

大骨节病区硒元素分布的调控机理研究 ——以四川省阿坝地区为例*

吕瑶瑶 余涛 杨忠芳** 赵万伏 郭伟 黄波铭 李鹏

(中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083)

摘要 分析了阿坝地区的岩石、饮用水、农作物及其根系土中硒的不同存在形态的分布,并结合生物有效性深入研究了硒元素分布与大骨节病病因的联系和调控机理。阿坝地区的环境(岩石、土壤、水)中全硒浓度、农作物中硒的富集系数和水溶性硒占总硒的含量均远低于非病区;硒在氧化还原条件(Eh 平均值143.27 mV)和酸碱度(pH 6.51—8.48)的控制下主要以亚硒酸态的稳定形式存在。元素铝、铁等的富集可能会促进硒的沉淀和络合,制约硒的生物有效利用率,进而导致人体硒摄入不足,最终激发人类微小病毒 B₁₉ (HPV B₁₉)的毒性,引发大骨节病。通过采取土壤增施硒肥、改善水质、改变膳食结构等方法可以有效地提高环境中硒的水平及其生物有效性,以缓解大骨节病的病情及发病率。

关键词 硒,生物有效性,水溶性硒,沉淀、络合平衡,大骨节病,阿坝地区。

大骨节病(Kaschin-Beck Disease,简称KBD)是一种典型的以侵害人体关节软骨、骰板软骨为主,导致软骨坏死,最终骨端膨大的地方性、多发性、变形性骨关节疾病^[1-5],严重制约着病区的经济发展和当地群众生活水平的提高^[6]。已有研究表明病区独特的低硒环境可能是必要的发病条件之一^[4]。

硒作为与大骨节病病情关系最密切的元素之一,在人体的多种组织和器官中均有分布,具有重要的生物学功能。它在环境中的有效性范围比较狭窄,人与动物体在摄入硒过量($>400 \mu\text{g}\cdot\text{day}^{-1}$)或缺乏($<40 \mu\text{g}\cdot\text{day}^{-1}$)时都会产生疾病^[7-11]。

本文以四川省阿坝地区典型大骨节病区为例,探讨不同介质中硒元素的分布调控机理,及其与大骨节病成因的内在联系,以期为病区生态环境的改善、为防御大骨节病提供生态地球化学依据。

1 实验部分

1.1 研究区概况

研究区阿坝县隶属阿坝藏族羌族自治州,位于青藏高原东南面与四川盆地西北边缘的交错地带(图1),地表整体轮廓为典型高原,地势高亢,平均海拔为3500—4000 m,由丘状高原面和分割山顶面组成,属水系发源地。境内垂直气候显著,冬季寒冷而漫长,夏季温凉且短暂,干雨季分明^[12]。研究区受到印支期区域低温动力变质作用的影响,其岩石类型和矿物的共生组合都十分单调,以变质砂岩、板岩为主,受变质地层主要为三叠系。原岩属于典型的冒地槽型复理石建造^[13]。此外,阿坝县交通闭塞、经济落后、当地群众饮食结构比较单一,营养摄入处于低水平状态。

1.2 实验方法

野外工作方案充分考虑了研究区地形地貌、地层分布(三叠系、第四系-残坡积、坡积、冲洪积)、构造特征、气候条件、土壤类型等地质地球化学背景的差异,大骨节病不同发病率,尤其是近3年内的儿童新发病地区差异以及1:20万水系沉积物Se、Zn等元素的地球化学分布特征等,按多目标规范DD2005-01和DD2005-03采集了岩石、饮用水、农作物及其根系土等样品,送样至国土资源部成都矿产资源监督检测中心和西华师范大学进行相关的测试分析。其中,岩石样主要采用ICP-MS法、容量法、比色法;饮用水检测依据GB/T5750—2006、GB/T7466-7494-87标准;根系土壤依据区域化探分析方法测定;农作物样

2011年9月3日收稿。

* 中央高校基本科研业务费(2010ZY54),中国地质调查局项目(1212011121156)联合资助。

** 通讯联系人, E-mail: zfyang01@126.com

品在 55 °C 下烘干后进行 ICP-MS 测定. 用荧光分光光度法测定了根系土和饮用水中不同形态的硒^[14]. 样品选用了国家一级标准物质 (GBE) 重复测定 12 次, 方法精密密度为 8.97%.

