

中国硒资源利用中若干关键科学问题的探讨

臧华伟^{1,2§}, 张泽洲^{3§}, 龙泽东^{4§}, 施文尧^{1§}, 尹雪斌³, 刘永贤⁵, 袁林喜^{1*}

- 1.西交利物浦大学健康与环境科学系, 江苏 苏州 215123;
- 2.中国科学技术大学地球与空间科学学院, 合肥 230026;
- 3.中国科学技术大学苏州高等研究院功能农业重点实验室, 江苏 苏州 215123;
- 4.湖南省农业科学院土壤肥料研究所, 长沙 410125;
- 5.广西农业科学院农业资源与环境研究所, 南宁 530007

摘要: 中国是典型缺硒大国,一条马鞍形土壤缺硒带呈东北-西南走向分布,占主要农耕区土壤面积的33.34%,但同时也存在点状分布的富硒-高硒地区,占主要农耕区土壤面积的8.69%,成为湖北恩施、陕西安康、安徽石台、广西巴马、江西宜春等地方农业转型升级的新抓手,得到大力开发利用。伴随着硒资源的开发利用,一些科学问题被广泛提出,如:硒摄入有何健康效果?天然富硒区人群是否有实证研究数据?硒-镉共生导致天然富硒农产品富硒的同时是否存在镉含量超标问题?硒资源中的硒形态组成有何重要意义?硒超积累植物-壶瓶碎米芥的超积累硒的机制是什么?这些关键科学问题亟待解答。基于对天然硒资源近10年的研究成果,对以上科学问题进行了一些有益探讨,以期对未来高效安全科学地利用硒资源提供一些研究思路。

关键词: 硒资源;发硒;血硒;硒-镉共生;硒形态;壶瓶碎米芥

DOI: 10.19586/j.2095-2341.2021.0104

中图分类号: S38 文献标识码: A

Some Key Scientific Questions in Utilization of Selenium Resources in China

ZANG Huawei^{1,2§}, ZHANG Zezhou^{3§}, LONG Zedong^{4§}, SHI Wenyao^{1§}, YIN Xuebin³, LIU Yongxian⁵, YUAN Linxi^{1*}

1. Department of Health and Environmental Sciences, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, Jiangsu Suzhou 215123, China;
2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;
3. Key Lab on Functional Agriculture, Suzhou Institute for Advanced Study, University of Science and Technology of China, Jiangsu Suzhou 215123, China;
4. Institute of Soil and Fertilizer, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha 410125, China;
5. Agricultural Resource and Environment Research Institute, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China

Abstract: China is a typical selenium (Se) deficient country with a saddle Se-deficiency soil belt across Northeast to Southwest, accounting for 33.34% in the main agricultural areas. However, there are also spot-like Se-rich/high areas, accounting for 8.69% in the main agricultural areas, which are widely explored to produce Se-rich agriculture products, such as Enshi/Hubei, Ankang/Shaanxi, Shitai/Anhui, Bama/Guangxi, and Yichun/Jiangxi. Along with the utilization of Se resources, some scientific questions have been widely raised, such as: does Se intake have health effects? Is there any evidence from the population in natural Se-rich areas? How is the toxicity of Cd in Se-rich products? Why should we pay attention to Se speciation rather than total Se contents? What is the mechanism of Se hyperaccumulation in *Cardamine hupingshanensis*? Based on our researches on natural

收稿日期: 2021-06-06; 接受日期: 2021-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(31400091); 广西科技重大专项(桂科AA17202026-6; AA17202026-7); 湖北恩施科技局国际合作专项(XYJ2018000080)。

联系方式: 臧华伟、张泽洲、龙泽东与施文尧为本文共同第一作者。臧华伟 E-mail: zanghw01@163.com; 张泽洲 E-mail: 280602128@qq.com; 龙泽东 E-mail: lzd313@mail.ustc.edu.cn; 施文尧 E-mail: shiwenyao@yahoo.com

* 通信作者 袁林喜 E-mail: Linxi.Yuan@xjtlu.edu.cn

Se resources in recent ten years, the present review provided some perspectives on the above scientific questions and was expected to spot some lights on the efficient and safe utilization of Se resources in the future in China.

Key words: Se resources; hair Se levels; blood Se levels; co-existence of Se and Cd; Se speciation; *Cardamine hupingshanensis*

