

青海高原富硒土壤-小米系统矿物营养转化解析^①

张亚峰^{1,2,3}, 施泽明^{1,4*}, 苗国文^{2,3*}, 金戈¹, 马强^{2,3}, 贺连珍^{2,3}

(1 成都理工大学地球与行星科学学院, 成都 610059; 2 青海省第五地质勘查院, 西宁 810099; 3 青海省富硒资源利用工程技术研究中心, 西宁 810099; 4 地学核技术四川省重点实验室, 成都 610059)

摘要: 本文以青海高原“土壤-小米”系统为研究对象, 通过测定土壤和小米中重金属及营养元素含量, 运用标准比对、分级评价及主成分分析等方法, 评价土壤质量, 识别小米营养功能, 并进行营养源解析。结果表明, 研究区土壤呈碱性, 土壤环境质量好, 肥力中等, 属天然富 Se 并伴高 Ca、Mg、Sr 等天然矿物资源。产出的小米重金属含量远低于国家限量标准, 营养积累过程中存在 Mg、Mn、Cu、Zn 和 P 协同吸收组合序列。小米易集聚 Cu、K、Mg、P、Se 和 Zn 元素, 具较强运送 Cu、Mg、P、Se 和 Zn 元素的能力。土壤 Fe 活化程度高, Cd 活化程度低。营养源解析中识别出 4 种营养谱系, 分 Zn、Cu、Mg、Mn、K、P 等基础营养源, Fe、Ca 等强化营养源, Se 功能营养源和 Sr 功能营养源。研究区优质的土壤环境培育出了富 Se、Fe、Cu、Mg、Mn、P, 含维生素 B₁、叶酸、Zn、K 的优质功能小米, 是人体补充 Se、Fe、Cu、Mg、Mn 等矿物营养的天然功能食品, 可大力推广应用。

关键词: 青海高原; 富硒土壤; 富硒小米; 矿物营养; 功能解析

中图分类号: SS515; X825 **文献标志码:** A

Mineral Nutrient Transformation in Selenium-rich Soil-Millet System on Qinghai Plateau

ZHANG Yafeng^{1,2,3}, SHI Zeming^{1,4*}, MIAO Guowen^{2,3*}, JIN Ge¹, MA Qiang^{2,3}, HE Lianzhen^{2,3}

(1 School of Earth and Planetary Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2 The 5th Geological Exploration Institute of Qinghai Province, Xining 810099, China; 3 Qinghai Provincial Engineering Technology Research Center for Selenium-rich Resource Utilization, Xining 810099, China; 4 Sichuan Key Laboratory of Nuclear Technology in Geosciences, Chengdu 610059, China)

Abstract: In this study, the soil-millet system in Ping'an District of Qinghai Province was taken as the research object, and the contents of heavy metals and nutrients in soil and millet were determined, and the methods of standard comparison, grading evaluation and principal component analysis were used to evaluate soil quality, identify the nutritional function of millet, and analyze the nutrient sources. The results showed that soil in the study area was alkaline, soil environment quality was good with moderate fertility, and was naturally rich in selenium (Se) with high Ca, Mg, Sr and other natural mineral resources. The heavy metals in millet were far lower than the national limit standards, and there was a synergistic absorption combination sequence of Mg, Mn, Cu, Zn and P in the process of nutrient accumulation. Millet demonstrated a tendency to accumulate Cu, K, Mg, P, Se and Zn elements, and exhibited a strong capacity to transport Cu, Mg, P, Se and Zn. The degree of Fe activation was high while the degree of Cd activation was low in soil. Four nutrient lineages were identified in the nutrient source analysis, which were divided into basic nutrient sources such as Zn, Cu, Mg, Mn, K, and P, fortified nutrient sources such as Fe and Ca, Se functional nutrient source, and Sr functional nutrient source. The high-quality soil environment in the study area cultivates high-quality agricultural products, which are rich in Se, Fe, Cu, Mg, Mn and P, containing vitamin B₁, folic acid, Zn and K. It is a natural functional food for the human body to supplement mineral nutrients such as Se, Fe, Cu, Mg, and Mn, and can be vigorously promoted and applied.

Key words: Qinghai Plateau; Selenium-rich soils; Selenium-rich millet; Mineral nutrition; Functional analysis

①基金项目: 青海省 2021 年“昆仑英才·高端创新创业人才”培养专项(GDCXCY-2021-116)和青海省中央引导地方科技发展资金专项(2026-NK-Z04)资助。

* 通信作者(shizm@cdu.edu.cn; 27861538@qq.com)

作者简介: 张亚峰(1986—), 女, 山西交城人, 高级工程师, 博士研究生, 主要研究方向为土壤元素环境地球化学行为与营养效应。E-mail: 371221815@qq.com

硒(Se)是人体所必需的微量元素,有“生命元素”之称,在维持机体正常生理功能和提升免疫、抗癌方面具有重要作用^[1-2]。研究发现,机体心肌病变、骨肿大、甲状腺代谢异常、癌症及病毒性疾病的发生均与缺 Se 有关^[3]。无机态 Se (硒酸盐、亚硒酸盐)具有一定毒性,不能直接用于人体 Se 的补充,必须经生物转化后形成有机态 Se (如硒甲基硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸等)才能发挥健康功效^[4]。人体日摄入 Se 量小于 40 μg 时被认为有缺 Se 风险,日摄入 Se 量大于 400 μg 时被认为有 Se 中毒风险^[5]。因为 Se 有“有益-毒性”“量小-量大”的阈值限制,且此值域还较为狭窄,因此逐渐有两种观念成为共识,一是当作为日常健康、亚健康人群 Se 补给时,优先选择天然富 Se 产品;二是 Se 用于辅助治疗某种疾病时,优选特定剂量的有机 Se 生物产品^[6-7]。

