

生态环境中硒素循环及其调控

吴 箐 仇荣亮

(中山大学地球与环境科技应用中心 环境科学系, 广州 510275)

摘 要 本文对近年来岩石、土壤、水、大气、植物等生态环境介质中的硒含量及其循环转化规律、影响硒迁移转化和生物利用度的因素及不同硒水平地区的硒素调控措施进行了综述, 并对硒素研究方向及当前富硒产品开发应注意的问题等进行了探讨。

关键词 硒素, 生态环境, 生物地球化学循环, 调控

硒是生态环境中重要的微量元素和必需的生命元素, 环境中硒的过量或缺乏均会导致人体和动物产生疾病^[1]。30年代, 美欧一些地区由于过量硒引起的牲畜“碱毒病”(Alkaline Disease)和“蹒跚症”(Blind Stagger)使硒的毒害问题引起关注, 迄止50年代, 硒一直被认为是重要的环境污染元素^[2]。1957年 Schwarz和 Flotz首次证明动物需要硒素营养, 其后 Rotruck (1973)和 Awosthi (1975)分别确定了硒是谷胱甘肽过氧化酶的重要组成成分^[3], 缺硒会引起牲畜白肌病。从此, 硒在人畜健康、农业生产、环境保护等领域受到普遍重视, 世界卫生组织也已确认硒是动物必需的营养元素^[4]。

我国硒素研究始于60年代, 研究发现, 中国存在一条从东北向西南延伸的低硒地带, 广泛分布于十多个省区的克山病(KSD)、大骨节病(KBD)及动物白肌病(AMD)的发病带与低硒土壤生态环境的分布极为吻合^[5]。近期研究还发现, 食物和饮用水缺硒与人体的心血管疾病、婴幼儿猝死症及肝癌的高发病率有关^[1]。

与其它环境元素不同, 生物硒素需求特点在于其需硒量与缺硒量之间的允许幅度极小, 一般认为饲料植物中含 Se 0.05~ 0.1mg/kg为缺乏界线, 5mg/kg以上即为毒害界线, 国际上广泛认同的人体每天最适膳食摄硒量为50~ 250 μ g。因此, 研究生态环境中硒素状况、迁移转化规律及硒素营养调控具有重要的实践意义。

1 环境介质中硒素含量

环境中硒素状况很大程度上取决于岩石硒含量。硒是亲硫元素, 地壳中大部分硒与硫化物共生, 或在硫化物岩石中作为杂质而存在, 其地壳丰度为0.05~ 0.09mg/kg。一般火成岩含硒0.05mg/kg左右, 变质岩和沉积岩则多在0.05~ 1.0mg/kg之间, 砂岩

和页岩平均含量可达 0.5mg/kg 以上^[6]. 我国东北地区岩石平均含硒量为 0.12mg/kg , 其中火成岩平均含硒 0.019mg/kg , 沉积岩为 0.171mg/kg , 变质岩为 0.142mg/kg , 均低于世界岩石中的平均含量, 常被认为是我国低硒环境形成的基本原因^[7]. 湖北恩施^[8]和陕西紫阳^[9]岩石含硒量则可达 $5.63\sim 32.06\text{mg/kg}$, 从而形成了两个著名的富硒生态环境区.

土壤硒素含量是决定硒素生态循环的中心环节, 成土母质或母岩则对土壤硒含量高低具有决定性的影响. Barrow 认为世界土壤硒的自然含量为 $0.1\sim 2.0\text{mg/kg}$, 典型含量 0.5mg/kg , Shacklette 研究了美国大陆 912 个土壤样品, 其硒含量范围在 $0.1\sim 4.3\text{mg/kg}$, 平均值为 0.3mg/kg , 日本土壤含硒范围为 $0.13\sim 2.82\text{mg/kg}$, 墨西哥土壤含硒则为 $0.4\sim 3.5\text{mg/kg}$. 我国主要土壤类型表层土壤硒含量范围在 $0.05\sim 0.80\text{mg/kg}$, 几何均值为 0.25mg/kg ^[10]. 其中以砖红壤、红壤、黑土含硒量比较高, 草甸黑钙土含硒量最低, 从东北地区的暗棕壤、黑土向西南方向经过黄土高原的褐土、黑垆土到川滇地区的紫色土、褐红壤再向西南延伸到青藏高原东部和南部的亚高山草甸土和黑毡土形成以土壤—植物—生物低硒为特征的中国低硒带, 低硒带土壤硒含量均值仅为 0.1mg/kg . 西北克山病区土壤含硒量更低至 $0.012\sim 0.075\text{mg/kg}$, 平均 0.036mg/kg ^[7], 远低于世界和中国其它地区土壤硒含量的下限.

