硒的水文地球化学与人体健康的关系

杨忠耀
(桂林工学院建设工程系)

早年人们只知道硒及其化合物的毒性，到50年代，人们才惊奇的发现，硒还是动物和人体所必需的一种元素，只是其对人体健康的安全阈值很狭窄而已，硒对生物生长和人体健康的显著作用，已引起医学、地学、农业、生物等各方面学者的关注，各种成果文献愈日剧增。本文仅从水文地球化学观点出发，就硒的区域性分布规律，硒在环境中的迁移和循环，硒与某些地方病的关系及硒的人体化学等问题做些归纳探索。

1 硒的区域性分布规律

1.1 硒的富集带

在20世纪30年代就已证明，在北美的部分地区，主要是半干旱和排水不良地区，饲料中硒过量是造成放牧牲畜发生急性"碱性病"和"盲目跳跃病"的原因。在爱尔兰也有牛发生慢性硒中毒的报道。发病地区为石炭纪海相黑色页岩衍生的富硒的土壤（Se多达$30\times10^{-6}\sim3000\times10^{-6}$）。湖北省恩施县也有此类岩性控制富硒环境的报道，资料表明该县沙地，新塘等地在石煤层分布区的土壤和粮食（主要是玉米）中富硒，引起人和牲畜患硒中毒症。实践证明，吃含硒量高于5×10^{-6}（以牧羊重量计算）牧草的马和牛，会出现掉毛、蹄异常生长和体重减轻等症状。但在英格兰和威尔士的富硒土壤区，至今尚未发现牲畜硒中毒的现象。这说明岩石和土壤中富硒不是生态环境富硒的唯一条件。

1.2 硒的贫化带

中国农科院畜牧所等29个单位经过4年调查发现我国有71%的县为缺硒区。在我国从黑龙江到云南存在着一个缺硒带，青海、西藏和东南沿海也有缺硒区分布，在这些区带内人畜患缺硒症，牲畜常患白肌病，人患克山病，大骨节病。东南沿海的低硒区癌症高发。如江苏省启东县肝癌发病率与环境中硒含量呈负相关；浙江省加善县大肠癌高发与环境中硒含量低有关。根据国内外资料，郑达贤等（1982年）提出在南北丰球的高纬度（30℃以上）区，存在一呈纬向分布的世界性的低硒带，该带控制着一系列硒反应症。

2 硒的水文地球化学特征

2.1 环境中硒的来源

尽管硒广泛分布于地壳中，但并不丰富，其克拉克值仅为$0.05\times10^{-6}\sim0.09\times10^{-6}$。在各类火成岩中硒平均含量为$0.05\times10^{-6}$，在某些沉积岩和硫化矿床中硒才有异常性的富集（表1），如煤中为3.3×10^{-6}，磷酸盐可达19×10^{-6}，黄铜矿和镍黄铁矿的晶格中硒含

1992年12月11日收稿。

作者简介：杨忠耀，男，1935年出生，教授，水文地质专业。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

表1 环境中硒的含量(10^{-6})

物质	硒浓度		物质	硒浓度	
	平 均	范 围		平 均	范 围
火成岩	0.05	0.05～0.4	土 壤	0.1～2.0	<0.4～1.20
页 岩	0.6	—	地面水	0.0002	<0.0001～0.4
砂 岩	0.05	—	饲料草	0.26	<0.01～9.0
石灰岩	0.08	—	饲料兰科植物	0.20	0.075～0.7
煤(灰)	3.30	0.46～10.6	蔬菜和水果	0.05	0.01～0.20
磷酸盐岩	19.0	—			

据 Cannon 1974年

可达 10×10^{-1}～100×10^{-6}，磁黄铁矿中硒可达 10×10^{-6}～1×10^{-6}。

硒用于制造电子设备（整流器、光电池和静电印刷）、钢铁工业（可切削性和多孔性控制），颜料、玻璃（脱色和颜料淀积作用）及陶瓷（着色釉）。工业上得到硒，主要与电解精炼铜同时发生。在开采、冶炼、加工有关矿产和燃烧含硒燃料时会人工散发造成硒的污染（表2）。

