

土壤中硒含量、形态及有效性分析

周 越, 吴文良, 孟凡乔*, 刘媛媛, 李花粉

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要:近年来, 硒(Se)对于植物以及人体的有效性逐渐得到重视, 越来越多的富硒土壤被发现和利用, 但目前人们对于土壤中硒的含量、形态、转化及其有效性还没有形成系统、全面和准确的认识。本文通过对国内外硒研究文献的整理和分析, 认为当前对土壤中硒总量有较全面的数据, 但对于硒的植物有效性与其他影响因素之间的关系认识不一, 主要原因在于研究前提(土壤类型、气候等)的差异以及不同因素之间的掩盖。今后应在相对控制某一变量的前提下, 采用定量模型技术, 分析土壤硒有效性的真实影响因素和定量规律。在区域大气-土壤-水-植物系统的硒平衡方面, 针对大气沉降、硒甲基化(挥发)、硒的淋失等途径的定量规律和影响因素, 应开展大尺度范围的监测和分析。利用硒同位素技术(自然丰度和加富标记), 更加准确地追踪硒在土壤、植物等子系统的转化规律, 从而为提高硒的利用效率提供科学依据。

关键词: 硒; 土壤; 含量; 形态; 区域平衡; 同位素

中图分类号: S153.6

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2014)06-0527-06

doi: 10.13254/j.jare.2014.0292

Review on the Content, Specification of Selenium and Its Availability in Soils

ZHOU Yue, WU Wen-liang, MENG Fan-qiao*, LIU Yuan-yuan, LI Hua-fen

(College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: As more selenium (Se) rich soil has been found, people begin to give more attention to the availability of Se for plant and human-beings. However, current understanding for the content, specification and plant availability is not complete and accurate. By analyzing the past research on Se in soils, we believed that differences in backgrounds (soil types, climate) and hiding effect of various influential factors led to different results with regard to the relationship of soil Se with influential factors. There should be more controlled study and quantitative-based model to trace the genuine relationship between soil Se and Fe and Al oxide, pH, Eh and organic matter. For the regional Se balance within air-soil-water-plant system, air precipitation, Se volatilization and leaching should be more precisely monitored. Isotope technology (natural isotope and labelling) could be a good option for tracing transformation mechanisms of Se in soil-plant system and this would give more good scientific support for the increasing Se utilization efficiency.

Keywords: selenium; soil; content; specification; regional balance; isotope

硒(Se)作为一种稀有的元素, 在陆地生态系统中含量较低^[1], 但其重要性日益被人们所重视^[2]。硒的化学性质活泼, 具有有益和有害的双重生物学功能, 缺硒和硒过量都会引起生物以及人体的不良反应。在硒循环过程中, 土壤是基础媒介, 它通过食物链实现植物、动物以及人对硒的营养要求, 全面和客观分析土壤中硒的含量、形态及其影响因素, 可以为富硒土壤

高效科学利用、生产富硒农产品提供科学依据。

1 土壤中的硒含量及其影响因素

硒元素主要通过火山/岩浆运动进入地面, 在地壳中的平均含量小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 世界土壤硒含量范围为 $0.1 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。我国土壤含硒量变幅较大, “硒都”湖北恩施地区土壤中硒含量最高可达 $45.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而在克山病地区仅为 $0.06 \sim 0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根据张东威等^[3]编制的《中国土壤硒环境质量标准》, 我国有72%以上的地区为低硒区或缺硒区, 有近7亿人生活在缺硒的环境中。从地域分布来看, 我国土壤硒基本上呈中间低、两边高的马鞍形分布, 存在一条由东北向西南方向的低硒带。

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项项目(201303106)

