

文章编号: 0254-5357(2016)01-0001-09

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.01.002

水生生态系统中汞-硒相互作用研究进展

南雪娇, 余晓平, 郭金玲, 郭亚飞, 邓天龙*

(天津科技大学, 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457)

摘要: 甲基汞是汞存在于水生生态系统(水体、沉积物和水生生物)毒性最强的形态,并通过食物链的传递对生物体产生危害,因此有效控制汞的甲基化过程是汞环境化学和毒理学研究的重要课题。生物体内的硒对汞的甲基化过程有明显的抑制作用,明确汞和硒在水生生态系统的形态特征以及汞-硒相互作用机制,有助于解决汞污染问题。汞在生物体内的毒性与生物体内硒含量紧密相关,汞与硒相之间的相互作用主要表现在生成不溶的化合物促使汞去甲基化或受生物体内硒相关酶抑制被直接排除于生物体外,从而抑制了汞的毒害作用。本文评述了汞、硒在水生生态系统中的形态特征,指出在水体中合理添加硒化合物可抑制无机汞在生物体内甲基化过程,深入研究生物体内汞和硒相互作用机制及其生理效应是该领域未来发展方向。

关键词: 水生生态系统; 汞; 硒; 形态特征; 拮抗作用

中图分类号: O613.52; O614.243 **文献标识码:** A

水生生态系统包括水体、沉积物和水生生物。汞和硒在水生生态系统中主要存在形态有汞单质(Hg^0)、一价汞(Hg^+)、二价汞(Hg^{2+})、硫化汞(HgS)、甲基汞(CH_3Hg^+)和四价硒(SeO_3^{2-})、六价硒(SeO_4^{2-})、硒代蛋氨酸(SeMet)和硒代半胱氨酸(SeCys)^[1]。水生生态系统中,无机汞和无机硒形态主要存在于水体及沉积物,而有机汞和有机硒形态主要存在于水生生物体。汞的甲基化过程主要发生在水生生态系统,甲基汞(CH_3Hg^+)是汞在水生生态系统中毒性最强的形态,严重危害水生生物的繁殖和生长,并可通过食物链危害人体健康。汞的甲基化对生物的毒害主要表现在破坏生物细胞内的硒代半胱氨酸循环、抑制硒相关酶的抗氧化损害的活性、损害保护大脑神经元细胞抵制甲基汞毒性等。因此,如何有效控制水生生态系统中汞的甲基化过程成为当今科学界迫切的任务。1967 年 Parizek 等^[2]首先报道了小鼠体内汞的毒性可受硒的明显抑制,为解决汞所引起的危害提供了潜在的途径,近年来有关硒能对水生生物体中甲基汞毒性及富集产生抑制作用的报道也显著增多^[1,3-4],进一步表明生

物体体内硒含量的增加可有效抑制汞毒性效应,同时也有研究表明通过在湖水中人为地添加无机硒化合物可降低其在水体及沉积物中的汞含量^[5-6],这对于解决水生生态系统中汞污染问题具有重要指导意义。本文针对水生生态系统(水体、沉积物和水生生物)中汞和硒存在形态特征及分布特点和汞-硒相互作用机制研究现状及进展进行了总结和评述。

1 水体和沉积物中汞硒形态特征及相互作用

1.1 水体中汞和硒的形态特征

水体中汞的来源主要为河流输入、地表径流输入、地下水输入、大气汞干湿沉降等,其赋存形态多样(表 1)。水体中 Hg^{2+} 的光化还原反应是淡水湖泊中 Hg^0 的主要来源机制^[13]。此外, Hg^+ 的歧化反应, Hg^{2+} 的生物和非生物化学还原以及与有机和无机配位体(如 OH^- 、 Cl^- 、 S^{2-})发生各种螯合和络合反应,都是产生 Hg^0 的重要机理,这些反应受 pH、盐度、甲基化过程等各种因素的影响。水体中有机汞主要包括甲基汞和二甲基汞两种形态,主要来源于汞自身的甲基化或沉积物的释放^[14]。在天然水体

收稿日期: 2015-07-22; 修回日期: 2015-12-29; 接受日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276194); 天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(15JCQNJC08300); 天津市高等学校科技发展基金计划项目(20140511)

作者简介: 南雪娇,硕士研究生,海洋化学专业。E-mail: nxj921011@163.com。

通讯作者: 邓天龙,教授,博士生导师,主要从事海卤水资源综合利用、可再生资源利用技术和海洋化学研究。
E-mail: tldeng@tust.edu.cn。

中甲基汞由于其强稳定性质而普遍存在,浓度一般在 0.02 ~ 0.30 ng/L 之间,在水体缺氧层可高达 1.0 ng/L 以上^[15];而对于二甲基汞,由于其具有较强的挥发性则不易存留于水体中。

值得指出的是,环境中的汞可进行一系列的生物和化学转化,如 Hg^{2+} 的甲基化过程主要发生在湿地系统和水生生态系统^[16],汞的甲基化过程普遍被认为是由硫酸还原菌参与的微生物过程^[17],甲基汞的毒性还与硫化物、溶解氧、硫酸盐、氧化还原电位和微生物作用有关^[16,18-19]。研究表明,促进水体中无机汞向甲基汞转化的因素有温度升高、低溶解氧、低 pH、高有机质环境以及硫酸盐还原菌、铁还原菌作用^[20]。如上世纪在日本新泻市和水俣市发生的“水俣病事件”就是汞在水环境中经过一系列生物和化学转化形成甲基汞污染造成的。水体中的甲基汞易通过食物链传递累积以高浓度聚集在鱼类和贝壳类体内,致使人食用后产生慢性甲基汞中毒。

