

海藻-过渡金属-光三元体系还原转化 $\text{Se}(\text{VI})$ 研究李顺兴^{1,2}, 郑凤英^{1,3}, 邓南圣³, 洪华生², 朱国辉¹

(1. 漳州师范学院, 漳州 363000; 2. 厦门大学海洋环境科学教育部重点实验室, 厦门 361005; 3. 武汉大学环境科学系, 武汉 430072)

摘要:以海洋绿藻 (*Tetraselmis levis*, *Chlorella autotrophica*, *Dunaliella salina*, *Nannochloropsis* sp., *Tetraselmis subcordiformis*)、硅藻 (*Phaeodactylum tricornutum*)、红藻 (*Porphyridium purpureum*) 和过渡金属(铁、锰、铜)构建海藻-光二元体系、过渡金属-光二元体系、海藻-过渡金属-光三元体系, 对比分析不同海藻、不同过渡金属、海藻与过渡金属耦合引发光化学过程, 对 $\text{Se}(\text{VI})$ 还原转化的贡献率. 二元和三元体系均可光还原转化 $\text{Se}(\text{VI})$ 为 $\text{Se}(\text{IV})$. 铁、铜、锰通过自身的光氧化还原过程诱发 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 的氧化还原; 海藻的光化学活性首次被证实, 表面壁可吸附富集海水中还原性的有机物, $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 和过渡金属, 改变其氧化还原电位, 提供光反应场所; $\text{Se}(\text{VI})$ 的光还原转化率依海藻和过渡金属的种类、浓度不同而异; 海藻浓度的提高、海藻与过渡金属的耦合作用有利于光还原转化率的提高. 通过三元体系的光还原转化, $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 比值为 1.17 ~ 2.85, 接近海洋真光层 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 实际浓度比, 即海藻和过渡金属引发的光化学过程对硒的价态分布起决定性作用.

关键词:形态转化; 硒; 海洋浮游植物; 光还原; 过渡金属

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0045-06

Photoreduction of $\text{Se}(\text{VI})$ by Marine Algae-Transitional Metals-Light SystemLI Shun-xing^{1,2}, ZHENG Feng-ying^{1,3}, DENG Nan-sheng², HONG Hua-sheng², ZHU Guo-hui¹

(1. Zhangzhou Teachers College, Zhangzhou 363000, China; 2. Key Laboratory for Marine Environmental Science of MOE, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Seven marine phytoplankton, including five green algae (*Tetraselmis levis*, *Chlorella autotrophica*, *Dunaliella salina*, *Nannochloropsis* sp. and *Tetraselmis subcordiformis*), one diatom (*Phaeodactylum tricornutum*), one red alga (*Porphyridium purpureum*), and three usual transitional metals (Fe, Cu, Mn) were used to make up marine phytoplankton-light or transitional metals-light or marine phytoplankton-transitional metals-light system. In such system, $\text{Se}(\text{VI})$ could be transformed into $\text{Se}(\text{IV})$ by photoreduction. The species transformation of selenium could be photo-induced by redox reaction of transitional metals. The photochemical activity of marine phytoplankton was confirmed for the first time, because marine phytoplankton could adsorb and concentrated of selenium, transitional metals and organic substances (including the exudation of algae, as reducing agent) which redox potentials were changed. The ratios of $\text{Se}(\text{VI})$ to $\text{Se}(\text{IV})$ were dominated by the species, the concentration of marine phytoplankton and transitional metals, and it could be enhanced through increasing the concentration of marine algae or the combined effect from marine algae and transitional metals. After photoreduction by ternary system, the ratio of $\text{Se}(\text{VI})$ to $\text{Se}(\text{IV})$ ranges from 1.17 to 2.85, which is close to the actual value in euphotic layer of seawater. The photochemical process that is induced by marine algae and transitional metals dominative the leading effects on the distribution of oxidation states of selenium.

Key words: species transformation; selenium; marine phytoplankton; photoreduction; transitional metals

可溶性硒溶解性高、流动性大、毒性强, 对生态体系产生毒性效应, 硒的生物可给性和毒理效应与价态密切相关^[1]. 天然水体中硒主要以 $\text{Se}(\text{VI})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 形态存在; 有氧海水中 $\text{Se}(\text{VI})$ 为热力学稳定形态, 主要以 SeO_4^{2-} 形式存在, 同时也检测出以 SeO_3^{2-} 形式存在的 $\text{Se}(\text{IV})$, $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 浓度比为 1.5 ~ 5^[2,3]. 近来研究发现, 硒属环境激素类物质^[4], 已成为海洋微量金属研究的关注点.

