



硒与富硒 植物资源的开发利用

王道波 著



NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

WWW.NNNUP.COM

东北师范大学出版社



砾与富砾

植物资源的开发利用

王道波 朱宇林 刘永贤 著



NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

WWW.NENUP.COM

东北师范大学出版社

图书在版编目 (CIP)数据

硒与富硒植物资源的开发利用 / 王道波, 朱宇林,
刘永贤著. -- 长春: 东北师范大学出版社, 2018.12
ISBN 978-7-5681-5330-0

I. ①硒… II. ①王… ②朱… ③刘… III. ①硒—植
物资源—资源开发②硒—植物资源—综合利用 IV.
① Q949.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 300733 号

☐ 责任编辑: 于天娇

☐ 封面设计: 优盛文化

☐ 责任校对: 肖茜茜

☐ 责任印制: 张允豪

东北师范大学出版社出版发行
长春市净月经济开发区金宝街 118 号 (邮政编码: 130117)

销售热线: 0431-84568036

传真: 0431-84568036

网址: <http://www.nenup.com>

电子函件: sdcbbs@mail.jl.cn

定州启航印刷有限公司印装

2019 年 3 月第 1 版 2019 年 3 月第 1 次印刷

幅画尺寸: 185mm×260mm 印张: 13.5 字数: 335 千

定价: 49.00 元

前言

微量元素硒是目前已知的 14 种人体必需微量元素之一。近 30 年来,它以旺盛的活力向生命科学各个领域渗透,发展迅速。20 世纪 70 年代,我国用硒(主要是亚硒酸钠)防治克山病取得了重大突破。以杨光圻为代表的预防医学科学院、以徐光禄为代表的西安医科大学共同荣获国际生物无机化学家协会颁发的 1984 年度 Klaus Schwarz 奖章,这是世界上在研究硒的生物学和医学方面有突出贡献的专项奖。20 世纪 80 年代,我国在用硒防治大骨节病及肿瘤等方面取得了重大进展,如中国医学科学院教授于树玉用硒防治肝癌取得了从理论到临床应用的硕果。世界上对用硒防治疾病(如肿瘤、心血管病等)已做了不少研究工作,目前许多工作仍在进行中。

土壤中的硒是植物硒的主要来源,大气中的硒也是植物硒的来源之一。许多杂草和大部分农作物类植物是硒积聚植物,含硒量不超过 30 $\mu\text{g/g}$,其中十字花科植物对硒的积聚能力最强,其次是豆科,谷类最低。在谷类中,小麦对硒的积聚最多。开展硒资源详查工作,深入开展土壤、水体、粮油作物、畜禽、蔬菜、水果等资源中硒含量的调查,进一步完善富硒资源档案,精细化富硒资源分布图,为富硒食品产业发展提供更加翔实的基础数据。同时,积极开展硒矿勘探,为富硒产业深入发展提供资源基础和科学依据。

硒在自然界中一般以分散状态存在,通常极难形成工业富集,甚至硒的独立矿物也很少。以不同形式存在的硒被植物吸收的程度是不相同的。硒酸盐的吸收比亚硒酸盐更容易,单质硒不易被植物所吸收。由于硒酸盐、亚硒酸盐与硫酸盐、亚硫酸盐的相似性,硫对硒的吸收有竞争作用。植物生长的环境及其种类都将影响植物对硒的吸收。基于硒对人类健康的重要作用,人们对硒资源的开发与利用做了大量研究,并从农业生产的角度进行了许多有益的尝试。本书主要探讨富硒植物资源理论研究、富硒植物资源高效利用的技术与方法、富硒与贫硒地区特种植物开发的情况等问题,希望能为我国富硒农业产业健康发展尽微薄之力。

本书是笔者多年来在富硒资源开发和富硒食品产业建设方面一些工作实绩的汇编,内容包括笔者的思考心得、工作实践以及组织开展的工作成果。它不仅是笔者个人的劳动成果,也是多年来我国富硒产业发展经验和成果的总结。富硒资源的有效利用应当建立在积累、继承的基础上。希望有更多的读者能够通过本书了解硒,提高补硒意识,了解富硒资源开发和富硒产业的发展,并希望对今后我



国富硒功能农业发展有所裨益。本书对科技人员研究与开发富硒植物资源具有重要的指导作用。

本书在写作过程中尽量收集相关的信息以及最新的进展，但是作者水平有限，不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