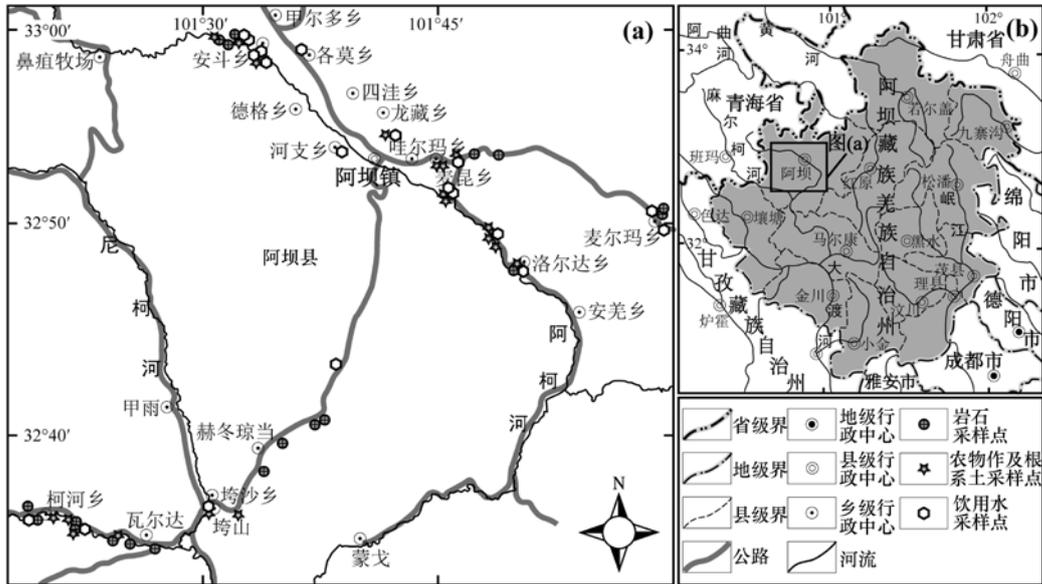


图 1 研究区采样点位图

Fig. 1 Sketch map showing study area and sampling sites

2 结果与讨论

2.1 研究区地表环境中硒元素分布特征

本文就阿坝地区的岩石 (沉积岩)、土壤 (农作物根系土) 和水体 (自来水、井水、地表水) 中硒的含量进行调查, 发现该区的地表环境普遍低硒. 对比其它区域可知, 大骨节病病区的沉积岩中硒的丰度值较小, 尤其是阿坝县病区, 硒含量的算术平均值仅为 $0.066 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1). 根系土中总硒含量的算术平均值为 $0.139 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (其标准偏差为 5.4%), 低于中国土壤 Se 的背景值 $0.29 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[15] 及 Bowen 统计的土壤中值 $0.40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[16], 符合 NAS-NRC 提出的划分低硒区土壤区间 (小于 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[17]. 此外, Hamilton 和 Lemly 推荐饮用水中 $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硒浓度为健康标准^[18], 阿坝地区饮用水平均 $0.135 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的总硒含量处于低水平状态.

表 1 不同地质区域的硒元素丰度值对比

Table 1 The abundance value of selenium in different areas

元素	全球 沉积层 ¹⁾	日本兵库县 沉积岩 ²⁾	阿坝县 病区 ³⁾	金川县 病区 ⁴⁾	壤塘县 病区 ⁵⁾	若尔盖县 病区 ⁶⁾	若尔盖县 非病区 ⁷⁾	陕西省 病区 ⁸⁾
Se/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.4	0.32	0.066	0.14	0.09	0.097	0.112	0.24

注: 1) 沉积层化学硒的丰度值^[19]; 2) 日本地质调查局 (GSJ) 所采集 46 件沉积岩样品中硒含量算术平均值^[20]; 3)、4) 中国地质大学 (北京) 2010 年所采集岩石样品中硒含量算术平均值; 5) 中国地质大学 (北京) 2009 年所采集岩石样品中硒含量算术平均值; 6)、7) 四川若尔盖县病区和非病区岩石样品平均硒含量^[21]; 8) 陕西省病区岩石样品平均化学组成^[22].

饮用水中六价硒所占的比例最大, 且与总硒含量具有极高的正相关关系 (图 2a). 考虑到轻病区的两个样品 (WJC06D 和 WJC06D) 较其它点明显富硒, 接近正常硒水平, 因此暂且将其剔除以考虑不同饮用水和病区类型的约束. 由图 2b 可知, 地表水中的总硒和六价硒含量皆较自来水和井水低. 在大骨节病重病区, 六价硒含量偏低; 轻病区的含硒量则相对较高 (图 2c). 四价硒和腐殖态硒在不同类型的饮用水中的含量关系较为一致, 大体呈地表水 > 自来水 > 井水的趋势 (图 3).

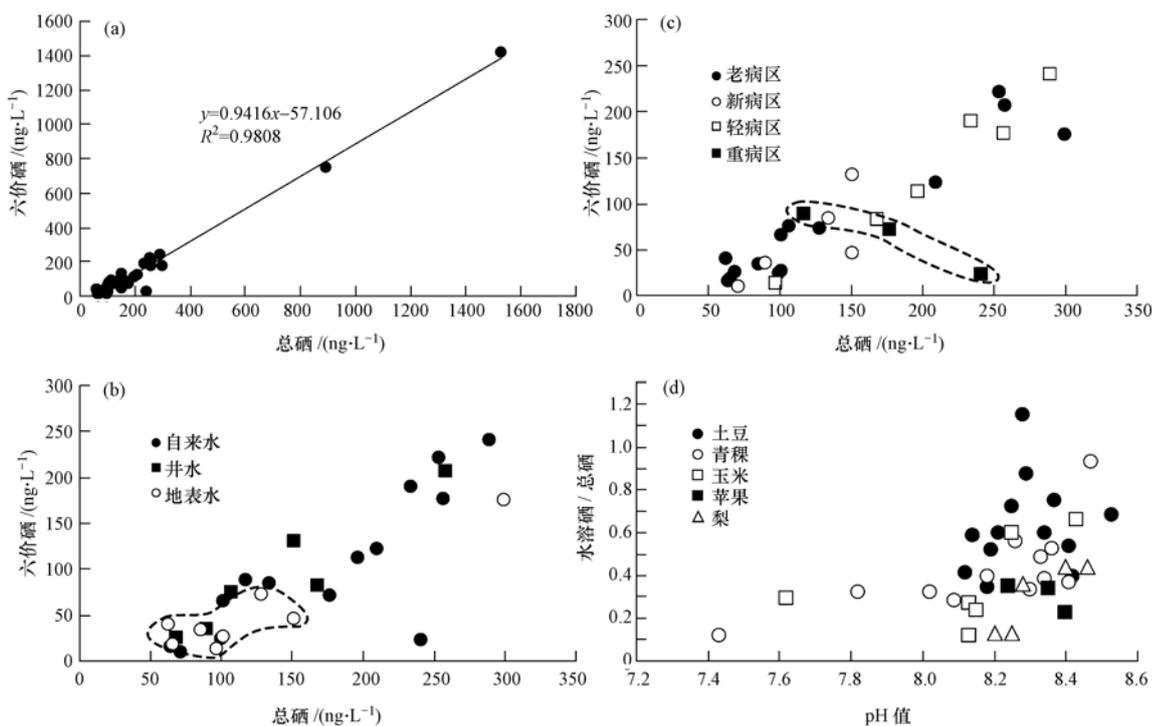


图2 阿坝饮用水及根系土中硒含量

(a、b、c) 饮用水中六价硒对总硒的散点图;(d) 根系土中水溶性硒含量/总硒含量和 pH 值的关系图

Fig.2 Selenium in drinking waters and cultivated soils of Aba County

(a、b、c) Se(VI) vs. Se(Total) diagrams in drinking water; (d) Water-soluble selenium/total selenium vs. pH diagram in cultivated soils