研究 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 在海洋真光层中的互相转化, 是探讨硒的转化规律、地球化学行为、生物可给性和毒理效应的基础. 目前硒的形态转化研究仅限于微生物^[5,6], 海洋中硒的光化学形态转化尚未涉

及; 将 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 在水体中的浓度比归因于 pH 值、螯合剂、溶解气体 (特别是氧气) 和悬浮颗粒浓度^[7], 忽视了生物体的作用, 无法有效解释天然海水中 $\text{Se}(\text{VI})$ 和 $\text{Se}(\text{IV})$ 并存、 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 浓度比为 1.5 ~ 5, $\text{Se}(\text{VI})$ 呈营养型垂直分布, 即浓度表层较低、深层较高等海洋水体现象.

越来越多的证据表明以生物为媒介的吸附、吸收、降解作用等动力学过程在天然水体痕量元素形

收稿日期: 2004-10-01; 修订日期: 2004-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40131160735); 福建省科技三项费用项目 (K02093); 福建省青年科技人才创新项目 (2003J035); 福建省教育厅 A 类项目 (JA00233)

作者简介: 李顺兴 (1971 ~), 男, 博士, 副教授, 研究方向为微量金属的形态与生物可给性、环境光化学.

态转化、地球化学循环中扮演重要的甚至是主导角色^[8-10]。研究发现淡水藻在高压汞灯照射下生成羟基自由基^[11],必然影响金属存在形态。海藻是海洋中常见的生命体,影响海洋水色。海洋浮游植物作为生命体,其光化学行为、对金属形态转化研究国内外未见报道。

某些过渡金属可光诱导金属价态转化^[12-14],海水中无机化合物(如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+})和有机物(如色素、酚类物质)可光致生成水合电子^[15]。铁、锰、铜及其有机络合物的电子易转移,在近紫外区和可见区有光吸收带,光化学活性显著^[16-19],是水体中羟基、超氧自由基、单线态氧、过氧化氢等活性氧的重要来源,影响海洋真光层 pE 值,可影响微量元素存在形态。表层海水属氧化性海水,铁、铜、锰主要分别以稳定形态的 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 和可溶性的 $\text{Mn}(\text{II})$ 存在^[16]。在避光或模拟太阳光或紫外光照射下, $\text{Fe}(\text{II})$ 易氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$;部分 $\text{Fe}(\text{II})$ 可光致还原为 $\text{Fe}(\text{I})$,水体中既有 $\text{Fe}(\text{II})$ 又有 $\text{Fe}(\text{I})$,使 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{I})$ 在光化学反应中表现出性质的相似性^[20]。

以海藻和过渡金属构建海藻-光二元体系、过渡金属-光二元体系、海藻-过渡金属-光三元体系,以海藻、过渡金属、阳光 3 种环境因子探讨海洋光化学行为,贴近真光层光化学实际,开辟海洋光化学研究的新领域——生命体与非生命体相互作用引发光化学过程,对比分析不同海藻、不同过渡金属、海藻与过渡金属耦合引发光化学过程,在还原转化 $\text{Se}(\text{VI})$ 中的贡献率,为揭示天然海水中生物化学过程将 $\text{Se}(\text{VI})$ 还原为 $\text{Se}(\text{IV})$ 的作用机制,解释海洋真光层中 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 的分布原因奠定基础。

1 材料与方法

1.1 主要实验仪器

932-AA 型原子吸收分光光度计(GBC Co., Australia);UV-1200PC 紫外可见分光光度计(北京瑞利公司);光源:硬质玻璃冷凝管套 PHILIPS 高压汞灯(125W),透过光波长大于 300nm。

1.2 实验药品

$\text{Se}(\text{VI})$ 和 $\text{Se}(\text{IV})$ 贮备液(1 000 mg/L):准确称取 Na_2SeO_3 和 Na_2SeO_4 (Merck, Darmstadt, Germany),分别溶于 1 mol/L HCl 和 2 mol/L HNO_3 ,避光冷藏。 $\text{Se}(\text{VI})$ 和 $\text{Se}(\text{IV})$ 标准溶液:通过 0.2 mol/L HNO_3 定量稀释贮备液配制,现用现配。所用药品均为分析纯,以超纯去离子水(用 Milli-Q 超纯