王道波

2018年10月

目 录

第一章 硒的生物地球化学循环 / 001

第一节 硒的化学及物理性质 / 001

第二节 硒在自然界中的分布 / 005

第三节 硒在环境生态物质中的活性性状 / 013

第二章 富硒植物中的含硒生物分子 / 022

第一节 硒核酸 / 022

第二节 硒氨基酸 / 024

第三节 硒肽与硒蛋白 / 026

第四节 其他天然有机硒化合物 / 030

第三章 土壤硒元素地球化学特征 / 033

第一节 土壤及母质硒含量特征 / 033

第二节 富硒土壤区硒的来源与迁移模式 / 036

第三节 影响土壤硒有效性的因子 / 039

第四章 硒与重金属和有机化合物的相互关系 / 043

第一节 硒与金属的相互作用 / 043

第二节 金属对硒代谢的影响 / 047

第三节 硒与维生素的相互作用 / 050

第四节 硒与谷胱甘肽的相互作用 / 054

第五章 生物样品中硒的提取和测定 / 056

第一节 硒的提取方法 / 056

第二节 硒的分离技术 / 058

第三节 硒的检测技术 / 060

第四节 硒的测定 / 061

第六章 硒的功能性和安全性 / 074

第一节 硒的功能性研究 / 074

第二节 硒与人和动物健康的关系 / 083

第三节 补硒中需要注意的问题 / 085

第四节 富硒甘蓝果蔬汁的安全性研究 / 089



第七章 富硒农业主要生产技术 / 093

第一节 富硒区富硒农业主要技术 / 093

第二节 缺硒区富硒农业主要技术 / 095

第三节 富硒农产品主要生产技术 / 098

第八章 富硒植物中有机硒的应用 / 101

第一节 富硒螺旋藻及其提取物的生物活性 / 101

第二节 富硒大蒜及其提取物的生物活性 / 104

第三节 富硒茶及其提取物的生物活性 / 106

第四节 植物有机硒应用研究的前景 / 108

第九章 富硒地区概况及其与地方病的关系 / 111

第一节 河北张家口地区硒资源及其克山病 / 111

第二节 湖北恩施地区硒资源及其地方流行病 / 117

第三节 磁县及邻区硒资源及其对食管癌的作用 / 127

第十章 典型贫硒地区富硒农业发展情况 / 138

第一节 黑龙江省方正县富硒农业发展概况 / 138

第二节 山西省晋中市富硒农业发展概况 / 146

第三节 河北省柏乡县富硒农业发展概况 / 149

第四节 山东省淄博市博山区富硒农业发展概况 / 154

第十一章 典型富硒地区富硒农业发展情况 / 159

第一节 福建省诏安县富硒农业发展概况 / 159

第二节 陕西省安康市富硒农业发展概况 / 168

第三节 湖北省恩施州富硒农业发展概况 / 172

第四节 安徽省石台县富硒农业发展概况 / 176

第十二章 我国富硒资源开发利用的现状与建议 / 181

第一节 富硒动植物资源 / 181

第二节 富硒生物资源开发的现状 / 185

第三节 富硒生物资源开发存在的问题和解决办法 / 188

第四节 我国富硒农业发展的建议与对策 / 193

参考文献 / 200

致谢 / 202

第一章 硒的生物地球化学循环

环境中的硒有自然和人为两种来源。水是硒迁移和沉淀的主要场所，天然水体中的硒来自对岩石中硒的萃取、土壤的淋溶、大气降水、生物体腐败降解和工业废水的排放。土壤中的硒来自岩石风化和水层。硒在不同氧化还原条件下，有元素硒、有机硒、亚硒酸盐和硒酸盐等，这些不同形态的硒可和土壤中的硒形成各种复合体。大气中的硒主要来源于火山爆发释放的挥发性硒，尘土、土壤和动植物及沉积物中微生物代谢释放出的挥发性硒和由人类燃烧（燃煤、煤油）等释放出的硒。

硒的生物地球化学循环是人体不停地从循环体系中吸取硒营养的源泉。人体参与硒的循环体系，除了摄取外界的硒之外，还通过代谢作用向体系释放硒，即通过呼吸系统呼出二甲基硒化物，通过消化系统排出尿和粪便中的硒化物。人体死亡之后，或者被微生物作用生成甲基硒化合物挥发进入大气中，或者被氧化分解成矿物质重新进入土壤和水中。

