

硒

彭 安 王子健

P.D. Whanger

著

G.F. Combs, J.Y. Yeh

的环境生物无机化学

Se



中国环境科学出版社

硒的环境生物无机化学

Environmental Bioinorganic Chemistry of Selenium

彭 安 王子健

P. D. Whanger

著

G. F. Combs, J.Y. Yeh

中国环境科学出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

硒的环境生物无机化学/彭安等著. —北京:中国环境科学出版社, 1995

ISBN 7-80093-783-6

I. 硒… I. 彭… III. 生物地球化学场—环境生物学—环境背景值—分析(化学) N. ①X142②X17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 07701 号

硒的环境生物无机化学

Environmental Bioinorganic Chemistry of Selenium

彭 安 王子健

P. D. Whanger, G. F. Combs, J. Y. Yeh 著

责任编辑 张维平

中国环境科学出版社出版

(100062 北京崇文区北岗子街 8 号)

中国地质大学印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 (各地新华书店经售)

* *

1995 年 8 月第 1 版 开本 850×1168 1/32

1995 年 8 月第 1 次印刷 印张 7.685

印数 1-1000 字数 210 千字

ISBN 7-80093-783-6/X·940

定价:20.50 元

内 容 提 要

本书从环境生物无机化学角度出发,比较系统地总结了我国硒的环境分布,生物地球化学、循环、营养和毒性作用及其阈值,形态转化及生物效应,以及硒与中国主要几种地方病的关系。同时邀请了三位国际著名的硒研究专家对国外有关硒的生物化学、分子生物学,硒与重金属和有机物相互作用,以及硒与癌症关系研究的进展进行了较高水平的综合整理。书中提供了大量的基础素材,可作为从事研究的科学工作者及大专院校研究生的参考书。

目 录

序 言.....	(1)
第一章 硒的生物地球化学循环.....	(3)
第二章 硒的营养、毒性作用和阈值	(24)
第三章 硒的形态、转化和效应	(44)
第四章 硒的生物化学和分子生物学.....	(76)
第五章 硒缺乏与地方病.....	(91)
第六章 地方性硒中毒症.....	(150)
第七章 硒与重金属的相互关系.....	(158)
第八章 硒与有机化合物的相互作用.....	(176)
第九章 硒与癌症.....	(187)
参考文献.....	(202)

序 言

生命必需元素硒与人体健康的关系备受国内外科学工作者的重视,在中国更有其重要的理论和实际意义。因为在中国有大面积的克山病和大骨节病流行,经研究确认均发生在从中国东北向西南延伸的低硒地带,这两种疾病共同的特征是从生态环境中的土壤和水到植物和动物,硒含量普遍偏低。低硒与上述二病相关的另一重要证据是近十年来在流行病区广泛采用的人群补硒措施有效地控制了病情的发展。我国广大科学工作者在这一领域中取得了卓有成效的科研成果,做出了举世公认的贡献。如地学工作者围绕硒的生物地球化学循环和硒与其他生命元素的关系方面;环境科学工作者在硒的环境行为,形态分布、转化及其生物有效性关系方面;生物学工作者在与二病相关的硒生物化学方面;营养学工作者在硒摄入量与健康关系及安全摄入量基准方面;流行病学、卫生学和医学工作者在应用硒制剂防治方面均做出了具有我国特色的创新性的成果,覆盖了宏观和微观二个层次的基础和应用研究,得到了国际科学界的高度评价。同时已有不少综述、专辑和研究论文在国内外公开发表和发行,为更进一步地研究硒与健康关系提供了素材,同时这些研究成果对诸如硒的抗衰老作用和抗肿瘤作用,以及研究硒的新的生物学功能有借鉴意义。

本书是从环境生物无机化学角度出发,比较系统地总结了我国在以上诸方面的研究成果,特别注重近十余年来公开发表论文资料的收集和整理。谨向世界上展示我国在这一研究领域的研究成果。同时,由于我国在硒的生物化学、分子生物学等若干研究领

域和国外相比有很大差距,因此邀请了国际上在硒研究领域成绩显著的美国 Oregon 州立大学的 P. D. Whanger 教授和 J. Y. Yeh 博士、美国 CORNELL 大学 G. F. Combs 教授参加了本书部分章节的编写,以向国内学者介绍国外研究的最新进展。