作者简介: 周 越(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境工程。

E-mail: zy56956@126.com

* 通信作者: 孟凡乔 E-mail: mengfq@cau.edu.cn

1.1 土壤母质

土壤母质是土壤硒含量的决定性因素。从变质岩、岩浆岩到沉积岩,硒丰度下降^[4]。多数情况下,与其他微量元素相似,成土矿物中所含的硒通过风化作用可转变为生物可利用态,母质中的硒与土壤含硒量成显著正相关^[5]。高硒成土母质主要为硅质页岩和炭质页岩,我国的恩施和紫阳即为典型的炭质页岩类土,其次为长兴灰岩和玄武质火山岩。低硒成土母质主要为酸性岩和第四纪沉积物,如我国东北地区的棕色森林土和黑土^[6]。从土壤类型上分析,硒在硅铝土区($0.108 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、碳酸盐土区($0.118 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和部分盐渍土($0.277 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)含量较低^[7]。铁铝土尽管含硒量较高,但是大部分处于不可给状态。此外,燃煤等也是影响土壤硒含量的重要因素。魏明辉等^[8]发现,燃煤对于环境中硒(主要以 SeO_2 形式^[9])的影响范围可以达到几十公里。

在土壤母质基础上,地形条件使地表硒重新分配,在多山地区,由于土壤和岩石的淋溶作用,山谷中硒含量显著高于山脊^[7]。如我国山西晋南山地丘陵地区玉米和小麦含硒量明显比汾河平原的低,而陕南洛河盆地玉米和小麦的含硒量也比华山山地高约1倍^[10],山东泰莱盆地也有这种现象^[11-12]。

1.2 气候条件

降水和温度影响硒的迁移过程。湿热地区土壤中粘粒含量较高,增加对硒的吸附固定,造成硒含量增加,干旱气候也可能引起土壤硒累积。朴河春等^[13]指出,我国从东北到西南的缺硒带是由于自东亚季风气候形成以来,气候的干湿交替和冻融作用作为地表生物地球化学作用的基本驱动力,造成土壤硒的长期挥发和损失。低硒带主要包含东北平原和黄土高原,以及四川盆地和云贵高原。高硒区包括东南沿海,其中以广西和福建为最高,北方各省(市、区)土壤中硒普遍较低,内蒙古尤为突出^[14]。

1.3 土壤 pH 值和 Eh

土壤的 pH 值(酸碱度)和 Eh(氧化还原电位)是影响土壤中硒形态的重要因素。pH 值对硒形态的影响分直接和间接 2 个方面。直接影响表现在土壤不同的酸碱性可控制硒与土壤组分(Fe 、 Al 、 Ca 和 Mg 离子等)的吸附和解吸过程^[15]。间接影响表现为 pH 值可通过氧化还原电位、粘土矿物吸附量、土壤微生物种类和活性等影响土壤硒状态。土壤 Eh 则主要是通过影响硒价态转化来影响其有效性。在土壤酸碱性基本稳定的情况下,氧化环境下 Se (0 价和-2 价)可立刻转化

为亚硒酸化合物 Se^{4+} ,同样,还原性环境下, Se^{6+} 可转化为 Se^{4+} 。土壤 pH 值和 Eh 相辅相成,更多时候不能仅仅考虑其中某一个因素的影响^[16]。土壤氧化电位低,有利于 Se^{6+} 还原为难溶的、易交换沉淀的 Se^{4+} ,增加了有机物结合态硒的含量。在中性和酸性土壤中, SeO_3^{2-} 是主要的存在形式,因此土壤对亚硒酸盐的吸附随 pH 值升高而降低。在微酸性介质中,铁-锰水合氧化物是带正电胶体,有利于吸附阴离子,而在微碱性介质中,铁-锰水合氧化物是带负电胶体,难以吸附硒的各类阴离子^[17]。此外,土壤 pH 值可以影响土壤中硒的甲基化,土壤的碱性越大,硒的甲基化越强,而甲基化能够增加硒在土壤中的迁移性^[4]。除了对土壤全硒有影响,pH 值和 Eh 对于土壤有效态硒含量的影响更具有生产意义。易桂花等^[18]发现,土壤 pH 值是控制茶叶对土壤硒吸收的重要因素之一。

1.4 土壤质地

土壤中的粘粒对硒有较强的富集作用,粘粒含量越高,土壤的保肥性越好,能有效地减少硒的流失。即在同一片区域内,粘性土壤中的含硒量往往高于砂性土壤^[19]。土壤中各种形态的硒都可与 Fe 、 Al 等复合物发生沉淀反应。铁、铝等金属氧化物具有相当强的硒吸附能力,如氧化铁,其吸附能力强于粘土矿物,吸附量与土壤氧化铁的含量和活化程度正相关。铁的氧化物可以吸附 Se (+4 价和+6 价)2 种形态,但以吸附 Se (+4 价)为主。土壤中的氧化铁与亚硒酸盐形成的复合物在碱性条件下稳定性较低,有利于亚硒酸盐转化成可溶性硒酸盐,但在酸性还原条件下这种复合物比较稳定^[20]。