大气硒主要来自矿物燃料的燃烧, 其次是有色金属冶炼和玻璃、陶瓷制品加工业, 也有部分来自植物、动物、土壤与沉积物中微生物引起的挥发释放^[11]. 清洁大气平均硒含量小于 0.04ng/m^3 , 而在火山地区和人口稠密地区稍高, 但一般不超过 10ng/m^3 . 由于煤炭和石油中的硒含量一般较高, 可分别达 $0.04\sim 10\text{mg/kg}$ 和 $0.01\sim 1.4\text{mg/kg}$, 因此, 工业化过程, 如燃煤和燃油等, 可能对区域乃至全球生态环境中的硒通量产生显著影响.

硒在大部分天然水中的含量范围为 $0.04\sim 5\mu\text{g/L}$, 最高值为 $9000\mu\text{g/L}$. 由于允许的地表水最大污染浓度为 $10\mu\text{g/L}$ ^[14], 硒所引起的水污染问题尚不重要, 在中国生态环境中尤其如此. 统计表明, 中国大部分城市和正常地区饮水含硒量的均值为 $0.65\pm 1.06\mu\text{g/L}$, 显著高于低硒带大骨节病区 ($0.1\pm 0.08\mu\text{g/L}$) 和克山病区 ($0.16\pm 0.20\mu\text{g/L}$) 的均值. 农业灌溉用水的最大允许含硒量中国为 $10\mu\text{g/L}$, 美国为 $50\mu\text{g/L}$. 而中国局部富硒地区饮水中的硒含量则可高达 mg/L 数量级, 如陕西紫阳为 8.4mg/L , 湖北恩施为 72mg/L , 恩施曾发生的硒中毒与饮水硒过量有关.

硒是植物的必需元素, 因此, 植物体内都含有硒. 植物硒含量与土壤硒形态及含量密切相关, 同种生态环境中则取决于植物种属. 一般植物的含硒量在 $0.05\sim 0.20\text{mg/kg}$ 左右, 在农作物中, 十字花科植物含量最高, 其次是豆科植物, 谷类植物较低, 蔬菜、水果中含硒量更少. 植物含硒量最高的为黄芪属植物, 可达几十 mg/kg 至几千 mg/kg , 是典型的富硒植物^[12].

2 环境中硒的生物地球化学循环

硒的生物地球化学循环以淋溶、流失、挥发和植物吸收较为引起关注. 硒是多价态元素, 研究表明, 负二价硒主要以金属硒化物形态存在, 由于溶解度低 (如 $K_{\text{sp}}\text{CuSe} = 10^{-49}$) 而较难迁移或为植物吸收. 高价硒以亚硒酸、硒酸盐和酸根离子形式存在, 其中部分盐由于溶解度较低而迁移度和生物利用度均较低 (如 $K_{\text{sp}}\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 = 10^{-31}$). 四价硒与

倍半氧化物有强烈的亲和作用, 因此易被粘土矿物吸附. 六价硒的酸盐一般不形成难溶盐, 和粘土矿物的作用也不强烈, 因此生物利用度和迁移度均较高^[13].

天然水中硒主要来源于岩石的侵蚀, 因此含硒量取决于流域岩石类型和水的 pH 值. 美国富硒铁地带的科罗拉多州, 地表水 pH 值小于 7 时, 含硒量几乎都低于 $1 \mu\text{g/L}$, 而 pH 为 7.8~8.2 时, 由于亚硒酸盐可氧化成易溶于水的硒酸盐, 水中含硒就高于 $1 \mu\text{g/L}$, 甚至达几百 $\mu\text{g/L}$ ^[14]. 可以看出, 微碱性水环境中, 由于表面层 Eh 较高, 硒多以氧化态硒酸盐存在, 增加了可溶性和水流迁移能力. 还原性水层中, 由于 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的存在, 高价态硒被还原为 Se^0 和 Se^{2-} , 易形成难溶性硒化物与 FeS 等沉淀, 从而被底质中的粘土矿物强烈吸附^[15]. 底质沉积物中的无机硒化合物可通过甲基化反应被释放. 甲基化是一个生物过程, 多在酸性水环境中 (pH=3.5~7.0) 发生, 生成各种甲基硒、二甲基硒等挥发性化合物, 目前这方面研究还不多.