水体中硒及其化合物主要来源于大气降雨、岩石、水土流失及水中生物体的腐解。一般而言,海水中硒的总量为 4 ~ 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,河水中为 0.5 ~ 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,富硒地区可达 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Pyrzyska^[21]研究表明,地下水中总硒含量变化范围在 0.1 ~ 400.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,在特定的地球化学背景可达到 6000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[22]。水体中的硒主要以硒化物、硒酸盐和亚硒酸盐为主(表 1),而硒酸盐和亚硒酸盐可吸收氧化铁,以胶体硒的形式存在于水体或沉积物中。无机或有机硒可在微生物代谢作用下生成 Se^0 和 Se^{2-} (或 HSe^-)^[23],其中无机硒也可通过非生物作用生成 Se^0 ,并在 Fe^{2+} 或溶解态的硫化物存在时,亚硒酸盐可在厌氧条件下被还原为 Se^{2-} 或 HSe^- ^[24]。

1.2 沉积物中汞和硒的形态特征

水体沉积物中汞的含量一般在 10 ~ 200 ng/g ^[25](干重),但在汞污染水域和河口区域,汞的含量相对较高。河流沉积物中甲基汞一般占总汞的 1% ~ 1.5%,而在河口和海洋中则少于 0.5%。Jin 等^[5-6]对厌氧湖和富氧湖的沉积物研究发现,在相同的条件下,由于厌氧环境中微生物作用会加速汞甲基化作用,导致厌氧沉积物中甲基汞的含量高于富氧沉积物中甲基汞含量。2014 年赵健^[26]对上海滨岸潮滩汞污染情况进行了分类系统的研究,结果发现,沉积物中汞含量平均为 $0.30 \pm 0.13 \mu\text{g}/\text{g}$,其主要赋存状态为元素汞和和硫化汞,其中硫化汞占总汞的 37.7% ~ 85.3%;尽管潮滩沉积物中总汞的含量较高,但沉积物中生物可利用态汞的含量较低。

表 1 水生生态系统中的汞和硒

Table 1 Hg and Se in the aquatic ecosystem					
元素	化合物	化学式	毒性	介质	参考文献
汞	单质汞	Hg	中度毒性	水体、 沉积物	[7 - 8]
	氯化亚汞	HgCl	中度毒性		
	氯化汞	HgCl ₂	高度毒性		
	硫化汞	HgS	中度毒性	水、沉积物、 生物体	
	二甲基汞	(CH ₃) ₂ Hg	高度毒性		
	甲基汞	CH ₃ Hg ⁺	高度毒性		
	乙基汞	CH ₃ CH ₂ Hg ⁺	高度毒性		
硒	单质硒	Se	轻度毒性	沉积物、 水体	[9 - 12]
	亚硒酸盐	SeO ₃ ⁻	高度毒性		
	硒酸盐	SeO ₄ ⁻	高度毒性		
	硒代蛋氨酸	C ₅ H ₁₁ NO ₂ Se	中度毒性	生物体	
	硒代胱氨酸	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Se ₂	中度毒性		
	硒代半胱氨酸	C ₃ H ₇ NO ₂ Se	中度毒性		
	二甲基硒化合物	CH ₃ SeCH ₃	中度毒性		
	二甲基二硒化合物	CH ₃ SeSeCH ₃	中度毒性		
	三甲基硒	(CH ₃) ₃ Se ⁺	中度毒性		

沉积物中的硒以可交换态、可溶解态、铁-锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、有机物-硫化物结合态及元素态硒等多种形式存在(表 1),各赋存态硒的分布与环境因素密切相关,如温度、水生生物生长情况、含氧量、水深和 pH 等^[27]。姚庆祯等^[28]对长江口及邻近海域硒分布调查发现,硒在沉积物中含量变化范围较大,长江口附近硒含量最高,且硒的含量与长江携带的陆源物质的输入和人为活动的影响密切相关。Peters 等^[29]测定澳大利亚麦格理湖沉积物中硒含量时也发现,沉积物中硒的含量与冶炼厂和发电场的距离呈正相关关系,冶炼厂和发电场附近的水体沉积物中硒含量高达 17.2 $\mu\text{g}/\text{g}$,是远离区的北方码头硒含量的 64 倍。

1.3 水体和沉积物中汞-硒相互作用

1.3.1 水体和沉积物中汞-硒相互作用途径及效应

硒-汞相互作用机制的研究是全面掌握汞和硒的地球化学行为、命运及毒理效应的关键所在,然而有关水体和沉积物中汞和硒的相互作用研究相对匮乏。相关研究表明,人为地向湖泊中添加硒可明显降低汞在水体和沉积物中发生甲基化作用的几率,水体和沉积物中汞和硒含量呈负相关性,硒含量的增加可降低总汞的含量及抑制甲基汞的生成。Jin 等^[6]通过向湖水中添加固定浓度的 HgCl_2 和不同含量的 Na_2SeO_3 ,并使其处于 20 ~ 37℃ 厌氧环境下,发现即使浓度较低的硒也可以明显降低甲基汞的生成量,并且随着硒含量增加,甲基汞的生成量明

