

纳米硒对绿茶硒富集和镉铅累积效应研究

梁龙, 石春柳 (贵州财经大学乡村振兴战略研究所, 贵州贵阳 550025)

摘要 通过大田试验,探讨了不同形态纳米硒对绿茶富硒效果,以及镉铅累积效应的影响。结果表明,采用叶施方式,纳米硒尤其是化学纳米硒能够以较低的投入实现富硒茶生产,但对镉铅的累积效应同步增强,其内在机理还需进一步研究。在各种纳米硒试验中,离心处理后的生物纳米硒(BioSeNPs)能够实现绿茶硒富集同时抑制茶叶对镉铅等重金属的吸收,具有产业化发展应用的潜力。

关键词 纳米硒;绿茶;硒富集;镉;铅;累积效应

中图分类号 S571.1 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2023)24-0147-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2023.24.032



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Study on the Effect of Nano Selenium on Selenium Enrichment and Cadmium Lead Accumulation in Green Tea

LIANG Long, SHI Chun-liu (Institute of Rural Revitalization Strategy, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang, Guizhou 550025)

Abstract A field experiment of using foliage Se was designed to research the effect of Se, Cd Pb-concentration in green tea product using different nano-Se. The results showed that using nano-Se especially chemical nano-Se had an obvious effect than others to realize the tea production with Se-concentration as well as Cd, Pb accumulations. And the inner mechanism need to further research. In various nano-Se experiments, BioSeNPs with centrifugal treatment could realize Se-concentration as well as restrain Cd and Pb absorption in the process of green tea production.

Key words Nano-Se; Green tea; Se-concentration; Cd; Pb; Accumulative effect

硒(Selenium, Se)是一种存留于自然生态系统中的微量元素,研究表明,硒在增强人体免疫力、抗疲劳、抗衰老、提高男性精子活性,预防和治疗克山病、大骨节病、糖尿病、心血管病,抗击肺癌、食道癌、胃癌、乳腺癌、前列腺癌等癌症方面具有较强功效^[1-3]。我国有2/3的人群不同程度地缺硒,大多数处于亚健康状况,对富硒食品潜在的消费群体庞大,市场前景广阔。因此,不仅是富硒区如黑龙江海伦、陕西紫阳、湖南桃源、江西丰城、贵州开阳等地大力发展富硒农业产业如富硒大米、富硒蔬果、富硒茶等,开展富硒产品的精加工,力图将其打造成为实现乡村振兴、促进地方经济发展的支柱性产业,一些非富硒区也在打造富硒产业^[4]。

但硒元素的安全摄入范围非常窄,摄入量过低无法维护机体日常生活所需,过量又容易使生物体产生中毒反应,因此,包括世界卫生组织(WHO)在内的众多国际组织对硒元素的摄入量都做了推荐,众多国家和地区也制定了严格的富硒食品标准,这为富硒产业规范化、标准化发展夯实了基础^[5]。然而,我国72%的国土存在不同程度的缺硒现象,而大部分富硒区土壤呈破碎化分布^[6]。此外,农作物从自然土壤中吸收硒受到土壤pH、土壤氧化还原电位、硒在土壤中的含量、形态、分布及生物有效性等因素的影响^[7]。因此,完全依靠天然富硒土壤实现标准化、规模化富硒农产品生产不现实,现实中,企业更多的是依靠外源硒投入,即通过土壤或者叶面施用硒肥使农产品达到富硒食品标准^[8-9]。当前,无论是研究还是规模化生产,外源硒的主要成分是硒酸钠

(Na_2SO_4)和亚硒酸钠(Na_2SO_3),投入量为150~2000g/hm²,而作物对硒元素的当季利用率较低,大量外源硒进入土壤和水体,存在二次污染的危险^[8]。此外,土壤硒与镉(Cd)、铅(Pb)等重金属有一定的伴生关系,而外源硒进入植物体后,与植物内镉铅的累积有拮抗或者促进作用。因此,外源硒对植物硒富集,以及与镉铅等重金属相互作用的研究是土壤-植物-重金属体系研究热点^[10-12]。

纳米硒是用纳米技术制备的零价硒或者元素硒,其毒性比硒酸钠和亚硒酸钠小得多,由于纳米级径粒,生物活性强,也更容易被动植物吸收。因此,从理论上,利用纳米硒作外源肥比硒酸钠和亚硒酸钠的利用效率更高。当前,对纳米硒作用于植物硒富集、与其他重金属相互作用的研究较少^[13]。2013年开始,中国农业大学功能农业研究中心开发出系列化学纳米硒和生物纳米硒产品,并在不同地区进行了系列试验。笔者对陕西紫阳绿茶施用纳米硒,研究施用纳米硒叶面肥对绿茶硒富集以及植物体内镉铅累积效应的影响,分析纳米硒大规模应用助力富硒农业产业的可行性。