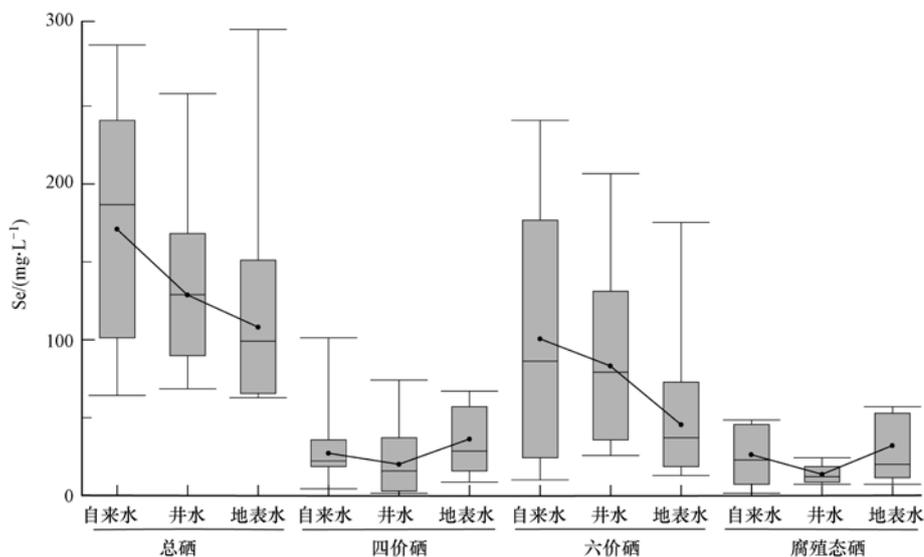


图3 阿坝不同类型饮用水中不同赋存形态硒含量

Fig.3 Selenium speciation in drinking water of Aba County

在中性-弱碱性根系土体系中,硒元素在农作物中的富集系数偏低(图4),水溶性硒占总硒含量的比例微小,仅为0.32%—2.48%(表2)。据阿坝地区的地理特征可推测其土壤总硒含量不仅取决于成土母质,还与生物学过程、土壤发育有关,因此土壤有机质是影响该区土壤总硒含量的重要因素。

结合何振立^[24]对16种土样资料统计的结果(土壤总硒含量与土壤有机碳含量的相关性最佳),本文采用有机质的C与有机态Se的质量比C/Se指示土壤中硒的植物有效性。据表3可见,阿坝地区土壤有机质中C/Se质量比偏高,反映了硒元素生物有效性偏低的状况。在中性-弱碱性范围内,水溶性硒在

总硒中的比例与 pH 呈正相关(图 2d),其相关程度受控于农作物的种类.此外,对比四价硒、六价硒和腐殖态硒在不同农作物(土豆、青稞、玉米、苹果和梨)根系土中的含量(图 5)显示,各类农作物根系土中六价硒的含量基本持平,土豆根系土略高;四价硒和腐殖态硒在玉米根系土中的含量相对较高,土豆、梨次之,青稞、苹果则相对较低(由于采样和实验测试条件的限制,苹果和梨根系土的腐殖酸态硒仅检测出一组数据).与饮水中各类赋存形式的硒不同的是,本区水溶性硒中的四价硒和六价硒含量比例相当,腐殖态硒占总硒中的比例略高,即该病区的表层土壤中腐殖酸结合态硒是一种较为优势的形态.

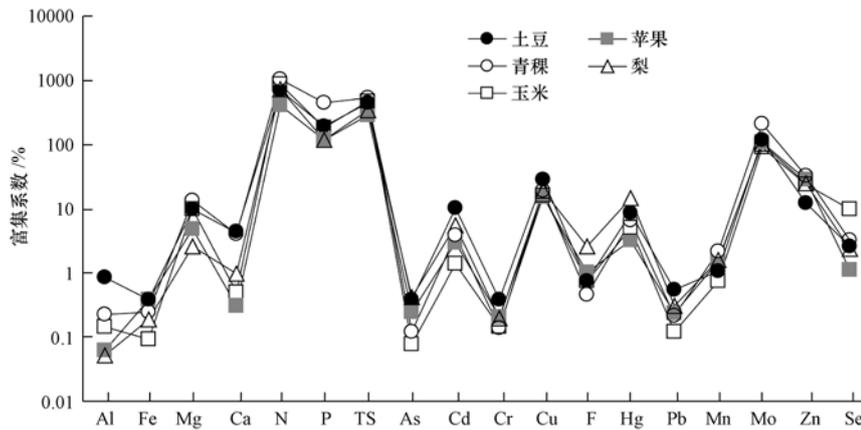


图 4 农作物与其根系土化学元素的富集系数

Fig. 4 Enrichment coefficient of 18 elements in crops and their soils

表 2 不同地区土壤中硒的形态及水平($\bar{x} \pm s$)