显随之减少。Chen 等^[30]和 Bezile 等^[31]通过野外实地研究也发现,湖水含有总汞和甲基汞浓度与湖水中溶解态硒呈负相关性。

1.3.2 水体和沉积物中汞-硒相互作用机制

Yang 等^[32]对水体和沉积物中汞和硒相互作用总结了两种可能的机制:一种是直接通过非生物过程生成难溶硒汞化合物 HgSe 。尽管沉积物中溶解态硫化物的含量可能是硒含量的百倍,也可与汞形成不溶 HgS ,但迄今为止,仍没有充分的证据表明溶解态硫化物可以控制汞的甲基化过程^[16]。由于 HgSe 的溶度积常数(10^{-58})远小于 HgS (10^{-52})^[33], Hg^{2+} 可能更易与 Se^{2-} 发生反应生成 HgSe 复合物而产生沉淀现象,从而停止或抑制水生生态系统中汞的甲基化过程。Nuttall 等^[34]研究发现,在自然环境中, HSe^- (大于 10^{-6} mol/L) 被暴露在有氧的条件下不到 3 min 即可被氧化为胶状的零价硒,表明硒抑制汞甲基化主要是形成热稳定性较好的 HgSe 所致。Craig 等^[35]的实验也表明,亚硒酸盐不需要达到和硫化物相同的浓度就可以实现较高的去甲基化水平,即更容易与汞生成 HgSe ,这是由于 Se^{2-} 对 CH_3Hg^+ 结合能力远比 S^{2-} 强,则 Se^{2-} 和 HSe^- 更容易从其他配位体中夺取 CH_3Hg^+ ^[36]。另一种是通过形成 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{Se}$ 络合物促使 CH_3Hg^+ 的去甲基化作用等。研究表明水生生态系统中形成的 CH_3Hg^+ 可能与硒化物形成一种不稳定络合物 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{Se}$,最后分解为稳定的 HgSe ^[37]。光解作用是这种机制重要的甲基汞的非生物去甲基化过程。研究发现,以 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ 及 $\text{CH}_3\text{Hg}-\text{S}$ 等形式存在的 CH_3Hg^+ 可以在紫外线照射下快速分解生成 HgS 沉淀,这种分解过程比以 CH_3HgCl 和 CH_3HgOH 等形式下存在的分解速率快,其原因可能是后两种形式对紫外线的吸收能力较弱。由于硒与硫性质类似,且 Se 比 S 具有对 Hg 更强的结合力,据此推测甲基汞可能也具有类似的去甲基化作用^[37]。除此之外,其还受自然环境因素(气候变暖、酸雨等)的影响,可能会对水生生态系统造成更多未知的复杂环境变化。如强紫外光照射会促进 CH_3Hg^+ 转化为无机汞,从而降低甲基汞在水生生物体内的积累,此时如果水体的 pH 值较高,汞的甲基化进程将会加快^[38]。由此可见,汞-硒相互作用受水体、沉积物和水体-沉积物相互作用及其气候和全球环境变化影响,水环境中汞-硒相互作用的化学及其生物过程与机制至今尚不清楚,有待于深入研究。

2 水生动物体内汞硒的形态特征及相互作用

2.1 水生动物体内汞-硒的形态特征

动物体内的汞及其化合物主要存在于肝肾中,而在大脑、血液、消化道、肌肉、肺等其他组织含量较低,而且不同汞形态在动物不同组织和器官中的分布存在显著差异,如肝肾脏器中总汞含量较高,而甲基汞含量相对较低;肌肉和血液中总汞含量较低,但甲基汞含量较高,占比达 90% 以上^[39]。Southworth 等^[40]研究溪流河水和鱼体中的汞,分析发现水体中甲基汞的含量较低(仅占总汞 10% ~ 30%),而鱼肌肉中甲基汞占总汞的比例高达 85% ~ 90%。

水生生物吸收水体中的不同汞形态后,通过食物链作用被富集放大,即使在汞浓度较低的水环境中,生物体中的汞也可达到较高水平。目前对水生生物体内汞的富集原因已有相关报道^[41-43],对于生物体内较高的甲基汞占比而言,由于生物甲基化作用以及甲基汞较高的稳定性和脂溶性,导致其易与蛋白质中的巯基结合而通过食物链放大而富集,如鱼体内的甲基汞主要来自食物链底端生物和水中的直接摄入,但从食物链中富集的甲基汞比直接从水中摄入的量高出几十万倍;生物体对水中汞的摄入能力与水中汞的存在形式密切相关,其中亲脂性的氯配合物(HgCl_2 和 CH_3HgCl)可利用性最强^[44],二甲基汞和单质汞不能被生物利用^[45];此外,汞的生物富集和甲基化也会受到温度、pH、化学需氧量等因素的影响^[46]。

生物体中的硒主要为硒代蛋氨酸(SeMet)和硒代半胱氨酸(SeCys),是构成具有重要生物功能的硒酶活性中心的重要组成部分,对动物机体的免疫功能、自由基代谢等生物学作用有重大影响。生物体内可能存在的硒化合物见表 1。硒及其化合物存在于动物的所有组织和细胞中,其含量随动物组织和饮食中硒含量的不同而异,如动物体内脂肪组织中硒含量最低,骨骼、血液和肌肉中相对较高,而肝肾胰脏、垂体及毛发中硒含量最高;不同组织细胞内硒的分布情况也有所不同,如近 75% 的硒主要集中在肾皮质的部分,而肝脏中的硒却在细胞的颗粒和可溶性部分中较均匀地分布^[47]。硒在动物体内主要靠肠道和胃吸收,然后进入血液与 α -和 β -球蛋白结合,因此有机硒化合物是硒在生物体中的主要存在形式。生物体内的含硒化合物主要分为含硒蛋白和含硒酶两大类。在大部分生物体中,含硒氨基