作为生态环境中硒的最大接受体土壤, 其硒素循环主要取决于硒的赋存状态、土壤固定和淋溶作用强弱及生物吸收能力等因素. 硒的赋存状态决定了土壤硒的迁移度和生物利用度. Se^4 在土壤中往往以溶解度很低的亚硒酸盐形态被束缚于土壤中, 尤其易累积固定于含 Fe、Mn、Al 较高的富铁层或剖面中. 碱性土壤中, 氧化反应 $2\text{SeO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SeO}_4^{2-}$ 很容易发生, 硒被氧化成易溶的硒酸盐形态, 同时由于倍半氧化物含量较低, 硒很易通过淋溶作用由土壤中排出, 因此碱性较强的土壤往往含硒较少.

影响土壤硒素固定和淋溶作用的因子随生态类型而异. 高原生态环境中硒以原生矿物的风化淋溶为主, 森林生态系统中则以风化——植物吸收——腐殖化——有机物矿化为主, 有机质含量是控制硒素含量的主要因子. 南方土壤对外源性输入硒的固定作用主要体现在以铁、铝、锰为主的倍半氧化物的吸附. 研究表明, Fe、Al 氧化物对 SeO_3^{2-} 的吸附能力远高于粘土矿物, 表现为倍半氧化物 \gg 高岭石 $>$ 蛭石 $>$ 蒙脱石^[16], 因此, 南方土壤全硒含量与土壤发育程度密切相关, 呈现地带性变化规律 ($r=0.631^{**}$, $p=0.01$). 从我国土壤生态系统分布区域看, 控制硒淋溶流失的化学因子在东南湿润半湿润酸性土壤区为 Fe、Al 和 Mn 的氧化物及其矿物, 在西北干旱、半干旱碱性土壤区为 Ca、Mg 和 K 的化合物及其矿物, 在东北地区则由有机物的形成、降解和矿化作用确定. 同时, 硒淋溶流失与土壤 pH 呈正相关, 和土壤粒度、倍半氧化物含量、土壤硒吸附系数呈负相关. KSD 病区 Se 淋溶率均高于 1%, 非病区则小于 1%. 固定淋溶作用对植物硒吸收利用的影响则有待进一步研究.

降水和降尘是土壤系统硒素输入的重要过程, 中国内陆地区降水和降尘中硒通量为 $0.5\sim 3\text{g/hm}^2\text{a}$, 略低于淋溶流失量^[11]. 但由目前研究看, 土壤硒含量变化与降水硒含量尚无直接联系. 硒的甲基化作用引起的挥发则是土壤硒输出的过程之一, 其挥发作用与土壤微生物量、湿度、温度、土壤质地、土壤溶液硒形态等均有关系. 由挥发过程导致的土壤硒输出量约为 $0.08\sim 0.20\text{g/hm}^2\text{a}$ ^[17].

硒是以硒酸盐、亚硒酸盐或有机态被植物吸收, 植物吸收的硒主要结合于植物蛋白中以硒蛋氨酸形态存在. 高硒土壤上的富硒指示植物对硒有很高的耐受力, 主要是能将大量的硒贮存于非生物活性的氨基酸中, 这类植物的组织中含有大量的多种有机硒化合物, 牲畜吃了就会发生硒中毒. 而多数栽培作物、谷类和天然禾木科草类吸收累积硒的

量较少,这类植物中硒主要与植物蛋白质结合.天然植物中硒的含量一般表现为:针叶林>阔叶林>灌木>草木,在植物体内则多为地下部分高于地上部分,根>茎叶>果.以水稻为例,其Se含量分布为根(0.44mg/kg)>茎(0.41mg/kg)>糙米(0.29mg/kg)>谷壳(0.14mg/kg).