Table 2 Selenium forms and levels($\bar{x} \pm s$) in soils from different areas

采样地区	样品数 <i>N</i>	总硒(T) /(ng·g ⁻¹)	水溶性硒(W) /(ng·g ⁻¹)	(W/T)/%
中国表层耕作土壤 ^[11]	198	269 ± 381	6.0 ± 7.0	2.23
中国表层自然土壤 ^[11]	157	206 ± 227	7.0 ± 15.0	3.40
山东邹县(正常) ^[23]	4	141.5 ± 31.2	16.5 ± 3.2	11.66
新疆喀什市(正常) ^[23]	10	142.7 ± 9.1	14.6 ± 1.6	10.23
北京市海淀区(正常) ^[23]	7	281.4 ± 24.1	38.8 ± 4.6	13.79
陕西永寿(KBD) ^[23]	31	86.4 ± 16.0	6.9 ± 1.5	7.99
陕西石泉(KBD) ^[23]	25	67.2 ± 23.3	4.4 ± 1.4	6.55
四川松潘(KBD) ^[23]	6	137.3 ± 7.8	3.4 ± 0.3	2.48
四川壤塘(KBD)*	60	130.6 ± 3.5	0.46 ± 0.10	0.35
四川阿坝(KBD)**	21	110.81 ± 17.66	0.604 ± 0.292	0.55
四川金川(KBD)**	18	171.11 ± 64.43	0.551 ± 0.237	0.32

注: * 数据来源于中国地质大学(北京) 2009 年采集样品测试; ** 数据来源于中国地质大学(北京) 2010 年采集样品测试; KBD 代表大骨节病区.

表 3 不同地区有机质中 C/Se 比值

Table 3 The C/Se ratios of the organic matter in different areas

采样地区	C/Se 平均值(× 10 ⁶)	数据来源
美国加州高硒区(硒中毒)	0.14	Zasoski et al. ^[25]
浙江龙游红砂土地区(正常)	3.25	何振立等 ^[24]
浙江嵊县紫色土地区(轻病区)	8.33	何振立等 ^[24]
云南楚雄病区	42.93	何振立等 ^[24]
四川阿坝地区	76.70	研究区采样

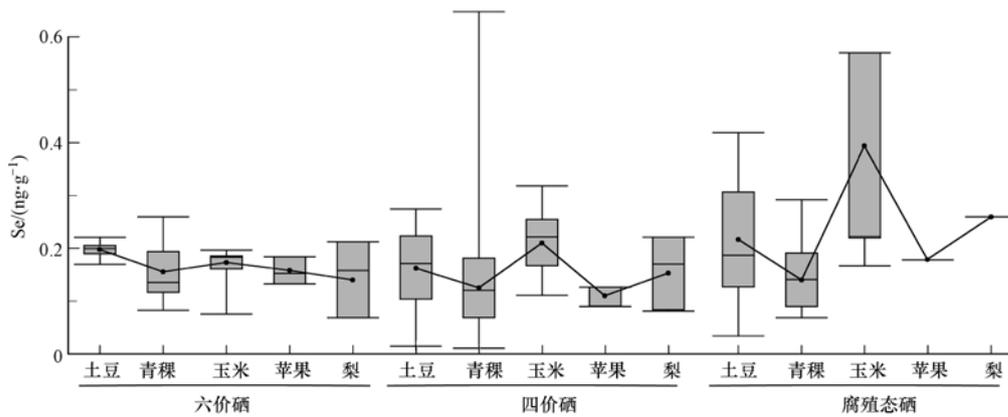


图5 阿坝不同农作物根系土中不同赋存形态的硒含量

Fig. 5 Selenium content of every forms in cultivated soils of Aba County

2.2 硒元素的化学平衡机理分析

2.2.1 硒的氧化-还原平衡机理

硒的氧化还原平衡受控于环境的氧化还原电位(Eh 值)和酸碱度(pH 值),常可反映于 Eh-pH 相位图上. 同理,Elrashidi 等^[26]利用 $(pe + pH)$ 将控制土壤溶液中硒浓度的硒主要存在形式划分为以下几类:(1) 当 $(pe + pH) < 7.5$ 时,硒化物($HSe^-/Se^{2-}/H_2Se/MSe$)为主;(2) 当 $(pe + pH) = 7.5—15.0$ 时,亚硒酸根($H_2SeO_3/HSeO_3^-/SeO_3^{2-}$)占优势;(3) 当 $(pe + pH) > 15.0$ 时,硒酸根(SeO_4^{2-})成为溶液中的优势离子^[26-29]. 据统计,研究区饮用水中的 $(pe + pH)$ 处于 7.367—9.363 之间,平均 8.401,可初步判定阿坝地区环境中亚硒酸态硒占优势. 标况下假设饮用水的离子强度 $I \approx 0$,则硒溶解度在 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 Eh-pH 相位图更适合描述自然环境中水溶性硒的行为^[30],据此将研究区饮用水样品(pH 6.51—8.48, Eh 平均值 143.27 mV)投于 Eh-pH 相位图(图 6a),再次证实了该地区亚硒酸态硒的存在相对于硒酸态硒稳定.