酸主要为硒代蛋氨酸和硒代胱氨酸(高等动物体内主要为硒代胱氨酸),硒酶主要有烟酸羟化酶、甘氨酸还原酶、甲酸脱氢酶^[48]。由于水体沉积物是硒的储备源,依靠沉积物碎屑岩为食的生物体内硒含量偏高,如乌鱼和鲮鱼的肌肉组织中硒含量随所在区域沉积物中硒含量的增加而增加。对食碎屑动物岩虫的研究发现,体内硒主要通过皮肤从沉积物和水吸收而来^[29],且碱性条件更易促进硒的吸收^[49]。对于滤食性动物,其可通过从水、藻类植物、微生物和沉积物中摄食硒,如底栖生物双壳类可直接从沉积物中摄取硒^[50],梯形蟹可直接从水中摄取硒^[51]。

2.2 水生动物体内汞-硒相互作用

汞在水生动物体内的毒性与其体内硒含量紧密相关,两者呈负相关性,这种关系可能在动物体内的血浆、肌肉、肝脏、大脑等部位体现。对于汞-硒相互作用的关系,相关研究提出了促进甲基汞排除生物体外机制和硒抑制汞毒性的机制等推测,并在近年来的研究中得到充分的证实。水生生态系统中硒-汞相互作用的相关研究成果归纳于表 2 中。

2.2.1 水生生物体内汞-硒相互作用途径及效应

水生生物体的组织(如肌肉、大脑、肝脏)中 CH_3Hg^+ 的量会随着硒含量的增高而降低^[32],且生物体内硒和汞之间相互作用关系,主要通过三种途径体现。第一,生物细胞内的硒代半胱氨酸循环被汞破坏。Watanabe 等^[58]对老鼠的实验表明,汞在生物体内积累过多时,其生物细胞内正常的硒代半胱氨酸循环将会被汞瓦解。第二,汞的毒性会抑制硒相关酶的抗氧化损害的活性。例如,生长在不同浓度的 Hg^{2+} 下的剑尾鱼,其鳃和肝脏的抗氧化酶活性有明显的降低,但经无机硒处理后,能相应降低对组织抗氧化系统保护酶的毒害^[1]。对紫贻贝进行无

机硒和无机汞的暴露实验发现,汞对抗氧化酶活性有明显的抑制作用,微量硒能够增强抗氧化酶活性,并对汞导致的氧化损伤具有拮抗作用^[4]。第三,通过硒和汞相互作用对生物体内的神经元产生影响。Sakamoto 等^[53]对刚出生的幼鼠实验发现,硒代蛋氨酸可抑制甲基汞所导致的神经退化症状,并通过保护大脑神经元细胞,尤其是保护未成熟的大脑神经元来抵制甲基汞毒性。

2.2.2 水生生物体内汞-硒相互作用机制

生物体内汞和硒相互作用机理可总结为以下两种可能的机制。第一,促进甲基汞排除生物体外机制,其中目前存在两种说法:①由于生物的新陈代谢产物,如 Se^{2-} (或 HSe^-)、 CH_3Se^- 、 SeCys^- 与 CH_3Hg^+ 有较强的亲和能力,因此在 CH_3Hg^+ 与一些细胞接触之前,会被上述硒化合物吸收,甲基汞因此被更快地排出体外;②硒类化合物会与核糖核酸酶或细胞组织蛋白的-SH 基团发生反应形成-S-Se-S-键,促使-S-Se-S-和-S-Se-S-在细胞内形成,从而抑制与甲基汞的结合将其排除于生物体内^[59]。第二,Raymond 等^[60]和 Ralston 等^[61]提出的“硒抑制汞毒性的机制”,这种机制认为汞可抑制含硒酶的出现,从而造成生物细胞的氧化损害。汞-硒相互作用可能形成有机物或无机物,使得硒汞两种元素形成不溶的化合物。这一结论早已得到证实^[62-63],如在高等动物,如鸬鹚、海狮、海豹和鲸鱼的大脑和肝脏中发现了黑色颗粒状的不溶化合物 HgSe 。汞也可以抑制硒的毒性,硒的浓度达到致毒量时,可通过在饮食中加入一定量的甲基汞缓解其毒性^[64]。硒中毒的小鸡喂食 HgCl 后的结果也证实了此结论^[61],喂食中增加 HgCl 量,硒汞的摩尔比接近于 1:1,硒的毒性逐渐降低。这种相互解毒的机

表 2 水生生态系统中硒汞相互作用概况

Table 2 The interaction between selenium and mercury in the aquatic ecosystem

研究对象	作用形态	Se 的作用	文献
湖水和沉积物	Hg^{2+} 、 MeHg 和 Se(IV)	抑制 Hg 的甲基化,降低 Hg 含量	[5-6]
湖水和鲈鱼	总 Hg、 MeHg 和 Se(IV) 、 Se(VI) 、总 Se	降低湖水中甲基汞,并抑制生物体内可溶态和生物可用态汞	[13-14]
沼虾	Hg^{2+} 和富硒酵母	促进沼虾生长,拮抗 Hg 毒性	[3]
剑尾鱼	Hg^{2+} 和 Se(IV)	降低 Hg 导致的组织抗氧化酶毒害	[1]
紫贻贝	Hg^{2+} 和 Se(IV) 、 Se(VI)	增强抗氧化酶活性,拮抗 Hg 导致的抗氧化酶损伤	[4]
野鸭	Hg^{2+} 和 SeMet	可缓解成熟雄性个体 Hg 中毒症状,而对于幼稚及孕育中的雌性个体则会加重毒性	[52]
幼鼠	MeHg 和 SeMet	保护大脑神经元细胞,抑制 Hg 毒性	[53]
人体	Hg^{2+} 和富硒酵母	促进 Hg 的排泄,缓解中毒症状	[54]
洋葱	Hg^{2+} 和 Se(IV)	与 Hg 作用形成不溶化合物 HgSe	[55]
荧光假单胞菌	Hg^{2+} 和 Se(IV)	与 Hg 作用形成不溶化合物 HgSe	[56-57]