第一节 硒的化学及物理性质

一、硒的发现

1817 年，瑞典科学家 Berzelius 在焙烧黄铁矿制备硫酸时发现一种红色的残泥，因为这种元素对硫酸厂的工人有毒，制造商推测是含碲化合物。Berzelius 发现这种残泥燃烧后具有一种很难闻的气味，这种气味与碲化合物相似。经过重新分析，在 1818 年确定是一种与碲和硫类似的新元素，因为碲的名字来自地球，于是根据希腊语“月亮”（Selene）一词将新元素命名为硒（Selenium）。

硒是一种具有金属光泽的固体非金属元素，是地球上最稀有的元素之一，在地壳中自然存在的 80 个元素中，硒的蕴藏量排在第 70 位。硒的相对原子质量为 78.96，原子序数为 34，在元素周期表中和氧、硫、碲、钋同属于 VIA 族。

从 1873 年开始，Willoughby Smith 发现硒在光照条件下的导电性比在黑暗中增加上千倍。随着工业的发展，人们开始在光电管、硒整流器以及电池和无线电传真机中使用硒。另外，硒也广泛用于玻璃、颜料、陶瓷及冶金等行业中。

（一）研究初期的毒性元素

硒引起医学家的关注是从硒矿工人中毒开始的。接触硒粉尘或熏烟后会迅速引起强烈的



眼、鼻和咽喉刺激症状，并可能表现出金属熏烟热或引起化学性肺炎。慢性硒中毒的症状包括指甲和毛发易碎裂脱落、肠胃不适、秃头、皮肤红疹、倦怠、情绪不稳定、四肢无力发麻、肝脏损害等。实验室检查可由测定尿液及血液中硒的浓度来确诊。

牲畜摄食生长在高硒地区的草料会出现“碱毒病”，症状为动物鬃毛和尾毛脱落、四肢僵硬、脱蹄和跛行等。1937年，Moxon报道，在美国南达科他地区将饲料或牧草中加入硒，或给反刍动物摄入或者注射硒后会出现类似的症状，验证了高浓度硒对牲畜的毒害作用。

马可·波罗提到从威尼斯到中国的路上马和驴子类似的症状，被认为是硒中毒的第一次文字描述，但是科学家在丝绸之路上没有找到任何富硒的土壤或硒积累植物，意味着硒中毒的症状不是典型性的。硒会造成鸟类畸形。在美国加利福尼亚州圣华金河谷区，页岩中的高浓度硒通过农业灌溉径流进入土壤和排水系统中，提高了水和土壤中的硒含量，导致流域水鸟死亡率和畸形率增高。动物体内硒的主要来源是土壤和水等环境因素。

（二）生理活性的研究

1954年，Jane Pinsent报道，微量的硒对肠道大肠杆菌保持甲酸脱氢酶活力是必需的。只有亚硒酸才有功效，硒酸盐或碲酸盐是没有功效的。

德国 Kaiser Wilhelm 研究院采用严苛的膳食饲喂大鼠，饲料中仅含酵母和糖而不加其他的添加物，试验造成大鼠患致命的肝病。通过这个模型，Schwarz 确定含硫氨基酸、维生素和“因素3”是大鼠生长的必需因素。Schwarz 研究发现，饲喂圆酵母作为蛋白质源的饲料，实验室大鼠肝坏死，当换成焙烤酵母时，病症消失。经过一系列的试验发现，圆酵母中缺乏硒元素，而焙烤酵母含有硒。他因此首次推测缺乏硒会导致相应的疾病，硒被认为是一种哺乳动物的必需微量元素。相对于含硫氨基酸和维生素E，硒对肝脏的保护作用更明显。Stetten 进一步研究确定“因素3”是含硒物质，并可被其他含硒组分或硒盐所替代，硒的缺乏会引起或造成牲畜疾病。而大鼠缺乏硒或者维生素E会死于肝脏坏疽，因此微量硒对哺乳动物是必需的，从此改变了公众对硒的认识。

在其他动物饲料中的研究也逐渐证实一些以前不确定病源的代谢疾病与缺硒有关，包括牛和羊的白肌病、渗出性素质病、猪营养性肝病、家禽胰腺功能退化等。这些工作奠定了硒在商业畜牧养殖中的价值。Rotruck 等的研究进一步揭示了硒可以作为谷胱甘肽过氧化物酶的组成部分起到催化作用。

因此，畜牧业开始有意识地在饲料中添加硒元素。经过多年的营养添加实践发现，牲畜摄入硒的方法包括口服、注射、肥料富集等。在新西兰，畜牧业是政府的主要经济来源，政府机构支持草地添加硒，对 15 000 km² 的草地进行了补硒处理。