本书拟献给第二次在我国召开的第六届国际硒的生物学和医学会议,也献给始终如一支持我们研究工作的国家自然科学基金委员会。一旦条件成熟,期望以英文再次出版。国内有关硒研究的论文分布极广,有关硒与健康关系的观点甚多,因此难免遗漏了其中一些非常有价值的工作,同时由于时间和我们的水平限制,本书难免有不尽人意之处。我们诚恳希望聆听读者的意见和收到有关资料,以便在英文版中改正。

作 者

一九九五年四月

第一章 硒的生物地球化学循环

1.1 与环境有关的元素基本性质

硒是稀有的分散元素,原子的电子壳层结构为 $4s4p$,在自然界中以六价、四价、零价和负二价形式存在,所形成的化合物和元素硫类似。单质硒的一些基本性质见表 1-1。

表 1-1 硒原子的一些与环境研究有关的基本物理化学性质

Tab. 1-1 Some physico-chemical properties of Se

原子量	78.96					
原子序数	34					
共价半径	0.116 nm					
原子半径	0.14 nm					
离子半径	-2 价		0.198 nm			
	+6 价		0.042 nm			
鲍林电负性	2.55					
稳定同位素质量	74,	76,	77,	78,	80,	82
稳定同位素丰度	0.87,	9.02,	7.85,	23.52,	49.82,	9.19
价态	-2,		0,	+4,	+6	

硒的六价硒酸(盐)呈碱性,在氧化条件下稳定,易溶于水并为植物吸收利用。四价硒在自然状态下以亚硒酸(盐)形式在环境中稳定存在,在碱性溶液中易转化为六价,易被还原剂还原,易和邻位二胺类化合物反应,在高温条件下(317°C)二氧化硒升华,是燃烧过程造成的空气硒污染主要形式。 Se(IV) 与 Fe(III) 形成难溶化合物,如 $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3(K_{sp}=10^{-31})$; $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3(K_{sp}=10^{-63})$ 。因此一般认为四价硒在土壤中以难溶盐形式存在,是造成饮水硒含量低的主要原因。四价硒可与铁锰氧化物表面的羟基基团在表面正电荷条件下发生表面络合反应。四价和六价硒在环境介质中的相

对比例和酸碱性及氧化还原电位有关。环境中存在的单质硒是四价硒的还原产物,水溶性极差,因此植物利用度不高,曾被认为是退出生物地球化学循环的方式之一,最近的工作表明当 pH 值从 5 升高到 7 时,单质硒的氧化速率明显加快,某些微生物能够将其氧化为 Se(IV)或 Se(VI)。负二价的硒主要以硒化氢、甲基硒化合物和硒代氨基酸形式存在,可以和过渡金属形成难溶盐,如 $\text{CuSe} (K_{sp} = 10^{-49})$ 。与硫相比,六价硒酸的氧化性较强,而负二价 H_2Se 的还原性较强、酸性较强 ($\text{pK}_a = 3.73$),在空气中迅速氧化为元素硒。硒至少能够与 16 种其它的元素形成天然化合物,作为主要成分在 39 种矿物中存在。

天然存在的硒同位素中没有放射性同位素,通过核反应或中子活化的方法可以得到 ^{75}Se ,该物质的半衰期为 120 天,所以广泛作为示踪原子在实验和临床上使用。人类对硒的利用主要有:①电子工业中用于生产整流器、光电池和太阳能电池、干度计;②玻璃工业中使用的脱色和着色剂;③橡胶工业中使用的硫补充剂;④金属制造中用于不锈钢和铜的镀层;⑤农业中曾用于农药喷雾剂;⑥保健食品中的添加剂,如硒盐等。

1.2 丰度、来源及在环境介质中的含量

硒在地壳中的丰度为 $0.05 \sim 0.09 \text{ mg/kg}$,居元素丰度第 70 位。大约为硫的 $1/6000$ 。在地表的地质地理分布极不均匀。