1.5 土壤有机质

有机组分中的硒多以与有机化合物结合物的方式存在,或者由于微生物的作用结合到氨基酸或蛋白质中,所以比粘土矿物有更强的吸附能力^[21]。黄锦法等^[19]研究发现,土壤中的 C、S 和 N 元素与硒元素均有较好的相关性,其中有机碳与土壤含硒量呈显著正相关关系。中国低硒带旱地表层土壤中,80%以上的硒以有机物结合形式存在,高硒区表层土壤的提取液中,98%以上为硒(+6 价)态^[22-23]。也有研究发现^[24],土壤全硒含量与土壤有机质并无明显的相关。出现不同现象的原因在于不同地区的土壤类型、湿热条件等不同。广东等地土壤母质的影响大大超过有机质,后者在大部分土壤中含量都比较低。如果母质相同,则有机质含量越高,硒的含量越高,这可以从王松山等^[21]的研究得到验证,认为在对硒的吸附和固持作用上,

有机质和氧化铁之间是竞争关系。

1.6 硒在不同土壤垂直方向上的分布

土壤在垂直方向上的分布,是土壤母质、风化和水搬运、植物利用以及土壤理化性质综合作用的结果^[14]。章海波等^[25]认为,硒在土壤垂直方向上的分布可归纳为:(1)表聚性,即随着土壤深度的增加硒含量降低^[26],干旱、半干旱地区属于此类;(2)心土层聚集类,对于红壤等酸性土壤,由于表层土壤有机质含量较低,不能抵制硒随渗滤水向下迁移,酸雨作用加速了表层土壤活性硒的淋出,因此土壤剖面中表现为心土层相对富集的现象,南方铁铝土和富铁土属于此类^[24,27];(3)均匀分布类,随土壤深度增加而硒含量增加,主要发生在淋溶程度较高的土壤上。

1.7 区域土壤硒转化与循环

区域层面土壤硒的转化与循环即硒的输入和输出,对于硒的高效利用和污染防治具有重要意义。其中,硒的甲基化是频度较快的一个过程,从不易挥发的前体演化成为挥发性的产物,可使硒在土壤中的移动性及硒从表土逸出的可能性增大。我国从东北到西南的缺硒带,是由于气候的干湿交替和冻融作用,造成土壤硒的长期挥发和损失^[13]。更有研究认为^[28],土壤硒的主要输入途径为大气干湿沉降,主要输出途径为土壤下渗水^[29]。科罗拉多河中大约 90%的硒来自于上游的页岩和黄铁矿^[30]。对于硒污染的土壤,种植富硒(比空白高 800 倍)的食用菌甚至可以作为生物修复的重要措施^[31]。植物挥发也是土壤-植物系统硒损失的一个途径,在 6 d 时间中黄芪(*Astragalus bisulcatus* L.)可以挥发添加到土壤硒的 6%^[32]。因此,今后应该加强区域层面土壤硒的定量循环规律研究^[33]。

2 土壤中硒的形态、转化及其有效性

2.1 土壤中硒的形态

土壤中硒形态的分级方法可分为 2 种,即浸提形态和化学形态。硒的浸提形态是指按照硒与土壤不同组分的结合能力,建立在化学浸提技术的基础上,最早应用于研究土壤中重金属和准重金属元素。Cutter^[34]最早提出了土壤硒的 4 步分级法,即划分为吸附态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态和有机结合态。目前,国内外比较普遍认可的浸提方法是确定了将土壤硒划分为可溶态(水溶态)、可交换态及碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物-硫化物结合态及元素态和残渣态硒的 5 级形态浸提法^[17]。在一般农田土壤中,HCl 浸提态和残渣态硒含量最高,可交换态硒(磷酸盐和