1 材料与方法

1.1 试验地概况 试验在陕西紫阳合作单位种植基地进行,正常栽培管理。试验地有机质含量17.60g/kg,速效氮、磷、钾含量分别为102.28、24.13和136.86mg/kg,土壤pH6.11,镉0.133mg/kg,铅24.17mg/kg,全硒79.67μg/kg,无机硒74.84μg/kg,为贫硒土壤。

1.2 试验设计 设置叶面肥8个施硒(Se)水平,分别为CK(0g/hm²)、S1(60g/hm²,无离心生物纳米硒)、S2(60g/hm²,离心生物纳米硒)、S3(30g/hm²,化学纳米硒)、S4(60g/hm²,化学纳米硒)、S5(90g/hm²,化学纳米硒)、S6(60g/hm²,亚硒酸钠分析纯)、S7(60g/hm²,亚硒酸钠分析纯+表面活性剂)。小区面积30m²,4个重复,随机区组排列。

基金项目 贵州省教育厅重点领域项目“纳米肥提升贵州药食两用中药材产量、品质关键技术及环境影响研究”(黔教合KY字[2021]046)。

作者简介 梁龙(1973—),男,湖南衡阳人,教授,博士,从事泛生态学可持续发展研究。

收稿日期 2023-01-12

1.3 测定项目与方法 Se 含量的测定, 取样用 4:1 硝酸高氯酸消解后, 用原子荧光光度计检测, 采用标准物质进行分析质量控制。Pb 和 Cd 含量测定采用火焰原子吸收光谱法, 样品经消化后, 用火焰原子吸收分光光度计测定样品的 Pb、Cd 含量。

2 结果与分析

2.1 不同形态硒对茶叶硒富集的影响 不同形态硒处理后, 茶叶中硒含量为 $\text{CheSeNPs-3} > \text{CheSeNPs-2} > \text{CheSeNPs-1} > \text{Se(IV)+XG} > \text{MixSeNPs} > \text{BioSeNPs} > \text{Se(IV)} > \text{CK}$ 。由此可知, 外源硒添加均能够提高茶叶的硒含量, 与对照相比, 最高可以提高 28.2 倍, 达 16.23 mg/kg, 最低可以提升 2.6 倍, 达 1.51 mg/kg。常规模式中, 亚硒酸钠采用叶施, 茶叶硒富集效果为对照的 2.6 倍, 但亚硒酸钠+表面活性剂方式, 茶叶硒富集效果是对照的 5.1 倍, 达 2.93 mg/kg。在各种纳米硒模式中, 无离心和经过离心处理的生物纳米硒, 茶叶硒富集分别为对照的 2.88 和 2.75 倍, 分别达 1.66 和 1.58 mg/kg。化学纳米硒对茶叶硒富集的效果最为明显, 分别为对照的 8.5、22.2、28.2 倍, 达 4.87、12.81、16.23 mg/kg, 在这 3 种模式中, 茶叶的硒富集效果与化学纳米硒投入量呈正相关。与常规添加亚硒酸钠生产富硒产品模式相比, 纳米硒对茶叶硒富集效果更好, 但亚硒酸钠增加表面活性剂后, 茶叶的富硒效果提升明显。整体上看, 化学纳米硒对绿茶硒富集效果最好, 其次是亚硒酸钠+表面活性剂 [Se(IV)+XG] 模式, 生物纳米硒也能够达到富硒茶标准(图 1)。