硒在页岩中的含量约占地壳硒总量的 40%,在砂岩、石灰岩和火成岩中各约占 20%。在火成岩 ($0.005 \sim 1.48 \text{ mg/kg}$)、变质岩 ($0.1 \sim 6.5 \text{ mg/kg}$)和沉积岩 ($0.01 \sim 7.0 \text{ mg/kg}$)中的含量一般小于 1 mg/kg ($0.1 \sim 0.6 \text{ mg/kg}$)。硒趋向富集于砂石中的碳酸盐碎屑、页岩 ($0.1 \sim 675 \text{ mg/kg}$)、板岩以及磷酸盐型岩石 ($1 \sim 300 \text{ mg/kg}$)。一般而言,高硒地区的成土基岩为沉积岩和页岩为主,如美国几个高硒地区页岩的平均硒含量高达 0.6 mg/kg 。低硒地区应以火成岩为主。中国一些岩石类型中,硒在碳酸岩、粘土岩、紫色砂页岩、黄土和陆架沉积物中呈正态分布,在花岗岩及其余砂石中呈偏

态分布。丰度值由变质岩(0.07)、火成岩(0.067)到沉积岩(0.047)依次递减,平均值为0.058 mg/kg,位于地壳丰度范围值的下限。表1-2是中国主要岩类硒含量的测定结果,分布规律为:板岩>粘涂岩>基性、超基性岩>碱性岩>玄武岩>花岗岩>紫色砂岩>石灰岩。

表 1-2 中国主要岩类硒含量(mg/kg)及其统计类型

Tab. 1-2 Content and statistical types of Se in minerals of China

岩 类	岩 性	样本数	含量范围	均值	统计 类型
火 成 岩	花岗岩	9	0.024~0.096	0.059	M
	玄武岩	4	0.074~0.084	0.080	G
	辉长岩	4	0.103~0.108	0.106	G
	纯橄岩	5	0.101~0.118	0.108	G
	正长岩	5	0.070~0.117	0.095	G
沉 积 岩	砂 岩	10	0.016~0.058	0.030	M
	紫色砂岩	19	0.024~0.076	0.043	X
	黄色泥岩	8	0.031~0.135	0.090	M
	粘土岩	7	0.100~0.140	0.118	X
	马兰黄土	7	0.044~0.066	0.053	X
	东海沉积物	6	0.031~0.078	0.058	X
	石灰岩	12	0.014~0.044	0.028	X
	凝灰岩	6	0.015~0.050	0.032	G
变 质 岩	白云岩	5	0.043~0.091	0.064	X
	板 岩	5	0.080~0.267	0.131	G
	片 岩	5	0.011~0.061	0.031	G
	千枚岩	3	0.040~0.097	0.072	G

* 正态分布:算术均值 X;偏态分布:中位数法 M;其它:几何均值 G

数据来源:聂卫平,谭见安,1990

硒在极地和海洋上空大气中的平均含量为 $0.04\text{ng}/\text{m}^3$ (WHO, 1987),在北太平洋高纬度地区上空的浓度较高,变化幅度亦较大,为 $0.25 \pm 0.16\text{ng}/\text{m}^3$,在太平洋中部和西南部浓度低于北太平洋高纬度地区,为 $0.1 \sim 0.13\text{ng}/\text{m}^3$ (Mosher, 1987)。根据已有数据,大洋上空硒含量的季节性变动较小。

与硒进入环境有密切关系的工农业过程包括:硫化矿物冶炼、

玻璃工业、电极制造、有机合成、农药、颜料和涂料、塑料、橡胶、半导体、硫酸和复印材料生产及燃煤和燃油等过程及硒本身的冶炼过程。在火山或人类活动密集地区空气中的含量较高,但一般不超过 $10\text{ng}/\text{m}^3$ 。在局部地区,由于自然和工业活动可能造成极高的大气硒含量。例如在硫化铜矿区,观察到 $150\sim 6500\text{ng}/\text{m}^3$ 的大气硒含量,在夏威夷或埃特纳火山观察到 $9\sim 2000\text{ng}/\text{m}^3$,在硒精炼工厂的不同车间、硒粉碎、精制硫酸及阴极金属镀层、含硒钢生产和硒光敏器材生产工厂均报导了 mg/m^3 量级的空气硒含量,达污染水平。此外,许多天然和人为活动、空气尘埃、生物甲基化、海浪飞溅、矿藏物风化等都可以是大气中硒的来源。中国恩施高硒区居民广泛用含硒量极高的石煤作燃料,燃烧时居室空气硒浓度可高达 $0.6\text{mg}/\text{m}^3$,有时甚至高达 $1.2\text{mg}/\text{m}^3$,并发生人畜硒中毒现象(段建涛,1990)。从表1-3的数据可以明显看出不同来源的大气硒含量差异可达百万倍。