青海省平安区拥有丰富的天然富 Se 资源,被誉为“高原硒都”,有中国“十大富硒之乡”之称。平安富 Se 资源具有沉积地层厚、Se 含量适中、有效 Se 高、重金属不伴生等优势,同时叠加青藏高原独特的冷凉气候,具备开发天然高质富 Se 产品的独特条件^[8-9]。目前,平安区已通过中国地质学会认证天然绿色富 Se 土地 14 万亩(15 亩=1 hm^2),认证区也是青藏高原富 Se 产业的核心区^[10]。近年来,国内外报道 Se 的相关研究成果较多集中在 Se 生物强化方向,且关于中酸性富 Se 土壤的研究相对偏多^[10-13]。基于碱性-强碱性富 Se 土壤的研究及天然 Se 产品的培育报道较少,而同时叠加高原独特生态环境和气候的研究则更少。本文在系统总结 Se 相关文献基础上,运用地球化学、土壤学、生态学、植物营养学等交叉学科知识体系,通过监测平安富 Se 小米中 Se 等营养元素的传输、转运和富集特征,开展土壤质量评价、营养功能识别及营养源解析,为地方 Se 资源高效利用、富 Se 小米推广及富 Se 产业发展提供数据支撑。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况

平安区位于青海省东部、海东市中心腹地,西邻西宁市,东连海东市乐都区,北接黄河一级支流湟水河,南隔拉脊山脉;海拔 2 066~4 500 m,年均气温 6.4 $^{\circ}\text{C}$,年降水量 300~600 mm,属高原大陆性气候。平安区土壤 Se 含量为 0.04~5.79 mg/kg,平均值为 0.29 mg/kg。平安区小峡镇、三合镇、平安街道、洪水泉乡存在富 Se 土壤,其中三合镇是种植基础较好、交通工业干扰较小、Se 品质较优的典型区,平安富

Se 小米即产自此地(图 1)。产地地貌类型为河流阶地,海拔 2 500 m,无霜期 120 d 左右,土壤类型为栗钙土,土地利用类型为水浇地,灌溉水源为祁家川河,土壤 Se 含量介于 0.4~1.5 mg/kg,属平安区富 Se 土壤核心区,也是富 Se 产业的重点孵化地。

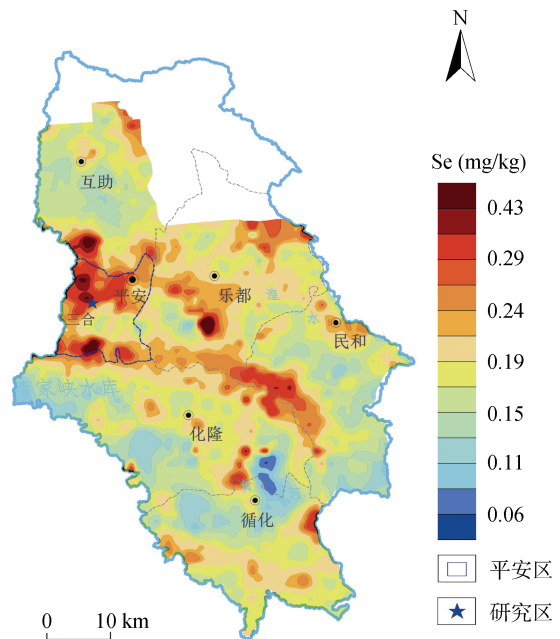


图 1 研究区土壤 Se 背景及空间位置
Fig.1 Soil Se background and spatial location of study area

1.2 样品采集与分析

按地块采集小米和根系土同点配套样品。具体采样方法:每个分析样均由 1 个主点和 4 个副点等量混合而成,主副点选用梅花法在同一地块中确定;每个分点各采集 5~6 株谷穗,根系土采集谷穗对应根系的周围土体,一共采集 20 组样本。土样经自然阴干后过孔径为 1 mm 的尼龙筛,取 200 g 置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温干燥箱内烘干。取烘干样 50 g 测定碱解氮、有效磷、速效钾、CEC;部分烘干样继续过孔径为 0.25 mm 的尼龙筛后,取 50 g 测定全氮、全磷、全钾、有机质和 pH;另取烘干样经玛瑙球磨机研磨至 0.074 mm 粒度,测定 Cd、Hg、As、Pb、Cr 等土壤环境指标和 Se、Zn、Cu、Mn、Sr、I、MgO、CaO、Fe₂O₃ 等土壤营养指标。以空间均匀性为原则,选定 5 件根系土测定土壤 Se 形态。小米样测定 Se、Zn、Mg、K、P、Ca、Fe、Mn、I、Cu、Sr 等营养指标和 Cd、Hg、As、Pb、Cr 等重金属指标;并选取 1 件小米样测定能量、蛋白质、脂肪、碳水化合物、维生素 B₁、维生素 E 和叶酸等基础营养成分。

土壤指标和小米元素含量指标由安徽省地质实

验研究所测定。采用离子选择性电极法(ISE)测定 pH; 重铬酸钾氧化还原容量法测定有机质; 经硫酸分解、加浓碱蒸馏后用酸碱滴定容量法测定全氮; 碱解扩散法测定碱解氮; 碳酸氢钠提取-钼锑抗比色法(Olsen法)测定有效磷; 醋酸铵浸提-火焰光度计法测定速效钾; 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定 CEC。采用原子荧光光谱法(AFS)测定 Se、As、Hg; X 射线荧光光谱法(XRF)测定 Cr、Cu、Pb、Zn、Mn、Sr、CaO、MgO、Fe₂O₃; 等离子质谱法(ICP-MS)测定 Cd; 催化比色法(COL)测定 I。采用连续提取法分析土壤 Se 形态, 经水处理后提取水溶态 Se(Sol-Se), 经氯化镁处理后提取离子交换态 Se(Ex-Se), 经醋酸钠处理后提取碳酸盐结合态 Se(Can-Se), 经焦磷酸钠处理后提取腐殖质结合态 Se(Hab-Se), 经盐酸羟胺-盐酸处理后提取铁锰氧化物结合态 Se(Ox-Se), 经过氧化氢处理后提取强有机结合态 Se(SOM-Se), 经氢氟酸处理后提取残渣态 Se(Re-Se), AFS 测定各形态 Se 含量。采用硝酸溶液浸提, 加王水、高氯酸加热消化至冒高氯酸白烟后采用 AFS 测定浸提性 Se。检测指标报出率均为 100%, 原始数据一次性合格率为 100%。采用插入重复样分析监控质量, 分析精密度和准确度均满足 DZ/T0258—2014《多目标区域地球化学调查规范(1: 250 000)》^[14]要求。质量可靠, 满足研究需要。