人类缺硒导致的第一例确诊病症是克山病。20世纪30年代，我国黑龙江克山县地区发现了一种奇怪的疾病，病人表现为胸闷、呼吸困难、急性和慢性心功能不全，全身水肿或脑、肺和肾等脏器栓塞等症状。此病在东北地区发生率非常高，严重的会导致急性死亡。我国营养学及微量元素研究专家对中国 1 094 个县市（约占全国一半）土壤样品的硒含量进行了测定，发现病区的水土和粮食中硒的含量明显偏低，病区人群的血硒和发硒水平也明显偏低。



他们对 10 多个省区、310 个病区进行补硒，使流行于缺硒地区的克山病得到控制，这一研究第一次充分证实了硒与克山病的关系。1980 年以后，急性克山病已基本消失。

流行病学研究显示，硒可能具有抗癌活性。1949 年，Clayton 和 Baumann 首次报告饲料中添加一定量的硒能防止二甲基氨基苯对大鼠的致结肠癌作用，为硒与癌症的关系提供了依据。1957 年，Mills 和 Randall 首次发现哺乳动物体内第一个被公认的含硒酶——谷胱甘肽过氧化物酶（GSH-Px）。

Rotruck 的研究证明了硒是谷胱甘肽过氧化物酶（GSH-Px）的组成物质和维持酶活性的重要组成（每一分子酶中含有 4 个硒原子）。Forstrom 和 A. L. Tappel 鉴别 GSH-Px 的活性中心是硒半胱氨酸。该酶与免疫、衰老、抗氧化、抗癌密切相关，从而在分子机制上确定了硒是人体必需的微量元素。Rotruck 等人的研究使人们进一步认识了硒元素在体内的重要性，并带动了对相关含硒酶的研究。在随后的几年中，先后发现了十几种在人体内起重要作用的含硒酶，其中包括硫氧还蛋白还原酶、碘化甲腺原氨酸脱碘酶、硒蛋白 P、硒蛋白 W、硒代磷酸合成酶。

作为硒蛋白质的组成部分，硒参与到谷胱甘肽过氧化物酶等多种酶的活性中心，表现出抗氧化、清除自由基等活性。硒对前列腺癌、肝癌和肺癌等发病率和致死率都有显著的抑制作用。1969—1971 年，Shamberger 等经过一系列流行病学调查、临床实验、研究后指出，低硒地区及血硒低的人群中癌症发病率高，消化道癌及乳腺癌尤为显著。

美国亚利桑那大学癌症中心教授 Clark 对 1 312 例癌症患者进行了 13 年对照试验，结果表明每日补硒 200 μg ，癌症死亡率下降 50%，癌症总发病率下降 37%，其中，肺癌发病率下降 46%，肠癌发病率下降 58%，前列腺癌发病率下降 63%。

1982—1990 年，我国科学家杨光圻等在低硒的克山病地区和高硒的湖北恩施地区进行了长达 8 年的硒的需要量和安全量的研究工作。研究结果如下：硒的生理需要量为每日 40 μg ，硒的界限中毒量为每日 800 μg ，由此建议膳食硒供给量为每日 50 ~ 250 μg ，最高硒安全摄入量为每日 400 μg 。

硒有助于身体抵抗氧化胁迫并调节甲状腺激素。美国食品药品监督管理局（FDA）确信硒在推荐剂量水平是安全的，美国 FDA 从 1989 年开始确定硒为婴幼儿的必需营养元素，并推荐在婴幼儿配方奶粉中添加硒，添加量为最低 2.0 $\mu\text{g}/100 \text{ kcal}$ ，最高 7.0 $\mu\text{g}/100 \text{ kcal}$ 。1988 年，中国营养学会也将硒列为人体 15 种每日膳食必需营养元素之一。

随着动物实验和人体流行病学的调查，硒的功能活性的试验结果出现了较大差异，甚至有些研究结论截然相反。Clark 采用富硒酵母发现，补硒可以极大地降低癌症的致死率和发生率，其中前列腺癌的发生率降低 63%，结肠癌的发生率降低 58%，肺癌的发生率降低 48%。同一课题组随后的研究发现，富硒酵母会显著降低前列腺癌的发生率，但是对肺癌和结肠癌没有明显抑制效果。Hatfield 采用纯硒蛋氨酸研究发现，补硒对前列腺癌的发生率没有统计学意义上的变化。Hatfield 和 Gladyshev 认为，这是由于硒的功能性质受到硒源种类、补硒剂量、人体本身对硒的吸收和积累状态以及食品中其他组分的协同作用等因素的影响。因此，选择