表 1-3 各种来源的空气中硒含量(ng/m^3)

Tab. 1-3 Se concentration in air of different sources

清洁空气		污染空气	
采样点	含 量	采样点	含 量
设 德 兰 群 岛	0.50	欧 洲 平 均 值	$3.0(0.15\sim 11)$
挪 威 北 部	0.26	北 美 平 均 值	$5.0(0.06\sim 30)$
加 拿 大 西 北 部	0.043	日 本	7.5
南 极	$0.004\sim 0.008$	夏威夷或埃特纳火山	$9\sim 2000$
北太平洋高纬度区	0.25	硒精炼工厂不同车间	$0.66\sim 24.8\text{mg}/\text{m}^3$
北太平洋中、西南部	$0.10\sim 0.13$	硒粉碎、精制硫酸等	$0.13\sim 2.0\text{mg}/\text{m}^3$
大西洋北 30°N	$0.09\sim 0.40$	含 硒 钢 生 产 工 厂	$0.88\sim 6.13\text{mg}/\text{m}^3$
美 国 沿 海 地 区	$0.06\sim 0.40$	硒光敏器材生产工厂	$<2.0\text{mg}/\text{m}^3$
		中国高硒区室内空气	$<1.2\text{mg}/\text{m}^3$

数据来源:李健等,环境背景值数据手册,中国环境科学出版社,1989

段建涛,国外医学卫生学分册,(3):137~140,1992

大气硒污染的主要来源视不同的国家、地区而异,例如在加拿大,大气硒污染的 50%来源于初级铜和镍矿的开发,燃煤过程仅

占第二位(25%)。在美国,燃煤引起的大气排放占总量的62%,矿山开发和冶炼占21%(WHO,1987)。

表 1-4 中国若干河流溶解态硒含量($\mu\text{g/L}$)

Tab. 1-4 Se Concentration in some river water in China

名称	测定范围	均值
松花江	0.01~0.28	0.11
第二松花江	0.06~0.28	0.14
嫩江	0.06~0.09	0.08
五大连池	—	0.03
湘江	0.03~0.13	0.07
资水	0.02~0.29	0.11
沅江	0.02~0.47	0.08
沔水	0.03~0.09	0.06
洞庭湖	0.03~0.13	0.05
大清河	0.1~0.2	—
潮白河	0.1	—
大运河	—	0.25
海河	0.3~0.68	—
沱江	—	0.3
海南五指山	—	0.024
陕西紫阳高硒区	2.0~36.0	—
湖北恩施高硒区	11.3~146	—

数据来源:李健等,环境背景值数据手册,
中国环境科学出版社,1989

阳县报道的最高地表水中硒含量分别高达8.4和72 mg/L,河流溶解硒含量亦高达数百微克/升。未污染地区天然水中的硒含量一般较低。例如第二松花江流域地下水硒元素的背景值在 $<0.009-0.8\mu\text{g/L}$ 之间,均值一般不大于 $0.03\mu\text{g/L}$ 。而部分污染江段溶解硒含量明显升高,如湘江部分江段硒含量可以超出表1-4所示背景含量的数百倍。