小米营养成分由通标准技术服务(青岛)有限公司(SGS)检测。蛋白质采用凯氏定氮法(GB 5009.5—2016)^[15]测定, 脂肪采用索氏抽提法(GB 5009.6—2016)^[16]测定, 水分采用直接干燥法(GB 5009.3—2016)^[17]测定, 灰分采用食品中总灰分检测法(GB 5009.4—2016)^[18]测定, 维生素 E 采用反向高效液相色谱法(GB 5009.82—2016)^[19]测定, 维生素 B₁采用高效液相色谱法(GB 5009.84—2016)^[20]测定, 叶酸参照 GB 5009.211—2022^[21]测定。

1.3 数据处理

1.3.1 数据预处理 采用 Excel 2016 软件进行数据整理和特征值计算; 运用 SPSS Statistics 26.0 软件进行数据分析, 包括数据检验、Pearson 相关性分析、主成分分析等。采用 Origin 10.5 和 ArcGIS 10.1 绘制图件。

1.3.2 富集、转运系数及活化率 生物富集系数(Bioaccumulation factor, BCF)是表征元素或化合物在生物体积累趋势的重要指标, 一般用生物体中元素或化合物含量与供源介质中对应元素或化合物含量的比值百分比表示^[22]。生物转运系数(Translocation factor, TF)是表征元素或化合物被生物体转运的效率和能力, 一般用生物体的地上部分元素或化合物含量与地

下部分对应元素或化合物含量的比值百分比表示^[23]。活化率(Activation rate, AR)是表征土壤中元素或化合物的生物有效程度的指标, 一般用土壤中元素或化合物的有效态含量与土壤中元素或化合物的总量比值百分比表示^[24]。

$$BCF_i(\%) = \frac{C_{M-i}}{C_{S-i}} \times 100 \quad (1)$$

$$TF_i(\%) = \frac{C_{M-i}}{C_{R-i}} \times 100 \quad (2)$$

$$AR_i(\%) = \frac{C_{A-i}}{C_{S-i}} \times 100 \quad (3)$$

式中: BCF_i指小米中 *i* 元素或化合物的富集系数(%); C_{M-i}指小米中 *i* 元素或化合物的含量测定值(mg/kg); C_{S-i}指根系土中 *i* 元素或化合物的含量测定值(mg/kg); TF_i指小米中 *i* 元素或化合物的转运系数(%); C_{R-i}指小米植株根部 *i* 元素或化合物的含量测定值(mg/kg); AR_i指土壤中 *i* 元素或化合物的活化率(%); C_{A-i}指土壤中 *i* 元素或化合物的有效量测定值(mg/kg)。

1.3.3 营养素占比 营养素参考值(Nutrient reference values, NRV)专用于食品营养标签, 是用于比较食品营养成分含量的参考值。营养素占比是食品营养成分表中用于衡量食品营养成分的重要指标, 一般以营养素含量占该营养素参考值的百分比表示^[25]。

$$NRV_i(\%) = \frac{C_i}{B_i} \times 100 \quad (4)$$

式中: NRV_i指小米中 *i* 营养素占该营养素参考值的百分比(%); B_i指 GB28050—2011《食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则》^[26]中给定的 *i* 营养素的参考值(NRV), 具体 Se 为 50 μg, Mg 为 300 mg, Zn 和 Fe 为 15 mg, Cu 为 1.5 mg, Mn 为 3 mg, Ca 为 800 mg, P 为 700 mg, K 为 2 000 mg; C_i指小米中 *i* 营养素的含量值(μg/100g 或 mg/100g)。

2 结果与分析

2.1 土壤元素含量特征

2.1.1 土壤环境质量评价 研究区根系土壤 pH 介于 8.23~8.59, 平均值为 8.41, 土壤处于碱性环境。土壤重金属元素含量特征统计见表 1。结果显示, 土壤中 Cd、Hg、As、Pb 和 Cr 含量均低于 GB15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[27]规定的筛选值, 判定土壤无污染风险。与中国土壤平均值^[28]相比, 研究区土壤 Cd、As 和 Cr 平均值增幅分别为 9%、79% 和 11%, 而 Hg 和 Pb

降幅为 54% 和 25%，As 和 Hg 的变化幅度均大于 50%，可判定研究区为富 As 贫 Hg 的环境。与青海省东部土壤平均值^[29]相比，研究区土壤 Cd、Hg 和

As 含量平均值均有增加，增幅分别为 22%、25% 和 31%，土壤 Pb 和 Cr 呈持平状态。因研究区处于耕地，推测部分重金属的小幅增加与农耕活动有关。

表 1 土壤重金属含量统计分析
Table 1 Statistics analysis of soil heavy metal contents

重金属	最大值	最小值	平均值	筛选值 ^[27]	青海省东部土壤平均值 ^[29]	中国土壤平均值 ^[28]
Cd(mg/kg)	0.262	0.195	0.223	0.600	0.183	0.205
Hg(mg/kg)	0.093	0.016	0.035	3.400	0.028	0.076
As(mg/kg)	20.0	14.5	18.4	25.0	14.0	10.3
Pb(mg/kg)	24.1	19.2	22.5	170.0	22.6	30.0
Cr(mg/kg)	80.6	62.6	73.3	250.0	74.3	66.0

