

# 大骨节病区水土中有机物对硒存在形态和生物有效性的影响\*

王子健 彭 斌 彭 安

(中国科学院生态环境研究中心)

**摘要** 经测定,低硒带大骨节病区土壤中 80% 以上硒及土壤水提液中 30—96% 的硒以有机结合态形式存在,主要结合于土壤腐植酸类物质。病区饮用水中除低硒外,并高有机物含量,80% 以上的硒与有机物结合。动物实验的结果表明,腐植酸的存在显著降低了饲料中硒的生物有效性。

**关键词** 硒;腐植酸;生物有效性。

在导致大骨节病发生的诸多环境因素中,低硒,病区饮用水中有机物含量相对高于非病区以及粮食被真菌毒素污染较普遍为其特点,而据此进行的补硒、改水和换粮预防大骨节病措施均有成效。我们过去研究工作的结果表明大骨节病区饮用水中的腐植酸物质对硒有一定的吸附作用<sup>[1]</sup>,对硒的毒性有拮抗作用<sup>[2]</sup>,在大骨节病发病期腐植酸等有机物质对生物体有氧化损伤作用<sup>[3-4]</sup>,因此对导致发病有重要影响。本文从环境中硒与有机物的相互作用及其赋存形态,对生物有效性影响讨论有机物或腐植酸与大骨节病病因的关系。

## 一、实验方法

硒的测定采用从常规 DAN 荧光法发展的 HPLC-FLD 毫微克硒的测定方法<sup>[5]</sup>,对饮用水样品采用基于氧化还原原则的形态分析方法,分别测定 Se(IV), Se(VI) 及有机物结合态<sup>[6]</sup>。土壤样品中硒的结合态采用连续化学提取法<sup>[7]</sup>提取有机物结合态(含硫化物结合态)。土壤水溶液按 1:10(土壤:0.05 mol NaHCO<sub>3</sub>) 比例加入 NaHCO<sub>3</sub> 溶液提取 1h,离心(3000 r/min) 30 min 后分离上清液。大骨节病区饮用水中富里酸采用 GDX-102 树

脂吸附,土壤腐植酸用 0.1 mol NaOH 提取,按国际腐植酸协会推荐的方法进行纯化<sup>[8]</sup>。

Wistar 种仔鼠断乳后,即以不同硒含量的饲料进行饲养,辅喂以不同来源腐植酸和蒸馏水,6 周后处死,测定全血和肝脏硒含量(N = 3)。

## 二、结果和讨论

表 1 是对东北和西南的几个大骨节病区旱地耕作层土壤、土壤水提液和饮用水中总硒含量及其中有机结合态硒百分含量的测定结果。这些样品的共同特点是土壤中硒大部分结合在有机物(或硫化物)相,占总量的 80% 以上,而和土壤质地无关。土壤水提液(水溶性和可交换态)硒占总量的 10% 以下,这一形态分布表明由于常年耕作、施肥以及根茎还田,土壤系统中的硒在生物小循环中不断由无机物向有机物转化。同时耕作层土壤质地疏松,微生物作用和腐植化作用均很强烈,这决定了土壤硒以有机结合态为主的条件。处于低硒带的病区土壤和土壤水提液除总量有明显差异外,形态分布和地理位置

\* 本研究为国家自然科学基金项目

表 1 大骨节病区主要环境介质中硒的总量 (T) 和有机结合态百分含量 (POB)

样品来源	土壤类型	土 壤		土壤水溶液		饮 水	
		T	POB(%)	T	POB(%)	T	POB(%)
黑龙江富裕县	暗棕壤	39.7	75.0	3.19	76.5	—	—
内蒙古布特哈旗	暗棕壤	74.7	68.0	1.24	43.0	—	—
内蒙古阿荣旗	暗棕壤	83.3	86.0	2.22	43.3	0.052	84.6
河北丰宁县	褐土	123.0	87.0	1.46	46.7	0.084	88.1
山东文登县	棕壤	67.5	76.0	4.77	96.4	0.268	96.6
陕西永寿县	棕壤	31.7	83.0	1.61	44.5	—	—
甘肃天水市	褐土	51.6	82.0	2.40	33.3	0.035	80.0