制同样在蟋蟀、小鼠和大鼠中都得到了证实^[60-61,65-66]。然而,当细胞内汞的浓度超过硒浓度时,细胞内含硒酶的生产将会减少,汞的毒性将表现出中毒症状^[67]。以上表明,当硒汞摩尔比小于1时,将会增加汞潜在的毒性;硒汞摩尔比接近或大于1时,则会防御汞的毒性,因此,确保生物体内不出现 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} ,或生物组织中硒汞摩尔比接近或大于1对于生物健康非常重要。但 Zhang 等^[68]提出,研究硒拮抗汞毒性时,也应考虑到硒的摄入量为确保生物体内含硒酶活性的量,超出硒所需量的阈值则会造成硒中毒。

针对生物体的大量前述研究,增加居民膳食中硒的摄入可明显提高甲基汞症状解毒作用。尽管 Mergler 等^[69]认为仍没有明确的证据表明硒可以抑制甲基汞的毒性,但 Khan 等^[70]后续经过实验分析认为,大量的研究结果仍更倾向于支持硒的摄入可明显抑制汞的毒性。Li 等^[54]对主要因无机汞而中毒的汞矿区居民进行调查研究也发现,适当补充有机硒可增加汞的排出,从而缓解汞中毒症状。与水生生态系统相关的整个食物网中,汞可能被各级食物链中硒通过拮抗作用抑制或者直接形成 HgSe ,这些作用都将会减少上一级食物链中生物对甲基汞的吸收和富集,这将为解释湖泊水体硒的含量高低会影响食物链中甲基汞的富集提供一定的依据;相反地,可利用态硒的不足也将导致鱼体内汞含量的增加。基于这些认识,对于利用硒和汞之间的相互作用关系,可通过人为地向水体中添加硒的方法帮助水生生物抑制对甲基汞的吸收富集具有重要的意义。

3 存在问题与研究展望

汞污染已成为全球面临的重大污染问题之一,关于硒能对生物体汞的毒性及富集产生抑制作用的这一重要发现,可为解决水体中的汞污染问题提供了一条潜在的有效途径。因此,关于深入系统地开展汞-硒相互作用的研究,对于指导预防和治理水生生态系统中汞导致的环境污染和生物安全问题具有重要意义。然而,目前已经报道的研究对水生生态系统中硒-汞相互作用机制研究尚存在如下问题:①汞、硒在环境中的迁移转化行为及相互作用关系是多种复杂的生物、化学反应过程综合作用的结果,目前其迁移、转化途径尚不十分明确;②水环境中汞、硒不同形态之间的相互作用的机制尚不系统和完善;③水生生态系统中,硒对汞具有拮抗作用受

多种因素的影响,不同环境条件的硒、汞相互作用环境生物地球化学特征尚待深入研究。因此,进一步系统深入地开展硒、汞在水生生态系统中的迁移转化规律、相互作用机制及对其环境影响因素的研究,探索不同水生生态环境中的生物地球化行为,揭示不同水生动植物体的不同部位、器官和组织的赋存形态、富集规律和蓄积机理,对于水环境汞危害性评估方法和汞污染治理与预防具有重要意义。

4 参考文献

- [1] 王春风. 硒对汞致剑尾鱼抗氧化系统的毒害和生理损伤的拮抗作用[D]. 广州:华南师范大学,2004.
Wang C F. Antagonistic Action of Selenium on the Harm of Antioxidant System and Physiological Damage in Swordtail Fish (*Xiphophorus helleri*) under the Exposure of Mercury [D]. Guangzhou: South China Normal University, 2004.
- [2] Parížek J, Oštádalová I. The Protective Effect of Small Amounts of Selenite in Sublimite Intoxication [J]. Cellular and Molecular Life Sciences, 1967, 23 (2): 142 - 143.
- [3] 王宏伟,蔡端波,肖国华,等. 有机硒对汞致日本沼虾毒性的拮抗作用[J]. 水产科学, 2010, 29 (5): 271 - 273.
Wang H W, Cai D B, Xiao G H, et al. Effects of Organic Selenium on Toxicity of Mercuric Chloride to Prawn *Macrobrachium nipponense* [J]. Fisheries Science, 2010, 29 (5): 271 - 273.
- [4] 陈琳琳,张高生,陈静,等. 汞、硒暴露对紫贻贝抗氧化酶系统的影响[J]. 生态毒理学报, 2011, 6 (4): 383 - 388.
Chen L L, Zhang G S, Chen J, et al. Exposure Effects of Mercury and Selenium on Antioxidant Enzymes of Blue Mussel *Mytilus Edulis* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6 (4): 383 - 388.
- [5] Jin L J, Guo P, Xu X Q. Effect of Selenium on Mercury Methylation in Anaerobic Lake Sediments [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1997, 59 (6): 994 - 999.
- [6] Jin L J, Guo P, Xu X Q. Effect of Selenium on Mercury Methylation in Facultative Lake Sediments [J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 1999, 69 (1-2): 255 - 261.
- [7] 佟海英,范盎然,白亮风,等. 蒙药孟根乌苏(水银)炮制品、孟根乌苏(水银)-18味丸与硫化汞、氯化汞、氯化亚汞急性毒性的比较研究[J]. 世界科学技术-中医药现代化(民族医药), 2015, 17 (3): 698 - 706.