注：筛选值指 GB15618—2018^[27]中规定的土壤污染风险筛选值。

2.1.2 土壤肥力评价 研究区根系土肥力指标统计见表 2。对照我国第二次土壤普查肥力分级标准，判定研究区土壤有机质、全氮处于中等水平，土壤全磷、全钾、有效磷及速效钾处于丰富水平，碱解氮处于缺乏水平。土壤中阳离子的交换性能通常用阳离子交换量(CEC)表示，CEC 是土壤胶体表面所吸附各种阳离子的总和，反映土壤保育能力和缓冲性能。研究区 CEC 处于 10.2~17.6 cmol/kg，平均值为 15.0 cmol/kg，处于中等水平。

2.1.3 土壤其他营养供给水平 研究区根系土其他营养指标含量统计见表 3。土壤 Se、Cu、Zn、Fe、Mg、Ca 和 Sr 含量均高于青海东部土壤平均值和中国土壤平均值，而土壤 I 含量低于青海东部土壤平均值和中国土壤平均值。土壤 Se 含量平均值为 0.757 mg/kg，是青海东部土壤 Se 含量平均值的 4.0 倍，中国土壤 Se 平均值的 2.9 倍，高于 DZ/T 0380—2021《天然富硒

土地划定与标识》^[30]中碱性土壤富 Se 阈值 0.300 mg/kg 标准的 2.5 倍，属天然富 Se 土壤。为进一步分析研究区土壤营养元素的富集贫化程度，采用了两个比值指标：研究区土壤营养元素平均值与青海省东部土壤平均值的比值 K_1 和研究区营养元素平均值与中国土壤平均值的比值 K_2 。根据 K_1 值大小将营养元素分为 3 类，即 $K_1 \geq 2$ 的元素为 Se， $1 \leq K_1 < 2$ 的元素为 Cu、Zn、Fe、Mg、Mn、Ca 和 Sr， $K_1 < 1$ 的元素为 I，并分别表示各元素相对青海东部土壤丰度属于丰富级、充足级和匮乏级。根据 K_2 值大小将营养元素也分为 3 类，即 $K_2 \geq 2$ 的元素为 Ca、Mg、Se 和 Sr， $1 \leq K_2 < 2$ 的元素有 Zn、Fe、Cu 和 Mn， $K_2 < 1$ 的元素为 I，并分别表示各元素相对中国土壤丰度属丰富级、充足级和匮乏级。综合 K_1 和 K_2 表达的信息，提取研究区主要优势营养元素为 Se，其次为 Ca、Mg 和 Sr。研究区属富 Se 并伴高 Ca、Mg、Sr 的天然矿物资源。

表 2 土壤肥力指标统计分析
Table 2 Statistics analysis of soil fertility indicators

项目	有机质 (g/kg)	全氮 (g/kg)	全磷 (g/kg)	全钾 (g/kg)	碱解氮 (mg/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	CEC (cmol/kg)	
分级标准	丰富	>40	>2	>1	>25	>150	>40	>200	>30
	较丰富	30~40	1.5~2	0.8~1	20~25	120~150	20~40	150~200	20~30
	中等	20~30	1~1.5	0.6~0.8	15~20	90~120	10~20	100~150	15~20
	较缺	10~20	0.75~1	0.4~0.6	10~15	60~90	5~10	50~100	10~15
	缺乏	6~10	0.5~0.75	0.2~0.4	5~10	30~60	3~5	30~50	<10
	极缺	<6	<0.5	<0.2	<5	<30	<3	<30	—
肥力评价	平均值	20	1.23	1.24	22	70	56	339	15
	等级	中等	中等	丰富	丰富	较缺	丰富	丰富	中等

表 3 土壤其他营养元素统计分析
Table 3 Statistic analysis of contents of other nutrient elements in soil

元素	最大值	最小值	平均值	青海省东部土壤平均值 ^[29]	中国土壤平均值 ^[28]	K_1	K_2
Se(mg/kg)	0.917	0.632	0.757	0.190	0.260	4.0	2.9
Cu(mg/kg)	42.2	25.8	30.4	25	25	1.2	1.2
Zn(mg/kg)	92.6	63.7	75.4	70	71	1.1	1.1
Fe ₂ O ₃ (g/kg)	53.7	42.5	47.7	44.6	44.9	1.1	1.1
MgO(g/kg)	33.6	28.1	29.8	23.2	14.8	1.3	2.0
Mn(mg/kg)	752	604	669	657	580	1.0	1.2
CaO(g/kg)	90.6	68.8	77.4	60.1	28.5	1.3	2.7
Sr(mg/kg)	705.4	277.2	339.4	223.2	154	1.5	2.2
I(mg/kg)	2.85	1.62	2.13	2.46	2.40	0.9	0.9

注： K_1 是土壤元素平均值与青海省东部土壤平均值的比值； K_2 是土壤元素平均值与中国土壤平均值的比值。

2.1.4 土壤 Se 形态 为进一步揭示研究区土壤 Se 的天然储备优势，通过分析土壤 Se 的形态来评价其品质和评估富 Se 农产品的潜力。结果表明，研究区土壤 Se 的 7 种形态表现出残渣态(Re-Se)>强有机结合态(SOM-Se)>腐殖质结合态(Hab-Se)>水溶态(Sol-Se)=离子交换态(Ex-Se)>碳酸盐结合态(Can-Se)>铁锰氧化物结合态(Ox-Se)的特征(图 2)。水溶态 Se 是最易被作物转化的 Se，李永华^[31]将水溶态 Se 划分为缺乏、边缘、中等、高 Se 和 Se 中毒 5 个等级，对应含量分别为 <0.003、0.003~0.006、0.006~0.008、0.008~0.020 和 ≥ 0.020 mg/kg。研究区水溶态 Se 平均值为 0.011 mg/kg，属高 Se 范围。离子交换态也是有效 Se 的重要形态，碳酸盐结合态是有效 Se 的潜在可利用形态。以水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态作为有效 Se 的评价指标，研究区有效 Se 平均值为 0.032 mg/kg，占总 Se 的 4.23%。浸取性 Se 平均值为 0.023 mg/kg，占总 Se 的 3.04%。对比说明碳酸盐结合态 Se 部分参