硒是人和动物必需的微量元素^[1],也是植物生长的有益微量元素^[2]。我国存在一条呈东北-西南走向的土壤缺硒带($<0.125 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[3],主要农耕区土壤中低硒土壤($<0.175 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)面积更是高达33.34%^[4]。同时也存在点状分布的富硒-高硒地区($>0.450 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),我国主要农耕区土壤中富硒土壤($0.450\sim 3.000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)面积达到8.65%,高硒土壤($>3.000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)面积为0.036%,比如湖北恩施、陕西安康、安徽石台、广西巴马、江西宜春等^[4]。这些富硒-高硒地区有着丰富的天然硒资源,包括硒矿、硒超积累植物、富硒土壤、富硒水、富硒农产品、富硒动物制品、富硒/耐硒微生物种质资源^[5-7]。在湖北省恩施市双河乡渔塘坝发现的世界迄今唯一的独立硒矿床,硒储量64万t,硒平均含量高达 $3\ 637.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[5];在该硒矿区还发现了中国境内发现的唯一的硒超积累植物——壶瓶碎米荠(*Cardamine hupingshanensis*)^[8],由于该植物在我国多省区具有长期的人群食用历史,2021年被国家卫生健康委员会批复按照叶菜类蔬菜标准管理^[9],具有重要的食用价值;目前已经从高硒地区土壤中分离出4株嗜硒/耐硒菌种资源,包括:沃氏菌 YLX-1(*Wautersiella enshiensis* sp. nov. YLX-1)^[10]、氧化微杆菌 YLX-2(*Microbacterium oxydans* YLX-2)^[11]、苏云金芽孢杆菌 YLX-4(*Bacillus thuringiensis* YLX-4)^[12]、高山芽孢杆菌 YLX-5(*Bacillus altitudinis* YLX-5)^[13],这些菌种资源在微生物有机硒转化、富硒微生物肥料制备、含硒矿石微生物活化等方面具有重要的应用价值。陕西省安康市大巴山东段早古生代的岩层硒量达 $2.5\sim 6.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,富硒地层厚度和跨度分别达40~50 m和400~500 km,是目前中国面积最大的富硒区^[6]。《中国耕地地球化学调查报告》(2015年)调查新发现349.6万 hm^2 绿色富硒耕地,主要分布在闽粤琼区、西南区、湘鄂皖赣区、苏浙沪区、晋豫区及西北区^[4]。研究显示,产自天然富硒区的农产品硒含量比非富硒区要高数倍到数十倍,尤其是豆类($0.3\sim 0.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、茶叶($0.3\sim 0.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、食用菌($0.1\sim 0.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)以及肉类($0.2\sim 0.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[14]。

目前,湖北、陕西、广西、青海、浙江、福建、四川、江西、海南、湖南等省(区)人民政府已将开发富硒耕地作为实施农业强省战略的一项重要工作,大力开发富硒特色耕地,形成特色农产品产业链,取得了显著的经济效益和社会效益^[5-6]。但是另一方面,目前对硒资源的利用依然存在大干快上、一刀切、简单粗放的问题,甚至很多科研人员、消费者、企业人员、政府人员对硒的认识模糊,缺乏科学认知,甚至持怀疑态度。同时,由于硒在土壤中常常与重金属共生,导致富硒产品往往伴随有重金属镉超标现象,使得硒资源开发利用中存在潜在的健康风险^[14]。因此,本文基于作者及其团队对中国硒资源近10年的研究,对中国硒资源利用过程中存在的几个关键科学问题进行探讨,有助于地方政府、产业界、科学界加深对中国硒资源的了解与认识,以期科学安全高效地利用天然硒资源提供基础数据。

1 天然富硒区居民摄入硒有何健康效果?

1.1 安徽石台

本团队于2016—2018年在安徽石台县境内筛选了一个富硒村(大山村)和一个贫硒村(库山村),进行了系统的地球化学、环境营养学调查,结果显示,位于富硒区的大山村的耕作土壤总硒含量($2\ 285.9\pm 1\ 046.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)显著高于贫硒地区的库山村($236.6\pm 45.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $P<0.05$);结合主要食物硒含量检测与膳食调查,计算获得大山村居民平均每日硒摄入量为 $56\pm 79 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$,而库山村居民平均每日硒摄入量仅为 $18\pm 10 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$,存在硒缺乏的风险;进一步对人群硒水平生物标志物(发硒、血硒)分析表明,大山村全部居民的发硒($351.35\pm 179.15 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、血浆硒($114.66\pm 26.66 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)均显著高于库山村居民(发硒: $274.77\pm 103.80 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,血硒: $83.04\pm 25.42 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[15]。该研究揭示了在天然富硒区环境中(食物自给自足),硒通过食物链进入人体,显著影响了居民的硒摄入量,进而表现在人体的生理指标上(发硒、

血硒),有可能对健康产生显著影响。

1.2 湖北恩施

在湖北恩施的研究中发现^[15],高硒地区(梨子坝村)居民每日硒摄入量($160\pm 105\ \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)远高于低硒地区(长坪村, $34\pm 9\ \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$),而同样位于高硒地区的渔塘坝村居民由于主食以外地大米为主,每日硒摄入量仅 $82\pm 57\ \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 。进一步研究发现梨子坝村和渔塘坝村全部居民发硒、血浆硒和硒蛋白P水平均不存在显著差异,但均显著高于长坪村,而3个村庄所有居民血浆中谷胱甘肽过氧化物酶活则不存在显著差异。为了探究天然条件下硒与居民的健康效应关系,该团队结合恩施3个村庄居民的基本信息和心血管相关健康指标,通过逻辑回归分析发现,所有居民的发硒水平与总高脂血症患病率、高收缩压患病率呈正相关关系。男性居民血浆硒水平与总高血压患病率之间存在着显著的正相关关系,发硒水平与高收缩压患病率和高舒张压患病率之间存在显著正相关性,但在女性居民中没有观察到相关性。相似的结果在其他天然富硒区也观测到: Vinceti等^[16]在印度旁遮普富硒地区进行的横断面研究结果显示,高血压患病率与血清、头发和指甲样本中的硒浓度呈正相关关系。Loomba等^[17]在位于旁遮普富硒地区的7个村庄的研究中,发现当地居民硒暴露的增加往往与总胆固醇、白蛋白、游离三碘甲状腺素、去离子酶活性以及红细胞和血小板计数的升高有关。以上结果表明天然富硒区居民长期摄入充足或过量的硒可能会提高高血脂、高血压的患病风险。但是实际上,硒是谷胱甘肽过氧化物酶和硫氧还蛋白还原酶的重要成分,在脂质代谢中起重要作用,可以清除细胞内的过氧化氢和脂质过氧化物,维持血管的正常生理功能^[18]。Xie等^[19]研究发现,硒摄入量与高血压发生率之间的关联因地区而异,在土壤硒含量低的地区,提高硒摄入量可能有助于预防高血压。因此,结合我们的研究,长期的硒摄入与人群心血管疾病患病率之间很可能存在“U”形曲线关系:缺硒人群通过提高硒的摄入量可以预防或降低心血管疾病的发生率,但是硒摄入充足的人群进一步提高硒的摄入则存在诱发心血管疾病的风险。