氨水浸提)含量次之,可溶态硒含量最低;而在富硒土壤中以可交换态硒含量最高,HCl 浸提态和残渣态硒含量次之,可溶态硒含量最低。

常用的浸提剂有水、 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaHCO}_3$ 等盐溶液、稀碱和有机络合剂(如 EDTA、DTPA 等)、 NH_4Cl 、HCl、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ /高氯酸等。这些浸提剂中,以 NaHCO_3 和 KH_2PO_4 对有效硒的提纯效果最好^[17]。浸提方法的问题包括(1)加入的浸提剂有可能会改变硒形态,使其在土壤中重新分配,测定结果不能反映真实情况;(2)由于浸提技术的限制,样品中一些未知形态还没有分离出来或不能确定。 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 提取的是断键的和结合松弛的吸附型硒,根据溶度积原理,溶液的 Ca^{2+} 活度降低,把 Ca^{2+} 结合的硒释放出来^[35],因此适合石灰性土壤。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 是酸性土壤生物有效性硒的浸提溶液^[36]。DTPA 等对不同土壤的适应面更广^[37]。

大量研究证明,土壤全硒含量与土壤交换性硒无直接关系,即交换性硒对植物有效性更高^[38]。石灰岩和湖积物母质发育的稻田^[39],土壤全硒量很高,交换性硒含量却较低。花岗岩发育的稻田,土壤全硒含量很低,而交换性硒含量却很丰富。水稻土经历了水耕淋溶和熟化,氧化还原作用对硒形态有很大影响。与水稻淹水栽培相比,湿润栽培可提高土壤硒的有效性,能增进水稻对硒的吸收。对于克山病区土壤的研究发现^[40],土壤有效硒和气候因素(海拔和降水)是影响该地区居民硒摄取的重要影响因素。总结国内外的研究我们可以认为,Na-硫酸盐和 Mg-硫酸盐、pH 值、氧化还原条件、氧化铁铝、有机质和含水量等控制着局部土壤硒的溶解和沉淀,进而影响植物的含硒量^[12]。

硒的化学形态是指硒在土壤环境中的真实形态,主要有元素态硒(0 价)、亚硒酸盐(+4 价)、硒酸盐(+6 价)、硒化物(-2 价)和有机态硒。元素态硒在土壤含量甚微,很不活泼,一般不能为植物利用,但在适宜条件下通过水解和微生物的作用,可氧化为对植物有效的硒。亚硒酸盐是土壤中硒的主要赋存形态,也是植物可利用的主要形态,广泛存在于温带湿润地区土壤中,然而它易被土壤中的粘土矿物铁铝氧化物所结合,有效性降低^[41]。但活性铁铝吸附的硒在相对还原状态下可以发生解吸作用,比如活性铁由 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 时,对硒的吸附减弱,则水溶态硒含量升高^[42]。有机质对硒的生态效应具有二重性,当它作为有机-无机复合体粘粒吸附硒离子时,可能有利于硒的循环;当它只是作为硒离子的环境宿体时,则可能成为屏障

从而影响硒的传输。大多数实验发现后者占主导地位,即有机质对硒的影响主要表现为固定^[4],这就造成了众多研究硒与有机质的不同相关关系。硒酸盐是硒的最高氧化态结合物,也可被植物吸收利用。但由于硒酸盐在自然土壤中含量很少,故其植物有效利用量十分有限^[26]。还原态硒的生物有效性较低,但这部分硒在适宜条件下能被氧化从而提高其水溶性。

2.2 土壤中不同形态硒的转化

各种形态的硒在土壤的氧化还原环境、微生物生物作用、土壤腐殖质以及植物吸收的联合作用下不断地转化,最终在某一时间段达到一种平衡状态^[43]。对于人类有实践意义的是土壤硒的损失途径、数量以及植物有效性。损失途径中,甲基化起着非常重要的作用,在北极和南极的大气和冰川中都检测到硒^[29]。北方虽然硒主要以硒酸盐形态存在,植物有效性高,但气候的干湿交替和冻融作用作为地表生物地球化学作用的基本驱动力,加上灌溉、水蚀等造成土壤硒的长期挥发和损失^[13]。近年来,硒的同位素技术逐渐被人们应用于土壤-植物的硒循环研究。硒有6种同位素(⁷⁴Se、⁷⁶Se、⁷⁷Se、⁷⁸Se、⁸⁰Se和⁸²Se),在Se的转化过程中,产物Se的轻同位素增加,即Se的分馏现象。根据不同化学/生物反应的特定分馏值,人们可以确定Se的转化类型和数量规律^[44],从而进一步提高农产品中硒的含量,降低高硒土壤的污染和毒性。Tolu等^[45]利用该方法,研究了添加硒和土壤原有硒在植物中的吸收特性。