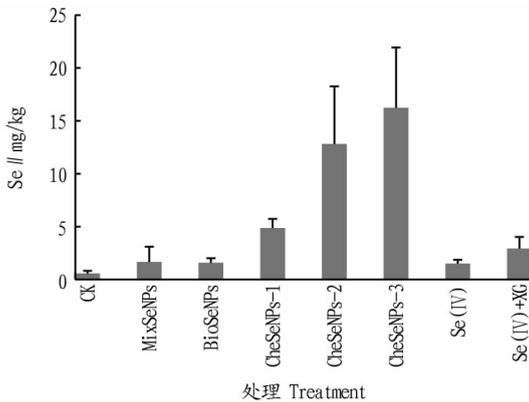


图 1 不同形态叶面硒肥对绿茶硒含量的影响

Fig.1 Effect of different forms of Se on Se-concentration in green tea

2.2 不同形态硒对绿茶镉铅累积效应的影响 与对照 (CK) 模式相比, 添加亚硒酸钠后, 植物体内的镉累积量, 从均值 0.051 8 mg/kg 降低到 0.044 1 mg/kg, 降低了 14.9%, 但 Se(IV)+XG 模式下, 绿茶镉富集增加了 4.9%。2 种生物纳米硒均能不同程度降低绿茶镉积累, 但经过离心处理的纳米硒效应更为明显, 与对照相比降低了 11.8%, 无离心处理的生物纳米硒仅降低了 3.3%。化学纳米硒对绿茶镉积累的拮抗作用表现不明显, 与对照相比, CheSeNPs-1 和 CheSeNPs-3 模式镉累积仅降低了 2.1% 和 4.0%, CheSeNPs-2 处理使镉富集提升了 2.3%。在 7 种外源硒中, 只有亚硒酸钠模式 [Se(IV)] 和离心处理后的生物纳米硒 (BioSeNPs) 对绿茶镉

累积的拮抗效应明显(图 2)。

与对照 (CK) 模式相比, 添加亚硒酸钠 [Se(IV)] 后, 绿茶的铅累积降低了 14.4%, 但亚硒酸钠+表面活性剂 [Se(IV)+XG] 提升了 8.3%。在 2 种生物纳米硒模式中, 与对照相比, 离心处理 (BioSeNPs) 模式下绿茶铅累积量降低了 24.1%, 无离心处理 (MixSeNPs) 模式下, 铅累积提升了 8.3%。化学纳米硒的 3 种模式中, 茶叶铅累积量分别提升了 37.2%、17.9% 和 18.1%, 表现出明显的促进作用。整体上, 在 7 种外源硒模式中, 亚硒酸钠 [Se(IV)] 和生物纳米硒 (离心处理 BioSeNPs) 2 种模式对绿茶中铅的累积表现出明显的拮抗作用, 而化学纳米硒则表现出促进作用, 强化了绿茶对铅的累积效应(图 3)。

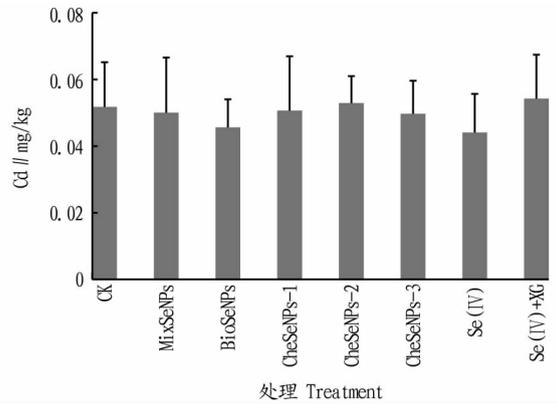


图 2 不同形态叶面硒肥对绿茶 Cd 累积效应的影响

Fig.2 Effect of different forms of Se on Cd cumulative effect

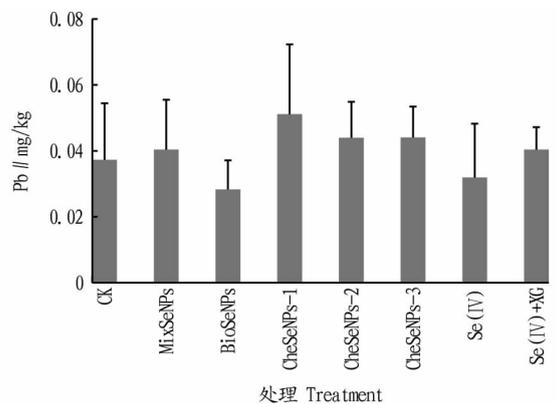


图 3 不同形态叶面硒肥对绿茶 Pb 累积效应的影响

Fig.3 Effect of different forms of Se on Pb cumulative effect

3 讨论

3.1 施硒对作物硒含量的影响 为了加快富硒产业的建设, 众多研究机构在富硒区和贫硒区进行了大量作物硒富集试验, 包括土壤施硒、叶面施硒和水培沙培实现农作物硒富集方式, 前期主要是施用无机硒即硒酸钠和亚硒酸钠。胡秋辉等^[14]对土壤和叶面施用亚硒酸钠, 发现叶面喷施硒效果高于土壤施硒, 用量、浓度、时间和茶叶采摘时间是生产富硒茶的关键。唐颖等^[15]发现叶面施硒 4~9 g/hm², 茶叶可达到富硒标准, 根施效果显著不如叶施。江福英等^[8]将土壤施硒量提升到 2 000 g/hm², 也只有春茶接近富硒标准, 全年茶树采摘新梢对硒的吸收量仅占硒施用量的 0.009%~0.026%。研