1.3 海南

在海南省的一项横断面研究中,调查了255名健康百岁老人头发中的矿物元素浓度,结果发

现足量的铁和硒可能会增加百岁老人的寿命,相反,过量的磷和铅对健康有害^[20]。另一项针对海南省长寿指数与食物和水中微量元素含量之间关系的横断面调查则发现,从食物和水中获取的铜、硒和锌的每日摄入量与衰老和寿命指数之间呈正相关,而铅的摄入量与这些指标之间呈负相关^[21]。关于硒与长寿之间的关系目前还没有明确的结论,可能是因为硒作为一种有效的抗氧化剂能够保护细胞免受自由基氧化,减缓了衰老过程^[22]。

综上所述,长期在天然富硒区生活的人群可以通过食物链的方式从环境中有效摄入硒,但是,长周期的硒摄入与人体健康效应可能存在U型曲线关系:硒摄入长期不足的人群通过提高硒的摄入可以预防或降低心血管疾病的发生率,但是硒摄入充足的人群进一步提高硒的摄入则存在诱发心血管疾病的风险。

2 如何认识天然富硒区中的硒-镉共生问题?

2.1 天然富硒土壤与农产品中的镉污染现状

湖北恩施典型富硒区的主要农作物硒含量达到 $13\sim 688\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中80%以上的农产品达到相应的国家富硒农产品标准或地方富硒产品标准,但其中24%的水稻、10%的土豆、40%的魔芋中的镉含量超过《食品中污染物限量(GB2762-2017)》国家标准^[23]。陕西南秦岭-大巴地区的耕作土壤中硒含量达到 $500\sim 6\ 960\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均值 $2\ 780\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),但其中89%的土壤镉含量超过了《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)GB 15618-2018》农用地土壤污染风险筛选值($300\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{pH}<5.5$),镉含量达到 $630\sim 14\ 880\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均值 $2\ 380\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[24]。安徽池州石台县土壤硒和镉含量调查发现,当地土壤硒含量为 $450\sim 2\ 560\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均值 $1\ 190\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),而土壤镉含量100%超过国家标准(GB 15618-2018)农用地土壤污染风险筛选值,达到 $800\sim 2\ 600\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均值 $1\ 670\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$);所调查的当地生产的大米硒含量为 $80\sim 420\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中有16%超过国家标准《富硒稻谷 GB/T 22499-2008》的上限值($300\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),但56.82%的大米样品中的镉含量超过 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的安全限量标准(GB2762-2017)^[25]。

2.2 自然环境中的硒-镉相互作用

为尝试解决天然硒资源利用中的镉污染问题,在贵州省地质调查院2014年开展的多目标区域地球化学调查结果的基础上,作者团队选取了具有富硒高镉土壤地球化学背景的贵州省威宁县小海镇、双龙乡一带作为研究区域(土壤总镉含量为 $1.43\sim 3.74\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤总硒含量为 $0.35\sim 1.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),于2015年和2017年开展了采样研究工作,发现在天然富硒高镉土壤条件下,玉米作物的根-土界面存在显著的硒-镉互作双重效应,土壤生物可利用硒-镉摩尔比值与玉米根中镉摩尔含量存在显著的倒“U”形曲线关系^[26],具体发现如下。

①玉米根部土壤可利用态硒-镉摩尔比值与根中硒-镉摩尔比值存在显著的“U”形曲线关系,而其与根中镉的摩尔含量存在显著的倒“U”形曲线关系,但与根中硒的摩尔含量没有显著相关性,即:当土壤可利用态硒-镉摩尔比值 <0.7 时,土壤中可利用态镉随着该比值的增加而显著减少,但根中积累的镉含量却出现显著的增加,与此同时土壤和根中的硒含量并未出现显著变化,从而导致根中硒-镉摩尔比值出现显著降低;当土壤可利用态硒-镉摩尔比值大于 0.7 时,土壤中可利用态镉随着该比值增加而进一步显著减少,此时根中积累的镉含量也出现显著的减少,而此时土壤和根中的硒含量也并未出现显著变化,从而导致根中硒-镉摩尔比值出现显著升高。