表2 硒的工业散发率的估计

来 源	估计散发率	来 源	估计散发率
采矿及粉碎		最终产品制造	
铜	0.0068 kg／每采1000 t矿石	玻璃和陶瓷	317.8 kg／每消耗1 t硒
铅	0.0213 kg／每采1000 t矿石	电子和电器	0.9080 kg／每消耗1 t硒
锌	0.0145 kg／每采1000 t矿石	复制品	0.9080 kg／每消耗1 t硒
磷酸盐	0.1589 kg／每采1000 t矿石	颜 料	6.8700 kg／每消耗1 t硒
铀	0.1589 kg／每采1000 t矿石	铁和钢合金	454.00 kg／每消耗1 t硒
熔炼及精炼		其 它	4.5400 kg／每消耗1 t硒
铜	0.1135 kg／每生产1 t铜	其 它	
铅	0.0227 kg／每生产1 t铅	煤	1.316 kg／每烧1000 t煤
锌	0.0182 kg／每生产1 t锌	油	0.09534 kg／每烧1000 t煤
硒精炼		烧烬(化灰)	0.00908 kg／每烧1000 t煤
初次产品	125.758 kg／每回收1 t硒		
二次产品	54.40 kg／每回收1 t硒		

据 Davi, 1972年

2.2 硒在环境中的存在形式

硒属于硫族元素。天然存在的硒和硫相似，其氧化状态有：硒化物（负2价）、元素硒（零价）、亚硒酸盐（正4价）、硒酸盐（正6价），有机硒都是负2价氧化态。在内生作用中硒的地球化学行为与硫相似，形成广泛的类质同像关系。在表生作用下，由于氧化还原电位的差异，决定了它们迁移的地球化学途径明显分离。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

在内生作用产生的岩石和矿物里，硒主要以硫的类质同象存在于硫化矿物中。仅在硫明显不足的某些矿床，如砷化物矿床，沥青铀矿床和铁矿床中才形成独立的硒矿物，如硒银矿（AgSe）、辉硒银矿〔$Ag_2(Se,S)$〕、硒铜矿（Cu_2Se）、硒铜银矿（$Cu_2Se \cdot Ag_2Se$）、硒方铅矿〔pb(S·Se)〕、硒铅矿（pbSe）、灰硒汞矿（HgSe）、六方硒铜矿（CuSe）、黄硒铅矿（$pbSeO_4$）、铜硒矿〔$CuSeO_3) \cdot 2H_2O$〕、硒铋矿（$BiSe_3$）等40种。其中硒均呈负二价，并构成难溶的矿物。在矿床氧化带硫和硒都可被氧化成硫酸和硒酸（硒酸是比硫酸更强的酸），从而使岩石和矿石中的硒释出进入生态环境。

在表生条件下，硒可呈 H_2Se、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-} 和 Se^o 等与硫类似的化合态形式出现，但由于与硫的氧化电位相差较大，造成两者明显的分离。

硒和硫一样也能生成氢化物（H_2Se），但其有关电势相差很大。

$$S+2H^++2e=H_2S \qquad E^\circ=0.14V$$

$$Se+2H^++2e=H_2Se \qquad E^\circ=-0.4V$$

上述电势值表明 H_2Se 比 H_2S 为更强的还原剂，甚至能把水还原放出 H_2。

将亚硒酸用过氧化氢氧化可以得到硒酸，将其反应式和电势值对比表示如下：

$$SeO_4^{2-}+2H^++2e=H_2SeO_3+H_2O \qquad E^\circ=1.15V$$

$$SO_4^{2-}+4H^++2e=H_2SO_3+H_2O \qquad E^\circ=0.20V$$

从以上电势值差异可以看出，硒酸比硫酸是更强的氧化剂。硒的上述氧化还原性质不仅决定了其在环境中的迁移规律，而且还可能决定着硒在人体内部的生物化学特征。

2.3 硒迁移的水文地球化学作用

2.3.1 *溶滤作用* 还原态的硒呈金属硒化物或硫的类质同像形式存在的很难溶于水，呈 H_2Se 气体形式存在的也不可能为植物所利用，元素硒也难溶于水，因此，仅有呈正4价和正6价形式的亚硒酸盐和硒酸盐才能被溶解，淋滤为植物所直接吸收利用，参加生态系统的物质循环，并制约人体健康，所谓土壤中硒的可利用状态，主要是指水溶性硒，可被土壤溶液溶滤。