世界范围内土壤硒含量的中值为 0.4 mg/kg ,在地表土壤中的分布呈现出明显的地带性差异。著名的高硒区有欧洲的爱尔兰

硒在大部分天然水中的含量范围为 $0.04-5\mu\text{g/L}$ 。在清洁海水中的含量为 $0.05-0.14\mu\text{g/L}$,均值为 $0.09\mu\text{g/L}$ 。在河水中浓度变化较大,最高的国外报导值为 $9000\mu\text{g/L}$,世界河流水溶性硒的含量均值为 $0.02\mu\text{g/L}$ 。在地下水中的含量经常高于地表水,最大值能够达到 $9000\mu\text{g/L}$ 。中国大部分城市和正常地区饮用水中的硒含量均值约为 $0.65\pm 1.06\mu\text{g/L}$ 。位于低硒带内的大骨节病区饮水硒含量均值为 $0.11\pm 0.08\mu\text{g/L}$,克山病区为 $0.16\pm 0.20\mu\text{g/L}$ 。中国的两个高硒地区湖北恩施市和陕西紫

岛和英格兰威尔士北部地区,美国的洛杉矶山脉和北部平原(50%为 1~6 mg/kg,最大报道值 80 mg/kg),加拿大的艾伯塔、萨斯克彻温和马尼托省,墨西哥的冠杰那托,南美的哥伦比亚叻衣华地区(2~7 mg/kg,最大报道值 20 mg/kg),委内瑞拉的卡拉卡士和西部平原,澳州的昆士兰地区等。世界范围内的高硒区多以斑块状分布。同时,在地球的南北半球各呈一条大致纬向性的低硒分布带,分布带的范围基本上位于 30°以上的中高纬度,多以条带状分布。世界范围的土壤硒含量分布具有不连续的特征,如新西兰的低硒土壤(<0.1 mg/kg),欧洲爱尔兰高硒地区(1200 mg/kg),英国英格兰和威尔士地区土壤硒含量范围值从 0.01 到 4.66 mg/kg,均值为 0.48 mg/kg,挪威北部范围值为 0.08~1.70 mg/kg,均值 0.63 mg/kg,挪威东部范围值为 0.07 到 1.35 mg/kg,均值 0.42 mg/kg,丹麦土壤平均硒含量仅为 0.02 mg/kg,比利时土壤硒含量的范围值为 0.04~0.27 mg/kg,均值 0.11 mg/kg,美国东北部低硒土壤硒含量低于 0.02 mg/kg,加拿大低硒区土壤硒含量范围值为 0.084~0.48 mg/kg,均值 0.63 mg/kg。一般规律为:表层土壤硒含量高于其相应的亚层和母质层,趋向于在铁铝含量较高、富含泥碳和腐殖质的干旱或半干旱地区碱性土壤中或集水盆地中富集。

在中国存在一条从东北向西南延伸的低硒地带,并在此基础之上形成低硒环境。在低硒带的西北和东南二侧为中硒地带。土壤平均硒含量由西北经中间带再向东南沿海分别为 0.19、0.13 和 0.23 mg/kg。表 1-5 是中国主要类型土壤硒含量的范围值。其中低硒带分布以棕褐土系列为中心,形似马鞍型趋势面,包括了 31 个土壤类型,占中国土壤类型总数的 75.6%。在景观上,低硒带包含半干旱、半湿润的东北平原和黄土高原,以及干旱的塔里木盆地和准葛尔盆地边缘地区。

表 1-6 是中国几个典型土壤的剖面的分布,大部分在表层有富集趋势。土壤剖面硒含量的分布原则上受硒与铁及有机物的结合程度控制(Smith,1981)。

表 1-5 中国主要土壤类型硒含量范围

Tab. 1-5 Se Content in different types of soil in China

土壤类型	硒含量范围 (mg/kg)	定 义
紫色土、褐土、黑垆土、红棕壤、红褐土	<0.1	极低硒
亚高山草甸土、黑土、暗棕壤、白浆土、黄淮海平原潮土、东南滨海平原水稻土、黑钙土、棕钙土、栗钙土、灰钙土、荒漠土型砂土、栗钙土型砂土	0.1~0.2	低 硒
灰漠土、棕漠土、荒漠带灌溉绿洲土、长江中下游平原水稻土、黄壤区水稻土、砖红壤、荒漠带盐土、盐化草甸土、磷质石灰土、石灰土、黄棕壤	0.2~0.4	中 硒
黄壤、红壤、赤红壤	>0.4	高 硒