②利用强阴离子交换高效液相色谱-电感耦合等离子质谱(SAX-HPLC-ICP-MS)的多元素形态同时分析技术,发现尽管在玉米根部没有出现显著的硒-镉形态互作现象,但是在土壤可利用态硒-镉摩尔比值 ≤ 0.7 时,硒是以硒代胱氨酸的形式与镉进行互作反应;而大于 0.7 时,硒是以硒代蛋氨酸的形式与镉进行互作的。这说明硒可以在作物体内与镉发生互作反应。

2.3 硒-镉共生的毒理学认识

硒具有清除动物体内自由基和抗氧化的功能,能缓解机体氧化应激,拮抗镉等金属元素的毒性^[27-28]。Liu等^[29]发现镉暴露能显著增加鸡大脑和小脑中的镉含量,增加一氧化氮生成量,提高诱导型一氧化氮合酶和丙二醛的活性和含量,引起氧化应激;而硒添加能显著降低一氧化氮生成,抑制诱导型一氧化氮合酶和丙二醛活性,降低氧化应

激水平,从而缓解镉引起的鸡脑部损伤。也有研究显示添加亚硒酸钠后对肉牛日增重影响不显著($P>0.05$),但能极显著降低肉牛心脏中镉的含量($P<0.01$),同时也极显著增加了胃、肾脏、肝脏等组织中镉的含量($P<0.01$)^[30]。Li等^[31]从分子生物学角度利用X射线吸收近边结构光谱监测秀丽隐杆线虫(*Caenorhabditis elegans*)中硒和镉形态结构的变化,发现在镉胁迫的环境下,线虫可以通过体内谷胱甘肽以及植物螯合肽的作用,将 Cd^{2+} 与 SeO_3^{2-} 转变为CdSe纳米颗粒,进而缓解镉对其造成的毒害。

目前现有的研究主要是通过硒的单独摄入来研究硒干预镉的积累、迁移,或者毒理行为,对于硒-镉共生的天然富硒农产品中的镉的毒理特征尚未开展系统研究。基于作者团队的前期研究,硒很可能与迁移进入植物体内的镉进行巯基反应,硒代氨基酸或硒蛋白会与镉离子或植物螯合肽结合镉进行反应,从而降低作物体内镉的生物活性或生物毒性(未发表数据)。由此,可以推测天然富硒区农产品中镉的生物毒性可能比同等剂量镉的非富硒农产品的毒性要低。

综上所述,尽管硒-镉共生导致天然富硒农产品中的重金属镉含量超标是目前限制硒资源开发的重要因素,但是应从两个方面来看待这个问题:一是可以通过调节作物根部土壤中可利用态硒-镉的摩尔比值来降低重金属镉进入作物可食部位的量,从而阻止镉进入食物链;二是应对作物可食部位的硒-镉共存的毒理行为进行深入研究,探讨现行标准下镉超标的富硒作物的食用安全性。

3 研究硒资源中硒形态组成有何重要意义?

3.1 硒形态种类与代谢途径

自然界中硒以两种形态存在:无机硒和有机硒。无机硒包括亚硒酸盐(4价)、硒酸盐(6价)和硒化物,一般与金属硫化矿物共生,且具有较大的毒性^[32]。有机硒是通过生物转化形成的,一般指硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸、甲基硒代半胱氨酸^[33]。

硒酸盐一般通过根部的硫酸盐转运通道进入植物体内,较容易转运到地上部分,然后在植物叶

片中被还原成亚硒酸盐,再进一步转化为有机硒的形态^[34];但是,亚硒酸盐一般通过磷酸盐转运通道或水通道的方式进入植物根部,在植物的根部易被转化为有机硒(如:硒代蛋氨酸等),然后再向地上部位转运,从而导致亚硒酸盐相较于硒酸盐更容易积累在植物的根部^[35];有机硒可以通过植物的氨基酸转运体进行吸收,优先储存在根部^[36]。因此,如果土壤中以亚硒酸盐为主或以亚硒酸盐进行硒营养强化时,植物根部的硒积累量会比地上部位多,且植物组织中转化的有机硒占比较高;相反,以硒酸盐为主的时候,地上部位的硒积累量比根部高,但会有显著+6价硒残留。

人体吸收的硒来源于食物或膳食补充剂,主要形态包括了硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸、甲基硒代半胱氨酸、亚硒酸盐和硒酸盐。小肠是最主要的硒吸收部位,硒在肠道中被红细胞摄取,初始吸收效率可以达到80%~90%^[37]。硒酸盐可能通过钠介导的载体吸收,但亚硒酸盐通过被动扩散进入肠道细胞膜,硒代氨基酸的吸收途径与氨基酸的吸收途径一致^[38]。一般而言,硒酸盐需要通过烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸还原酶(NADPH)、谷胱甘肽(GSH)还原为亚硒酸盐,进一步还原为谷胱甘肽硒醇(GSSeH),再转化为关键中间产物硒化氢(H_2Se);硒代蛋氨酸不仅可以直接代谢为甲基硒醇(CH_3SeH)并进一步形成硒化氢,还可以通过胱硒醚产物转化为硒代半胱氨酸,进一步通过硒代半胱氨酸裂解途径形成硒化氢。而甲基硒代半胱氨酸则是通过裂解酶作用产生甲基硒醇(CH_3SeH)进一步形成硒化氢^[39]。硒化氢将会与血液中的血浆蛋白(如:血清白蛋白、SEPP1、GPX3)结合,进入肝脏通过UGA转运子编码合成硒蛋白(目前已知的人体硒蛋白达到25种)^[1,38,40],硒蛋白再由血液运送至人体的各个器官和组织发挥生理功能。不同形态的硒在人体内的代谢途径和代谢效率会有显著差异,因此研究食物中的硒形态组成特征对于人体健康具有重要的意义。