水系统进一步纯化去离子水制取)配制,灭菌后再使用。为降低反应器皿对水体中硒的吸附和沾污,均采用经稀盐酸浸泡、超纯去离子水清洗、灭菌后的 Teflon 器皿。实验采用人工海水。

1.3 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 测定方法

采用纳米 TiO_2 分离富集-石墨炉原子吸收光谱法测定水样中的 $\text{Se}(\text{VI})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$,方法参照文献[2], $\text{Se}(\text{VI})$ 和 $\text{Se}(\text{IV})$ 检出限(3 σ , $n=11$)分别为 4.7 ng/L 和 6.3 ng/L,测试 0.5 ng/L 的 $\text{Se}(\text{VI})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 的相对标准偏差分别为 0.7%、0.9%。预实验揭示光化学过程中添加的铁、铜、锰及在光化学实验时间内海藻产生的分泌物对测定不产生干扰。

为减少吸附对 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 测定的影响,采用以下方案:以吸附弱、透光性强的 Teflon 瓶为光化学反应器;光反应过程中搅拌,既模拟海洋水体的流动,又降低器壁的吸留作用;采用与实际海水含量相近的海藻浓度,减少海藻对硒的吸附;海水呈弱碱性(pH=8.1), $\text{Se}(\text{VI})$ 和 $\text{Se}(\text{IV})$ 主要以 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 存在,电性和电量相同,离子半径相近,吸附行为相近;通过“吸附平衡控制法”,即避光条件下人工海水(pH=8.1,含 5 $\mu\text{g/L}$ $\text{Se}(\text{VI})$)中定量加入海藻,检测并补充 $\text{Se}(\text{VI})$,保持水体中 $\text{Se}(\text{VI})$ 5 $\mu\text{g/L}$,使海藻在光化学反应前对 Se 已达吸附平衡;加大光反应体系体积(500mL)以增大 $\text{Se}(\text{VI})$ 绝对含量,降低器皿吸附和海藻对 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 吸附差异带来的影响,即降低影响量在 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 含量中所占百分比。通过上述方法,光化学实验测定结果显示 $\text{Se}(\text{VI})$ 和 $\text{Se}(\text{IV})$ 的总浓度可保持在(5 \pm 0.02) $\mu\text{g/L}$,说明硒的吸附或吸留、藻对硒的吸附差异及生物作用对 $\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}(\text{IV})$ 测定的影响得到有效消除。

1.4 海藻的培养

硅藻(diatom, *Phaeodactylum tricoratum*, A),红藻(red alga, *Porphyridium purpureum*, B)和绿藻(green alga, *Tetraselmis levis*, C; *Chlorella autotrophica*, D; *Dunaliella salina*, E; *Nannochloropsis* sp., F; *Tetraselmis subcordiformis*, G)藻种购自中国海洋大学。取生长平衡期的海藻,人工海水清洗 3 次,供实验之用。

1.5 海藻光密度-藻浓度关系

紫外可见分光光度计扫描测得海藻 A、B、C、D、E、F、G 在波长分别为 750、750、545、486、545、475、443nm 时光吸收最强。移取 500mL(8 组)光密度分别为 0.05、0.1、0.15、0.20、0.25 的藻液,用 0.45 μm 滤膜(100 \pm 5 下烘干至恒重,称重)抽滤,将藻及

其粘附的滤膜干燥至恒重,称重并取平均值,差减法求藻的干重,建立藻光密度-藻浓度(即单位体积藻液对应的藻细胞干重)关系.生长平衡期的海藻,藻体大小、生化组成、质量相对稳定,对透射光吸收相近,藻浓度较稀时,藻数量与藻质量、藻光密度与藻浓度存在对应关系,因海藻湿重不易测量且测量误差较大,浮游植物计数法耗时,故实验采取测藻光密度法.

1.6 Se()/Se()对海藻的毒性实验

配制含 Se()和 Se()各 5 $\mu\text{g/L}$,藻浓度分别为 5、8、10、15、20ng/mL, pH = 8.1 的藻液 100mL,避光保存 24h,藻密度未观测到变化,藻细胞未发生形变,将上述藻液按 1.4 方法进行光照培养,藻生长增殖正常.实验证明 5 $\mu\text{g/L}$ Se()和 Se()对浓度分别为 5、8、10、15、20ng/mL 的海藻未产生致毒作用,海藻在 5 $\mu\text{g/L}$ Se()和 Se()条件下可维持正常的生物活性和生理功能.