2.3.2 *氧化作用* 硒化物和元素硒在强氧化条件下，经氧化作用形成易溶解于水的硒酸盐而被释出迁移，并可为植物吸收利用。其反应方程式如下：

$$Se^{2-} \rightarrow Se^o+2e \qquad E^o=+0.92V$$

$$Se^o+6OH^- \rightarrow SeO_3^{2-}+3H_2O+4e \qquad E^o=+0.37V$$

$$SeO_3^{2-}+2OH \rightarrow SeO_4^{2-}+H_2O+2e \qquad E^o=-0.05V$$

2.3.3 *蒸发浓缩作用* 富硒带出现在沙漠干旱气候区，与蒸发浓缩作用使该区土壤溶液和浅层地下水中溶解的硒被浓缩有关。

2.3.4 *生物浓集作用* 环境中富硒为植物摄取创造了条件，但不同植物对硒的富集量不同。在美国中西部富含硒的土地上生长的黄耆属的葡萄状牧草，其含硒量可达15 g／kg，牲畜吃了这种牧草会得“盲目跳跃病”（称“疯草”）。在昆士兰和澳大利亚含硒土地上生长的一年生抱茎豆科植物的含硒量达4 g／kg（干重），这两种植物含硒量却超过了使食草动物中毒的剂量。硒在动物体内固定于富胱氨酸的角蛋白中，加拿大的海鱼含硒量为0.9 mg／kg，挪威的龙虾含硒达4.43 mg／kg。总之动植物都表现了对硒的浓集作用。甚至在食物的加工过程中也会出现硒的富集。例如面筋中硒浓度比全麦中浓度高4～5倍。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

2.3.5 人为污染作用 硒的人为污染作用除表现在有关的生产过程的粉尘和气体散发外，还表现为废水中的硒。据 Baird（1972年）报道某污水处理厂，原污水中含硒高达 280 μg／L，一级处理后出水中含硒减少到 45 μg／L，二级处理后的出水含硒为 5 μg／L。

2.3.6 还原作用 因为硒的还原态化合物不易溶解，所以还原作用常使硒成为沉淀物，变成不可利用状态。在更强的还原作用下生成 H_2Se 气体逸散或封存。所以硒的还原作用是造成生态环境中贫硒的作用。

2.3.7 沉淀作用 亚硒酸盐和铁、铝等形成难溶的稳定络合物，使硒进入不可利用状态也是生态环境中缺硒不可忽视的重要作用。

2.4 硒产生异常分布的水文地球化学环境

2.4.1 硒及其化合物的稳定场 硒及其化合物的稳定范围决定于环境的 Eh−pH 条件硒的氧化还原作用和存在状态，不仅决定于环境中的 Eh 值，而且与介质的酸碱度 pH 值密切相关。硒各种价态化合物的平衡界限，呈由酸性区到碱性区逐渐倾伏的斜线。说明在碱性介质中还原态的硒更容易被氧化成氧化态的硒。对比在不同介质中同一氧化反应的电势值，也可以定量的认识这种规律性。例如将亚硒酸盐氧化成硒酸盐在酸性介质中电势值为 1.15 V，而在碱性介质中电势值仅为−0.05 V。