3.2 主要硒资源中的硒形态组成特征

通过建立高效液相色谱-等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)的硒元素形态分析方法,对中国典型天然富硒农产品和硒生物营养强化农产品中的总硒和硒形态进行了系统分析^[41],包括:粮食作物水稻、小麦、燕麦、玉米、马铃薯、甘薯和木薯,蔬菜作物西兰花、白菜、辣椒和胡萝卜,水果类作物西

瓜和猕猴桃,以及经济作物茶叶和辣木。总体而言,水果类作物(西瓜、猕猴桃)总硒含量最低,一般在几十~几百 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (干重)的范围,硒代蛋氨酸占比超过60%,没有无机硒检出;茄科作物(马铃薯、辣椒)、禾本科作物(水稻、小麦、燕麦、玉米)总硒含量均小于 $1 mg \cdot kg^{-1}$ (干重),硒形态以硒代蛋氨酸为主,达到50%~70%,但有部分4价硒和6价硒的残留,达到10%左右;薯类(甘薯、木薯)对硒具有一定的积累能力,总硒可以达到 $1\sim 3 mg \cdot kg^{-1}$ (干重),但硒形态组成发生了显著变化,硒代蛋氨酸占比出现明显下降,达到10%~40%,甲基硒代半胱氨酸占比达到10%~30%,尤其在木薯中六价硒占比高达20%;十字花科作物(西兰花、白菜)具有最高的硒积累能力,总硒可达到 $20 mg \cdot kg^{-1}$ (干重),但硒形态组成也最为复杂,6价硒占比达到40%左右,4价硒占比约为5%,而硒代蛋氨酸占比仅为20%左右;尽管茶叶的硒积累量不如十字花科作物,大约 $1\sim 2 mg \cdot kg^{-1}$ (干重),但硒代半胱氨酸占比高达50%左右,其次是硒代蛋氨酸(20%左右),无机硒亦有检出(10%左右)。

本团队也研究了不同的烹饪方法(蒸、煮、炸、制豆浆)对富硒小麦、富硒玉米和富硒大豆的硒形态的影响^[42],发现蒸、煮和油炸的烹饪方式对富硒小麦和富硒玉米中的总硒含量损失不到10%,而制豆浆过程中大约有50%的硒会残留在豆渣中;对比烹饪前后硒形态的变化发现,硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸的含量都较未加工的谷物有所降低,其中蒸的烹饪方式会降低硒代蛋氨酸含量4.4%~13.5%和硒代胱氨酸含量14%~100%;煮的烹饪方式降低了硒代蛋氨酸含量13.5%~22.7%,但是硒代胱氨酸与硒甲基硒代半胱氨酸均完全损失;对富硒小麦油炸之后,硒代蛋氨酸含量降低了3.1%,硒代胱氨酸含量降低了28.6%,而硒甲基硒代半胱氨酸下降幅度达到56.7%。研究结果表明后期的食物加工方式和烹饪方式也会对硒形态的稳定产生显著影响,需要进一步的研究。

综上所述,土壤中的硒形态多样,作物对其吸收、代谢途径亦不同,而且不同农作物中的硒形态差别明显,导致人体摄入硒出现代谢效率和功能上的差异,因此对于天然硒资源的认识要从过去的“总硒”和“可利用硒”的角度转移到“硒存在形态”,更为科学。

4 中国硒超积累植物对硒超积累的机制是什么?

中国硒超积累植物——壶瓶碎米荠(*Cardamine hupingshanensis*)是目前唯一一种中国境内发现的硒超积累植物,于2013年被Yuan等^[8]在湖北省恩施市渔塘坝硒矿区的矿坑排水系统中发现,属于十字花科碎米荠属二年生或多年生草本植物,全株光滑无毛,株高约20~100 cm,单肾形或近心形,总状花序,果实为线形长角果^[43]。

4.1 硒的超积累特征

壶瓶碎米荠在恩施硒矿区自然生长条件下,根中可累积硒高达 $8\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,叶中也可累积硒高达 $3\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而且根部硒的富集系数高达28,根到茎/叶的硒迁移系数高达2.5~3.0^[8],可以与之前在美国发现的两种典型的硒超积累植物双钩黄芪(*Astragalus bisulcatus*)和沙漠王羽(*Stanleya pinnata*)相媲美。但与之不同的是,壶瓶碎米荠组织中积累的硒的形态主要是硒代胱氨酸,占比达80%以上,而双钩黄芪和沙漠王羽中主要积累的是甲基硒代半胱氨酸^[44]。通过人工模拟胃肠试验发现,壶瓶碎米荠中硒具有高达50%的生物可给性,而且与无机硒相比,壶瓶碎米荠体内的有机硒成分更加安全^[45]。