1.7 光化学实验

1.7.1 海藻对 Se()的光还原转化

配制成含 Se()5 $\mu\text{g/L}$,藻浓度分别为 5、8、10、15、20ng/mL, pH = 8.1, 500mL 藻液,光照,定时取样,以锡箔包裹避光,摇匀,移取 50mL,用 0.45 μm 滤膜抽滤,保留滤液待测.

1.7.2 过渡金属对 Se()的光还原转化

配制含 Se()5 $\mu\text{g/L}$,分别含 Fe()、Cu()、Mn()、Fe() + Cu()、Fe() + Mn()、Cu() + Mn()、Fe() + Cu() + Mn() (Fe()、Cu()、Mn()浓度分别为天然海水平均浓度 55、250、14ng/L^[22]), pH 8.1、500mL 溶液,光照,定时取样,避光,振荡摇匀,移取 50mL 待测.

1.7.3 海藻-过渡金属对 Se()的光还原转化

配成含 Se()5 $\mu\text{g/L}$,藻浓度各为 10ng/mL,分别含 Fe()、Cu()、Mn()、Fe() + Cu()、Fe() + Mn()、Cu() + Mn()、Fe() + Cu() + Mn() (Fe()、Cu()、Mn()浓度分别为天然海水平均浓度 55、250、14ng/L^[22]) pH 8.1、500mL 藻液,光照,定时取样,避光,摇匀,移取 50mL,用 0.45 μm 滤膜抽滤,保留滤液待测.

在上述光化学实验的同时,进行避光(以锡箔包裹实验器皿)对照实验,平行实验 3 次.

1.8 实验结果的处理

按 1.3 方法测待测液中所含 Se()、Se()浓度,求 Se()和 Se()的总浓度,通过 Se()浓度与总浓度之比得 Se()的光还原转化率.3 次平行

实验的样品均重复测试 3 次,结果相对标准偏差低于 2.7%.

2 结果与讨论

2.1 海藻-光二元体系对 Se()的还原作用

不同海藻、不同浓度 [(a) 5、(b) 8、(c) 10、(d) 15、(e) 20ng/mL]、不同光照时间对 Se() (起始浓度 55 $\mu\text{g/L}$) 的光还原转化情况见图 1. 藻的属和种、藻密度均对 Se()的光还原转化影响明显.藻浓度相同、不同海藻对 Se()光还原转化率由大到小依次为藻 D、B、F、C、A、E、G,当浓度为 10 ng/mL 时,藻 D 对 Se()光还原转化率 18.1%,是藻 G 还原转化率 7.3% 的 2.48 倍.藻浓度增大,同一海藻对 Se()的光还原转化率越大,Se()/Se()氧化还原平衡时间越短.海藻光致 Se()还原实验初步验证了海洋浮游植物生物化学活动对海水中 Se()/Se()形态分布的影响.

避光实验未检出 Se(),即只有在光诱导下海藻才能光转化还原 Se();因为 Se()在有氧海水中属热力学稳定态,光还原为 Se()属吸能过程,必须获取外界能量.Se()生物毒性较 Se()大,Se()的光转化增强了 Se 对生物体的危害性.鉴于藻类可影响天然水中过氧化氢、自由基等氧化剂的生成与消失^[11],Se()光还原转化为 Se()的同时,又存在 Se()的再氧化过程,即生成的 Se()为藻在光照过程中产生的氧化剂氧化为 Se(),构成 Se 的氧化还原平衡.海藻细胞壁上的氨基、巯基、羧基、咪唑、磷酸根、硫酸根、酚羟基和酰胺等活性功能团^[23]具有较强的表面吸附、络合能力,可富集海水中还原性的有机物(含藻分泌物)和痕量金属(如 Se()、Se()),提高 Se()/Se()在藻表层的浓度,改变 Se()/Se()的氧化还原电位,促进 Se()/Se()的转化.藻的属、种不同,浓度不同,生物活性不同,单细胞的表面积和藻总表面积不同,对海水中有机物的富集情况不同,藻分泌物(含单细胞分泌量和藻总分泌量)不同,均对 Se()/Se()的转化产生影响.

2.2 过渡金属-光二元体系对 Se()的还原

不同过渡金属组合 (Fe()、Cu()、Mn()、Fe() + Cu()、Fe() + Mn()、Cu() + Mn()、Fe() + Cu() + Mn()),不同光照时间对 Se()的光还原情况见表 1.避光实验未检出 Se().

