与蛋白质合成, 不会对植物产生毒害^[47,48], 同时 MeSeCys 也是一种抗癌活性物质的前体^[42]. 与前人研究相似, 本研究中茄子、辣椒、空心菜 3 种蔬菜样品中除了表达 SeMet 外, MeSeCys 所占比例相比水稻样品大大提高, 且总硒含量越高, 有机硒含量越高, 3 种蔬菜有机硒占比分别为 45%、65%、68%. 茶叶样品中硒以 MeSeCys 为主要存在形态, 这与陈贵宇等人^[49]和程利增^[50]的研究一致, 但无机硒所占比例较高, 不适合作为补硒产品供人体摄入.

作物对硒的吸收主要在根部和叶片进行, Se(VI) 更易被作物根系吸收并转运到地上部分, 而 Se(IV) 更易被土壤表面所吸附, 也更易累积在作物的根部^[51]. 植物体内 Se 的同化一般认为是经硫代谢途径, Se(VI) 到 Se(IV) 的还原可能需要 5-磷酸腺苷还原酶 (adenosine 5-phosphosulfate reductase, APR) 的催化^[52], 这一步骤需要消耗能量^[37]. 本研究不同种类农作物中皆出现一定占比的 Se(VI), 可能是因为土壤生物可利用硒含量高, Se(VI) 的迁移速率高, 而还原速率较低, 从而导致 Se(VI) 所占比例较高^[42]. 《中华人民共和国供销合作行业标

准 富硒农产品》GH/T 1135-2017^[21]规定, 富硒农产品中的硒代氨基酸含量须超过总硒含量的 65%. 根据此标准, 水稻、辣椒、空心菜属于富硒农产品, 茄子、茶叶未达到富硒农产品标准.

4 结论

(1) 宜春明月山地区耕地土壤总硒含量为 167~905 μg/kg, 中位值为 373 μg/kg, 属于足硒、富硒土壤; 土壤生物可利用硒含量为 32~127 μg/kg, 中位值为 53 μg/kg, 土壤生物可利用硒占比达到 14.8%, 高于全国大部分地区生物可利用硒占比, 表明研究区耕地土壤潜在富硒能力强, 为种植天然富硒农作物提供了基本条件.

(2) 研究区蔬菜、水稻、水果样品部分达到江西省富硒标准, 而茶叶未达到富硒标准. 水稻中硒形态主要为 SeMet, 且随着水稻总硒含量的增高, 有机硒所占比例呈升高趋势; 蔬菜样品赋存 SeMet、MeSeCys、SeCys₂ 等有益形态; 茶叶样品以 Se(VI) 为主要存在形态, 同时含有 MeSeCys、SeCys₂ 形态.

(3) 研究区辣椒、空心菜总硒含量高、硒形态赋存好, 可作为富硒农作物推荐种植种类; 水稻虽然大部分未达到富硒标准, 但有机硒比例高达 83%, 可通过生物营养强化技术提高水稻总硒; 茄子和茶叶有机硒所占比例低于 65%, 同时存在较大占比的 Se(VI), 人体摄入时需要注意其无机硒占比情况, 因而不适合作为富硒农作物推荐种植种类.