数据来源:中国科学院地理研究所资料, 1981; 李健等, 环境背景值数据手册, 中国环境科学出版社, 1989

表 1-6 中国几个典型土壤硒含量的剖面分布(mg/kg)

Tab. 1-6 Se Content in some types of soil profiles in China(mg/kg)

土壤类型	土壤硒含量			土壤发生层或深度(cm)	
暗棕色森林土	0.173(0~22)	0.193(22~65)	0.058(65~108)		
黑 土	0.275(0~30)	0.230(30~70)	0.138(70~100)	0.135(100~140)	
草原黑钙土	0.085(0~20)	0.045(20~50)	0.020(50~80)	0.035(80~100)	
草 甸 土	0.250(0~20)	0.250(20~50)	0.162(50~90)	0.105(90~)	
暗 棕 壤	0.213(A)	0.139(B)	0.159(C)		
山 地 褐 土	0.103(A)	0.067(B)	0.045(C)		
红 壤	0.456(A)	0.382(B)	0.292(C)		
砖 红 壤	0.501(A)	0.562(B)	0.505(C)		
灰 钙 土	0.214(A)	0.292(B)	0.283(C)		
灰 漠 土	0.293(A)	0.365(B)	0.124(C)		

数据来源: 赵成义, 新疆环境保护, 1991

食物中的硒含量与其生长的地区有关。一般而言, 水果、蔬菜和日常食品中的硒含量较低(<0.1—0.3 mg/kg), 在谷物中的含量变化范围较大(0.02—0.8 mg/kg), 在肉类食物中含量一般在0.1—0.4 mg/kg 之间, 在动物肝和肾及海洋生物中的含量较高,

通常在 0.3—0.6 mg/kg 之间,在某些富硒植物中的含量可高达 1.5%。表 1—7 是中国主要粮食籽实中硒含量的地带分布。粮食籽实中硒含量的地带分布和表 1—5 所示土壤不同类型的硒的地带分布类似,呈马鞍面。总体规律是:以棕褐土为主的中间带粮食硒含量<以红黄壤为主东南区带粮食硒含量<以荒漠土和荒漠草原土系为主的西北区带粮食硒含量(表 1—7)。

表 1—7 中国主要粮食作物硒含量的地带性分布

Tab. 1—7 Se Content in Cereals of geochemical belts

粮食品种	平均硒含量(mg/kg)		
	西北区带	中间区带	东南区带
水稻	0.079	0.017	0.063
小麦	0.087	0.018	0.052
玉米	0.050	0.015	0.048
高粱	0.131	0.026	0.048
小米	0.101	0.018	0.059
青稞	0.027	0.014	—
大麦	0.028	—	—
荞麦	—	0.018	0.039
黄豆	0.120	0.019	0.088
土豆	0.033	0.018	—
红薯	0.228	0.016	0.019

数据来源:李健等,环境背景值数据手册,中国环境科学出版社,1989

硒在煤炭中的含量较高,大部分文献报导值为 0.04~10 mg/kg,烟煤和褐煤中的平均硒含量分别可达 5.7 和 4.4 mg/kg。在某些特殊地区如中国鄂西高硒地区,硒与石煤矿共生,被污染土壤硒含量可高达 300 mg/kg。硒在石油中的含量范围为 0.01~1.4 mg/kg。

1.3 土壤中硒的生物地球化学过程

土壤的形成过程由二类因子确定,主动因子包括干湿沉降和温度,被动因子包括成土母质、地形地貌和地表形成年代。土壤硒含量和土壤的形成过程有关,很大程度上取决于化学和力学因子