金属 Fe()、Cu()、Mn()可与海水中柠檬

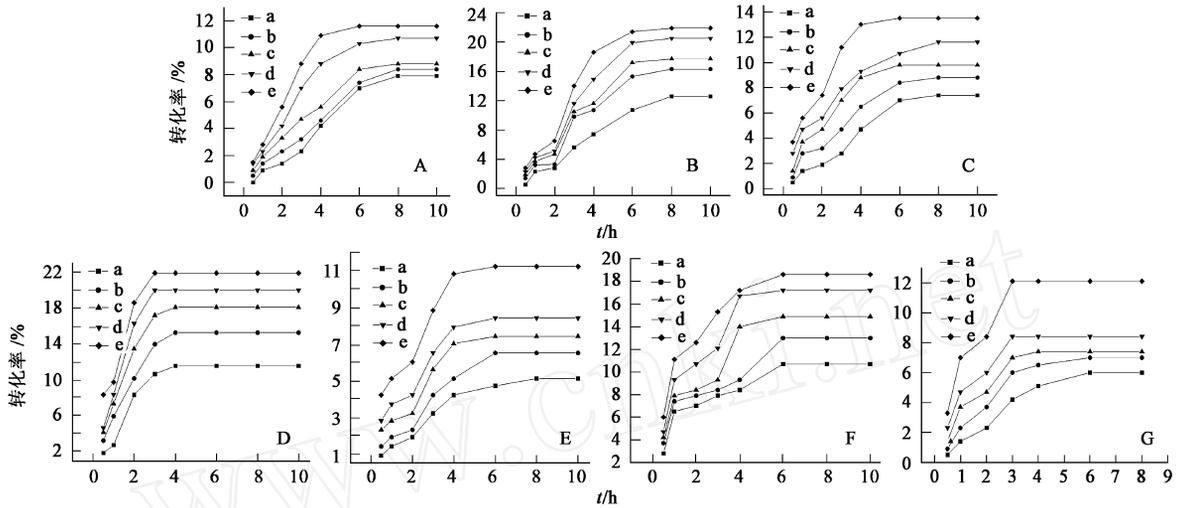


图 1 海藻-光二元体系对 Se(IV) 的还原作用

Fig. 1 Photoreduction of Se(IV) by marine phytoplankton-light system

表 1 过渡金属-光二元体系对 Se(IV) 的还原

Table 1 Photoreduction of Se(IV) by transitional metals

过渡金属组合	转化率 / %	氧化还原平衡时间 / h
Fe(IV)	31.9	6
Cu(IV)	12.6	6
Mn(IV)	27.7	6
Fe(IV) + Cu(IV)	28.1	6
Fe(IV) + Mn(IV)	31.4	6
Cu(IV) + Mn(IV)	50.7	6
Fe(IV) + Cu(IV) + Mn(IV)	22.2	6

酸盐、葡萄糖酸盐等有机物形成络合物^[16],可光致电子转移,产生光化学活性,从而影响过渡金属的存在形态,Fe(IV)、Cu(IV)分别光还原为具有还原能力的 Fe(II)、Cu(I),Mn(IV)光氧化为 Mn(III)和 Mn(II)的氧化物(MnO_x)^[16],光还原生成的 Fe(II)、Cu(I)又可被光致产生的单重态氧¹O₂、H₂O₂、烷基过氧自由基、烷基自由基、羟基自由基、水合电子等氧化剂氧化为 Fe(III)、Cu(II),MnO_x光敏化为 Mn(III)^[16, 21].铁、铜、锰自身的光氧化还原过程诱发或耦合 Se(IV)/Se(II)的氧化还原反应,促使 Se(IV)在 Fe(II)、Cu(I)等还原剂作用下光还原转化为 Se(II),同时伴随着 Se(IV)被光致产生的氧化剂氧化为 Se(VI),构成 Se(IV)/Se(II)氧化还原平衡.

铁、铜、锰的电子层结构不同,配位体不同,铁、铜、锰络合物在电子给予或接受倾向即 pE 值存在差异性,对 Se(IV)的光还原转化影响不同.单一金属元素,铜光还原 Se(IV)能力最弱,铁能力最强;二元金属

组合,铜、锰组合呈现协同效应(即较单一的铜、锰对 Se(IV)还原转化率和两者转化率的加和值有所提高)外,其余的均介于两种单一金属对 Se(IV)还原转化率之间;三元金属组合,除大于单一金属铜时的转化率,均低于其他的单一金属和二元金属组合;上述现象是否与自由基等强氧化剂之间的碰撞失活随浓度提高而加大有关,有待进一步实验验证.