- Tong H Y, Fan A R, Bai L F, et al. Comparison of Nephrotoxicity Induced By Mongolian Meng-Gen-Wu-Su (Mercury) Processed Products, Mongolian Meng-Gen-Wu-Su (Mercury)-18-Composition Pill and Mercuric Sulfide, Mercuric Chloride and Mercurous Chloride[J]. World Science and Technology (Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica), 2015, 17(3): 698 – 706.
- [8] 彭茨克,周昕睿,符君,等. 朱砂与氯化汞、硫化汞神经及肾毒性的比较研究[J]. 现代预防医学, 2011, 38(24): 5099 – 5102.
- Peng C K, Zhou X R, Fu J, et al. Comparison of the Neurotoxicity and Nephrotoxicity Induced by Cinnabar, Mercuric Chloride and Mercuric Sulfide [J]. Modern Preventive Medicine, 2011, 38(24): 5099 – 5102.
- [9] 杨培慧,郑志雯,冯德雄,等. 硒代胱氨酸和硒代蛋氨酸电化学检测的比较[J]. 分析化学, 2003, 31(2): 194 – 197.
- Yang P H, Zheng Z W, Feng D X, et al. A Comparison of Electrochemical Behavior between Selenocystine and Selenomethionine with Cyclic Voltammetry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2003, 31(2): 194 – 197.
- [10] 任峰玲,郭雄. 硒的特性、毒性及在某些国家的现状[J]. 国外医学(医学地理分册), 2004, 25(3): 117 – 119.
- Ren F L, Guo X. The Characteristic of Selenium, the Present Situation of the Toxicity and in Some Countries [J]. Foreign Medical Sciences (Section of Medgeography), 2004, 25(3): 117 – 119.
- [11] 牟维鹏. 硒蛋氨酸的营养、代谢和毒性[J]. 国外医学(卫生学分册), 2001, 28(4): 206 – 210.
- Mou W P. Methionine Selenium Nutrition, Metabolism and Toxicity [J]. Archives of Foreign Medical (Section of Hygiene), 2001, 28(4): 206 – 210.
- [12] 牟维鹏. 不同化学形式硒的毒性作用机制[J]. 国外医学(卫生学分册), 2001, 28(4): 202 – 205.
- Mou W P. The Toxic Effects of Different Chemical Forms of Selenium Mechanism [J]. Archives of Foreign Medical (Section of Hygiene), 2001, 28(4): 202 – 205.
- [13] Amyot M, Lean D, Mierle G. Photochemical Formation of Volatile Mercury in High Arctic Lakes [J]. Environment Toxicology and Chemistry, 1997, 16(10): 2054 – 2063.
- [14] Naftz D, Angerth C, Kenney T, et al. Anthropogenic Influences on the Input and Biogeochemical Cycling of Nutrients and Mercury in Great Salt Lake, Utah, USA [J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(12): 3854 – 3855.
- [15] 冯新斌,仇广乐,付学吾,等. 环境汞污染[J]. 化学进展, 2009, 21(2–3): 437 – 457.
- Feng X B, Chou G L, Fu X W, et al. Mercury Pollution in the Environment [J]. Process in Chemistry, 2009, 21(2–3): 437 – 457.
- [16] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation [J]. Critical Reviews in Environment Science and Technology, 2001, 31(3): 241 – 293.
- [17] Ekstrom E B, Morel F M M, Benoit J M. Mercury Methylation Independent of the Acetyl-coenzyme A Pathway in Sulfate-reducing Bacteria [J]. Applied and Environment Microbiology, 2003, 69(9): 5414 – 5422.
- [18] Liu B, Yan H, Wang C P, et al. Insights into Low Fish Mercury Bioaccumulation in a Mercury-contaminated Reservoir, Guizhou, China [J]. Environmental Pollution, 2012, 160(1): 109 – 117.
- [19] King J K, Harmon S M, Fu T T, et al. Mercury Removal, Methylmercury Formation, and Sulfate-reducing Bacteria Profiles in Wetland Mesocosms [J]. Chemosphere, 2002, 46(6): 859 – 870.
- [20] Matilainen T, Verta M. Mercury Methylation and Demethylation in Aerobic Surface Waters [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2011, 52(8): 1597 – 1608.
- [21] Pyrzyska K. Determination of Selenium Species in Environmental Samples [J]. Microchimica Acta, 2002, 140(1): 55 – 52.
- [22] 赵少华,宇万太,张璐,等. 环境中硒的生物地球化学循环和营养调控及分异成因[J]. 生态学杂志, 2005, 24(10): 1197 – 1203.
- Zhao S H, Yu W T, Zhang L, et al. Biogeochemical Cycling of Selenium, Nutrition Adjustment and Differentiation Cause in Environment [J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(10): 1197 – 1203.
- [23] Hockin S L, Gadd G M. Linked Redox Precipitation of Sulfur and Selenium under Anaerobic Conditions by Sulfate-reducing Bacterial Biofilms [J]. Applied and Environment Microbiology, 2003, 69(12): 7063 – 7072.
- [24] Truong Y T H. Reduction of Selenium under Controlled Conditions [D]. Canada: Laurentian University, 2005.
- [25] Boszke L, Kowalski A, Glosinska G, et al. Environmental Factors Affecting Speciation of Mercury in the Bottom Sediments: An Overview [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2003, 12(1): 5 – 13.
- [26] 赵健. 上海滨海岸滩汞污染特征及其生态风险[J]. 地理纵横, 2014(24): 4 – 8.