的作用,一定程度上受生物对成土母质的作用影响。因此,土壤硒就其来源可以有:①构造或露头岩层;②位于土壤覆盖层下的构造;③成土基岩的风化以及后续的地表和地下水输送;④干湿沉降;⑤指示植物或富硒植物;⑥人类活动,如矿山开发、施肥、燃煤等。我国幅员辽阔,地形、气候、生物、成土母质及土壤物理化学性质因区域变化幅度较大,很难用一种普遍性的规律描述硒在环境介质间的传输过程。对目前中国土壤硒含量分布规律的形成过程,一般认为主要控制因素有:①成土母质的硒含量分布,其含量偏低是中国土壤平均硒含量偏低的主要原因。该因子对目前构造或露头岩层分布地区的影响尤其明显;②侵蚀及搬运作用(或称机械垒)。该因子中一种作用是水流在不同坡度的流速改变结果造成相对富硒的较细颗粒级份沉降,使得相同地质构造地区表土硒含量发生了明显的区域分异。另一种作用是风力搬运,结果造成相对富硒的较细颗粒级成分在低洼处沉降;③蒸发作用是决定中国干旱和部分半干旱地区盐碱土和漠土类土壤硒含量较高的主要因素之一,水流汇集于集水区后由于蒸发作用和流入流出集水区水量的不平衡,硒及其它无机盐不断浓缩沉淀;④在相同地质构造和自然条件地区,生物蓄积作用造成土壤硒含量和植被覆盖程度、土壤有机物含量有关,如在东北有些地区耕作土壤硒含量较高是由于改林造田的结果。在同一地区,不同土地利用类型对土壤硒含量亦有一定的影响。一般而言,森林土壤硒含量大于湿地或水田,后者大于旱地和草场;⑤土壤物理化学性质决定了土壤对外源输入硒的滞留能力,其中金属水合氧化物含量和氧化还原电位的影响尤其突出。

上述因子在中国不同地区的重要性程度各不相同。和中国土壤硒含量呈明显地带性分布一样,影响因素也呈明显地带性分布的规律。

中国东北地区地带性土壤以黑土(0.13~0.29 mg/kg)和暗棕壤(0.14~0.26 mg/kg)为主,表层土壤硒含量普遍高于底层土壤,表现出强烈的富集趋势。东北地区土壤富含有机质,土壤硒相当程

度上结合于土壤腐植酸物质,一般观察到土壤总硒含量和有机质含量之间有正相关关系。同时,本区属硅铝土区,土壤溶液呈中性反应,不利于硒的溶解迁移,这在效果上一方面降低了其淋溶流失的趋势,另一方面减少了向植物循环转移的通量。本区降水量充沛,硒通过降水输入土壤系统的通量亦是重要因素之一。因此,就土壤硒含量而言不应属于低硒土壤范畴,低硒状态的形成主要受土壤—植物传输过程影响,其机制相对复杂,很大程度上是由硒形态和生物有效性关系确定,例如生态环境调查的结果显示本区三类典型生态环境中,硒在食物链不同等级的传输通量水平较低,在与低硒关系密切的大骨节病区和非病区表层土壤硒含量并无显著性差异。在丘陵黑土生态环境中,食物链传递的不同等级中硒含量在病区和非病区间无显著性差异,而人发硒含量显著不同。在低山暗棕壤和平原草甸土生态环境中,食物链过程很大程度上受土壤水溶性硒含量的影响,从主食玉米硒含量到家畜及人发硒含量均在病区和非病区之间呈现显著性差异。本区居民传统上以小麦和玉米为主食,摄取硒元素的途径比较单调,是农村居民人体低硒状态形成或发病的环境原因。

华北地区土壤以褐棕土和潮土为主,是海河五大河系冲积而成,因此土壤硒含量和本区基岩硒含量无关。本区属半干旱地区,土壤呈碱性至弱碱性,硒的迁移能力相对较强,土壤硒含量相当程度上和淋溶和水力学迁移作用强度有关。例如,在北京西郊百花山暖温带景观硒的分异特征研究中,发现随海拔高度的变化硒的迁移规律完全不同,在山地棕壤带受淋溶与生物累积、淋溶与粘化作用的双重影响,在山地淋溶褐土带既有淋溶又有沉积作用,在山前潮土带则以沉积作用为主。这一现象相当程度存在于以山地和坡地为特征的低硒带大骨节病区。低山褐棕土生态环境亦包括河北、山东、山西、陕西、河南、青海的部分地区。共同的特点是在相对封闭的农村地区,土壤—植物—动物—人体生态链中的硒循环相互关系十分密切,即人体硒含量可以和土壤硒含量之间建立联系,针对低硒引起的大骨节病区和非病区分别形成低通量和适中通量循