究表明,叶施效果优于土壤施硒。曹丹等^[16]采用沙培方式探索了茶树根茎叶等对硒吸收累积特性,发现当培养液浓度在 0.05~0.10 mmol/L 时,叶的硒富集量能够达 2~3 mg/kg。与上述研究相比,该研究结果进一步证实常规的亚硒酸钠通过叶施,能够使茶叶快速达到富硒标准,而纳米硒尤其是化学纳米硒能够高效实现富硒茶生产,这与王佑成等^[17]、胡万行等^[18]采用纳米硒对绿豆芽和紫色马铃薯的试验结果一致。考虑到纳米硒的高生物活性,其施用量还可以进一步降低,从而降低生产成本和潜在生态风险。因此,就快速发展富硒食品和富硒农业而言,叶施纳米硒是一种可以考虑的选择。

3.2 不同形态外源硒添加对镉铅累积效果的影响 研究发现,土壤硒与重金属镉、铅、汞等具有伴生关系,但合理施用外源硒对重金属具有拮抗作用。贺前锋等^[19]研究表明,喷施不同种类的富硒肥能够实现水稻的降镉富硒。方勇等^[20]研究表明,喷施 75 和 100 g/hm² 硒肥能够降低稻米中汞、铅、镉的富集。樊俊飞^[21]研究表明,在镉铅污染的土壤中种植小麦,喷施外源硒能够降低籽粒对镉铅的富集。王加冕^[22]研究发现,富硒区小麦对镉铅的累积与小麦品种有较大关系。龙友华等^[23]对铅镉污染的土壤中种植的猕猴桃施加外源硒,与对照相比,猕猴桃中镉铅累积量分别降低了 7%~28%。张海英等^[24]研究证实,对草莓施用 2.5~5.0 mg/L 硒,能够抑制叶片和果实对镉和铅的吸收。张志元等^[25]和张翠翠等^[26]在桃、梨和西瓜的镉铅积累试验中发现,外源硒在实现硒富集的基础上,对上述重金属均有一定的拮抗作用。但陈火云等^[27]在油菜富硒研究中发现,外源硒能够抑制镉富集,但对铅不明显,部分外源硒施用方式还提升了铅富集。赵秀峰等^[28]研究发现,小白菜地上部分铅累积随外源硒的增加呈先减少再增加的趋势。陈松灿等^[10]、潘丽萍等^[11]认为,适当的硒能够同时抑制植物对 2 种或多种重金属在植物体内的积累,但硒与重金属相互作用的机制尚不明确。该研究中,亚硒酸钠 [Se(IV)] 和生物纳米硒(离心处理 Bio-SeNPs) 2 种模式在实现富硒茶生产的同时,抑制镉铅在茶叶中的积累,而化学纳米硒则表现不明显,反而对铅的积累具有较强的促进作用,其内在机理需要进一步研究。

4 结论

富硒食品对保障人体健康具有重要意义,富硒农业和富硒产业在乡村振兴和地方经济发展中能够发挥重要作用,因此,开展作物富硒研究具有科学性和前瞻性。依靠天然富硒土壤实现规模化、标准化富硒生产不现实,通过农业措施发展富硒农业具有可行性。常规的通过土壤施硒用量较大,且硒的利用率极低,不仅增加生产成本,而且容易造成环境污染,相反,叶施外源硒能够克服这些缺陷。纳米硒是现代生物技术的产物,该研究利用不同形态的纳米硒对茶叶硒富集和镉铅累积效应进行了研究,结果表明,相对常规的亚硒酸钠,同等剂量或者较小剂量的纳米硒同样能够达到富硒效

果,以化学纳米硒富集效果最佳,但其对镉铅的累积具有促进作用,其内在机理尚需进一步研究。在所有纳米硒富集和镉铅累积试验中,以生物纳米硒(离心处理 BioSeNPs)模式最优,具有大规模开发应用前景。