适宜的补硒形式和种类是十分必要的，但是目前对这方面的膳食推荐还存在空白。

2009 年，FDA 分析了众多膳食补硒和降低相关癌症的科研报告，发布通报认为“补硒防癌”的相关研究证据具有一定的说服力，但无法得出确定的结论。

二、硒的化学及物理性质

硒是一种稀有分散元素，原子序数 34，电子构型 $[Ar]3d^{10}4s^24p^4$ ，位于周期表氧族非金属元素硫和金属元素碲之间，在自然界以负二价、零价、四价和六价形式存在，所形成的化合物与元素硫类似。单质硒的一些基本性质，如表 1-1 所示。

表 1-1 硒原子的一些基本物化性质

相对原子质量	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

硒化物 (Se^{2-}) 以硒化氢 (H_2Se) 和金属硒化物存在于自然界中。 H_2Se 是一种有恶臭气味、有毒的气体，溶于水，呈强酸性。金属硒化物多在金属硫化物矿床（如 Fe、Cu、Pb）中发现。因为 Se^{2-} 的离子半径是 0.198 nm, S^{2-} 的离子半径为 0.184 nm, Se^{2-} 与 S^{2-} 的替代经常发生，金属硒化物及硒硫化物难溶于水。微生物作用可产生硒的挥发性甲基衍生物，如二甲基二硒化物 ($CH_3Se-SeCH_3$) 为不溶性有机硒化物。

元素态硒的晶体形式是 α 单斜晶系、 β 单斜晶系以及红色结晶体 Se。元素态硒的两种无定形形式是红色无定形和玻璃体或黑色变体。所有这些晶体形式在水中都是难溶的，且固体的氧化或还原功能非常弱。元素态硒可氧化为 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} ，还原为 Se^{2-} 。

四价硒以 SeO_2 、 H_2SeO_3 或 SeO_3 形式存在。空气中燃烧 Se 或使 Se 与 HNO_3 反应均可生成 SeO_2 ，但它易被 SO_2 、 NH_3 或某些有机化合物还原成元素硒。亚硒酸 H_2SeO_3 是一种弱酸。当 pH 由酸性到中性变化时，大多数亚硒酸盐比相应的硒酸盐溶解度要低。亚硒酸盐在酸性环境中可被强还原剂（如抗坏血酸维生素 C、二氧化硫、有机微生物）还原成元素态硒。在土壤



中，亚硒酸盐常常被铁的氧化物和氢氧化物以及铝倍半氧化物所吸附，其吸附量取决于 pH、微粒成分粒度与含量。

六价硒以 H_2SeO_4 和硒酸盐方式存在。硒酸是一种强酸，因此不会因自然界中水和 pH 的变化而变化。硒酸盐极易溶解，不会像亚硒酸盐那样被土壤成分强烈吸附，并且 SeO_4^{2-} 向难迁移形式硒 (SeO_3 或元素态硒) 的转化过程较缓慢。硒酸盐是硒最易被植物吸收的一种形式。

硒在自然界中有六种稳定同位素，它们分别是 ^{74}Se (0.185%)、 ^{76}Se (8.66%)、 ^{77}Se (7.31%)、 ^{78}Se (23.21%)、 ^{80}Se (50.65%) 和 ^{82}Se (8.35%)。硒还有三种放射性同位素 ^{75}Se 、 ^{77}Se 、 ^{87}Se 。其中， ^{75}Se 已广泛用于生物实验、医疗诊断、扫描和示踪。

第二节 硒在自然界中的分布

通常意义上的硒分布系指硒在自然界岩石、土壤、大气、水、食物（包括粮食、蔬菜、水果、肉类等）中的含量和状态水平。表 1-2 是目前搜集到的部分环境介质硒含量测定结果，从中可明显看出，在全球范围内各种环境介质受到不同因素的作用和影响、测量方法和仪器精度的限制，硒的含量分布和状态水平差异较大。即使在同一种环境介质中（如岩石或土壤），由于成分和组构的复杂性，其赋存的硒也不一致。因此，有必要对各种环境介质中硒的分布做进一步分析。

表 1-2 硒在不同物质中的含量

物质名	Se 含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
地壳	
花岗岩	0.01 ~ 0.05
灰岩	0.08
砂岩	< 0.05
页岩	0.06
磷酸岩	1 ~ 300
富硒土壤 1	1 ~ 80
富硒土壤 2	$\leq 1\ 200$
其他土壤	
美国土壤	< 0.1 ~ 4.3