参考文献

- Schomburg L, Köhrle J. On the importance of selenium and iodine metabolism for thyroid hormone biosynthesis and human health. *Mol Nutr Food Res*, 2008, 52: 1235–1246
- Hosnedlova B, Kepinska M, Skalickova S, et al. A summary of new findings on the biological effects of selenium in selected animal species—A critical review. *Int J Mol Sci*, 2017, 18: 2209
- Yang G Q, Wang Y G, Ying T A, et al. Relationship between distribution of Keshan disease and selenium nutritional status in China (in Chinese). *Acta Nutr Sin*, 1982, 4: 191–200 [杨光圻, 王亚光, 殷泰安, 等. 我国克山病的分布和硒营养状态的关系. 营养学报, 1982, 4: 191–200]
- Cao Z H, Wang X C, Yao D H, et al. Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta. *Environ Int*, 2001, 26: 335–339
- Tan J A. Atlas of Endemic Diseases and Environment of the People's Republic of China (in Chinese). Beijing: Science Press, 1989 [谭见安. 中华人民共和国地方病与环境图集. 北京: 科学出版社, 1989]
- Rayman M P. Food-chain selenium and human health: Emphasis on intake. *Br J Nutr*, 2008, 100: 254–268
- Zhang Y L, Pan G X, Li Z W, et al. Translation of selenium in the system of soil-plant and its regulation in food-chain (in Chinese). *Soil Environ Sci*, 2002, 11: 388–391 [张艳玲, 潘根兴, 李正文, 等. 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. 土壤与环境, 2002, 11: 388–391]
- Chen M, Tan J A, Wang W Y, et al. Soil chemistry and plant nutrition in the study of the relationship between environmental selenium and health (in Chinese). *Prog Soil Sci*, 1994, 22: 1–10 [陈铭, 谭见安, 王五一, 等. 环境硒与健康关系研究中的土壤化学与植物营养学. 土壤学进展, 1994, 22: 1–10]