参考文献

- [1] RAYMAN M P. The importance of selenium to human health [J]. *Lancet*, 2000, 356(9225): 233-241.
- [2] LOSCALZO J. Keshan disease, selenium deficiency, and the selenoproteome [J]. *N Engl J Med*, 2014, 370(18): 1756-1760.
- [3] 王丹丹, 黄妍, 周中政, 等. 不同浓度硒酸钠对茶树的生长和生理指标的影响 [J]. *广西植物*, 2021, 41(2): 183-194.
- [4] 赵桂慎, 郭岩彬. 中国功能农业发展与政策研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [5] KIPP A P, STROHM D, BRIGELIUS-FLOHÉ R, et al. Revised reference values for selenium intake [J]. *J Trace Elem Med Biol*, 2015, 32: 195-199.
- [6] 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, 7(5): 359-366.
- [7] 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.
- [8] 江福英, 吴志丹, 张文锦, 等. 土壤施用亚硒酸钠对乌龙茶硒含量的影响 [J]. *茶叶学报*, 2017, 58(1): 13-16.
- [9] 汪园, 熊雨舟, 王世岩, 等. 不同施硒方法对豇豆荚中硒形态与含量的影响 [J]. *江苏农业科学*, 2022, 50(22): 145-152.
- [10] 陈松灿, 孙国新, 陈正, 等. 植物硒生理及与重金属交互的研究进展 [J]. *植物生理学报*, 2014, 50(5): 612-624.
- [11] 潘丽萍, 刘永贤, 黄雁飞, 等. 土壤-植物体系中硒与重金属镉的相互作用 [J]. *生物技术进展*, 2017, 7(5): 480-485.
- [12] 张泽洲. 典型农作物中硒形态分析及其硒-镉相互作用研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2019.
- [13] 叶园园, 蔡杰, 李楠, 等. 纳米硒在食品领域中的应用研究进展 [J]. *食品科技*, 2020, 45(10): 11-18.
- [14] 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.
- [15] 唐颖, 唐劲地, 黎健龙, 等. 英红九号茶树施用硒肥的富硒及产量品质效应 [J]. *广东农业科学*, 2012, 39(20): 52-54.
- [16] 曹丹, 马林龙, 刘艳丽, 等. 茶树对硒吸收累积特性及其硒调控相关基因的表达分析 [J]. *茶叶科学*, 2020, 40(1): 77-84.
- [17] 王佑成, 赵天瑶, 袁淑敏, 等. 纳米硒喷施对绿豆芽生长特性、营养品质、酚类含量和抗氧化性的影响 [J]. *中国农业大学学报*, 2019, 24(5): 39-46.
- [18] 胡万行, 石玉, 程玉琦, 等. 纳米硒对紫色马铃薯生长及其矿物质含量和品质特性的影响 [J]. *西北植物学报*, 2020, 40(2): 296-303.
- [19] 贺前锋, 易凤姣, 李鹏祥, 等. 不同富硒叶面肥对轻度镉污染稻田降镉富硒效果的研究 [J]. *湖南农业科学*, 2015(12): 38-41.
- [20] 方勇, 陈曦, 陈悦, 等. 外源硒对水稻籽粒营养品质和重金属含量的影响 [J]. *江苏农业学报*, 2013, 29(4): 760-765.
- [21] 樊俊飞. 不同基因型小麦对硒、铅和镉胁迫响应的差异研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
- [22] 王加冕. 施硒对小麦农艺性状、产量和硒、镉、铅累积效应 [D]. 荆州: 长江大学, 2018.
- [23] 龙友华, 张承, 龚芬, 等. 叶面施硒对猕猴桃含硒量、镉铅积累及品质的影响 [J]. *食品科学*, 2016, 37(11): 74-78.
- [24] 张海英, 韩涛, 田磊, 等. 草莓叶面施硒对其重金属镉和铅积累的影响 [J]. *园艺学报*, 2011, 38(3): 409-416.
- [25] 张志元, 张翼, 郭清泉, 等. 含硒植物营养剂对桃和梨吸收镉、镉、汞的拮抗作用 [J]. *作物研究*, 2011, 25(4): 368-369.
- [26] 张翠翠, 常介田, 赵鹏. 叶面施硒对西瓜镉和铅积累的影响 [J]. *华北农学报*, 2013, 28(3): 159-163.
- [27] 陈火云, 谢义梅, 周灵, 等. 施硒方式对油菜生长和籽粒硒、镉、铅含量的影响 [J]. *河南农业科学*, 2019, 48(3): 49-54.
- [28] 赵秀峰, 程滨, 霍晓兰, 等. 外源硒对铅胁迫下小白菜生理特性及铅、硒吸收的影响 [J]. *灌溉排水学报*, 2018, 37(2): 52-57.