与了浸取。因此，可通过活化碳酸盐结合态 Se 来增加有效 Se 量，以达到提高 Se 生物利用率的效果。

2.2 小米营养元素含量特征

小米营养元素含量、富集系数、转运系数特征统计见表 4。结果表明，小米中 As、Cd、Cr、Hg 和 Pb 含量远低于 GB2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[32]规定值，小米安全无风险。小米中 Ca 含量平均值为 606 mg/kg，Cu 含量平均值为 7.31 mg/kg，Fe 含量平均值为 78.0 mg/kg，I 含量平均值为 0.041 mg/kg，K 含量平均值为 3 831 mg/kg，Mg 含量平均值为 1 861 mg/kg，Mn 含量平均值为 17.6 mg/kg，P 含量平均值为 4 566 mg/kg，Se 含量平均值为 0.28 mg/kg，Sr 含量平均值为 4.15 mg/kg，Zn 含量平均值为 35.6 mg/kg。小米对各元素的富集能力有所差异，其中富集系数大于 10% 的元素有 Cu、K、Mg、P、Se 和 Zn，且呈现 $P>Zn>Se>Cu>K>Mg$ 的规律。转运系数大于 100% 的元素有 Cu、Mg、P、Se 和 Zn，且呈现 $P>Zn>Cu>Mg>Se$ 的规律。小米植株对应根系土中 Fe 的活化率最高，Cd 的活化率最低。

2.3 小米营养元素主成分分析

2.3.1 相关性分析 图 3 反映了研究区小米中 11 种营养元素间的相关关系，用相关系数 r 值表征两种重金属之间的关联程度，揭示两种或多种元素在地球化学行为上的同源性或协同性^[33-35]。Se 与其他元素均不具有显著相关性，指示 Se 在小米生长过程中的转化富集具有独立性。Fe 与 Ca 和 Mn 在 $P<0.01$ 水平显著正相关；Cu 与 Zn、Mg、Mn、K、P 和 Sr 在 $P<0.01$ 水平显著正相关；Zn 与 Mg、Mn、K、P 和 Cu 在 $P<0.01$ 水平显著正相关；Mg 与 Mn、K 和 P、Cu 和 Zn 在 $P<0.01$ 水平显著正相关；Mn 与 P、N、Cu、Fe、Mg 和 Zn 在 $P<0.01$ 水平显著正相关；K 与 P、Sr、Mg、Cu 和 Zn

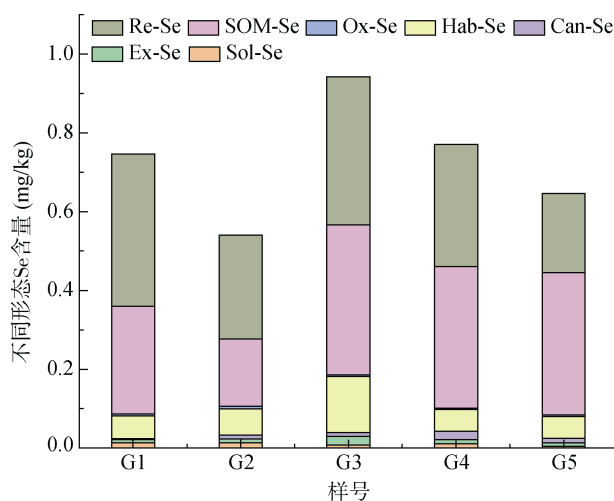
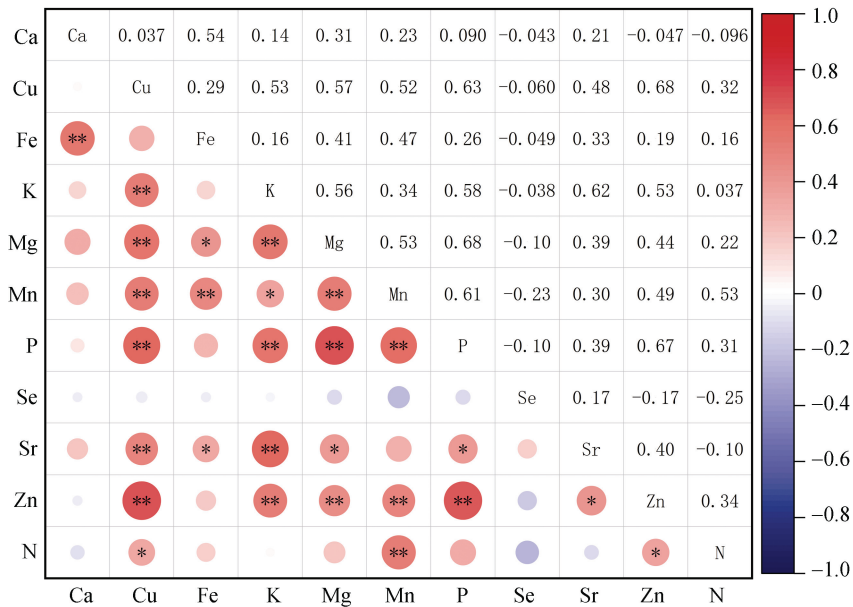