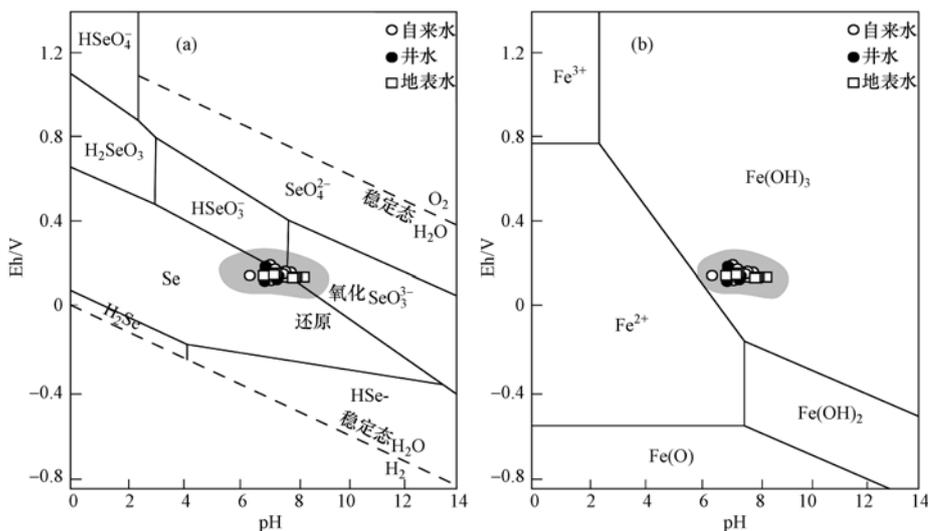


图6 阿坝地区无机形态硒(a)和铁(b)的 Eh-pH 相位图(Se 底图据文献[31];Fe 底图据文献[32])

Fig. 6 The Eh-pH phase diagram of inorganic selenium and iron in Aba County

就无机态的硒而言,存在 3 类主要的氧化还原对, $Se(0)/Se(-II)$ 、 $Se(IV)/Se(0)$ 、 $Se(VI)/Se(IV)$. 其中, $Se(IV)/Se(0)$ 和 $Se(VI)/Se(IV)$ 氧化还原对的化学平衡及其对应的标准电动势 E^\ominus 值如表 4^[33]. 据公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$ (其中, n 代表 n 摩尔的电子, F 表示单位物质的量的电子所带电量; $1F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), 当 E^\ominus 为正值时, $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 平衡反应为自发进行. 结合研究区所测得饮用水 Eh = 112 mV—190 mV 可推知易被土壤吸附的亚硒酸态硒 $Se(IV)$ 和植物利用效率较高的 $Se(VI)$ ^[34] 趋

于减少.此外,Se的氧化还原性质间于 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电对和 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ 电对,即 HSeO_3^- 先于 Mn^{2+} 被氧化,而 SeO_4^{2-} 则先于 Fe^{3+} 被还原,可为从氧化还原角度探究 Mn、Fe 对 Se 的影响提供理论基础.

表 4 标况(25 °C, 1 atm)下硒元素 Se(IV)/Se(0)、Se(VI)/Se(IV)氧化还原对的标准电动势

Table 4 Standard potentials of Se(IV)/Se(0) and Se(VI)/Se(IV) under the standard condition (25 °C, 1 atm)

化学平衡反应式	标准电动势 E^\ominus/mV
Se(IV)/Se(0):	
$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	740
$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	780
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	903
Se(VI)/Se(IV):	
$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1090
$\text{HSeO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1008
$\text{HSeO}_4^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	760
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1139
$\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1060
$\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	811

研究区数据反映了 Se(VI)的含量很大程度取决于总硒量(图 2).其中,地表水中 Se(VI)基本处于较低水平(图 2b),这可能是由于地表水中的 Se(VI)易受水流作用而流失所致;相对而言,自来水与井水中的 Se(VI)较稳定.此外,重病区的 Se(VI)含量偏低,且与总硒含量无正比关系(图 2c),推测该区水体中 Se(VI)的存留受氧化还原条件约束.研究区饮用水样品基本处于氧化还原过渡区域,反映其相对低的氧化还原电位及酸性-弱碱性的条件(图 6a).相对而言,Se(IV)与腐殖酸态硒不易为生物体吸收利用.另结合大骨节病区饮用水多为地表水的现象,则富 Se(IV)、腐殖酸态硒与贫 Se(VI)的地表饮用水(图 3)抑制了生物体对硒的吸收利用,并可能导致大骨节病被激发.

2.2.2 硒的沉淀-溶解平衡机理

研究区的饮用水中的 Al、Fe(主要以高价态形式存在(图 6b))较其它元素富集,有害重金属元素 Hg、Cd 含量较低(图 7),水质较好.一般而言,硒常与其它元素存在沉淀-溶解平衡,并在一定条件下结合沉淀,进而支配环境中硒的浓度.自然界中常见的亚硒酸盐在标准状况下的沉淀-溶解平衡反应及其平衡常数见表 5.考虑到标准摩尔吉布斯函数($\Delta_r G_m^\ominus$)与平衡常数 $\text{p}K_s^\ominus$ 之间的关系: $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus = RT \text{p}K_s^\ominus / \text{lge}^{[35]}$,可推知平衡常数 $\text{p}K_s^\ominus$ 值越大,则 $\Delta_r G_m^\ominus (>0)$ 就越大,即反应更倾向于向生成亚硒酸盐的方向进行.由于亚硒酸根离子与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 反应的平衡常数 $\text{p}K_s^\ominus$ 值明显比其它反应大($\text{p}K_s^\ominus > 30$),因此亚硒酸根离子极易与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 结合形成 $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ 或是 $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$ 沉淀.加之饮用水中所富集的 Fe 主要为高价态,这为硒的沉淀提供充足物质来源,最终可能导致水中可溶性硒的含量骤减.