- 9 Wang W Z, Tang J J, Peng A, et al. The isolation, identification and the bioactivities of Se-proteins in the selenium rich garlic (in Chinese). *Biochem J*, 1989, 5: 229–234 [王卫真, 唐家骏, 彭安, 等. 富硒大蒜含硒蛋白的分离、鉴定和生物活性研究. *生物化学杂志*, 1989, 5: 229–234]
- 10 Thiry C, Ruttens A, De Temmerman L, et al. Current knowledge in species-related bioavailability of selenium in food. *Food Chem*, 2012, 130: 767–784
- 11 Ding Y D, Liu Y, Yan X M, et al. SWOT analysis and development strategy of Se-enriched functional agriculture development in Yichun (in Chinese). *J Yichun Univ*, 2019, 41: 84–91 [丁永电, 刘瑛, 颜雪梅, 等. 宜春市富硒功能农业发展SWOT分析和策略. *宜春学院学报*, 2019, 41: 84–91]
- 12 Editorial Board of Physical Geography, Chinese Academy of Sciences. *Physical Geography Paleogeography of China* (in Chinese). Beijing: Science Press, 1986 [中国科学院《自然地理》编辑委员会. *中国自然地理-古地理*. 北京: 科学出版社, 1986]
- 13 Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 398-2000. *Procedural Regulations Regarding Monitoring of Pollutants in the Products of Agriculture, Animal Husbandry and Fishery* (in Chinese). 2000 [中华人民共和国农业部. NY/T 398-2000. 农、畜、水产品污染监测技术规范. 2000]
- 14 Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 1121.1-2006. *Soil Testing Part 1: Soil Sampling, Processing and Reposition* (in Chinese). 2006 [中华人民共和国农业部. NY/T 1121.1-2006. 土壤检测 第1部分: 土壤样品的采集、处理和贮存. 2006]
- 15 China Geological Survey. DD 2005-01. *Specification for Multi-Purpose Regional Geochemical Survey (1:25000)* [中国地质调查局. DD 2005-01. 多目标区域地球化学调查规范(1:250000). 2005]
- 16 Bao S D. *Soil Agro-Chemistry Analysis* (in Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 2005 [鲍士旦. *土壤农化分析*. 北京: 中国农业出版社, 2005]
- 17 Long Z D. A study on distribution characteristics and health effects of selenium in soil-crop-human system in the Se-rich area Enshi and Shitai, China (in Chinese). Doctor Dissertation. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020 [龙泽东. 硒在天然富硒区恩施与石台土壤-作物-人体系统中的分布特征和健康效应研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2020]
- 18 Bañuelos G S, Stushnoff C, Walse S S, et al. Biofortified, selenium enriched, fruit and cladode from three *Opuntia* Cactus pear cultivars grown on agricultural drainage sediment for use in nutraceutical foods. *Food Chem*, 2012, 135: 9–16
- 19 Tan J A. *Chronic Keshan Disease and Environmental Elements of Life* (in Chinese). Beijing: Chinese Medicine Science and Technology Press, 1996 [谭见安. *环境生命元素与克山病*. 北京: 中国医药科技出版社, 1996]
- 20 Tan J A. *Environmental Selenium and Health* (in Chinese). Beijing: People's Medical Publishing House, 1989. 219–224 [谭见安. *环境硒与健康*. 北京: 人民卫生出版社, 1989. 219–224]
- 21 All China Federation of Supply and Marketing Cooperatives. GH/T 1135-2017. *Selenium-enriched Agricultural Products* (in Chinese). 2017 [中华全国供销合作总社. GH/T 1135-2017. 富硒农产品. 2017]
- 22 Jiangxi Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision. DB36/T 566-2017. *Classification Standard of Selenium Content in Selenium Rich Food* (in Chinese). 2017 [江西省质量技术监督局. DB36/T 566-2017. 富硒食品硒含量分类标准. 2017]
- 23 Liu Z. *Soil Trace Elements in China* (in Chinese). Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1998 [刘铮. *中国土壤微量元素*. 南京: 江苏科学技术出版社, 1998]
- 24 Donald J L. Trace metals in soils, plants and animals. *Adv Agron*, 1972, 24: 267–325
- 25 Zhang B J, Zhong S Z, Gong R Y, et al. Composition and spatial distribution of bioavailable Se in hilly red paddy soil of southern Jiangxi Province (in Chinese). *Soils*, 2017, 49: 150–154 [张宝军, 钟松臻, 龚如雨, 等. 赣南低丘红壤水稻土硒及其生物有效形态的组成与分布. *土壤*, 2017, 49: 150–154]
- 26 Zhu Q, Guo X, Han Y, et al. Spatial differentiation of soil selenium in hilly regions of South China and its influencing factors: A case study in Fengcheng City (in Chinese). *Acta Pedol Sin*, 2020, 57: 834–843 [朱青, 郭熙, 韩逸, 等. 南方丘陵区土壤硒空间分异特征及其影响因素——以丰城市为例. *土壤学报*, 2020, 57: 834–843]
- 27 Cui Z, Huang J, Peng Q, et al. Risk assessment for human health in a seleniferous area, Shuang'an, China. *Environ Sci Pollut Res*, 2017, 24: 17701–17710
- 28 Zhang Y, Moore J N. Selenium fractionation and speciation in a wetland system. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2613–2619
- 29 Dinh Q T, Wang M K, Tran T A T, et al. Bioavailability of selenium in soil-plant system and a regulatory approach. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2018, 49: 1–75
- 30 Harada T, Takahashi Y. Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil-water system. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 1281–1294
- 31 Long Z, Yuan L, Hou Y, et al. Spatial variations in soil selenium and residential dietary selenium intake in a selenium-rich county, Shitai, Anhui, China. *J Trace Elem Med Biol*, 2018, 50: 111–116
- 32 Ma X, Zong L G, Chu X D, et al. Effectiveness and influential factors of soil selenium in selenium valley, Fengcheng, Jiangxi (in Chinese). *J Saf Environ*, 2017, 17: 1588–1593 [马迅, 宗良纲, 诸旭东, 等. 江西丰城生态硒谷土壤硒有效性及其影响因素. *安全与环境学报*, 2017, 17: 1588–