硒含量单位: ppb

表 2 低硒带土壤棕腐植酸 (HA) 和富里酸 (FA) 对硒的富集作用 (mgSe/kg)

样品来源	土壤硒含量	HA 硒含量	FA 硒含量	土壤有机物含量 (%)	HA 结合硒 (%)
黑龙江尚志县	0.057	4.03±0.02	1.29±0.29	1.02	72.1
黑龙江绥棱县	0.097	3.06±0.07	3.48±0.15	0.97	30.6
河北丰宁县	0.123	3.69±0.40	2.51±0.30	—	—
甘肃天水市	0.052	4.67±0.16	4.75±0.54	0.24	21.5
四川阿坝州	0.031	1.17±0.01	1.40±0.04	1.12	42.3

表中腐植酸已经过提取纯化,其中硒含量在处理过程中可能丢失。

表 3 大骨节病区饮用水中富里酸 (FA) 对硒的富集作用

样品来源	饮水硒含量 (ug Se/L)	腐植酸含量 (mg/L)	FA 硒含量 (ug Se/kg)	FA 结合硒百分数 (%)
黑龙江尚志县	0.025	1.20	2530±20	12.1
甘肃天水市	0.035	0.39	1040±300	1.2
山东文登县	0.268	0.38	4460±250	0.6
陕西永寿县	—	—	2820±10	—

表中腐植酸已经过提取纯化,其中硒含量在处理过程中可能丢失。

似无明显关系<sup>10</sup>, 表明这一分布不一定是大骨节病区或低硒带特征。

从上述结果中我们注意到, 在土壤中有有机结合态硒为主要库存形式。由于腐植酸是土壤有机物的主要组成部分, 土壤腐植酸主要来源于动、植物残体, 可以通过降解作用形成水溶性富里酸而淋溶流失, 也可以通过矿化作用提供植物生长所必须的养分。从其来源可以推测其必然是土壤硒的库存形式之一。表 2 是经过提取纯化的若干低硒带土壤样品中棕腐植酸和富里酸硒含量的测定数据, 可以看出硒在土壤腐植酸中的含量显著高于其载体土壤硒含量, 比相应的土壤硒含量高

1—2 个数量级。由于土壤有机物基本由腐植酸构成, 则按土壤有机物含量的测定数据推算土壤腐植酸结合态硒约占土壤总硒的 21—72%, 和由结合态分析得到的数据结论一致, 证明土壤腐植酸结合的硒是土壤硒的主体部分。考虑到土壤有机物的主体部分除包括棕腐植酸和富里酸外, 还包括不溶性胡敏酸, 实际提取得到的仅占土壤有机物总量的 10% 以下, 获得较为精确的土壤腐植酸结合态硒占土壤总硒百分数的数据无疑是困难的。由于提取纯化中采用了强酸, 强碱条件, 实际腐植酸硒含量应高于测定数据, 即土壤腐植酸结合态硒应高于土壤总硒的 21—

72%。

由表 1 数据, 土壤水提液中有有机结合态硒和饮用水中有机结合态硒同样是优势组分, 但不同地区的饮用水硒总量及有机结合态比例并不相同。而且和土壤水提液相比, 饮用水有机结合态硒的百分含量明显增加, 成为主要形态。表明硒在从土壤水溶液淋溶渗透进入饮用水的过程中, 流失的主要部分是无机硒。以往有关饮用水中硒形态研究的数据大部分忽略了有机结合态硒部分。最早报道天然水中有机硒存在的工作是在利用 XAD 树脂吸附 Se(IV)-DDTC 络合物进行硒测定中发现的, 通过改进实验程序, 作者证明了海水中 45% 的硒以有机物结合形式存在<sup>[9]</sup>。有关这部分有机结合态硒的具体形式及对生物有效性的影响尚未见报道。本工作利用 GDX-102 树脂从大骨节病区饮水中提取了水溶性富里酸, 发现其中含有相当高浓度的硒(表 3)。从表 3 的数据可以看出, 硒在水溶性富里酸中富集了 10,000—100,000 倍。按饮用水中腐植酸含量的测定数据估算的水溶性富里酸结合态硒仅占饮用水总硒含量的 12% 以下, 表明水溶性富里酸结合态硒仅在高腐植酸含量饮用水中(如东北地区)中是硒的重要库存形态, 在其它地区可能为小分子有机物结合态为主。由表 2 和表 3 的数据可以看出, 土壤棕腐酸, 水溶性富里酸和同一地区饮用水中富里酸硒含量大致相同, 表明土壤腐植酸是饮用水中腐植酸结合态的主要来源。