2.3 海藻-过渡金属-光三元体系对 Se(IV) 的还原

由不同过渡金属 [Fe(II)(a)、Cu(II)(b)、Mn(II)(c)、Fe(II) + Cu(II)(d)、Fe(II) + Mn(II)(e)、Cu(II) + Mn(II)(f)、Fe(II) + Cu(II) + Mn(II)(g);Fe(II)、Cu(II)、Mn(II)浓度分别为 55、250、14 ng/L]、海藻(10 ng/mL)和光的构成三元体系光致 Se(IV) (起始浓度 55μg/L)还原情况见图 2.避光对照实验同样未检出 Se(IV).

藻的属、种不同,生物活性不同,单细胞表面积和藻表面积总量不同,对硒和不同过渡金属的吸附性能存在差异,对海水中有机的富集情况不同,藻分泌物不同,单细胞分泌量和藻总分泌量不同;不同金属络合物,其光活性不同,与不同海藻的结合力不同,在藻表层的浓度不同,对 Se(IV)/Se(II)的转化影响必然不同.

2.4 不同体系光还原 Se(IV) 的比较

海藻-过渡金属-光三元体系与海藻-光、过渡金属-光二元体系光还原 Se(IV)的转化率比较情况见表 2.三元体系对 Se(IV)的光还原转化率(S₃)均大于海藻-光二元体系(S₁)、过渡金属-光二元体系(S₂),其中过渡金属络合物的光化学活性贡献率较大,但不是两者

对 $Se(IV)$ 光还原转化率的简单加和,藻 A、C 和 E 三元体系对 $Se(IV)$ 的光还原转化率呈协同效应,另 4 种

海藻联合作用产生的光转化率却低于 2 种二元体系对 $Se(IV)$ 的还原转化率的加和值。

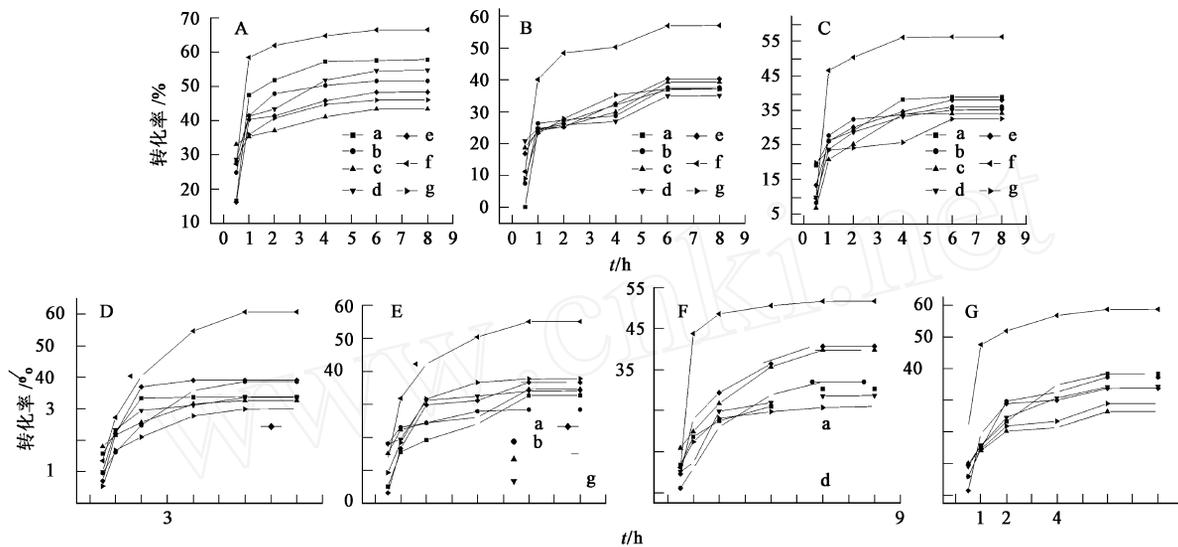


图 2 海藻-过渡金属-光三元体系对 $Se(IV)$ 的还原作用

Fig. 2 Photoreduction of $Se(IV)$ by marine phytoplankton-transitional metals-light system