续 表

物质名	Se 含量 / (mg · kg ⁻¹)
英国土壤	< 0.01 ~ 4.7
河水	
密西西比河	0.000 14
亚马孙河	0.000 21
科罗拉多河	0.01 ~ 0.4
美国植物	
牧草	0.01 ~ 0.04
三叶草或苜蓿	0.03 ~ 0.88
大麦	0.2 ~ 1.8
莜麦	0.15 ~ 1.0

一、岩矿石中的硒

硒在地壳中的丰度为 0.05 ~ 0.09 mg/kg，在地表的各种岩石中分布极不均匀。表 1-3 是三大岩类硒含量的统计值。其中，变质岩硒含量最高（0.031 ~ 0.131 mg/kg），其次为沉积岩（0.028 ~ 0.118 mg/kg），最低为岩浆岩（0.059 ~ 0.108 mg/kg）。每一大类岩石中，不同岩石类型硒含量亦不相同。在火成岩中，基性岩 > 酸性岩或碱性岩；在沉积岩中，页岩及深海碳酸盐岩 > 砂岩 > 黄土。夏卫平等对我国一些岩类研究比较后得出结论：变质岩硒含量（0.070 mg/kg）> 岩浆岩硒含量（0.067 mg/kg）> 沉积岩硒含量（0.047 mg/kg）。全国岩石硒含量均值为 0.058 mg/kg，与上述三大岩类平均值稍有差异。

表 1-3 某些岩类硒含量及统计类型

岩 类	岩 性	时 代	范 围 (× 10 ⁻⁹)	均值 (样本数)	统计类型
岩浆岩	花岗岩	γ_s^1	24 ~ 96	59 (9)	M
	玄武岩	P_β	74 ~ 84	80 (4)	G
	辉长岩	P	103 ~ 108	106 (4)	G
	纯橄岩	D	101 ~ 118	108 (5)	G
	正长岩	T	70 ~ 117	95 (5)	G



续 表

岩 类	岩 性	时 代	范 围 ($\times 10^{-9}$)	均值 (样本数)	统计类型
沉积岩	砂岩	J	16 ~ 58	30 (10)	M
	紫色砂岩	J, K	24 ~ 76	13 (19)	X
	黄色泥岩	J, K	31 ~ 135	90 (8)	M
	黏土岩	J	100 ~ 140	108 (7)	X
	马兰黄土	Q ₄	40 ~ 66	53 (7)	X
	东海沉积物	Q ₄	31 ~ 78	58 (6)	X
	石灰岩	C-J	14 ~ 44	28 (02)	X
	凝灰岩	P	15 ~ 50	32 (6)	G
变质岩	白云岩	C-J	43 ~ 91	64 (5)	X
	板岩	Pt	80 ~ 267	131 (5)	G
	片岩	T	11 ~ 61	31 (5)	G
	千枚岩	T	40 ~ 97	72 (3)	G

注：正态分布为算术均值 (X)；偏态分布为中位数法 (M)；其他为几何均值 (G) (引自夏卫平, 1990 年)。

在火成岩中，因硒和硫具有相似的化学性质（原子和离子配位数相同，皆为配位键，硒、硫离子半径差与硫离子半径之比仅为 0.038），硒常以硫化物为寄生载体。在岩浆结晶和高温热液阶段，硒以固溶体形式置换硫离子，隐含于黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等矿物晶格中，不构成独立矿物。只有在低温热液阶段，当硫明显不足时，才生成为数不多的硒矿物，与方解石、重晶石、菱铁矿、赤铁矿等共生。

在沉积岩中，硒不是来自火成岩和变质岩风化的产物，就是来自沉积岩再风化的产物。它与铅、汞、铋、银、铜、钴、铁、铈、镍、锌、镉等元素合成天然化合物，被黏土质胶体固结，集中于黏土岩中。硒一般趋向富集于砂岩中的碳酸盐碎屑、页岩 (0.1 ~ 675 mg/kg)、板岩以及磷酸盐型岩石 (1 ~ 300 mg/kg)。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%。在地球的不同区域，如美国的中西部各州、加拿大、墨西哥、南非、英国等地区均存在着硒含量较高的岩石，这些岩石大多数是片岩和古老的黏土。维诺格拉多夫认为，这些岩石中硒的富集是由于形成岩石时 $Fe(OH)_3$ 对硒的固定，或者直接来自海洋沉积物，或者间接来自硫化物和其他富含硒的物质。大量分析说明，片岩里的黄铁矿和褐铁矿含有硒，其含量可达 200 mg/kg。英格兰和威尔士海相沉积物因变质作用而形成的片岩硒含量为 2 ~ 24 mg/kg，黑色黄铁矿板岩硒含量为 4.5 ~ 6.5 mg/kg，黄铁矿片岩硒含量为 2.5 ~ 6.0 mg/kg。岩层中硒含量常常随着地质时代的变化而改变，在白垩纪或以前有