由此可见, 耕作层土壤中的硒受矿化-植物吸收-腐植化过程控制, 表现为以腐植酸结合态为主的形态分布特征, 通过降解作用形成水溶性富里酸。因此中国低硒带硒缺乏, 特别是作物低硒的原因除因为土壤总硒含量偏低外, 还应和土壤硒的上述形态分布特征有关。同样导致土壤低硒的原因除成土母质硒含量低外, 应该和土壤水溶性腐植酸的淋溶流失有关。一般而言, 中国东南部非病区

表 4 河北丰宁县骆驼沟两个水源的相关因素分析(硒浓度: ppb)

相关因素	水源	
	相邻非病区点	大骨节病区
Se(IV)	0.0015±0.0000	0.0000±0.0000
Se(VI)	0.0142±0.0010	0.0096±0.0006
有机硒	0.1063±0.0080	0.0747±0.0040
总硒	0.1220±0.0090	0.0843±0.0050
pH	7.64	7.23
Eh	244	260
无机酸	16000	21600
有机酸(TOC)	3000	5600
腐植酸含量	45	110

表 5 甘肃天水地区水源及相关因素分析(硒浓度: ppb)

相关因素	测点			
	刘家河③	木角山	裴家庄	何家湾
活跃程度例数①	0	47.3	63.3	73.1
严重程度例数①	0	80.8	93.8	93.9
Se(IV)	0.004	0.001	0.001	0.003
Se(VI)	0.522	0.006	0.058	0.087
有机硒	0.159	0.028	0.026	0.045
总硒	0.685	0.035	0.085	0.135
小麦硒①	6.70		(5.50②)	
玉米硒①	5.20		(3.09②)	
全血硒	70.8	43.2		46.7
发硒	203.0	160.7	182.1	
GSH-px	35.5	11.0	28.0	
TOC	8300	27000	25500	20500

①数据来自协作单位 ②括号内为病区平均值 ③非大骨节病区

的土壤属强酸性富铁铝型土壤, 腐植酸的溶解度低, 同时无机结合态硒易形成硒铁络合物稳定存在, 中国西部非病区相对干旱, 土壤富钙, 淋溶流失作用较弱, 因此生态环境中的硒易保持物料平衡状态。在大骨节病区中, 低硒带硅铝型中性土壤对有机物滞留作用弱, 易造成以腐植酸结合形态存在硒的流失, 东北地区土壤有机物含量偏高, 以腐植酸结合态为主的硒形态分布对植物硒的吸收利用

产生影响,是造成低硒状态不容忽视的因素。

表 4 和表 5 是对河北丰宁和甘肃天水二个大骨节病区及其相邻非病区多种环境因素的测定结果。其中病区和非病区饮用水源在总硒含量、硒的形态分布特征、总有机物含量以及某些有机物含量<sup>[9]</sup>上有明显区别。直观的比较可以认为病区居民血、发硒含量和各胱甘肽过氧化物酶活性低是由于环境介质低硒所致。这无疑是正确的。但是实际上多种因素均影响了外源性硒的生物有效性。例如,在 Levander<sup>[10]</sup>的工作中曾总结了若干不同来源(或种类)食品中硒的生物有效性以及不同加工方式对硒生物有效性的影响。推测病区生态环境中的有机物对硒的生物有效性同样会产生影响。