2.4.2 低硒带的水文地球化学环境 低硒带发育在中高纬度带相对潮湿（降水 400～1000 mm），蒸发量小于降水量气候区，植被茂盛，年平均温度较低，植物残体不能彻底分解，产生大量有机酸，使地表水，潜水多为低矿化的酸性一弱酸性软水，pH＝4.5～6.8，土壤透气性不良，多属还原环境。环境的标型元素是 H 和 Fe。酸性环境有利于岩石风化，使硒从岩石风化壳和土壤中被淋失。但在上述酸性和弱酸性的还原环境里，亚硒酸盐中的硒易被还原成元素硒，更强的还原条件还可使硒呈硒化氢气态存在，这些还原作用使硒脱离生态循环也是造成低硒带存在不可忽视的原因。另外该环境水中 Fe、Mn 离子富集，亚硒酸盐和铁离子形成难溶的络合物沉淀，也使硒暂时脱离生态循环。这种低硒带在全球范围呈大致纬向分布，横跨欧、亚、美三大洲，在我国因受山脉和海岸线走向影响，该带呈北东一南西向分布。这种酸性还原的水文地球化学环境，不仅有地带性分布规律，而且也可由地形，地貌，地下水排泄等原因呈非地带性分布。

2.4.3 富硒带的水文地球化学环境 该带主要断续地分布于赤道南北 30°～40° 范围内的气候炎热、降雨稀少（250～400 mm），蒸发强烈的干旱区、在该区由于蒸发浓缩作用造成地表水，潜水成为碱性高矿化硬水，土壤透气性良好，构成了碱性弱碱性氧化的水文地球化学环境。在碱性介质中硒的氧化作用更容易进行，使还原态的硒转化为氧化态的硒，则能提高硒为生态环境利用的可能性。碱性氧化环境不仅有利于硒酸盐形式硒的形成，而且还有利于它的稳定存在和浓集，硒酸盐较易溶解，又加之气候干燥，蒸发浓缩作用可使土壤溶液，地表水和潜水中硒呈现较高的浓度。硒酸盐与铁等氧化物络合不牢，较易从土壤中淋滤出来，并为植物所利用。从而造成干旱和半干旱气候区的生态系统中硒富集，乃至使生物和人体出现硒中毒症。

由于富硒岩石或矿石在适当的水文地球化学环境里大量释出硒，以及工业污染、污水处理等原因，可使硒出现局部富集区，可能造成对人和生物的危害。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

3 硒与某些地方病和公害病的关系

3.1 硒中毒症

硒及其化合物都有毒性，但元素硒毒性较小，硒对人体的危害与砷相似，但毒性大于砷。它在人体中有明显的蓄积作用，引起慢性中毒。不仅脱发、脱指甲，而且可损害肝脏和骨髓的功能。Smith 等报道肠胃病、黄疸、皮肤色素沉着过度、指甲变化、坏齿、不定的关节炎、头晕和疲劳等与尿硒高有关。人群血硒高的地区婴儿畸形率极高（Greene 等 1965），高硒区龋齿率高发等等。早年还认为硒为强致癌物，但近年来发现硒对预防多种癌症具有重要意义（Schrauzer 1978，Jannson1980）。

3.2 硒与克山病大骨节病的关系

尽管两病是性质完全不同的，但它们在我国东北、西北常共处于同一病区。据徐光禄（1984）、苏引、蒋九余（1984）、姚惠英（1984）、李继云（1982 年）等研究结果，病区生态环境和病体中都缺硒。病区粮食、人血、人发、人尿中都低硒，这与非病区，甚至与地理位置非常邻近的非病区成鲜明对照。国外（埃及和新西兰等）也有类似低硒带控病的报道。当然目前还不能完全证明病因是单纯性缺硒。然而，硒补充能够预防克山病，硒和维生素 E 能够减少实验动物中由亚德里霉素引起的心肌病（Vanvieel 等 1978 年）。同样提高人体硒水平对预防大骨节病也取得了明显的效果。

3.3 硒与癌症的关系

对我国肝癌高发区（发病率 46.61／10 万)江苏启东县调查资料（李文广等 1985），发现其硒水平分布亦有明显的地理差异，并与肝癌发病率呈负相关。目前中美科技人员合作对该区进行调查研究，并采取作物补硒、人体补硒等方法进行治理。