4.2 微生物学特征

袁林喜等^[46]对湖北恩施硒矿区生长的开花期壶瓶碎米荠采集根际土壤样品和非根际土壤样品,16S rRNA基因文库分析揭示壶瓶碎米荠根际微生物显著区别于非根际微生物组成,尤其表现在具有更高的 α 多样性,主要组成为 α -变形纲(*Alphaproteobacteria*)、 β -变形纲(*Betaproteobacteria*)、放线菌纲(*Actinobacteria*)、酸杆菌纲(*Acidobacteria*)和 γ -变形纲(*Gammaproteobacteria*),其中 α -变形菌纲和硝化螺旋菌纲作为代表性的根际微生物,可能有促进壶瓶碎米荠对硒的吸收、积累的作用。进一步,本团队从壶瓶碎米荠原位生长环境中分离到1株硒耐受型微生物菌株,鉴定为氧化微杆菌(*Microbacterium oxydans*),其最高可以耐受 $15.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硒(亚硒酸钠)浓度;当菌株暴露在 $1.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硒(亚硒酸钠)溶液中,该菌株可以将溶液中的亚硒酸钠在6~12 h内大量转化为硒代胱氨酸^[47]。此外,张如等^[48]还从壶瓶碎米荠新鲜叶

片组织内分离纯化得到1株耐硒内生菌-甲基营养型芽孢杆菌(*Bacillus methylotrophicus*),其可以将 Se^{4+} 在32 h内高效地还原成硒代胱氨酸。以上研究表明,壶瓶碎米荠可能通过硒的超积累特性在根际构建独特的根际微生物群落,而且在植株组织内也存在一些硒耐受型微生物及其群落,这些特异性微生物群落在硒的超积累过程及硒的形态转化过程中,尤其是硒代胱氨酸的主导性积累中扮演了重要的角色。

综上所述,对中国独有的硒超积累植物——壶瓶碎米荠,目前仅开展了根际微生物、内生微生物的初步研究,而对其硒超积累的分子机制、代谢途径等方面尚未开展深入研究,有待进一步挖掘。

5 展望

基于已有对中国硒资源利用中的关键科学问题的研究,可以得出以下初步结论。

富硒土壤中的生物可利用硒可以通过食物链的方式有效进入人体,提高人体的硒水平,包括血硒水平、发硒水平,以及谷胱甘肽过氧化物酶和硒蛋白P等硒的生物标志物的表达,具有显著的健康效应。但是,长周期的硒摄入与人体健康效应存在“U”形曲线关系:硒摄入长期不足的人群通过提高硒的摄入可以预防或降低心血管疾病的发生率,但是硒摄入充足的人群进一步提高硒的摄入存在诱发心血管疾病的风险。由于我国天然富硒区大多在经济欠发达地区,人群的食物来源封闭且单一,有利于开展硒的环境营养学、环境健康学的研究,探讨长时间的硒摄入对人群健康效应的影响,包括心血管疾病、糖尿病、肝脏疾病、肠道疾病等。此外,硒的摄入与人群的肠道微生物之间的关系也值得研究,尤其是筛选特异性的有益肠道微生物菌种资源,将会为未来硒-益生菌功能食品开发与硒-益生菌菌群移植提供重要思路。

硒-镉共生导致天然富硒农产品中的重金属镉含量超标依然是限制硒资源开发的重要因素,作物根部土壤中存在显著的硒-镉相互作用。当土壤可利用态硒-镉摩尔比值小于0.7时,硒会促进镉在作物根中的积累;当土壤可利用态硒-镉摩尔比值大于0.7时,硒会抑制镉在作物根中的积累。因此,未来可以尝试在镉超标天然富硒区利

用调节土壤中的可利用态硒-镉摩尔比值的方式来调控镉在作物中的过量积累问题。进一步,吸收进入作物体内的硒会以硒代氨基酸的方式与镉发生相互作用,有望降低镉向可食部位的迁移,或者降低镉的生物毒性,因此硒-镉共存的农产品的毒理评价也值得开展进一步的研究。

由于硒资源中的硒存在形态多种多样,不同种农作物中硒形态差别明显,而不同形态的硒在人体内的代谢途径和代谢效率具有显著差异,因此研究硒资源中的硒形态组成特征对于人体健康具有重要的意义。未来在硒资源的开发利用中,要优选对土壤硒积累能力更强、有机硒形态占比更高的十字花科农作物进行种植,对于硒资源的利用效率更高,安全性更好。此外,对富硒农产品进行深加工过程中不仅要关注总硒的损失情况,也要关注其中硒形态的稳定性;以及如何在烹饪过程保持食物中硒形态的稳定性依然需要进一步的研究。

硒代半胱氨酸甲基转移酶(SMT)机制被认为是双钩黄芪和沙漠王羽能够超积累硒的主要原因,但是并不能解释壶瓶碎米茅超积累硒代胱氨酸的现象。尽管壶瓶碎米茅存在独特的根际微生物和内生微生物,有可能在硒的超积累过程中发挥了作用,但具体机制尚不清晰,需要进一步的研究。同时,壶瓶碎米茅的生理生化和分子生物学方面的工作尚未开展,比如:植物组织的抗坏血酸和谷胱甘肽等抗氧化指标的变化,以及与防御水平相关的茉莉酸、水杨酸、乙烯等有关基因水平的变化等。