广泛的火山活动过的陆壳会释放大量硒，并由沉积物衍生。美国的 Great Plain 和澳大利亚的 Queensland 就是发育在白垩纪海相黏土质石灰石页岩露头的高硒地带上。

我国湖北恩施和陕西紫阳是两个已知的富硒岩石出露区，它们分别产在二叠纪和寒武纪的含碳硅质岩和硅质碳质页岩中。在恩施，这两种岩石的硒含量分别达到 31.54 ~ 280.6 mg/kg、24.39 ~ 90.66 mg/kg。在我国低硒带中，由南向北出露的主要岩石有紫色砂质泥岩、风成黄土、中基性火山岩和中酸性火山岩，它们的硒含量分别为 0.043 mg/kg、0.053 mg/kg、0.118 mg/kg、0.070 mg/kg。

二、土壤中的硒

Swaine (1955) 报道了土壤中硒含量的范围为 0.1 ~ 2.0 mg/kg，平均硒含量为 0.2 mg/kg；低硒土壤平均硒含量为 0.01 mg/kg；高硒土壤可达 30 ~ 324 mg/kg。土壤硒含量与成土母质密切相关，但在成土过程中淋滤损失的硒也相当高。Oldfield (1972) 提出成土母质含硒为 10 mg/kg 时，所发育的土壤含硒量约 2 ~ 4 mg/kg。淋失的硒通过硒的循环最后进入海水，沉积在海底的沉积物中，通过固结作用形成含硒的页岩，再进入土壤。世界范围内土壤含硒量分布呈现出明显的地带性差异。其中，高硒区多以斑块状分布，如美国的洛杉矶山脉和北部平原、澳大利亚的昆士兰地区等。低硒区多以带状分布，基本分布于南北半球 30° 以上的中高纬度区，呈纬向性分布，含量多小于 0.1 mg/kg。美国的低硒土壤包括从早于白垩纪（美国东北部）产生的沉积岩派生出来的土壤和最近形成的火山灰沉积或火山灰派生的黄土物质（太平洋西北部）。

在我国，土壤硒亦呈现出有规律的地带性分布。由西北干旱地区经中部半干旱地区至东南沿海，土壤硒含量分别为 0.19 mg/kg、0.13 mg/kg、0.23 mg/kg，呈高一低一高马鞍形分布趋势，低硒景观带包括东北平原、黄土高原、云贵高原及塔里木盆地和准噶尔盆地边缘地区，大致呈北东—北北东方向展布。低硒带土壤以褐土、紫色土、高山草甸土为主，共计 31 个土壤类型（表 1-4），占中国土壤类型总数的 75.6%。

表 1-4 中国主要土壤类型中的硒含量范围

土壤类型	硒含量范围/(mg·kg ⁻¹)	定 义
紫色土、褐土、黑土、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：①中国科学院地理研究所资料（1981）；②《环境背景值数据手册》（1989）。



在土壤剖面上，硒多富集于表层土中，向深部至母质层有迅速降低的趋势（表 1-5）。这是因为硒趋向于在铁铝含量高、富含泥炭和腐殖质的干旱或半干旱地区碱性土壤或集水盆地中富集。Lag 和 Steinnes 曾发现，挪威土壤腐殖层中硒含量与大气硒沉降有关，沿海地区土壤硒与土壤高含量溴、碘有关。森林土壤表层由于微生物的还原作用，使硒呈低价态进入腐殖酸中或呈有机硒化物而挥发。由此来看，土壤表层硒的分布是由多种因素控制的，其含量高除了母质层的作用外，风化作用、成土的物化条件、腐殖质、微生物作用、大气降尘、蒸发作用、元素的协同与拮抗作用等都对其产生了重要影响。

表 1-5 中国几个典型土壤中硒含量的剖面分布 mg/kg

土壤类型	土壤硒含量（土壤深度或发生层 /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：《新疆环境保护》（1991）。