对浙江嘉善县大肠癌高发区（发病率为 22.65／10 万）调查资料也证实，粮食和土壤中可利用 Se 含量低，是导致发病率高的重要因素。31 个县的调查资料表明，环境中 Se 含量与大肠癌死亡率呈负相关，其中 11 个县粮食中 Se 含量高于 0.04×10^{-6}，大肠癌死亡率为 5.4；23 个县粮食 Se 含量低于 0.04×10^{-6}，大肠癌的死亡率为 7.2。

3.4 硒对人体健康的保护作用

饮食中的 Se 可降低有机 Hg 和无机 Hg 的毒性，对目前已知进入人食物链的各种鱼类普遍具有高 Hg 水平来说，是具有潜在重要意义的发现 Ganether1978）；Se 还可降低 Cd 的毒性，包据动物中由 Cd 引起的高血压症（perry 等 1974）；过剩 Se 的毒性可以采用不同形式的无机 As 和有机 As 来预防（Calebrosi1981），反之亦然。

Se 还具有抵抗臭氧、电离辐射、苯、四氯化碳、百草枯、多氯化联苯（BCBS）和 3-0—磷酸甲苯脂的潜在防护作用（Calebresi, 1981），当 Se 与维生素 E 叠加时还将发挥更大的保护作用。

4 硒对人体健康影响的机理

4.1 硒的毒理学

元素硒相对无毒，硒化氢最毒，是带有毒性烟雾的挥发酸，溶解性的亚硒酸盐有很高的毒性，硒酸盐极易溶解，也有较高的毒性。在人和动物体内，硒中毒的机制还不清楚，有些资料认为，由于硒替换了脱氢酶中的硫氢基团的硫，而防碍了细胞的氧化过程，硒中

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

毒可分为慢性和急性两种。富硒的生态环境中牲畜的“碱性病”和“盲目跳跃症”就是慢性中毒的表现，但富硒区人群中硒中毒的发生率很低，因为人的饮食中不包括高硒植物类，摄入硒不易达到中毒量。仅在美国高硒城镇出现儿童龋齿高发和婴儿出生畸形率较高等情况。

硒的急性中毒往往与工业污染有关。大多数急性接触硒及其化合物者可产生诸如眼和粘膜制激、喷嚏、咳嗽、头昏、呼吸困难、皮炎、头痛、肺水肿、恶心和呼吸臭之类综合症，延长接触可致死。上述症状往往与硒化氢的强刺激性和剧毒性有关。人体长期摄食或经肺接触硒，可产生一系列包括抑郁、神经质、胃肠紊乱、头昏、呼吸大蒜臭和出汗等综合症。有人认为硒吸收后产生大蒜臭是由于形成二甲基硒的结果，实际可能是硒被呼吸道和消化道吸收，引起发炎而变臭。日本硒整流器工人硒中毒者，表现症状为低血色性贫血和白细胞减少，以及女工月经不规则或停经。

4.2 硒对人体健康的保护作用

人和动物体中若干种酶的组成都需要有硒参加，如谷晃甘肽过氧化酶（GSH-px），它能防御游离基、过氧化物离子、单独氧离子和过氧化氢等强毒性物质对人体的危害，能抵制细胞和组织中过氧化氢和有机过氧化物的积累，从而保证人体健康。而这种酶的活性在低硒环境中很小，则使人体的某些器官失去保护而产生病变，使人体免疫力降低，而产生各种疾病：（1）克山病　这种地方性心肌病，就是由于环境中贫Se，导致机体内谷胱甘肽过氧化物酶活性降低，脂质过氧化物堆积使生物膜结构和功能受到损害，尤其是心肌含量最丰富的线粒体膜受破坏的结果。当补Se后可改善上述代谢紊乱。（2）有的学者（刘广林，1984）认为大骨节病是因为低硒的环境中人体软骨细胞，对外界致病因子处于防御能力低下状态易被伤害的结果。