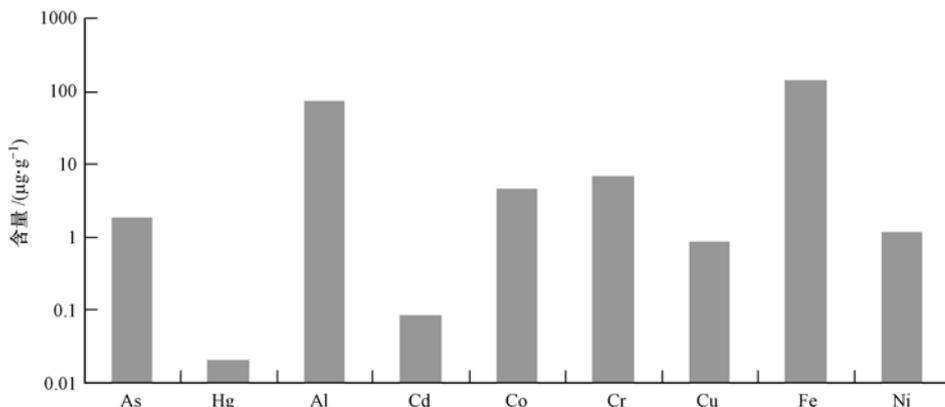


图 7 饮用水中各元素的平均含量

Fig. 7 Average contents of nine elements in drinking water

表 5 标准状况(25 °C, 1 atm)下亚硒酸盐的沉淀-溶解平衡反应

Table 5 The precipitation-dissolution equilibrium of selenite under the standard condition(25 °C, 1 atm)

化学平衡反应式	pK_s^\ominus
$\text{HgSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	13.90 ^[26]
$\text{Hg}_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Hg}^+ + \text{SeO}_3^{2-}$	14.23 ^[26]
$\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SeO}_3^{2-}$	32.47 ^[36]
$\text{CdSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	8.84 ^[26]
$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	7.24 ^[37]
$\text{CuSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	8.42 ^[37]
$\text{FeSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	9.99 ^[36]
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SeO}_3^{2-}$	33.00 ^[38]
$\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{SeO}_3^{2-} + 4\text{OH}^-$	62.70 ^[27]
$\text{NiSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	10.11 ^[36]
$\text{MgSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	8.99 ^[36]
$\text{MnSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	7.11 ^[39]
$\text{ZnSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	10.26 ^[36]
$\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	6.76 ^[26]

2.2.3 硒的络合-解离平衡机理

一般而言,土壤吸附硒的能力不仅受土壤本身酸碱性、氧化还原特性的影响,还与其中有机质含量、矿物组成(包括粘粒和其它元素含量)有关,并涉及土壤对硒的吸附作用.广义的吸附包括了物理吸附作用和化学吸附作用(或称专性吸附).前者(主要吸附硒酸态硒 Se(VI))由静电引力引起,亲合力较低,仅能形成外层的表面络合物,因此易被解吸重新进入土壤溶液中;后者(主要吸附亚硒酸态硒 Se(IV))则是以形成内络物的形式使生物硒的有效性大大降低^[27].在低硒条件下,铁氧化物对硒的吸附能力最强,其次为铝氧化物、锰氧化物.

经区域化探测研究区农作物根系土样中 Fe、Mg、Ca、N、Cu、Zn 的含量及其富集系数均相对较高(图 4).结合亚硒酸盐的络合-解离平衡反应及其平衡常数(表 6)可得与沉淀-溶解平衡类似的结果,即 Fe 等元素的富集可能是加速硒的络合及生物硒有效性降低的重要原因.

表 6 标准状况(25 °C, 1 atm)下亚硒酸盐的络合-解离平衡反应

Table 6 The complexation-dissociation equilibrium of selenite under the standard condition(25 °C, 1 atm)

化学平衡反应式	pK_d^\ominus
$\text{FeHSeO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{HSeO}_3^-$	2.81 ^[33]
$\text{FeSeO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SeO}_3^{2-}$	11.15 ^[40]
$\text{MgSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	2.87 ^[41]
$\text{CaSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	3.17 ^[41]
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{SeO}_3^{2-}$	-0.06 ^[26]
$\text{NH}_4\text{HSeO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HSeO}_3^-$	-0.02 ^[26]
$\text{CuSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	-0.02 ^[26]
$\text{ZnSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	-0.06 ^[26]

2.3 硒的生物有效性

硒元素在岩石、水、土壤和植物、动物(人)组成的生态系统中循环流动(图 8),其中植物起到了重要的桥梁作用,可见人体硒的摄入主要受制于土壤输出硒及农作物输入硒的通量,即硒的植物有效性.土壤中硒的有效性不仅与其含量有关,还取决于它的赋存形态及分布特征^[24].

硒在植物中较低的富集系数一定程度上反映了研究区植物硒的有效性水平(图 4).此外水溶态硒易被植物所吸收,因此也常被作为衡量土壤中硒有效性的标尺^[25].对比中国土壤平均值、大骨节病非病区及若干大骨节病病区的 $W(\text{水溶性硒})/W(\text{总硒})$,可知阿坝地区水溶态硒在总硒中的比例极其微小(表 2),也是植物利用硒效率较低的反映.就无机硒而言,受氧化还原条件、酸碱度和铁等元素对硒沉

淀、络合的影响,阿坝地区易被土壤吸附的亚硒酸态硒 $\text{Se}(\text{IV})$ 和植物利用效率较高的 $\text{Se}(\text{VI})$ 含量可能趋于减少,进而促使进入食物链循环的硒总量较少,即生物有效利用率较低,最终导致人体摄入硒含量的不足.此外,若干低分子量的有机态硒(如含硒氨基酸)也具有水溶性,因此在评价土壤硒的有效性时,还应考虑其有机态硒的贡献^[24].研究区土壤中腐殖态硒占(水溶性)总硒比例大于饮用水(图3、图5),可能与受生物作用明显的农作物根系土中较高有机质含量有关.