图 2 研究区土壤不同 Se 形态含量
Fig.2 Contents of various Se forms in soil in study area

表 4 小米营养元素含量统计分析
Table 4 Statistical analysis of nutrient contents in millet

元素	最大值(mg/kg)	最小值(mg/kg)	平均值(mg/kg)	限量标准 ^[32] (mg/kg)	富集系数 BCF(%)	转运系数 TF(%)	活化率 AR(%)
As	0.129	0.063	0.095	0.500	0.5	27.9	-
Cd	0.034	0.013	0.019	0.100	8.5	26.9	0.01
Hg	0.003 6	0.003 2	0.003 4	0.020	9.7	26.4	-
Pb	0.150	0.055	0.090	0.200	0.4	29.0	4.31
Cr	0.706	0.122	0.285	1.000	0.4	14.8	0.02
Ca	875	446	606	-	1.1	28.5	-
Cu	9.02	5.64	7.31	-	24.1	201.5	4.47
Fe	99.5	55.6	78.0	-	0.2	8.46	131.28
I	0.051	0.036	0.041	-	1.9	17.2	-
K	4 898	3 043	3 831	-	17.5	36.6	-
Mg	2 509	1 584	1 861	-	10.4	164.1	-
Mn	23.8	13.3	17.6	-	2.6	89.8	8.23
P	6 353	3 727	4 566	-	369.7	847.5	5.75
Se	0.38	0.16	0.28	-	37.5	163.9	4.10
Sr	7.32	2.77	4.15	-	1.2	30.6	-
Zn	47.4	24.3	35.6	-	47.2	743.5	1.72

注：限量标准指 GB2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[32]规定值；“-”指无标准值或未测定。



(*、**分别表示相关性达 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 显著水平)

图 3 研究区小米营养元素相关关系

Fig. 3 Correlation diagram of nutrient elements in millet in study area

在 $P<0.01$ 水平显著正相关。其中，Mg、Mn、Cu、Zn 和 P 相互间均显著正相关，说明 5 种元素具有强烈的协同效应，推断小米在营养积累过程中存在 Mg、Mn、Cu、Zn、P 吸收组合序列，更进一步推测土壤 P 的充足供应，可提高小米对 Mg、Mn、Cu、Zn 营养的吸收率。另外，Sr 和 K 在 $P<0.01$ 水平呈显著正相关，说明 Sr 与 K 具吸收一致性或同源性。进一步结合研

究区土壤的成土母质为古近系干旱咸水湖沉积型泥岩风化物，Sr 和 K 属同期演化产物，也印证了以上推测。**2.3.2 主成分分析** 为进一步确定研究区小米中营养元素及其他元素的吸收机制和来源，采用主成分分析对小米中 17 种元素进行降维处理，对源的分类进行揭示和解析^[36]。研究区各元素含量的巴特利特球形度(Bartlett 球形度)检验结果为 $0(<0.05)$ ，KMO

度量值检验结果为 0.61(>0.5), 说明各元素数据间存在相关性且相关程度无大差异, 可进行主成分分析。对因子进行正交旋转后, 得出 4 个主成分, 累计贡献率达到 77%, 基本可以概况解释大部分信息。

主成分载荷矩阵结果显示(表 5), 第一主成分中载荷较高的因子为 Zn、Cu、Mg、Mn、K、P。这 6 种元素包含 K、P、Mg 3 种大量营养元素和 Zn、Cu、Mn 3 种微量元素, 其迁移转化行为具有一致性, 与相关性分析结果一致。说明这 6 种元素在小米生产过程中具有同步协调性, 也指示在小米产地营养肥料补给方面, 要确保这 6 种元素的比例一致性, 避免因一种或几种营养元素的不足造成限制性营养, 影响小米籽粒的成熟和品质。综合来看, 第一主成分表征的信息属小米的基础营养源。第二主成分中载荷较大的为

Fe、Ca 和 As 3 种正载荷因子, 反映研究区 Fe、Ca 和 As 的吸收一致性。Fe 和 Ca 为小米生长有益营养源, As 为小米营养有害源, 两类元素相互协同吸收却又发挥相反作用影响小米营养积累。综合来看, 第二主成分表征的信息属小米的补充营养源。第三主成分中载荷较大的为正载荷因子 Se 和负载荷因子 Cd。已有研究表明, Se 与重金属间具有拮抗作用, 研究区土壤 Cd 含量属低背景, 叠加 Se 发挥拮抗效应, 最终实现了研究区小米的高 Se 低 Cd 特征。综合来看, 第三主成分反映了小米富 Se 抗 Cd 的富集机制。第四主成分中载荷较大的为正载荷因子 Sr 和负载荷因子 N, 推断 Sr 吸收过程中可能与蛋白质合成存在一定排异性。综合来看, 第四主成分反映了小米富 Sr 抗 N 的富集机制。

表 5 主成分因子载荷矩阵
Table 5 Principal component factor loading matrix

元素	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
Se	-0.16	0.02	0.63	0.24
Sr	0.53	-0.25	0.21	0.61
I	0.57	0.23	-0.09	0.07
Fe	0.68	0.67	0.03	-0.10
Zn	0.80	-0.49	0.13	-0.22
Cu	0.85	-0.37	0.15	-0.16
Mg	0.93	-0.02	0.18	0.05
Mn	0.93	-0.00	-0.18	-0.14
Ca	0.43	0.75	0.24	0.07
Mo	0.58	0.06	-0.45	0.42
K	0.83	-0.28	0.21	0.31
P	0.93	-0.20	0.18	-0.05
N	0.46	-0.24	-0.35	-0.71
Cd	0.29	-0.04	-0.63	0.13
Cr	0.45	0.50	-0.35	0.09
Pb	0.22	0.49	0.51	-0.50
As	0.17	0.82	-0.10	0.09
方差贡献率(%)	40	17	11	9
累积贡献率(%)	40	57	68	77

2.4 小米营养成分标签

GB28050—2011《食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则》^[26]规定了食品中营养成分的标注要求, 并规定了营养素 NRV 值 $\geq 30\%$ 可称为富营养素, NRV 值介于 15%~30% 可称为含营养素。其中能量、蛋白质、脂肪、碳水化合物、Na 这 5 项指标为必标注项, 其他营养素为选标注项。为突出研究区小米的营养功能成分, 选定能量、蛋白质、脂肪、碳水化合物、Na、维生素 B₁、维生素 E、叶酸、Se、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn、Ca、K 和 P 共 17 项指标制

