硒的生物有效性及人体和动物吸收探讨*

米秀博[1,2]　邵树勋[1]

（1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室　贵阳　550002；
2. 中国科学院大学　北京　100049）

摘　要　根据国内外对硒的研究，综述了硒在土壤→植物→人体转移、转化途径土壤中的形态和生物利用率以及植物对硒的吸收和富集，分析了人体中的硒；为科学的预见硒的健康风险，修复硒的危害提供了一定的理论支持。

关键词　硒　生物利用率　吸收　赋存形态　硒库

从1817年发现硒，到20世纪30年代中期揭示它会引起家畜硒中毒为止，关于硒的生物学研究是很少的。直到K. Schwarz（1957）发现硒是防止动物饮食性肝坏死的一个重要因素[1]，使人们对硒的态度有了很大的改观；随着Rotruck等（1973）进一步发现谷胱甘肽过氧化物酶是一种含硒酶[2]，揭开了硒酶在医学上的序幕。现在人们认为硒是一种必需微量元素硒，但也是人体必需微量元素中从不足（<40μg/d）到中毒（>400μg/d）范围最窄的一个；对于有机硒的研究发现，不同形态的有机硒具有抗氧化作用、免疫功能和抗辐射能力等生物学功能，尤其是硒蛋白的生物抗癌性，这对于人类以后攻克癌症的难题具有重大的意义[3]。

国内外关于植物有机硒的研究很多，但是对于硒在土壤-植物-人体中迁移和转化的文章却比较少；虽然现代技术可以很好的检测土壤和食物中硒的含量，但是对人体由于硒缺乏或硒中毒引发的疾病显然不能通过实验的方法来得到，而且具有明显的滞后性；如果能够清楚地了解硒在土壤－植物－人体中迁移和转化的这一详细过程，再结合前期大量的土壤植物实验数据，这将对于人体的硒健康安全具有很大的指导意义。本文参考国内外大量文献资料，试图从土壤中硒的生物利用率，以及硒在植物和人体中的转化途径等方面出发，试图阐述硒在土壤－植物－人体中迁移和转化规律，为实验数据提供理论支持；在实际应用中也可以把两者结合起来为食品安全的规范提供有效地指导，可能预见由于土壤缺乏或富集硒元素而导致的疾病。

一、土壤中硒的生物利用率

（一）土壤中硒的主要存在形态

植物对土壤中硒的吸收与土壤中硒的总含量并不完全对应，而且土壤中硒的总含量与生长在这些土壤中的植物硒含量关系也不大，这是因为硒的生物可利用性主要取决于土壤中硒的存在形态和溶解性；Lakin（1961）认为土壤中硒的形态为元素硒、硒化物、亚硒酸盐、硒酸盐和有机硒的混合物[4]。

1. 元素硒和硒化物

在土壤中的含量很少，且不溶于水，植物不能直接吸收利用[5]，尽管元素硒在一定条件下可以氧化为植物可利用的亚硒酸盐和硒酸盐，但在土壤中转化为可利用硒的机会很少，再加上含量本来就少，故元素硒对植物可利用硒的贡献很小。而硒化物一般只存在于还原的酸性的富有有

* 基金项目：国家自然科学基金（40971287）

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

机质的土壤中，不易溶于水且很难被氧化，常与硫化物和黄铁矿伴生，且出现于半干旱地区未经强烈风化的土壤中；总之，这些形态硒的氧化潜能低、溶解性差，使它们很难被植物吸收，不易成为生物可利用的土壤有效硒。

2. 亚硒酸盐和硒酸盐

大多数自然氧化还原条件下，亚硒酸盐和硒酸盐是土壤无机硒的主要形态，它们都是水溶性的。特别是在酸性土壤及还原条件下，亚硒酸盐是土壤无机硒的主要存在形态，但是它与铁、铝氧化物形成非常难溶的络合物，如 $Fe_2(OH)_4SeO_3$，这是酸性土壤缺硒的主要原因，也是含铁腐殖质化土壤中硒的持久保存下来的原因之一；在碱性和氧化环境中硒酸盐比较稳定，容易从土壤中淋溶出来，这时候水溶性硒主要是硒酸盐形态，是植物最易吸收的形式。