事实上,李季云等人(待发表)的工作表明土壤中加入腐植酸物质影响了硒的吸收利用,降低了植物体的硒含量。在图 1 中,实验大鼠在二个不同硒含量水平的饲料及二种不同来源腐植酸共同饲养。首先可以看到,当饲料硒含量由 47ppb(正常组)降低到 6ppb 时(低硒组),饲养的大鼠血液和肝脏硒含量

之间存在显著性差异( $p < 0.001$ ),分别降低到正常组水平的 63% 和 42%,表现为摄入量影响。其次,在饲以相同硒含量饲料的同时饲以病区或非病区饮水中提取的腐植酸时,大鼠血液和肝脏硒含量均进一步下降,分别降低到各自对照组(饲蒸馏水)的 78%, 68% 和 70%, 50%, 亦存在显著性差异( $P < 0.001$ )。这一结果模拟了大骨节病人低硒状态形成的二个因素,即饮食摄入总硒量偏低的同时,由于饮用水高有机物,所摄入硒的生物有效性进一步降低。由于非病区腐植酸对硒的生物有效性同样产生影响,这种拮抗作用并非大骨节病区的特征。

目前有关腐植酸在大骨节病因中作用的讨论侧重于对机体的损伤作用。上述讨论容易使人联想在预防大骨节病实践中,去除饮用水中的有机物将具有更为积极的意义,可以提高对外源摄入硒的生物有效性,可以降低导致病变损伤因子的浓度。

### 三、主要结论

环境中有机物结合态硒和腐植酸结合态硒是硒的主要存在形态。动物实验的结果指出腐植酸对硒的生物有效性有明显影响。

致谢 感谢王维哲教授在动物实验中提供大力的协助,本组王文华、芮海凤同志提供病区 TOC 和居民血、发硒的测定数据。

### 参 考 文 献

- [1] 徐朗秋、彭安,研究生院学报,3,111(1986).
- [2] 彭安、徐朗秋,中国科学 B 辑,(6),635(1986).
- [3] 曾述之、彭安等,腐植酸,(2),9(1990).
- [4] 彭安、杨春林,中国地方病杂志,5,28(1990).
- [5] 王子健、孙景芳,环境科学学报,8(1), 121(1988).
- [6] 王子健、彭安,分析化学 16(7),644(1988).
- [7] 王子健、孙喜平、孙景芳,中国环境科学 8(6), 51 (1989).
- [8] 王文华、王子健、孙景芳等,中国地方病防治杂志, 5 (1),9(1990).
- [9] Sugimura Y. et. al., *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 32, 235(1976).
- [10] Levander, O. A., in *Selenium in Biology and Medicine* G. F., p. 403, Combs, Jr. et al., (eds), AVI book pub., New York, 1987.

(收稿日期: 1991 年 4 月 22 日)

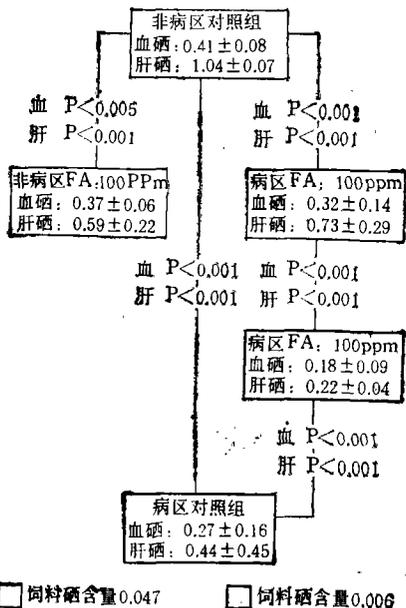


图 1 饲料硒水平和腐植酸对大鼠血硒和肝脏浓度的影响  
(其它实验条件参见实验部分,单位 mgSe/kg)  
模拟非病区饲料硒含量为 0.047,模拟病区为 0.006

**ristics of Atmospheric Particles between Southwestern and Beijing Areas.** Wang Anpu, Yang Shulan, Liu Lijun (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1991, pp. 79-85

The bulk and size-segregated samples of ambient particulates were collected with high volume sampler and Andersen cascade impact sampler in four cities (Chongqing, Chengdu, Guangyuan) of southwestern China and Beijing in northern part of the Country. The major difference of the elemental concentrations of atmospheric particles between these areas was discussed. The results indicated that the relative concentrations of acidic elements (e. g. S) in southwestern area were higher than those in Beijing, while the concentrations of alkaline elements (e. g. Ca) in the southwest were lower. It is one of the reasons for the occurrence of acid rain in southwestern area of this country.