- Zhao J. Tidal Flat Characters of Mercury Pollution and Ecological Risk on the Beach Shore [J]. *Geography Teaching*, 2014(24):4-8.
- [27] 瞿建国,徐伯,龚书椿. 淀山湖沉积物中硒的存在形态及分布特征[J]. *上海环境科学*, 1997, 16(9):18-21.
- Zhai J G, Xu B, Gong S C. Selenium Species and Distribution Characteristics in Dianshan Lake Sediment [J]. *Shanghai Environment Science*, 1997, 16(9):18-21.
- [28] 姚庆祯,张经. 长江口及邻近海域痕量元素砷、硒的分布特征[J]. *环境科学*, 2009, 30(1):34-38.
- Yao Q Z, Zhang J. Distributions of Arsenic and Selenium in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1):34-38.
- [29] Peters G M, Maher W A, Krikowa F. Selenium in Sediments, Pore Waters and Benthic Infauna of Lake Macquarie, New South Wales, Australia [J]. *Marine Environmental Research*, 1999, 47(5):491-508.
- [30] Chen Y W, Belzile N, Gunn J M. Antagonistic Effect of Selenium on Mercury Assimilation by Fish Populations Near Sudbury Metal Smelters [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(7):1814-1818.
- [31] Bezile N, Chen Y W, Gunn J M, et al. The Effect of Selenium on Mercury Assimilation by Freshwater Organisms [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2006, 63(1):1-10.
- [32] Yang D Y, Chen Y W, Gunn J M, et al. Selenium and Mercury in Organisms: Interactions and Mechanisms [J]. *Environmental Reviews*, 2008, 16(22):71-92.
- [33] Bjornberg A, Hakanson L, Lundbergh K. A Theory on the Mechanisms Regulating the Bioavailability of Mercury in Natural Waters [J]. *Environmental Pollution*, 1988, 49(1):53-61.
- [34] Nuttall K L, Allen F S. Kinetics of the Reaction between Hydrogen Selenide Ion and Oxygen [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1984, 91(4):243-246.
- [35] Craig P J, Moreton P A. The Role of Sulphide in the Formation of Dimethyl Mercury in River and Estuary Sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1984, 15(11):406-408.
- [36] Carty A J, Malone S F. The Chemistry of Mercury in Biological System [M]//*The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. Amsterdam: North-Holland Biomedical Press, 1979:433-479.
- [37] 张华,冯新斌,王祖光,等. 硒汞相互作用及机理研究进展[J]. *地球与环境*, 2013, 41(6):696-708.
- Zhang H, Feng X Z, Wang Z G, et al. Review of Selenium Mercury Interaction and Mechanism [J]. *Earth and Environment*, 2013, 41(6):696-708.
- [38] Schindler D W. A Dim Future for Boreal Waters and Landscapes [J]. *Bioscience*, 1998, 48(3):157-164.
- [39] Hyatt C K, Trebacz E, Metner D A, et al. Mercury and Selenium in the Blood and Tissues of Beluga Whales from the Western Canadian Arctic [C]//*Mercury as a Global Pollutant—The Fifth International Conference*. Brazil: Riode Janeiro, 1999:278.
- [40] Southworth G R, Turner R R, Peterson M J, et al. Form of Mercury in Stream Fish Exposed to High Concentrations of Dissolved Inorganic Mercury [J]. *Chemosphere*, 1995, 30(4):779-787.
- [41] Bjornberg A, Hakanson L, Lundbergh K. A Theory on the Mechanisms Regulating the Bioavailability of Mercury in Natural-Waters [J]. *Environmental Pollution*, 1988, 49(1):53-61.
- [42] Juan J, Nevadoa B, Rosa C, et al. Mercury Speciation in the Valdeazogues River La Serena Reservoir System: Influence of Almadén (Spain) Historic Mining Activities [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407:2372-2382.
- [43] 王沛芳,王文娜,王蓉,等. 汞对水生生物的毒性效应研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(2):282-288.
- Wang P F, Wang W N, Wang R, et al. Research Progress of the Toxic Effect of Mercury on Aquatic Organisms [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(2):282-288.
- [44] Laporte J M, Truchot J P, Ribeyre F, et al. Combined Effects of Water pH and Salinity on the Bioaccumulation of Inorganic Mercury and Methylmercury in the Shore Crab *Carcinus Maenas* [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(11):880-893.
- [45] Morel F M M, Kraepiel A M L, Amyot M. The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury [J]. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 1998, 29(1):543-566.
- [46] Watras C J, Bloom N S. Mercury and Methylmercury in Individual Zooplankton Implications for Bioaccumulation [J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(6):1313-1318.
- [47] 杜莹,刘晓丹. 微量元素硒的研究进展[J]. *微量元素与健康研究*, 2007, 24(3):56-58.
- Du Y, Liu X D. The Research Progress of Trace Element Selenium [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2007, 24(3):56-58.
- [48] 梅光泉,应惠芳. 微量元素硒与植物有机硒化合物 [J]. *微量元素与健康研究*, 2003, 20(6):59-61.
- Mei G Q, Ying H F. Trace Element Selenium and