3. 有机态硒

土壤中的有机态硒主要赋存于腐殖质中，以络合物或螯合物的有机官能团形式存在于胡敏酸和富里酸中，在胡敏酸中硒以蛋白质或多肽化合物高分子硒氨基酸出现，这部分通常属于碱不溶组分，是非有效态硒。富里酸中的硒则有 4 种形式：高分子有机硒，可能类似于胡敏酸中的硒，Se^{4+}、Se^{6+} 和低分子有机硒（主要为低分子硒氨基酸），低分子硒氨基酸一般为碱可溶组分，是有效态硒。这与胡敏酸结合的有机态硒是非有效态硒，与富里酸结合的有机态硒是有效态硒的研究结果是一致的[6]。何振立等（1993）对于土壤中有机态硒的化学特征及其与土壤硒的植物有效性之间的关系进行了详细的描述[7]。

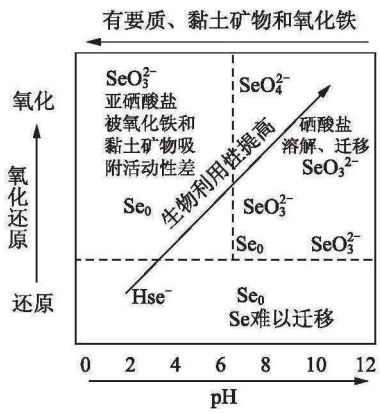
Rosenfeld（1964）认为，植物易吸收的有效硒，是可溶性的硒酸盐类物质和有机硒化合物[8]；研究结果表明，土壤中不同形态的硒的植物利用率如下：硒酸盐 > 有机态硒（主要是硒代蛋氨酸 > 硒代胱氨酸） > 亚硒酸盐 > 元素态硒 > 硒化物。因此，结合土壤中硒的各种形态以及含量，就可以对土壤中植物可利用硒的含量做出准确的判断[9,10]。

（二）土壤中影响植物吸收硒的主要因素

除了土壤中硒的形态，土壤的其他性质也影响了植物对硒的吸收。

1. 土壤 pH 和氧化还原条件

Cary（1967）、Geering（1968）认为土壤 pH 和氧化还原条件的影响主要表现为通过制约土壤内硒的化学形态和溶解度影响到硒的生物利用率[11]；同时有研究结果表明，土壤 pH 和氧化还原条件对硒的形态影响如下图 1 所示。



指示土壤硒形态主要控制因素及其生物利用率（据 Jacobs，1989；Neal，1995）

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

植物吸收利用硒的最佳条件是碱性氧化环境，在碱性土壤中植物的含硒量一般为 0.01 ~ 10.0μg/g（干重），在酸性土壤中植物含硒量一般为 0.02 ~ 2.0μg/g（干重）[11]；因此可以得出，总体上硒的生物利用率在氧化的、碱性的条件下比在还原的、酸性的条件下更强[12]。

2. 土壤黏度和有机质含量

由于细颗粒物对硒的吸附增加，土壤黏度的含量与硒的生物可利用性见呈负相关关系；可能由于金属络合物对硒的固定结果，土壤有机质也具有将硒从土壤溶液中移除的巨大能力，而且这种能力远大于矿质土壤[9,10]。

3. 共存元素的协同和拮抗作用

SO_4^{2-}、PO_4^{2-} 通过竞争植物和土壤中的结合位置，影响植物对硒的吸收。SO_4^{2-} 抑制植物对硒的吸收，它对硒酸盐的影响比对亚硒酸盐的影响更大。PO_4^{2-} 促进植物对硒的吸收，主要原因是它易于被土壤吸附，取代了土壤中固结的亚硒酸盐，增加了水溶性的硒，从而提高了硒的生物可利用性。同时 PO_4^{2-} 的加入又促进了植物的生长，这在一定程度上又稀释了植物中的硒[9,10,13]。

因此，Jacobs（1989）、Fordyce（2000）等认为在任何有关土壤中硒状况的研究中，硒的生物可利用率都是非常重要的；有几种不同的方法可以用来评价硒的生物可利用性，但水溶性硒含量是最被广泛接受的指标[9,14,15]。在大多数土壤中，总硒中只有很少的比例溶解进入土壤溶液中（0.3% ~7%），土壤水溶硒含量通常小于 0.1mg/kg[9]。预见硒的健康风险，修复硒的危害，认识这些控制因素是必须的；即使土壤总硒的含量很高，但如果其中的硒不是以生物可以利用的形态存在的，这种土壤也有可能导致缺硒。

二、植物对硒的吸收和富集

对于硒在植物体内的代谢与积累研究，Shrift[16] 和 Terry[17] 分别作了详细的评述；关于硒是否是植物的必需元素这一问题已经很早就被提出来了，但是至今为止还没有明确的证据表明它是植物生长的必需元素。植物吸收、转化、富集硒的过程是一个非常复杂的生物化学过程，植物通过根系从土壤中吸收生物可利用的硒，在植物体内传输、转化，最终主要以硒氨基酸等有机硒、少量无机硒的形式存储与各器官[16]。