因此,中国作为世界独特的硒资源分布区域——既有连片的缺硒带,也有点状分布的富硒-高硒区,一方面要对天然硒资源予以重视、科学开发,另一方面要加强硒超积累植物与微生物、硒形态与代谢、天然富硒区硒与人体健康等领域的多学科研究,为健康中国做出应有的贡献。

参 考 文 献

- [1] 袁丽君,袁林喜,尹雪斌,等. 硒的生理功能、摄入现状与对策研究进展[J]. 生物技术进展, 2016(6): 396-405.
- [2] 吴春蕾,吴之琳,吴洁,等. 硒在植物保护与农产品质量安全中的应用进展[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 462-466.
- [3] 李海蓉,杨林生,谭见安,等. 我国地理环境硒缺乏与健康研究进展[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 381-386.
- [4] 王锐,余涛,曾庆良,等. 我国主要农耕地土壤硒含量分布特征、来源及影响因素[J]. 生物技术进展, 2017(5): 359-366.
- [5] 李卫东,万海英,朱云芬,等. 恩施州天然硒资源特征及其开发利用研究进展[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 545-550.
- [6] 唐德剑,夏曾润. 陕西安康硒资源开发现状及其产业化对策研究[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 551-556.
- [7] 何邵麟,陈武,莫春虎,等. 贵州乌蒙山区土壤-农作物体系硒-锌分布特征研究[J]. 生物技术进展, 2017,7(5): 557-562.
- [8] YUAN L, ZHU Y, LIN Z Q, *et al.* A novel selenocystine-accumulating plant in selenium-mine drainage area in Enshi, China [J/OL]. PLoS ONE, 2013, 8(6): e65615[2012-06-29]. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065615>.
- [9] 国家卫生健康委员会. 新食品原料终止审查目录-董叶碎米茅[EB/OL]. <https://slps.jdtx.net.cn/xwfb/gzcx/PassFileQuery.jsp>, 2021.
- [10] 袁林喜. 嗜硒微生物 *Wautersiella enshiensis* sp. nov. YLX-1 及其应用: ZL 201510547673.3[P]. 中国, 2015-12-09.
- [11] 袁林喜. 氧化微杆菌 *Microbacterium oxydans* YLX-2 及其应用: ZL 201510547681.8[P]. 中国, 2015-12-09.
- [12] 袁林喜. 苏云金芽孢杆菌 *Bacillus thuringiensis* YLX-4 及其应用: ZL 201510547403.2[P]. 中国, 2015-12-30.
- [13] 袁林喜. 高山芽孢杆菌 *Bacillus altitudinis* YLX-5 及其应用: ZL201510547672.9[P]. 中国, 2015-12-30.
- [14] ZHANG L, SONG H, GUO Y, *et al.* Benefit-risk assessment of dietary selenium and its associated metals intake in China (2017-2019): Is current selenium-rich agro-food safe enough? [J/OL] J. Hazard. Mater., 2020, 398: 123224[2021-06-29]. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123224>.
- [15] 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[D]. 合肥:中国科学技术大学, 博士学位论文, 2020.
- [16] VINCETI M, CHAWLA R, FILIPPINI T, *et al.* Blood pressure levels and hypertension prevalence in a high selenium environment: results from a cross-sectional study[J]. Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis., 2019, 29(4): 398-408.
- [17] LOOMBA R, FILIPPINI T, CHAWLA R, *et al.* Exposure to a high selenium environment in Punjab, India: Effects on blood chemistry[J/OL]. Sci. Total Environ., 2020, 716: 135347 [2021-06-29]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135347>.
- [18] 程义勇. «中国居民膳食营养素参考摄入量»2013修订版简介[J]. 营养学报, 2014, 36(4): 313-317.
- [19] XIE C, XIAN J, ZENG M, *et al.* Regional difference in the association between the trajectory of selenium intake and hypertension: a 20-year cohort study[J/OL]. Nutrients, 2021, 13(5): 1501[2021-07-10]. <https://doi.org/10.3390/nu13051501>.
- [20] HAO Z, LI Y H, LIU Y, *et al.* Hair elements and healthy aging: a cross-sectional study in Hainan Island, China[J]. Environ. Geochem. Health., 2016, 38(3): 723-735.
- [21] HAO Z, LIU Y, LI Y H, *et al.* Association between longevity and element levels in food and drinking water of typical Chinese longevity area[J]. J. Nutr. Health Aging, 2016, 20(9): 1-7.
- [22] LI Z, ZENG H, CHENG W H. Beneficial and paradoxical roles of selenium at nutritional levels of intake in healthspan and longevity[J]. Free Radic. Biol. Med., 2018, 127: 3-13.
- [23] 袁知洋,项剑桥,吴冬妹,等. 恩施富硒土壤区主要农作物