**Key Words:** atmospheric, Particulate, sulfur, acid rain, free acid.

**Influence of Organics in Water and Soil in Kaschin-Beck Disease Regions on the Speciation and Bioavailability of Selenium.** Wang Zijian, Peng Bin, Peng An (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(4), 1991, pp. 86-89

In Kaschin-Beck Disease (KBD) regions, selenium

in soil, soil water extract and drinking water was found to be mainly bound to organics. Humic substances played an important role in the speciation distribution. Results from animal model showed that selenium deficient state was not only caused by low selenium intake, but also strongly influenced by the higher organic content in the drinking water of KBD regions when compared with nearby normal regions.

**Key Words:** selenium, humic substances, bioavailability.

**A Preliminary Study on Ultraviolet Photodegradation of RDX (cyclonite, cyclotrimethylene trinitramine).** Hou Yun (Department of Environmental Science and Engineering, East China Institute of Technology, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(4), 1991, pp. 90-93

In the laboratory, the simulated wastewater containing RDX was irradiated with ultraviolet rays so that the factors affecting RDX decomposition such as pH values, dosage of agents, irradiation time etc were observed, and then the experimental results were identified with 721-typed spectrophotometer and TOC500-typed detector. The optimal conditions have been found for RDX photodegradation.

**Key Words:** ultraviolet photodegradation, RDX, cyclonite.

## YDD 型等空隙立体冷却塔填料

由浙江省玉环县东方环保装备厂研制的专利产品“YDD 型等空隙立体冷却塔填料”近日通过由国家建设部标准研究所等单位组织的技术评审。评审结果认为：该填料是一种高效、节能、质轻的新型点滴式填料，填补了国内空白，其热力、阻力性能达到国内外先进水平。该填料经水科院冷却水研究所等单位的测试，同机出水提高 10% 左右，输入功率下

降，节能达 20—25%，填料阻力（塔内平均风速为 3.56m/s 时）比当前普遍使用的薄膜式填料低约 19.61 Pa 以上。该填料的热力、阻力特性均优于 BS 型填料，其构造强度和安装方法均有较大改进。现已用于广州石化总厂、乌鲁木齐石化厂、北京燕山石化总厂等的老塔改造。

(本刊讯)

(上接第 93 页)

在 1982 年出版的第 1 期述评中，讲到了许多有关海水中重金属、石油和放射性核素的问题。但在 1990 年这份新的述评里面面对此有不同的观点，认为重金属只是在污水影响范围或矿山尾渣排放处附近有些影响，而对全球海洋环境不会有太大关系。这次报告还对石油的危害进行了重新评价，认为一些重大溢油事故具有地域性，尽管溢油可残存 10 年之久。但对全球来说，对海滨损害最严重的是那些漂浮的焦油，这些焦油主要来自船舶运行中的排放，因为这是一个更为普遍的问题，所以在本述评中特

别予以强调。该述评列出了下列对海洋环境能造成严重污染和损害的活动及污染物：沿岸开发、污水病菌、富营养化、合成有机化合物和塑料垃圾等。

该述评简单地谈到了海洋污染的防止和控制，扼要地回顾了—些有关的概念、策略以及国际上研究的一些新进展。报告认为，如果在全球范围内积极采取措施，那么在下一个十年期间，全球沿岸环境就不会有进一步恶化的危险。

韦兴平摘译自 *Marine Pollution Bulletin*, **21**(8), 403—404(1990)。