在中国，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下层土壤，表现出强烈的富集趋势。土壤富含有机质，土壤硒在很大程度上结合于土壤腐殖质物质中，同时本区属硅铝土区，土壤溶液呈中性，不利于硒的溶解迁移，降低了硒的淋溶流失。因此，就土壤硒含量而言，东北地区地带性土壤不应属于低硒土壤范畴。低硒状态主要是指生物有效性硒太低。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的。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，土壤硒含量在很大程度上和淋溶及水迁移作用强度有关。例如，在北京西郊百花山暖温带对硒含量的分异特征研究中，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、淋溶与黏化作用的双重影响，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，故山地和坡地为低硒带大骨节病区。

中国黄土高原土壤低硒区属半干旱气候区，地表为第四纪新、老黄土发育的典型黄



土梁、峁、塬等地貌，地带性土壤以黄土高原塬土和黏黑垆土为主。黄土本身属低硒岩类（ $0.044 \sim 0.066 \text{ mg/kg}$ ），黄土成土过程中伴有风化和淋溶流失作用，表现为黄土地带硒含量和降水量呈负相关关系，黄土沟底部土壤硒含量高于黄土梁上的土壤。本区土壤硒含量均值为 0.08 mg/kg ，略高于成土母质，表明成土过程中硒在表层土中有富集现象或者有硒的外源输入（如大气降尘）。非低硒地区大部分位于河谷、山间盆地及变质岩和石灰岩出露的区域，土壤硒含量均值为 0.19 mg/kg ，在很大程度上是由于对成土母质层的继承以及搬运沉积作用所致。西北区带是我国的干旱地区，土壤以漠土和山地土为主，由于蒸发作用和强氧化、强碱性条件，硒多以硒酸盐形式富集于表土中。

中国西南低硒土壤区主要分布于川、滇、黔高原的紫色砂页岩区，以及四川阿坝藏族羌族自治州和西藏部分地区。这些地区的低硒紫色土基本上继承了紫色砂页岩低硒特征，加上淋溶和侵蚀作用，使硒不易积蓄于土壤表层，故低硒特征明显。我国华南和东南沿海地区发育砖红壤和黄壤，虽然该区属亚热带气候，雨量充沛，淋溶作用强烈，但该区属铝硅酸盐风化壳，其土壤呈酸性且黏性强，对硒的吸附作用远大于淋溶作用，故该区富集了较多的硒，一般为 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/kg}$ 。

高硒土壤主要继承于富硒岩石和煤层。页岩的硒含量通常较高，是高硒土壤形成的重要条件。例如，美国西部平原高硒土壤发育于富硒的黑色页岩分布区，中国恩施地区的高硒土壤则主要继承了炭质页岩高硒特征。进一步研究发现，富硒岩层的产状、地形坡度、气候变化等不仅影响了高硒土壤中硒的含量，还将形成以富硒岩层为中心的带状分布。

三、水和大气中的硒

水是硒迁移和沉淀的主要介质。天然水体中的硒主要来源于对岩石硒的萃取、土壤的淋溶、大气降尘、生物体腐解和工业污水的排放。一部分硒进入河流后为沉积物所固定并随着沉积物退出循环，其余部分流入海洋，沉积于海底，形成沉积岩，硒也可以被海生动植物和微生物所利用，一般海水含硒量为 $4 \sim 6 \mu\text{g/kg}$ ，河水含硒量为 $0.5 \sim 10 \mu\text{g/kg}$ 。低硒地区河水的含硒量低于 $0.1 \mu\text{g/kg}$ ，高硒地区河水的含硒量可高达 $50 \mu\text{g/kg}$ ，通常饮用水中硒含量较低，在 $1 \mu\text{g/kg}$ 以下，对人体的影响不大。

大气中硒的主要来源是火山爆发释放的挥发性硒，尘土、动植物、土壤及沉积物中的微生物代谢释放出的挥发性硒和由人类燃煤、燃油释放的硒。空气中的硒主要以气溶胶状态和气态存在。调查结果显示，气态硒占空气总硒量的比例为 $32\% \sim 65\%$ 。燃烧时向空气排放的粉煤灰中，硒以四价硒形式存在。在燃料排放量较少的地区，空气中硒含量较低，而气态硒的比例较高。部分植物、真菌、细菌、动物和人均能利用无机硒合成挥发性硒化合物。生物甲基化过程所排放的硒主要是气态硒。在微生物的甲基化过程中，水合的硒酸或亚硒酸可以从周围介质中获取甲基团，再经过离子化和还原反应的交替进行，生成甲基化产物。这一过程所依赖的生物反应体系因菌种不同而异，如有的球菌用分子氢将亚硒酸还原为硒化氢利用了铁氧化还原蛋白，酵母菌和粪链球菌将亚硒酸还原为元素硒利用了黄素脱氢酶。微生物甲