海水真光层中海藻-过渡金属-光三元体系对 $Se(IV)$ 的光还原转化是过渡金属络合物光化学活性和海藻的生物活动,藻表面壁对海水中有有机物(含藻分

分泌物)、 $Se(IV)/Se(VI)$ 和过渡金属的吸附富集,光诱导氧化和有机物还原等诸多生物化学过程的综合结果。

表 2 不同体系对 $Se(IV)$ 的光还原比较

Table 2 Photoreduction of $Se(IV)$ by alga, transitional metals, alga and transitional metals

光还原体系	转化率/ %						
	海藻 A	海藻 B	海藻 C	海藻 D	海藻 E	海藻 F	海藻 G
海藻 + $Se(IV)$ (S_1)	8.8	17.7	9.8	18.1	7.4	14.9	7.3
$Fe(III) + Cu(II) + Mn(II) + Se(IV)$ (S_2) ¹⁾				22.2			
海藻 + $Fe(III) + Cu(II) + Mn(II) + Se(IV)$ (S_3)	46.1	37.2	32.8	29.9	37.7	26.0	28.9
$S_1 + S_2$	31.0	39.9	32.0	40.3	29.6	37.1	29.5
$S_3 - S_2$	23.9	15.0	10.6	7.7	15.5	3.8	6.7
$S_3 - S_1$	37.3	19.5	23.0	11.8	30.3	11.1	21.6
$S_3 - (S_1 + S_2)$	15.1	- 2.7	0.8	- 10.4	8.1	- 11.1	- 0.6

1) $Fe(III)$ 、 $Cu(II)$ 和 $Mn(II)$ 的浓度分别为 55、250、14 ng/L

$Se(IV)$ 在海藻、过渡金属铁、铜、锰及光等 3 种环境因子共同作用下还原转化为 $Se(VI)$ 后,对 $Se(IV)/Se(VI)$ 的分布影响见表 3。 $Se(IV)/Se(VI)$ 比值为 1.17 ~ 2.85,接近海洋真光层中 $Se(IV)/Se(VI)$ 实际浓度比 1.5 ~ 5,即海藻和过渡金属引发的光化学过程对硒的价态分布中起决定性作用。

表 3 海藻-过渡金属-光三元体系对 $Se(IV)/Se(VI)$ 比值的影响

Table 3 The ratio of $Se(IV)$ to $Se(VI)$ after photoreduction by alga and transitional metals ($Fe(III) + Cu(II) + Mn(II)$)

海藻	A	B	C	D	E	F	G
$Se(IV)/Se(VI)$	1.17	1.69	2.05	2.34	1.65	2.85	2.46

3 结论

海藻-光二元体系、过渡金属-光二元体系、海藻-过渡金属-光三元体系可将热力学稳定形态的 $Se(IV)$ 还原转化为 $Se(VI)$,硒的生物毒性增强; $Se(IV)$ 的还原转化是吸能过程,因此光是必需要素。铁、铜、锰可通过自身的光氧化还原过程诱发或耦合 $Se(IV)/Se(VI)$ 的氧化还原。海藻可通过生物活动、海水中有有机物(含藻分泌物)的光化学反应,光还原转化 $Se(IV)$ 为 $Se(VI)$;同时藻类影响天然水中氧化剂的生成与消失,生成的 $Se(VI)$ 被藻光致诱导产生的

氧化剂氧化为 $\text{Se}(\text{IV})$, 构成 $\text{Se}(\text{IV})/\text{Se}(\text{VI})$ 氧化还原平衡; 海藻的光化学活性首次被证实. 海藻通过表面吸附富集海水中还原性的有机物、 $\text{Se}(\text{IV})/\text{Se}(\text{VI})$ 和过渡金属, 改变硒和过渡金属的氧化还原电位; 光诱导有机物的光还原和氧化剂的生成, 即海藻在光转化过程中做为光化学活性中心、吸附富集地和光反应场与过渡金属的光化学活性联合作用, 促进 $\text{Se}(\text{IV})$ 的光还原, 其中过渡金属络合物的光化学活性贡献率较大, 因此海藻-过渡金属-光三元体系对 $\text{Se}(\text{IV})$ 的光还原率大于海藻-光体系、过渡金属-光体系. 海藻和过渡金属引发的光化学过程对 Se 的价态分布中起决定性作用.