- 1593]
- 33 Zhang D, Zhai Y, Zhang N, et al. Correlation between soil selenium content and rice grain selenium content in Xinjiang rice production areas (in Chinese). *China Soils Fert*, 2017, (1): 139–143 [张栋, 翟勇, 张妮, 等. 新疆水稻主产区土壤硒含量与水稻籽粒硒含量的相关性. *中国土壤与肥料*, 2017, (1): 139–143]
- 34 Tang Y X, Wang H M, Liu Q L, et al. Study on the content, speciation distribution and availability of selenium in wheat field soils of Hebei (in Chinese). *Acta Agric Boreali-Sin*, 2010, 25: 194–197 [唐玉霞, 王慧敏, 刘巧玲, 等. 河北省麦田土壤硒的含量、形态及其有效性研究. *华北农学报*, 2010, 25: 194–197]
- 35 Ji Q M, Pan X Z, Zhang D M, et al. Content, distribution classification of available selenium in Hainan farmlands and its influence factors (in Chinese). *Guangdong Agric Sci*, 2016, 43: 88–92 [吉清妹, 潘孝忠, 张冬明, 等. 海南农田土壤有效硒含量与分级及其影响因素. *广东农业科学*, 2016, 43: 88–92]
- 36 Huang C L, Wei Y C, Jian Z H, et al. Study on selenium contents and combined forms of typical selenium-rich soil in the central part of Zhejiang Province (in Chinese). *Earth Environ*, 2013, 41: 155–159 [黄春雷, 魏迎春, 简中华, 等. 浙中典型富硒区土壤硒含量及形态特征. *地球与环境*, 2013, 41: 155–159]
- 37 Sors T G, Ellis D R, Salt D E. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. *Photosynth Res*, 2005, 86: 373–389
- 38 Zhou X, Yuan Y, Yang Y, et al. Involvement of a broccoli COQ5 methyltransferase in the production of volatile selenium compounds. *Plant Physiol*, 2009, 151: 528–540
- 39 Wang Y D, Wang X, Ngai S, et al. Comparative proteomics analysis of selenium responses in selenium-enriched rice grains. *J Proteome Res*, 2013, 12: 808–820
- 40 Carey A M, Scheckel K G, Lombi E, et al. Grain accumulation of selenium species in rice (*Oryza sativa* L.). *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 5557–5564
- 41 Galinha C, Sánchez-Martínez M, Pacheco A M G, et al. Characterization of selenium-enriched wheat by agronomic biofortification. *Food Sci Technol*, 2015, 52: 4236–4245
- 42 Zhang Z Z. Selenium speciation and selenium-cadmium interaction in staple crops (in Chinese). Doctor Dissertation. Wuhan: China University of Geosciences, 2019 [张泽洲. 典型农作物中硒形态分析及其硒-镉相互作用研究. 博士学位论文. 武汉: 中国地质大学, 2019]
- 43 Li H F, Lombi E, Stroud J L, et al. Selenium speciation in soil and rice: Influence of water management and Se fertilization. *J Agric Food Chem*, 2010, 58: 11837–11843
- 44 Stadlober M, Sager M, Irgolic K J. Effects of selenate supplemented fertilisation on the selenium level of cereals-identification and quantification of selenium compounds by HPLC-ICP-MS. *Food Chem*, 2001, 73: 353–366
- 45 Sugihara S, Kondo M, Chihara Y, et al. Preparation of selenium-enriched sprouts and identification of their selenium species by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2004, 68: 193–199
- 46 Ge H, Cai X J, Tyson J F, et al. Identification of selenium species in selenium-enriched garlic, onion and broccoli using high-performance ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Anal Commun*, 1996, 33: 279–281
- 47 Wan H Y, Xiang J Q, Yang Y K, et al. Review of selenium in absorption, transformation and physiological function on plant (in Chinese). *J Anhui Agric Sci*, 2014, 42: 6923–6925, 6933 [万海英, 向极钎, 杨永康, 等. 植物对硒的吸收、转化及生理功能研究综述. *安徽农业科学*, 2014, 42: 6923–6925, 6933]
- 48 Yuan L, Zhu Y, Lin Z Q, et al. A novel selenocystine-accumulating plant in selenium-mine drainage area in Enshi, China. *PLoS One*, 2013, 8: e65615
- 49 Chen G Y, Pan Y C, Li Q Q, et al. Speciation analysis of selenium in selenium-enriched tea by HPLC-ICP-MS (in Chinese). *Food Sci*, 2018, 39: 155–159 [陈贵宇, 潘煜辰, 李清清, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析富硒茶叶中硒的形态. *食品科学*, 2018, 39: 155–159]
- 50 Cheng L Z. Study on separation and purification, structure, organic Se speciation, and antioxidant activity of tea selenoproteins (in Chinese). Master Thesis. Shanghai: Shanghai Normal University, 2017 [程利增. 茶叶硒蛋白的分离纯化、结构、有机硒形态及其抗氧化活性研究. 硕士学位论文. 上海: 上海师范大学, 2017]
- 51 Li H F, McGrath S P, Zhao F J. Selenium uptake, translocation and speciation in wheat supplied with selenate or selenite. *New Phytol*, 2008, 178: 92–102
- 52 Chen M, Liu G L. Selenium nutrition of higher plants and its role in food chain (1) (in Chinese). *Chin J Soil Sci*, 1996, 27: 88–89 [陈铭, 刘更另. 高等植物的硒营养及在食物链中的作用(一). *土壤通报*, 1996, 27: 88–89]