- 硒镉特征以及和根系土硒镉关系研究[J]. 资源环境与工程, 2017, 31(6): 706-712.
- [24] DU Y J, LUO K L, NI R X, *et al.*. Selenium and hazardous elements distribution in plant-soil-water system and human health risk assessment of Lower Cambrian, Southern Shaanxi, China[J]. Environ. Geochem. Health., 2018, 40: 2049-2069.
- [25] YANG B B, YANG C, SHAO Z Y, *et al.*. Selenium (Se) does not reduce cadmium (Cd) uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.) in naturally occurred Se-rich paddy fields with a high geological background of Cd[J]. Bull Environ. Contam. Toxicol., 2019, 103(1): 127-132.
- [26] ZHANG Z, YUAN L, QI S, *et al.*. The threshold effect between the soil bioavailable molar Se: Cd ratio and the accumulation of Cd in corn (*Zea mays* L.) from natural Se-Cd rich soils[J]. Sci. Total Environ., 2019, 688: 1228-1235.
- [27] HOFFMANN P R, BERRY M J. The influence of selenium on immune responses[J]. Mol. Nutr. Food Res., 2010, 52(11): 1273-1280.
- [28] GROMADZIŃSKA J, RESZKA E, BRUZELIUS K, *et al.*. Selenium and cancer: biomarkers of selenium status and molecular action of selenium supplements[J]. Eur. J. Nutr., 2008, 47(2): 29-50.
- [29] LIU L L, LI C M, ZHANG Z W, *et al.*. Protective effects of selenium on cadmium-induced brain damage in chickens[J]. Biol. Trace Elem. Res., 2014, 158(2): 176-185.
- [30] 蔡秋, 张明忠, 刘康书, 等. 硒摄入对肉牛组织中镉、铅、铜、铁、锌含量的影响[J]. 中国畜牧杂志, 2012, 48(09): 47-50.
- [31] LI L L, WU Q Z, CHEN J J, *et al.*. Mechanical Insights into thiol-mediated synergetic biotransformation of cadmium and selenium in nematodes[J/OL]. Environ. Sci. Tech., 2021, doi:doi.org/10.1021/acs.est.1c00686[2021-06-28]. <http://doi.org/10.1021/acs.est.1c00686>.
- [32] 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 等. 环境中硒存在形式的研究现状[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(1): 75-81.
- [33] KABATA-PENDIAS. A. Geochemistry of selenium[J]. J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol., 1998, 17(3-4): 173-177.
- [34] TERRY N, ZAYED A M, TARUN A S, *et al.*. Selenium in higher plants[J]. Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol., 2000, 51(1): 401-432.
- [35] ZHOU X, YANG J, KRONZUCKER H J, *et al.*. Selenium biofortification and interaction with other elements in plants: a review[J]. Front. Plant Sci., 2020, 11: 586421.
- [36] SCHIAVON M, NARDI S, VECCHIA F D, *et al.*. Selenium biofortification in the 21st century: status and challenges for healthy human nutrition[J]. Plant Soil, 2020(3): 1-26.
- [37] PATTERSON B H, ZECH L A, SWANSON C A, *et al.*. Kinetic modeling of selenium in humans using stable-isotope tracer[J]. J. Trace Elem. Elctrol. Health Dis., 1993, 7(2): 117-120.
- [38] HATFIELD D L, SCHWEIZER U, TSUJI P, *et al.*. Selenium: Its Molecular Biology and Role in Human Health (fourth edition)[M]. New York: Springer Science Press, 2016.
- [39] FAIRWEATHER-TAIT S J, BAO Y, BROADLEY M R, *et al.*. Selenium in human health and disease[J]. Antioxi. Redox Signal., 2011, 14(7): 1337-1383.
- [40] 王磊, 杜菲, 孙卉, 等. 人体硒代谢与硒营养研究进展[J]. 生物技术进展, 2015, 5(4): 285-290.
- [41] 张泽洲. 典型农作物中硒形态分析及其硒-镉互作研究[D]. 武汉:中国地质大学,博士学位论文, 2019.
- [42] LU X, HE Z, LIN Z, *et al.*. Effects of Chinese cooking methods on the content and speciation of selenium in selenium bio-fortified cereals and soybeans[J/OL]. Nutrients, 2018, 10(3): 317 [2021-06-29]. <https://doi.org/10.3390/nu10030317>
- [43] 陶旭. 施硒对壶瓶碎米芥生长、生理特性及硒积累的影响[D]. 安徽芜湖:安徽师范大学,硕士学位论文, 2016.
- [44] ZAMBRANO M C, YUAN L X, YIN X B, *et al.*. Element case study: Selenium[M]// Agromining: Farming for Metals-Extracting Unconventional Resources Using Plants (eds. 2nd edition). Springer International Publishing AG, 2021.
- [45] 陆晓奇, 王健, 朱元元, 等. 典型富硒植物中硒形态和生物可给性研究[J]. 土壤, 2018, 50(6): 1229-1234.
- [46] 袁林喜, 张影. 硒超积累植物壶瓶碎米芥的根际微生物特征研究[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 395-401.
- [47] TONG X Z, YUAN L X, LUO L, *et al.*. Characterization of a selenium-tolerant rhizosphere strain from a novel Se-hyperaccumulating plant *Cardamine hupingshanensis* [J/OL]. Sci. World J., 2014: 108562[2021-06-29]. <https://doi.org/10.1155/2014/108562>
- [48] 张如, 樊霆, 李淼, 等. 一株耐硒壶瓶碎米芥内生菌分离、鉴定及其体外硒代谢研究[J]. 微生物学通报, 2018, 45(2): 314-321.