参考文献:

- [1] Frankenberger W T Jr, Benson S M. Selenium in the Environment[M]. New York: Marcel Dekker, 1994. 69 ~ 71.
- [2] Li S X, Deng N S. Separation and preconcentration of $\text{Se}(\text{IV})/\text{Se}(\text{VI})$ species by selective adsorption onto nanometer-size titanium dioxide and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Anal. Bioanal. Chem., 2002, **374**(7-8): 1341 ~ 1345.
- [3] Li S X, Qian S H, Huang G Q, *et al.* Separation and preconcentration of $\text{Se}(\text{IV})/\text{Se}(\text{VI})$ speciation on algae and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry in sediment and water[J]. Fresenius Z Anal. Chem., 1999, **365**(5): 469 ~ 471.
- [4] 齐文启, 孙宗光, 汪志国, 等. 环境荷尔蒙研究的现状及其监测分析[J]. 环境监测仪器及应用, 2000, **4**: 32 ~ 38.
- [5] 韩润平, 杨贯羽, 张宗培, 等. 用原子荧光法研究硒酸盐的微生物转化过程[J]. 光谱实验室, 1997, **14**(4): 29 ~ 31.
- [6] Michihiko I, Kazuaki T, Tomoko F, *et al.* Selenate reduction by bacteria isolated from aquatic environment free from selenium[J]. Wat. Res., 2000, **34**(11): 3019 ~ 3025.
- [7] Krystyna P. Determination of selenium species in environmental samples[J]. Microchim. Acta., 2002, **140**: 55 ~ 62.
- [8] Schmitt D, Muller A, *et al.* The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth[J]. Wat. Res., 2001, **35**(3): 779 ~ 785.
- [9] 王文雄, 潘文芬. 重金属在海洋食物链中的传递[J]. 生态学报, 2004, **24**(3): 599 ~ 604.
- [10] 戴树桂, 孙红文, 黄国兰, 等. 河口水及藻类对三丁基锡的降解作用[J]. 中国环境科学, 1997, **17**(2): 146 ~ 150.
- [11] Liu X L, Wu F, Deng N S. Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp[J]. Environ. Sci. Technol., 2004, **38**(2): 296 ~ 299.
- [12] Zhang H. Light and Iron(II)-induced oxidation of chromium(III) in the presence of organic acids and manganese(II) in simulated atmospheric water[J]. Atmospheric. Environ., 2000, **34**: 1633 ~ 1640.
- [13] Hug S J, Laubscher H U, James B R. Iron(II) catalyzed photochemical reduction of Chromium(III) by oxalate and citrate in aqueous solutions[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, **31**: 160 ~ 170.
- [14] Zhang Z, Wu F, Deng N S. Photochemical reduction of Cr(III) in aqueous solutions containing Fe(II)-hydroxy complexes[J]. Toxicolog. Environ. Chem., 2001, **82**: 129 ~ 137.
- [15] 邓南圣, 吴峰, 田世忠. 天然水中过氧化氢生成及其光化学反应的研究进展[J]. 环境科学进展, 1997, **5**(6): 1 ~ 16.
- [16] 张莉, 杨桂明. 海洋中铁、锰、铜等过渡金属元素的光化学研究进展[J]. 海洋科学, 2000, **24**(10): 33 ~ 36.
- [17] Voelker B M, Sedlak D L, Zafiriou O C. Chemistry of superoxide radical in seawater: reactions with organic Cu complexes[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34**: 1036 ~ 1042.
- [18] Khalil E A, Sedlak D L, Flegel A R. Indirect reduction of hexavalent chromium by copper in the presence of superoxide[J]. Marine Chem., 2000, **69**: 33 ~ 41.
- [19] Voelker B M, Sedlak D L. Iron reduction by photoproduced superoxide in seawater[J]. Mar. Chem., 1995, **50**: 93 ~ 102.
- [20] 郁志勇, 王文华, 彭安. Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在 4-氯酚光化学反应中性质的相似性[J]. 环境科学, 1998, **19**: 76 ~ 78.
- [21] Thomas-smith T E, Blough N V. Photoproduction of hydrated electron from constituents of natural waters[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**: 2721 ~ 2726.
- [22] 冯士骧, 李凤岐, 李少菁. 海洋科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999, 112 ~ 114.
- [23] Garder-Torresdey J L, Becker-Hapak M K, *et al.* Effect of chemical, modification of algal carboxyl groups on metal ion binding[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, **24**(9): 1372 ~ 1378.