（一）植物对硒的吸收

土壤中的硒以硒酸盐、亚硒酸盐或有机硒的形式被植物吸收。Asher 用 ^{75}Se 示踪法和色谱法证实植物体内转移的硒是硒酸根形态，用亚硒酸盐供给植物，在根部被吸收并转化为硒酸盐和未知形态的硒化合物后向地上部运输至叶片，在那里由无机硒转化为有机硒[18]。

植物从土壤中吸收硒并将其转化为含硒氨基酸和蛋白质，连同水溶性无机硒输送到植物体的各个器官存储[16]；但是这种吸收和存储随植株的发育而变化，不同的植物种属对硒的吸收 - 运输 - 储存都不尽相同。郑达贤利用水稗进行盆栽试验，旱地栽培随植株发育过程中硒的含量根 > 叶 > 茎 > 籽粒，而渍水栽培则显示根 > 籽粒 > 叶 > 茎；后一种栽培方式种子储存硒的能力比旱地栽培明显增加[19]。

（二）植物对硒的富集

Rosenfield 和 Beath[8] 首次根据生长在富硒土壤上植物对硒的吸收情况将其分为三类：分别是超富集硒植物、次富集硒植物和非富集硒植物；而植物蓄积硒能力不同的原因在于硒的代谢差异。植物中含有多种不同形态的硒化物，研究发现在非蓄积硒植物中硒的存在形态主要是与蛋白质相结合的硒代氨基酸；与此对照，硒蓄积植物中的硒的形态主要是水溶性的、非蛋白质形态的，如硒甲基蛋氨酸；硒蓄积植物中蛋白质对硒的排斥被认为是植物耐受的原因，在非蓄积硒植物中，硒结合氨基酸进入到蛋白质，这是非蓄积型植物易受硒中毒的原因所在[9],[10]。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

三、动物和人体的硒

由于硒是人体的必需微量元素，所以要确保每天摄入适量的硒。事实上，根据 WHO 所做的统计，动物能吸收使用植物中 85% ~100% 的硒，而肉和鱼中仅有 20% ~50% 的硒可以被哺乳动物所吸收，故我们可以知道植物中的硒比动物中的硒更容易被生物利用。在人们日常的膳食中，硒主要是以硒蛋氨酸和硒半胱氨酸形式被人们所吸收；当然也直接有以口服硒酸盐和亚硒酸的方式进行补硒。

（一）动物对硒的吸收

一旦摄入动物和人的体内，大部分硒在小肠被吸收，但是不同动物之间，硒的代谢效率和机理不同[20]。根据研究结果显示不同动物组织中硒的相对含量如图 2 所示：

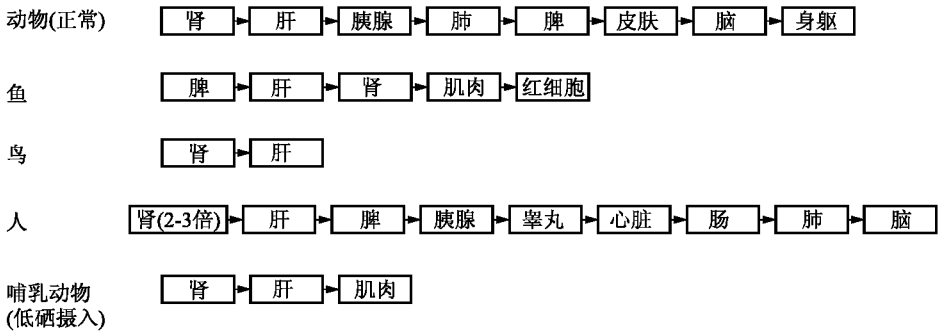


图 2　不同动物组织中硒的相对含量，从左到右呈下降趋势

根据 Levander 对大鼠的吸收实验表明，92% 的亚硒酸盐、91% 的硒蛋氨酸和 81% 的硒半胱氨酸主要在小肠中吸收，在胃中不被吸收。同时无论大鼠实验中摄入的是低硒食物还是高硒食物，都有近 95% 的摄入硒被吸收，这说明大鼠并没有一种自我调节的平衡机制控制对硒的摄入[20]；一般来说，人和动物对硒的摄入也是如此。另外根据 Janghorbani 等对大鼠的代谢实验表明，在大鼠体内有两个硒代谢库，库Ⅰ只含有硒蛋氨酸，库Ⅱ含有除硒蛋氨酸以外的几乎所有硒化物，主要有 Se-Cys、硒蛋白－P、GPx 及代谢产物[21]；其中库Ⅱ的硒不能进入库Ⅰ或合成硒蛋氨酸，而库Ⅰ中的硒可以进入前者，并且它只能以 SeMet 的形式补入；虽然在大鼠体内存在硒库，但是实验表明大鼠并没有自我调节平衡的机制，这可能与之体内的两个硒库并不是相互协调的有关；同样这对于研究人体关于硒的摄入代谢问题具有指导意义。