Summary for “江西宜春市明月山地区土壤和多种作物中硒的含量及形态分布特征”

Content and speciation distribution of selenium in soil and crops in Mingyue Mountain area of Yichun City, Jiangxi Province

Xiaoli Wang^{1,2,3}, Zezhou Zhang^{2,3}, Zhangmin Wang^{2,3}, Qingqing Chen^{2,4}, Jiaping Song^{1,2}, Ying Liu⁵ & Xuebin Yin^{1,2,3*}

¹ School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

² Key Laboratory of Functional Agriculture, Suzhou Institute of Higher Studies, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China;

³ Nanjing HengBaoTian Functional Agricultural Industry Research Institute/National Grain Industry (Functional Rice) Technology Innovation Center, Nanjing 210031, China;

⁴ College of Life Sciences and Resources and Environment, Yichun University, Yichun 336000, China;

⁵ Yichun Agricultural and Rural Bureau, Yichun 336000, China

* Corresponding author, E-mail: xbyin@ustc.edu.cn

The distribution of selenium in the soil-crop system is an important basis of the international NBP (Natural Selenium Biofortification Program). In order to investigate the accumulation and distribution of selenium in soil and crops in natural selenium-rich areas, samples of soil and crops in Mingyue Mountain area of Yichun were collected. The contents of selenium in soil and crops were determined by atomic fluorescence spectrometer (AFS), and the contents of five selenium species in crops were determined by high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS). The results showed that the total content of selenium in soil was 167–905 µg/kg, and the median value was 373 µg/kg, which was higher than the national background average of soil selenium content. The bioavailable selenium content in soil was 32–127 µg/kg, and the median value was 53 µg/kg. The selenium content of crops such as rice, vegetables, fruits and tea were 9–210, 23–282, 1–20 and 30–221 µg/kg, respectively. According to the standard for selenium enrichment in Jiangxi Province, all vegetable samples and some rice, tea and fruit samples were Se-rich agricultural products. The speciation composition of selenium in different crops was different. The proportion of organic selenium species in rice was 83%, and most of them existed in the form of SeMet. With the increase of total selenium content in rice, the proportion of organic selenium increased. The proportions of organic selenium species (SeMet, MeSeCys, and SeCys₂) in vegetable samples such as eggplant, pepper, and water spinach were 45%, 65%, and 68%, respectively. In tea samples, the proportions of organic selenium species were 47%, and the predominant selenium species were Se (VI), MeSeCys, and SeCys₂. In conclusion, the contents of soil total selenium and bioavailable selenium in Mingyue Mountain are abundant, and crops such as pepper and water spinach accumulating abundant selenium and good selenium species are suggested to be cultured in this area. Rice can improve the total selenium content through biological nutrition enhancement technology. Eggplant and tea have a large proportion of inorganic selenium, which should be paid attention to when human body ingests, so they are not suitable for selenium rich crops. This study systematically investigated the content and species of selenium in the soil and crops in Mingyue Mountain, Yichun, which is conducive to the efficient development and utilization of selenium rich soil resources, and will provide a scientific basis for the development of high-quality and characteristic agricultural products of selenium-rich in Yichun.

natural selenium-rich area, Yichun, soil bioavailable selenium, selenium species, organic selenium

doi: [10.1360/TB-2021-0132](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0132)