4.3 硒的抗癌作用

除肝癌和大肠癌发病与低硒环境有关外，还有白血病等也与低硒有关，至于经动物试验证明的硒的抗癌作用则更为广泛。但对抗癌的机理还正在研究之中。①对急性白血病的研究（张企兰等，1986），认为谷胱甘肽过氧化物酶，可清除体内代谢产生的自由基离子，降低组织中丙二醛的浓度，而当缺乏时，丙二醛与DNA反应会诱发癌症。②DNA是生物遗传的主要物质基础，各种致癌物质都是诱发剂，可引起DNA（脱氧核糖核酸）结构发生变化，造成突变或损伤，造成癌变增加。而富含硒的谷胱甘肽过氧化物酶，可以抑制致癌物质的致突变作用，并能修复DNA的损伤，从而起到抗癌作用。③对我国鼻咽癌高发区（广东病区）研究证明，亚硒酸钠能抑制硫酸镍的诱发作用，对防治鼻咽癌有利（罗慧玲等，1986）。

4.4 硒的颉颃防毒作用

4.4.1 Se-As颉颃作用　Lerander（1972年）指出，砷对硒毒性的保护作用的调节可能是在肝脏内，砷与硒结合，通过硒醇化合物的反应，形成脱毒的共轭物而易于进入胆汁。

4.4.2 Se-Hg颉颃作用　parizek等（1974年）报告，硒化合物对汞的毒性有颉颃作用。如由20微克分子／公斤的氯化汞产生的肾和肠的损害，当给氯化汞后1小时，再给同一剂量的亚硒酸纳之类的硒即可解除。

4.4.3 Se-Cd颉颃作用　Kar（1960年）发现，镉引起大鼠的睾丸坏死能施用硒防止。如在给大鼠单一皮下注射0.45 mg氯化镉所产生的睾丸损坏，在注射镉的同时注射相当于

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

半克分子的二氧化硒，也有此保护作用。

4.4.4 Se—Ag的颉颃作用 Diplock等（1967年）及Grasso等（1969年）报告，缺乏维生素E的大鼠和鸡进食含0.15%醋酸银的食物可引起中毒，当食物中含有充足的维生素E和硒时，银不显毒性。上述各种颉颃作用的机理还有待于深入研究。

5 结 语

人体内硒的总量仅有几毫克，体组织含硒一般不超过1.0 μg／g，体内硒浓度直接与饮食硒摄入量有关，摄入量多或少可分别引起动物和人体出现中毒症和贫乏症。为保证人体健康，我国和世界各国饮用水中硒都采用不超过0.01 mg／L的标准。国内外水质调查资料证明大多数供水水源水质都低于此浓度。仅在沙漠干旱区和工业污染水源才会超过此标准，更多的地区是由于低硒而不利于人体健康。但至今还没有硒下限的标准提出。一般来讲，富含硒的地区，食物和饮水中硒浓度会偏高，但植物中硒浓度不仅决定于土壤中硒的浓度，而且还决定其可利用程度，再加上可造成不同植物性和动物性食物中含硒量有很大差异，甚至连食物加工方法不同也可影响其硒含量。结合人体对硒的吸收、储存、转化、代谢等规律，科学地确定硒的安全值应是今后硒研究重要课题。试图预防癌症的人，不遵照医嘱而饮食过量的硒，可能会有潜在的危险。其它人们必需的微量元素的补充或在门诊临床运用也都应持审慎的态度，若补充微量元素的措施在饮料、食物、药物等各方面都在无统一标准和控制情况下进行，将会使好事变成坏事。至于硒和人体健康关系的全面研究现正处于方兴未艾阶段：需要具有进行定性和定量的更快速、准确及重现性好的分析方法；需要有关于硒在水中的化学形式，氧化态和溶解度的资料；需要改进环境（水、空气、食品等）监测系统；基础研究旨在解释硒在哺乳动物系统内的分子转化；要研究硒对汞、镉和砷的毒性影响；研究环境中硒的天然和工业散发及循环；确定长期低浓度硒协同环境中其它元素对动物系统的影响；确定硒缺乏和过量对诱发和自发动物瘤的影响等。

参考文献22篇，从略。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c