综上所述,阿坝地区硒的生物有效利用率较低(高的 C/Se 质量比(表3)),可能造成人体硒摄入不足,使人类微小病毒 B_{19} (HPV B_{19}) 更易受激发,毒性增强并引起大骨节病的发生^[42].结合以上大骨节病区硒元素分布的调控机理,补硒时提高硒的生物有效利用率应成为防治大骨节病的重心.现以四川省阿坝地区为例提出几点建议:

农业补硒: 直接对土壤增施硒肥、叶片喷肥和浸种或改耕吸硒能力强的作物;通过增施氮肥(如硝酸钙)或磷肥提高 $\text{Se}(\text{IV})$ 吸附点位的竞争能力,增施石灰或生理碱性肥料调节土壤酸碱度,利用生物合成^[43-44]、生物发酵技术等方法提高生态循环中硒的有效利用率.

改水: 通过增加水中有效硒的方法或寻求有效硒含量较高的水源(如井水),可适当控制大骨节病的蔓延.

改变膳食结构: 发展社会经济、促进交通的便利以改善病区群众膳食结构相对单一的现状,通过换粮(如大米),提高小麦、水稻和豆类作物比例,发展商品经济及促进食物的交流等实现饮食的多样化.

化学药物补硒: 直接服用有机(硒蛋氨酸)或无机(亚硒酸钠或硒酸钠、维生素 C、E)的抗氧化补硒药片和硒碘盐,可提高硒的营养水平^[22,45-46].

搬迁: 针对少数极端病区,在顾及大量人力、物力、财力的消耗下可适当采取搬迁的措施.

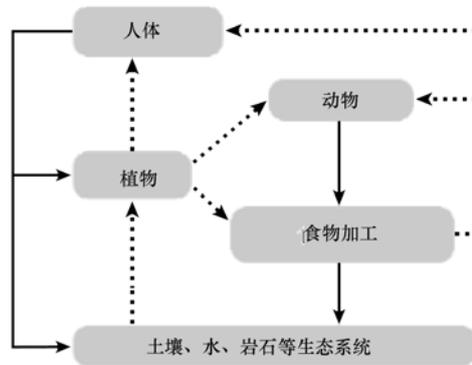


图8 生态系统及食物链中硒元素的循环图解^[43]

Fig. 8 The cycle of selenium in ecosystem and food chain

3 结论

(1) 阿坝大骨节病病区的沉积岩中硒的丰度值为 $0.066 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 农作物根系土中总硒含量的算术平均值为 $0.139 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 饮用水中平均硒浓度为 $0.135 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明该地区环境中硒缺乏.

(2) 阿坝地区的饮用水酸碱度在 pH 6.51—8.48 之间, Eh 平均值 143.27 mV, 亚硒酸态硒为较稳定的存在形态, 饮用水中 $\text{Se}(\text{IV})$ 的贫缺可能是影响病区群众有效吸收利用硒的重要因素. 同时 Al、Fe 等元素的富集可能促进可溶态硒的沉淀和络合, 进而进入食物链.

(3) 阿坝地区的硒在农作物中富集系数偏低, 水溶性硒占总硒的比例仅为 0.32%—2.48%, 土壤有机质中 C/Se 质量比高达 76.70×10^6 , 反映了在土壤-植物体系中硒的生物有效利用率偏低, 进而制约人体硒的摄入.

致谢: 感谢西华师范大学王大成研究员提供的无私帮助, 感谢四川省地质调查院阚泽忠教授级高级工程师、金立新教授级高级工程师在野外工作中提供的支持和帮助.