（二）人体血液中的含硒组分

在夏弈明对低膳食硒地区农村的健康男性受试者的实验表明，对人体摄入硒蛋氨酸和亚硒酸盐，均能有效提高低硒人体的 GPx 活力，而在 GPx 的活力达到某一阈值后，硒蛋氨酸补充的“富裕”的硒进入了红细胞的血红蛋白（Hb）和血浆的白蛋白中，而补亚硒酸盐后并未见“富裕”的硒[22]，而且牟维鹏的研究表明存在于血红蛋白（Hb）和白蛋白中的硒主要以硒蛋氨酸的形式存在[23]；另外一些研究表明，对人类来说，口服的硒蛋氨酸比亚硒酸更容易在体内存留，更缓慢的释放。也有证据表明动物和人体中有硒的代谢库，这些库的代谢机制可能是通过生物化学螯合作用将硒蛋氨酸或硒氨基酸合进蛋白质结构中，然后再蛋白质代谢转变过程中释放出来[24]。

（三）人体中可能存在的硒库

Janghorbani 等[21]曾报告和归纳了硒代谢库模式，同时根据夏弈明等[22]的实验研究结果，可以推测人体中可能存在的硒库如图 3 所示。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

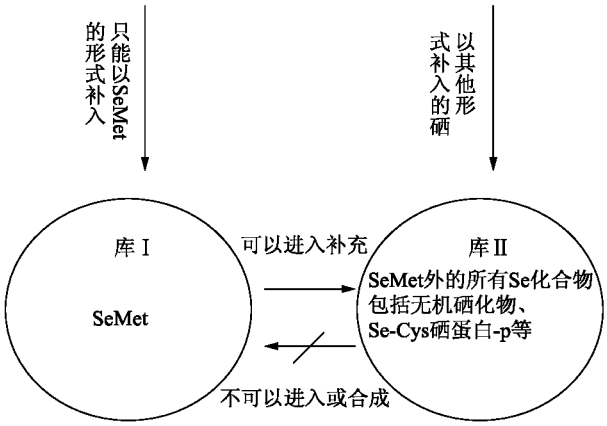


图3：人体中可能存在的硒库

现在看来可能的代谢机制是，当各种形式的硒进入缺硒人体后，会经过各种代谢途径转化优先保证 GPx 的活力，以确保人体正常的运转；当达到 GPx 的活力阈值后，这时候以硒蛋氨酸的形式存在的硒会进入库Ⅰ并且存储起来，而以其余形式存在的硒会进入库Ⅱ，很显然，库Ⅱ中的各种形式的硒都不能在人体中长期存在。当人体不再摄入硒的时候，首先库Ⅱ中的硒会减少，直至库Ⅰ中的硒会补充进入库Ⅱ中，以满足人体的机能需要，当库Ⅰ中的硒不足以满足库Ⅱ的需求时，人体就会表现出硒缺乏，这时候就应该补硒。

综上所述，总的来说库Ⅱ是一个比较即时的硒的动态库，而硒Ⅰ又是比较苛刻的只能以硒蛋氨酸形式储存的硒的稳态库，正是这两个库之间缺少相对应的耦合关系，才导致动物和人体不能自我平衡调节硒的摄入。

四、展　望

本文是从土壤中硒的生物利用率，以及硒在植物和人体中的转化途径等方面出发，为预见硒的风险健康，修复硒的危害提供一些参考，这是对一些国内外研究成果进行的基础性理论探讨。我国大部分地区缺硒，由于硒缺乏导致大量人群罹患克山病和大骨病等缺硒性疾病，国内学者杨光圻等在克山病等研究方面做出了国际领先的研究成果。但我国也世界独特的孤岛状高硒地区，例如湖北恩施富硒地区，该区发育大量的富硒、超富集硒植物植物资源，可以利用这些富硒植物开发有机硒用于制药和补硒剂。下一步的研究方向重点将转向富硒植物中有机硒的存在形态进行定性定量的研究，以期为人们日常膳食合理补硒提供科学的指导，并以此为基础，优选出可适合大量种植的富硒农作物，开发富硒产品，可以推动当地的经济发展。

参 考 文 献

[1] K. Schwarz and C. M. Foltz. J. Selenium as an Integral Part of Factor 3 against Dietary Necrotic Liver Degeneration [J]. Am. Chem. Soc., 1957, 79 (12): 3292 – 3293.