- Organic Selenium Compounds from Plants[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2003, 20(6): 59–61.
- [49] Masscheleyn P H, Delaune R D, Patrick W H. Arsenic and Selenium Chemistry as Affected by Sediment Redox Potential and pH[J]. Journal of Environmental Quality, 1991, 20(3): 522–527.
- [50] Luoma S N, Johns C, Fisher N S, et al. Determination of Selenium Bioavailability to a Benthic Bivalve from Particulate and Solute Pathways [J]. Environmental Science Technology, 1992, 26(3): 485–491.
- [51] Scanes P. Trace Metal Uptake in Cockles *Anadara Trapezium* from Lake Macquarie New South Wales [J]. Marine Ecology Progress Series, 1993, 102: 135–142.
- [52] Heinz G H, Hoffman D J. Methyl Mercury Chloride and Selenomethionine Interactions on Health and Reproduction in Mallards [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(2): 139–145.
- [53] Sakamoto M, Yasutake A, Kakita A, et al. Selenomethionine Protects against Neuronal Degeneration by Methylmercury in the Developing Rat Cerebrum [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47: 2862–2868.
- [54] Li Y F, Dong Z, Chen C, et al. Organic Selenium Supplementation Increase Mercury Excretion and Decrease Oxidative Damage in Long-term Mercury-exposed Residents from Wanshan, China [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(20): 11313–11318.
- [55] McNear D H, Afton S E, Caruso J A. Exploring the Structural Basis for Selenium/Mercury Antagonism in *Allium Fistulosum* [J]. Metallomics, 2013, 4(3): 267–276.
- [56] Belzile N, Wu G J, Chen Y W. Detoxification of Selenite and Mercury by Reduction and Mutual Protection in the Assimilation of Both Elements by *Pseudomonas Fluorescens* [J]. Science of the Total Environment, 2006, 367(2–3): 704–714.
- [57] Yang D Y, Chen Y W, Belzile N. Evidences of Non-reactive Mercury-Selenium Compounds Generated from Cultures of *Pseudomonas Fluorescens* [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409: 1697–1703.
- [58] Watanabe C, Yoshida K, Kasanuma Y, et al. In Utero Methylmercury Exposure Differentially Affects the Activities of Selenoenzymes in the Fetal Mouse Brain [J]. Environmental Research, 1999, 80(3): 208–214.
- [59] Ganther H E, Goudie C, Sunde M L, et al. Selenium; Relation to Decreased Toxicity of Methylmercury Added to Diets Containing Tuna [J]. Science, 1972, 175(4026): 1122–124.
- [60] Raymond L J, Ralston N C V. Mercury; Selenium Interactions and Health Implications [J]. Seychelles Medical and Dental Journal, 2004, 7(1): 72–75.
- [61] Ralston C R, Blackwell III J L, Ralston N V C. Effects of Dietary Selenium and Mercury on House Crickets (*Acheta domesticus* L.): Implications of Environmental Co-exposures [J]. Environmental Bioindicators, 2006, 1: 98–109.
- [62] Nigro M, Leonzio C. Intracellular Storage of Mercury and Selenium in Different Marine Vertebrates [J]. Marine Ecology Progress Series, 1996, 135(1–3): 137–143.
- [63] Arai T, Ikemoto T, Hokura A, et al. Chemical Forms of Mercury and Cadmium Accumulated in Marine Mammals and Seabirds as Determined by XAFS Analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(24): 6468–6474.
- [64] Ganther H E, Sunde M L. Effect of Tuna Fish and Selenium on the Toxicity of Methylmercury: A Progress Report [J]. Journal of Food Science, 1974, 39(1): 1–5.
- [65] Ralston N C V, Blackwell III J L, Raymond L J. Importance of Molar Ratios in Selenium-dependent Protection against Methylmercury Toxicity [J]. Biological Trace Element Research, 2007, 119(3): 255–268.
- [66] Ralston N V C, Ralston C R, Blackwell III J L, et al. Dietary and Tissue Selenium in Relation to Methylmercury Toxicity [J]. Neurotoxicology, 2008, 29(5): 802–811.
- [67] Hirota Y. Effect of Methylmercury on the Activity of Glutathione Peroxidase in Rat Liver [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1986, 47(9): 556–569.
- [68] Zhang H, Feng X B, Chan H M, et al. New Insights into Traditional Health Risk Assessments of Mercury Exposure: Implications of Selenium [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48: 1206–1212.
- [69] Mergler D, Anderson H A, Chan L H M, et al. Methylmercury Exposure and Health Effects in Humans: A Worldwide Concern [J]. Ambio, 2007, 36(1): 3–11.
- [70] Khan M A K, Wang F Y. Mercury-Selenium Compounds and Their Toxicological Significance: Toward a Molecular Understanding of the Mercury-Selenium Antagonism [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(8): 1567–1577.

Progresses on the Interaction between Selenium and Mercury in an Aquatic Ecosystem

NAN Xue-jiao, YU Xiao-ping, GUO Jin-ling, GUO Ya-fei, DENG Tian-long*
(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Methylmercury is the most toxic form among mercury compounds in the aquatic ecosystem, and poses health risks to organisms through the food chain. The effective control of methylation processes of mercury is an active research field in environmental chemistry and toxicology. Selenium (Se) has a significant suppression effect on the methylation processes of mercury (Hg). Therefore, it will be beneficial to the prevention and control of mercury contamination to clarify the speciation characteristic of mercury and the interaction mechanisms between mercury and selenium in the aquatic ecosystem. Mercury toxicity is closely associated with the levels of selenium in organisms, the interaction between Hg and Se are mainly embodied in the formation of insoluble compounds to contribute mercury demethylation or methylmercury directly ruled out by inhibition of biological a selenium related enzyme, which inhibits the toxic effect of mercury. In this paper, the speciation and distribution characteristics of mercury and selenium in the aquatic ecosystem and their interaction mechanisms were reviewed. Meanwhile, the reasonable addition of selenium compounds into water will be an effective way to inhibit the methylation processes of mercury in organisms. The development direction for the studies of interaction mechanisms between mercury and selenium and its physical effects in organisms were also reviewed.

Key words: aquatic ecosystem; mercury; selenium; speciation characteristics; antagonism

本文引用格式: 南雪娇, 余晓平, 郭金玲, 等. 水生生态系统中汞-硒相互作用研究进展[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 1-9.
NAN Xue-jiao, YU Xiao-ping, GUO Jin-ling, et al. Progresses on the Interaction between Selenium and Mercury in an Aquatic Ecosystem[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 35(1): 1-9. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.01.002.