植物体内硒的迁移转化与供给的硒化物形态密切相关.根吸收 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 是以不同的模式进行,吸收 SeO_4^{2-} 需要能量,而吸收 SeO_3^{2-} 不需要能量.当给离体根供应Se(VI)时,根内硒浓度大于根外硒浓度,而供应Se(IV)时相反.植物硒素吸收与许多因子有关,一般认为,蛋白质、氨基酸和水溶性氮素可促进硒的吸收^[18],氮肥则视类型种类而异,(NH_4)₂ SO_4 可降低Se的吸收,Ca(NO_3)₂则可促进植物Se的吸收^[19].另外P,Zn,Fe,Mn,Cu等与Se素吸收也有一定关系,但尚无定论^[20].

3 硒水平的调控

3.1 硒毒害区的控制和开发利用

目前,世界硒直接毒害区面积不大,对硒特高的地区可做小面积拦隔以排除牲畜主要毒害源,明显毒害区应禁止种植食用植物或作控制性放牧^[14].同时,用化学除草剂消灭聚硒的自然植物,避免施用石灰和生理碱性肥料,增施硫肥、有机肥及微量元素肥料.此外,还可通过将富硒植物改种吸硒能力较低的禾木科或豆科牧草,或与低硒区生产的谷物、饲料等混合食用.

3.2 缺硒带硒水平的调控

鉴于世界范围内缺硒或表现缺硒面积远大于富硒区面积,因而对缺硒带硒水平调节更有重要实际意义.目前认为将硒补充到土壤和植物中,以满足人、动物饮食中硒之不足,是较持久而稳妥的办法.

由于自然环境生态条件、土壤性状和施用硒形态不同,施用量差异很大.Rajan认为有效硒低的地区施用0.1~0.3mg/kg Se较适宜,对生长的作物及杂草均不至达到毒害浓度^[20].另外,还可以进行叶面喷施,新西兰曾用90~180mg Se/hm²进行喷施或与过磷酸钙混合追施于牧草上,可有效地防止动物硒反应失调症.我国KSD地区自1976年以来用 Na_2SeO_3 喷洒于谷类作物上,对预防KSD有一定效果^[5],但叶面施用量应低于毒害水平.另外,在田间管理上,还可以增施N肥和P肥,尤其是生理碱性肥料,促进土壤中硒元素的释放,以增加进入食物链的硒通量.总之,改善硒素状况首先应探明是属于何种范围,有的放矢地进行.由于生物对硒极为敏感,需量甚微,为避免发生毒害症和缺乏症,促进动物、人体生长发育,必需严格控制牧草和农作物中硒的容许浓度.

3.3 富硒产品开发前景及注意问题

鉴于硒对人体健康的重要性,目前正大力开发富硒植物产品如富硒茶、香烟、蔬菜等^[21].由于茶叶作为饮料在我国已有传统的历史,富硒茶除具有一般茶叶所共有的各种营养化学成分和保健功能外,较一般茶叶更具增强免疫力、阻断亚硝胺合成、抗肿瘤、抗氧化、抗衰老、修复辐射损伤等功效而被认为是人体较之药物更主动、安全、不间断的天然补硒途径^[22].方兴汉对我国的主要茶类含硒量进行分析,即近80%的茶含硒量小于0.2mg/kg,含硒量高于此范围的茶样则绝大部分出自高硒区,因而开发富硒茶具有广阔

的应用前景.

但是, 由于硒对生物具有二重性^[2], 在开发富硒产品时要注意硒质量指标的控制. 研究认为含硒量 0.2~ 1.5mg/kg 的茶叶可作为富硒茶, 1.5~ 5mg/kg 的茶则为高硒茶, 两者分别具预防及治疗疾病的作用, 同时, 为保证长期饮用的安全性, 高于 5mg/kg 的茶应与其它低硒茶混合拼配, 以达到辅助治疗和良好的保健作用^[23].

4 硒素研究的动向和展望

由于缺硒地区更为广泛, 近年来硒素研究重点已从对它的毒害作用更多地转向其有益功能方面, 因此硒的生态循环和调控愈来愈受到重视, 但由于这方面研究目前仅是开端, 仍有待进一步深入研究.

(1) 硒是环境中极重要的生命元素, 世界范围内的生态环境缺硒已导致多达 40 多种人畜病, 其中硒与克山病、大骨节病的关系最引人注目, 但硒的生理作用, 防癌作用及植物营养机理等尚需进一步研究确定.