定小米营养成分标签(表 6)。结果显示, 除必标的 5 项基本指标外, NRV $\geq 30\%$ 的指标有 Se、Fe、Cu、Mg、Mn 和 P, 说明小米富 Se、Fe、Cu、Mg、Mn、P; NRV 介于 15%~30% 的指标有维生素 B₁、叶酸、Zn 和 K, 说明小米含维生素 B₁、叶酸、Zn、K。必标的 5 项基本指标中, 蛋白质和能量 NRV 为 18%, 碳水化合物 NRV 为 24%。综合来看, 研究区产出的小米具有独特的营养功能, 不但富 Se, 还同时富 Fe、Cu、Mg、Mn、P 等, 具有丰富的矿物营养, 是人体补充 Se、Fe、Cu、Mg、Mn 等的天然功能食品。

表 6 小米营养成分标签
Table 6 Nutrition label of millet

项目指标	含量	NRV(%)	项目指标	含量	NRV(%)
能量	1 549 kJ/100g	18	Cu	0.7 mg/100g	47
蛋白质	10.8 g/100g	18	Fe	23.1 mg/100g	154
脂肪	4.4 g/100g	7	Mg	181 mg/100g	60
碳水化合物	70.8 g/100g	24	Mn	2.1 mg/100g	70
Na	0 mg/100g	0	Zn	3.0 mg/100g	20
维生素 B ₁	0.34 mg/100g	25	Ca	109 mg/100g	14
维生素 E	α -TE 0.98 mg/100g	7	K	419 mg/100g	21
叶酸	DFE 78.5 μ g/100g	20	P	397 mg/100g	57
Se	28.1 μ g/100g	56			

3 讨论

研究区土壤环境有 4 个方面的优势特征,具体表现为:重金属含量背景值低;肥力整体较好;属天然富 Se 土地,水溶性 Se 呈高水平状态,有效 Se 含量高;伴有高 Ca、Mg、Sr 等天然矿物营养。据报道,富 Se 土地与成土母质关系密切,多产自黑色岩系、硫化物、煤系地层等母质风化物。湖北恩施 Se 资源即是以黑色岩系为容矿围岩的独立 Se 矿床^[37];陕西安康 Se 资源是以下寒武系的一套碳质板岩为源^[38];海南岛 Se 资源是以火山岩为源^[39];青海拉脊山 Se 资源是一套硫化物矿化岩系为源^[40]。以上这些富 Se 资源均有重金属相伴生,湖北恩施土壤偏酸性,且 Se 与 Cd 伴生;陕西安康土壤偏中酸性,Se 与 Cd 伴生。中酸性土壤中 Se 以亚硒酸盐占主导,Se 的活性降低,转化到农产品的 Se 有限,加之还存在土壤 Cd 的富集风险;而碱性土壤中硒酸盐比例显著提升,Se 的活性进一步激发^[41],增强了 Se 到农产品中的转化率,碱性环境重金属则表现出惰性增加,迁移变缓的运移特性。因此,研究区在地形、气候、古地理等有利因素作用下,成就了低重金属、高有效 Se 的高品质资源。其次,Se 沉积环境是一个古咸水湖干旱炎热的退缩盆地^[42-43],伴随 Se 的富集,还有 Ca、Mg、Sr、K 等盐类物质同时沉积,这成为研究区叠加其他有益矿物元素的又一优势。再者,土壤 Se 的水溶态高、Fe 的活化率高、Cd 的活化率低是土壤质量的第三大优势,具有培育富 Se、富 Fe 和低 Cd 农产品的生态潜力。

研究区产出的小米重金属含量低,且富 Se、Fe、Cu、Mg、Mn、P。究其原因,与青海高原冷凉气候紧密相关。冷凉气候直接对小米成分的影响主要表现在 2 个方面:①能拉长小米的生长周期,增加小米中

营养成分的储集量;②因昼夜温差大,可能会激活小米的代谢机制,间接影响小米对土壤营养元素的转化率。因此,以此思路,可以利用土壤元素活化率、产品富集和运移元素的能力构建“土壤-农产品”系统中的矿物营养评价体系。

4 结论

基于青海平安富硒小米品质评价和营养功能源解析,得出研究区在优质绿色土壤环境条件下,产出了优质的富 Se 产品。研究区土壤具有重金属含量背景值低,肥力好,天然富 Se,高 Ca、Sr 等天然矿物营养等 4 种优势特征。产出的小米重金属含量低,且富含 Se、Fe、Cu、Mg、Mn、P,营养转化过程中存在 Mg、Mn、Cu、Zn、P 和 Sr、K 两组协同吸收序列;营养源解析中识别出 4 种营养谱系,分 Zn、Cu、Mg、Mn、K、P 等基础营养源,Fe、Ca 等强化营养源,Se 功能营养源和 Sr 功能营养源。研究区优质的土壤环境培育出了优质功能农产品,这为后续产品推广提供了科学依据。建议进一步结合地方气候、土壤特征,研究土壤-小米系统中营养转化机理,为开发出健康生物产品做技术保障。

参考文献:

- [1] Sarwar N, Akhtar M, Kamran M A, et al. Selenium biofortification in food crops: Key mechanisms and future perspectives[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 93: 103615.
- [2] Sabatino L, La Bella S, Ntatsi G, et al. Selenium biofortification and grafting modulate plant performance and functional features of cherry tomato grown in a soilless system[J]. *Scientia Horticulturae*, 2021, 285: 110095.
- [3] Galić L, Vinković T, Ravnjak B, et al. Agronomic biofortification of significant cereal crops with selenium—a review[J]. *Agronomy*, 2021, 11(5): 1015.