[2] Rotruck, J. T. Pope, A. L. Selenium – Biochemical Role as a Component of Glutathione Peroxidase Sciences, 1973, 179 (4073), 588 – 590.

[3] Clark LC, Combs Jr GF, Turnbill BW, et al. Effects of selenium supplementation for cancer prevention in patients with carcinoma of the skin: a randomized controlled trial [J]. JAMA, 1996, 276: 1957

[4] Lakin, H. W. Geochemistry of selenium in relation to agriculture. In " Selenium in Agriculture" [J]. Agric. Handb. U. S. Dep. Agric. , 1961, 200: 3 – 12.

[5] 蒋　彬，李志刚，等. 硒从土壤向食物链的迁移 [J]. 土壤通报，2002，33 (2)：150.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[6] 任淑芳. 地方病通讯, 1984, 2: 37.
[7] 何振立, 夏卫平, 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 (2): 281 -287
[8] Rosenfield, I. , and Beath, O. A. Selenium, Geobotany, Biochemistry, Toxicity and Nutrition, Academic Press, New York. 1964
[9] Jacobs, L. W. (Ed.) . Selenium in Agriculture and the Environment, Soil Science Society of America Special Publication . 1989. 23, SSSA, Madison, WI
[10] Neal, R. H. Selenium. In Heavy Metals in Soils (B. J. Alloway, Ed.) , Blackie Academic and Professional London, 1995. pp. 260 -283.
[11] 李家熙, 等. 人体硒缺乏与过剩的地球化学特征及其预测 [M]. 北京: 地质出版社, 2000, 9.
[12] Fleming, G. A. Essential Micronutrients Ⅱ: Iodine and Selenium. In Applied Soil Trace Elements (B. E. Davis, Ed.), John Wiley and Sons, New York. 1980: 199 -234.
[13] Mayland, H. F. Selenium in Plant and Animal Nutrition. In Selenium in the Environment (W. T. Frankenberger and S. Benson, Eds.) , Marcel-Dekker, New York, 1994: 29 -47.
[14] Fordyce, F. M. , Johnson, C. C. et al . Selenium and Iodine in soil, Rice and Drinking Water in Relation to Endemic Goiter in Sri Lanka, Science Total Environ. 2000, 263 (1 -3): 127 -142.
[15] Tan, J. (Ed.) The Atlas of Endemic Diseases and Their Environments in the People' s Republic of China, Science Press, Beijing. 1989.
[16] Shrift A. Aspects of selenium metabolism in higher plants [J]. Ann Rev Plant Physiol, 1969, 20: 475 - 494.
[17] Terry N, Zayed A M, Tarun A S. Selenium in higher plants [J]. Ann Rev Plant Physiol Plant Mol Biol, 2000, 51: 401 - 432.
[18] Asher C J, Butler G M, Peterson PJ. Selenium transport in root systems of tomato [J] . Journal of experimental Botany, 1997, 28 (103): 279 -291.
[19] 郑达贤, 李日邦, 谭见安. 土壤-植物硒传输的研究 [J]. 地理科学, 1986, 6 (1): 22 -23.
[20] Levander O. A. and Burk R. F. Report on the 1986 A. S. P. . E. N. Research Workshop on Selenium in Clinical [J]. JPEN J Parenter Enteral Nutr November, 1986 10: 545 -549.
[21] Janghorbali M, et a1. Comparison of the magnitude of the selenite-exchangeable Metabolic pool and whole body endogenous selenium in Adult rats. J Nutr, 1990, 120 -190.
[22] 夏弈明, 赵新娥, 等. 膳食硒对人血中含硒组分的影响 [J]. 营养学报, 1993, 15 (1): 8 -11.
[23] 牟维鹏. 硒蛋氨酸的营养、代谢和毒性 [J]. 国外医学卫生学分册, 2001, 28 (4): 206 -210.
[24] Selinus, O. , 等. 医学地质学: 自然环境对公共健康的影响 [M]. 郑宝山, 等译. 郑宝山, 等译. 北京: 科学出版社, 2009.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net