(2) 向低硒带土壤—植物系统中添加无机硒是改善食物链中硒水平可行方法, 但远非最佳方法.

(3) 食物链中硒素状况既受植物种类影响, 也在很大程度上取决于根际微域环境中硒的释放量, 但目前少有从系统角度研究硒素循环速率及影响因子.

(4) 土壤有效硒而非土壤全硒是决定食物链系统中硒水平的关键因素. 其中, 硒的结合态分级尤其是土壤有效态硒通用浸提剂方法的建立是亟待解决的问题.

(5) 对局部硒中毒区土壤和植物产品中硒资源的开发应持审慎态度, 同时应加强质量控制指标的研究.

(6) 应重视大气、水体中硒素迁移、转化、固定及扩散规律的研究, 从而确定其对循环通量及生态功效的贡献.

参 考 文 献

- 1 王子健. 中国低硒带生态环境中硒的环境行为研究进展. 环境化学, 1993, 12(3): 237
- 2 王远亮. 生物硒的研究进展. 生物化学与生物物理进展, 1987, 6: 28~ 34
- 3 Combs G F et al. The Role of Selenium in Nutrition. Academic Press Inc. 1986. 15~ 40
- 4 WHO. Selenium. Environmental Health Criteria, 1987, 58: 41
- 5 中国科学院地理研究所地方病室. 我国低硒带与克山病大骨节病关系研究. 环境科学, 1989, 7(4): 89
- 6 夏卫平等. 中国一些岩类中硒的比较研究. 环境科学学报, 1990, 10(2): 125
- 7 程伯容等. 我国东北地区土壤中的硒. 土壤学报, 1980, 17(1): 55~ 61
- 8 杨光圻等. 湖北恩施地区原因不明脱发脱甲症病因的研究. 中国医学科学院学报, 1981, 3(1): 7~ 10
- 9 陈代中等. 陕西地区土壤中的硒. 土壤学报, 1984, 21(3): 247~ 257
- 10 侯少范等. 暖温带景观中土壤硒的分异特征. 地理学报, 1992, 47(1)
- 11 朱发庆等. 我国降水、降尘中硒、硫、氟的研究. 环境科学学报, 1988, 8(4): 428

- 12 Girling C A. Selenium in agriculture and environment. *Agri Eco Environ*, 1984, 11(1): 37
- 13 Wang Z J. Effect of chemical forms of selenium on its volatilization from soils of Chinese low - selenium belt. *J Environ Sci*, 1991, 3(2): 113
- 14 Masscheleyn P H et al. Biogeochemical behaviour of selenium in anoxic soils and sediments. *JESH*, 1991, 26(4): 555- 573
- 15 廖自基. 微量元素的环境化学与生物效应. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- 16 侯少范等. 控制土壤硒化学行为因素的探讨. *地理研究*, 1991, 10(4): 12
- 17 王子健等. 低硒带土壤硒挥发过程研究. *环境化学*, 1989, 8(2): 7
- 18 Soltanpour P N et al. Effects of nitrogen fertilization of dryland wheat on grain selenium concentration. *SSSAJ*, 1982, 46 430
- 19 Singh M et al. Adsorption and desorption of Selenite and selenate selenium of different soils. *Soil Sci*, 1981, 132(2): 134- 141
- 20 Rajan S S S. Adsorption of selenite, phosphate and sulphate on hydrous alumina. *J Soil Sci*, 1979, 30(4): 709- 718
- 21 王美珠. 茶叶含硒量的研究. *浙江农业大学学报*, 1991, 17(3): 250- 254
- 22 程启坤. 富硒茶的保健作用及其开发利用. *中国茶叶*, 1992, 5: 26- 27
- 23 方兴权等. 从我国茶叶含硒量状况谈我国高硒茶的开发应用. *中国茶叶*, 1990, 6: 6- 8

Cycle and Control of Selenium in Ecological Environment

*Wu Qing** *Qiu Rongliang*

Abstract This paper summarized the late studies on Se contents and cycling regularities in rocks, soils, water, air and plants, factors affecting selenium migration, translocation and biological utilization, selenium control in selenium- rich and selenium- low regions. Meanwhile, it also discussed the further research directions and problems on the development of selenium rich products.

Keywords ecological environment, selenium, biogeochemical cycling, control