参 考 文 献

- [1] Tan J A, Huang Y J. Selenium in geo-ecosystem and its relation to endemic diseases in China[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 57-58: 59-68
- [2] 范中学. 外环境低硒与大骨节病[J]. *微量元素与健康研究*, 2005, 22(6): 64
- [3] 王建平, 谢洪毅. 阿坝壤塘县大骨节病区区域环境水文地质调查[J]. *水科学与工程*, 2006, 20(1): 48-51
- [4] 李景岩. 硒与大骨节病[J]. *中国地方病防治杂志*, 2008, 23(6): 435-436
- [5] 王洪艳, 陈昭. 大骨节病与发中微量元素硒含量关系的配对研究[J]. *中国地方病防治杂志*, 2008, 23(1): 59-60
- [6] 许模, 刘国, 陈旭, 等. 川西北高原壤塘县大骨节病区水环境微量元素分析[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 600-606
- [7] Bech J, Suarez M, Reverter F, et al. Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar-Sechura (Peru)[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 107: 136-145
- [8] Dissanayake C B, Chandrajith R. Introduction to Medical Geology, Selenium-A New Entrant to Medical Geology[M]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009:205-222
- [9] Levander Q A. Selenium requirements as discussed in the 1996 Joint FAO/IAWA/WHO expert consultation on trace elements in human nutrition[J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 1997, 10: 214-219
- [10] Navarro-Alarcon M, Cabrera-Vique C. Selenium in food and the human body; A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 400: 115-141
- [11] Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, et al. Selenium in soil and endemic disease in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 284: 227-235
- [12] 阿坝州人民政府. 阿坝州年鉴[M]. 四川:四川出版集团巴蜀书社, 2009: 44-46,164-167,303-320
- [13] 四川省地质矿产局. 四川省区域地质志[M]. 北京:地质出版社, 1991
- [14] Wang D, Alfthan G, Aro A. Determination of total and dissolved selenium species in natural water samples using fluorometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28: 383-387
- [15] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990
- [16] 邢光熹, 朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学[M]. 北京:科学出版社, 2003: 49-176
- [17] Gupta U C, Winter K A. Selenium content of soils and crops and the effects of lime and sulfur on plant selenium[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1975, 55: 161-166
- [18] Hamilton S J, Lemly A D. Water-sediment controversy in setting environmental standards for selenium [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1999, 44: 227-235
- [19] 黎彤. 岩石圈及其结构层的元素丰度[J]. *地质学报*, 1985, 59(3): 219-227
- [20] Tamari Y, Ogawa H, Fukumoto Y, et al. Selenium content and its oxidation state in igneous rocks, rock-forming minerals, and a reservoir sediment[J]. *The Chemical Society of Japan*, 1990, 63: 2631-2638
- [21] 李亮, 安永会, 李旭峰, 等. 四川若尔盖县大骨节病区地质环境特征分析[J]. *水文地质工程地质*, 2010, 37(4): 126-134
- [22] Fang W X, Wu P W, Hu R Z, et al. Environmental Se-Mo-B deficiency and its possible effects on crops and Keshan-Beck Disease(KBD) in the Chousang area, Yao County, Shaanxi Province, China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2003, 25: 267-280
- [23] 孙淑庄, 曹静祥, 李茂忠, 等. 某些地方性疾病地区环境中硒的研究——硒的水平及形态[J]. *卫生研究*, 1995, 24(3): 141-147
- [24] 何振立, 杨尚娥, 祝军, 等. 中国几种土壤中的有机态硒及其分布特征[J]. *环境科学学报*. 1993, 13(3): 281-287
- [25] Zasoski R J, Burau R G, Abrams M M. Organic selenium distribution in selected California soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, 54(4): 979-982
- [26] Elrashidi M A, Adriano D C, Workman S M, et al. Chemical equilibria of selenium in soil; A theoretical development[J]. *Soil Science*, 1987, 144(2): 141-151
- [27] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1998: 341-361
- [28] 李辉勇. 土壤溶液中硒的价态变换及其影响因素[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2001, 27(2): 139-142
- [29] 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 等. 环境中硒存在形式的研究现状[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(1): 75-81
- [30] Reddy K J, Zhang Z, Blaylock M J, et al. Method for detecting selenium speciation in groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29: 1754-1759
- [31] 姚林波, 高振敏, 龙洪波. 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(3): 62-67
- [32] Mushak P. Potential impact of acid precipitation on arsenic and selenium[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1985, 63: 105-113
- [33] Seby F, Potin-Gautier M, Giffaut E, et al. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C[J]. *Chemical Geology*, 2001, 171: 173-194
- [34] Neal R H, Sposito G, Holtzclaw K M, et al. Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51(5): 1161-1165
- [35] 王明华, 徐端韵, 周永秋, 等. 普通化学(第五版)[M]. 北京:高等教育出版社, 2002: 47-66
- [36] Essington M E. Estimation of the standard free energy of formation of metal arsenates, selenates and selenites[J]. *Soil Science Society of*

- America Journal, 1988, 52: 1574-1579
- [37] Feroci G, Fini A, Badiello R, et al. Interaction between selenium derivatives and heavy metals ions: Cu^{2+} and Pb^{2+} [J]. Microchemical Journal, 1997, 57: 379-388
- [38] Geering H R, Cary E E, Jones H P, et al. Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils[J]. Soil Science Society of America Proceedings, 1968, 32: 35-40
- [39] Sharmasarkar S, Reddy K J, Vance G F. Preliminary quantification of metal selenite solubility in aqueous solutions [J]. Chemical Geology, 1996, 132: 165-170
- [40] Rai D, Felmy A R, Moore D A. The solubility product of crystalline ferric selenite hexahydrate and the complexation constant of FeSeO_3^+ [J]. Journal of Solution Chemical, 1995, 24: 735-752
- [41] Liu C W, Narasimhan T N. Modeling of selenium transport at the Kesterson reservoir, California, USA [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1994, 15: 345-366
- [42] 王治伦. 大骨节病 4 种病因学说的同步研究[J]. 西安交通大学学报(医学版), 2005, 26(1): 1-7
- [43] Yang X E, Chen W R, Feng Y. Improving human micronutrient nutrition through biofortification in the soil-plant system: China as a case study [J]. Environ Geochem Health, 2007, 29: 413-428
- [44] Bouis H. Enrichment of food staples through plant breeding: A new strategy for fighting micronutrient malnutrition [J]. Nutrition Reviews, 1996, 54: 131-137
- [45] 吴耀明, 杨玉爱. 硒的土壤化学及其生物有效性[J]. 广东微量元素科学, 1996, 3(7): 14-20
- [46] 曾静, 罗海吉. 微量元素硒的研究进展[J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(02): 52-56

The regulation mechanism of selenium distribution in Kaschin-Beck disease area: a case study in Aba area, Sichuan Province

LU Yaoyao YU Tao YANG Zhongfang* ZHAO Wanfu GUO Wei
HUANG Boming LI Peng

(School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China)

ABSTRACT

The distribution of selenium species in rocks, drinking water, crops, cultivated soils and their relevant bioavailability in Aba, Sichuan were investigated. In Aba area, total selenium concentration in the environment (including rocks, soils and water), selenium enrichment coefficient in the crops, and the percentage of water-soluble to total Se were all much lower than those in disease-free areas. Selenite was found to be the most stable species when oxidation-reduction potential ($E_{h_{\text{mean}}} = 143.27 \text{ mV}$) and acidity (pH 6.51—8.48) were controlled. Accumulation of Al, Fe and other elements might enhance the precipitation and complexation of Se, reduce the bioavailability of Se, and result in selenium deficiency in humans. Consequently, the toxicity of B_{19} (HPV B_{19}) might be stimulated which could induce the Kaschin-Beck disease (KBD). Therefore, KBD can be prevented by increasing the selenium levels and its bioavailability with various methods, such as fertilizing soils with selenate, improving drinking water quality, ameliorating dietary structure.

Keywords: selenium, bioavailability, water-soluble selenium, precipitation & complexation equilibrium, Kaschin-Beck disease, Aba area.