- [4] Kushwaha A, Goswami L, Lee J, et al. Selenium in soil-microbe-plant systems: Sources, distribution, toxicity, tolerance, and detoxification[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(13): 2383–2420.
- [5] Gu Q B, Yang Z F, Yu T, et al. Application of ecogeochemical prediction model to safely exploit seleniferous soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 177: 133–139.
- [6] 唐志敏, 湛龙, 张晓东, 等. 基于生态位理论与 AHP-TOPSIS 模型的福建长汀县富硒土地资源综合评价[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(4): 592–602.
- [7] Hoffman D J, Powell T L, Barrett E S, et al. Developmental origins of metabolic diseases[J]. *Physiological Reviews*, 2021, 101(3): 739–795.
- [8] 秦浩林, 李明龙, 郑德顺, 等. 鄂西典型高硒区土壤和农作物硒含量特征及其影响因素研究[J]. *物探与化探*, 2025, 49(2): 490–499.
- [9] 潘丽萍, 江泽普, 廖青, 等. 南方红壤区典型母质发育土壤硒素特征及影响因素[J]. *土壤*, 2024, 56(3): 495–502.
- [10] 王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 等. 天然富硒土地划定的富硒阈值[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 333–342.
- [11] Du C D, Zhu S, Li Y, et al. Selenium-enriched yeast, a selenium supplement, improves the rheological properties and processability of dough: From the view of yeast metabolism and gluten alteration[J]. *Food Chemistry*, 2024, 458: 140256.
- [12] Pradhan S P, Behera A, Sahu P K. Effect of selenium nanoparticles conjugated Vildagliptin on cognitive dysfunction associated with Diabetes mellitus[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2024, 98: 105907.
- [13] Sun P B, Ge G T, Sun L, et al. Correction: Effects of selenium enrichment on fermentation characteristics, selenium content and microbial community of alfalfa silage[J]. *BMC Plant Biology*, 2024, 24(1): 630.
- [14] 中华人民共和国国土资源部. 多目标区域地球化学调查规范(1: 250000): DZ/T 0258—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定: GB 5009.5—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定: GB 5009.6—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [17] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定: GB 5009.3—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中灰分的测定: GB 5009.4—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中维生素 A、D、E 的测定: GB 5009.82—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中维生素 B1 的测定: GB 5009.84—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中叶酸的测定: GB 5009.211—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [22] 宋波, 肖乃川, 马丽钧, 等. 基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素[J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 463–471.
- [23] Peirce-Cottler S M, Sander E A, Fisher M B, et al. A systems approach to biomechanics, mechanobiology, and biotransport[J]. *Journal of Biomechanical Engineering*, 2024, 146(4): 040801.
- [24] 周萍, 方珂, 鞠臻, 等. 保水剂用量对紫色土微量元素有效态及活化率的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2023(11): 60–66.
- [25] Sarda B, Kesse-Guyot E, Deschamps V, et al. Complementarity between the updated version of the front-of-pack nutrition label Nutri-Score and the food-processing NOVA classification[J]. *Public Health Nutrition*, 2024, 27(1): e63.
- [26] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则: GB 28050—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [27] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [28] 奚小环, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 基于大数据的中国土壤背景值与基准值及其变化特征研究——写在《中国土壤地球化学参数》出版之际[J]. *物探与化探*, 2021, 45(5): 1095–1108.
- [29] 张亚峰, 苗国文, 马强, 等. 青海省海东市平安区土壤 Se 的地球化学特征[J]. *地球与环境*, 2019, 47(1): 74–80.
- [30] 中华人民共和国自然资源部. 天然富硒土地划定与标识: DZ/T 0380—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [31] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 陕南土壤中水溶态硒、氟的含量及其在生态环境的表征[J]. *环境化学*, 2005, 24(3): 279–283.
- [32] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [33] Xu N, Zhu W, Huang B, et al. Modes of occurrence of elements in high-germanium coals using correlation analysis algorithm[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 152: 105647.
- [34] 郑雄伟, 向武, 刘磊, 等. 鄂中丘陵区土壤硒分布特征及资源量研究——以湖北省钟祥市为例[J]. *土壤通报*, 2024, 55(2): 360–373.
- [35] Shi S F, Huang M, Li X, et al. Correlation analysis between typical metal elements and PM_{2.5} in a uranium tail mining area in East China[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, 332(6): 2159–2166.

- [36] 李军, 李旭, 李开明, 等. 黄河流域农田土壤重金属污染特征及其优先控制源分析[J]. 环境科学, 2024, 45(3): 1724–1738.
- [37] 刘道荣, 焦森. 天然富硒土壤成因分类研究及开发适宜性评价[J]. 物探与化探, 2021, 45(5): 1157–1163.
- [38] 张建东, 王丽, 王浩东, 等. 紫阳县土壤硒的分布特征研究[J]. 土壤通报, 2017, 48(6): 1404–1408.
- [39] Liu X J, Yang K, Guo F, et al. Effects and mechanism of igneous rock on selenium in the tropical soil-rice system in Hainan Province, South China[J]. China Geology, 2022, 5(1): 1–11.
- [40] Zhang Y F, Miao G W, Ma Q, et al. Cumulative characteristics and ecological risk source analysis of soil potentially toxic elements in the northern margin of the Tibetan Plateau[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2024, 46(9): 351.
- [41] 王明释, 蒋代华, 陈远权, 等. 耐硒微生物的筛选及其对硒富集和土壤硒活化能力研究[J]. 土壤通报, 2024, 55(4): 1031–1040.
- [42] 张亚峰, 姬丙艳, 沈骁, 等. 西宁盆地咸水湖相沉积型富硒土壤的形成机理及意义[J]. 物探与化探, 2023, 47(2): 470–476.
- [43] 王锐, 王佳彬, 蒋玉莲, 等. 地质高背景区土壤硒镉的伴生关系及作物吸收[J]. 土壤, 2024, 56(6): 1339–1346.

(责任编辑: 毛小芳)