2.3 硒在土壤团聚体中的分布

土壤团聚体是土壤结构基本的单元。土壤颗粒对硒的吸附量主要与其边面结构有关,故其粒径大小和稳定性直接影响土壤中硒的含量。徐文等^[46]发现,粒径>1 mm的颗粒对硒基本没有吸附固定能力,而粒径<0.025 mm的颗粒对亚硒酸钠有较强的吸附固定作用。Kausch等^[20]通过建立二维动态模型研究发现,对于直径大于1 μm的粘粒,随着粘粒粒径的增大,其对硒的固定能力越强,并据此提出了通过提高土壤团聚情况来增强保硒能力的措施^[47]。

3 研究展望

鉴于世界范围内作物产品面积的巨大,通过外源硒适当提高作物产品中硒含量的思路是不可行的,应将技术研究精力放在如何提供不同硒含量土壤的硒有效性。综上分析,我们认为以下领域和方面将是今后土壤硒的研究重点和热点:

(1)区域大气-土壤-水-植物系统的硒平衡,特别是针对大气沉降、硒甲基化(挥发)、硒的淋失等途径的定量规律和影响因素,应开展大尺度范围的监测和分析;

(2)针对不同气候条件、土壤类型、地表水/地下水利用方式以及作物品种,分类开展硒的植物有效性研究。当前国内外在土壤不同形态硒有效性和土壤母质、pH值、Eh、有机质、铁铝氧化物等因素之间关系的研究结果不尽相同,主要原因在于影响硒转化的因素太多、太复杂,很多时候单纯的相关或回归分析会得出错误的结果。因此,今后应在相对控制某一变量的前提下,采用定量模型技术,分析土壤硒有效性的真实影响因素和定量规律;

(3)硒同位素技术是硒循环研究的重要手段,今后在陆地生态系统中的应用将会得到更广泛的应用。利用硒同位素技术(自然丰度和加富标记),人们可以更加准确地追踪硒在土壤、植物等子系统的转化规律,从而为提高硒的利用效率提供科学依据。

参考文献:

- [1] 何振立, 杨肖娥, 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(3): 281-287.
HE Zhen-li, YANG Xiao-e, ZHU Jun, et al. The organic selenium and its distribution characteristics in several soils of China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1993(3): 281-287. (in Chinese)
- [2] Zhu Y G, Pilon-Smits, E A H, et al. Selenium in higher plants: understanding mechanisms for biofortification and phytoremediation[J]. *Trends in Plant Science*, 2009, 14(8): 436-442.
- [3] 张东威. 中国土壤中硒及其土壤环境质量标准研究(简报)[J]. 水土保持研究, 1994(S1): 112.
ZHANG Dong-wei. The environmental quality standards of selenium in soils of China[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 1994(S1): 112. (in Chinese)
- [4] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 陕南土壤中水溶态硒、氟的含量及其在生态环境的表征[J]. 环境化学, 2005(3): 279-283.
LI Yong-hua, WANG Wu-yi, YANG Lin-sheng, et al. The soil water content in the south of Shanxi Province dissolved selenium, fluoride and in the characterization of the ecological environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2005(3): 279-283. (in Chinese)
- [5] 王美珠, 章明奎. 我国部分高硒低硒土壤的成因初探[J]. 浙江农业大学学报, 1996, 22(1): 89-93.
WANG Mei-zhu, ZHANG Ming-kui. A discussion on the cause of high-Se and low-Se soil information[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural University*, 1996, 22(1): 89-93. (in Chinese)
- [6] 赵少华, 宇万太, 张 璐, 等. 土壤-植物系统中硒的浸提形态研究进展[J]. 土壤通报, 2006(2): 2395-2397.
ZHAO Shao-hua, YU Wan-tai, ZHANG Lu, et al. The research progress

- of selenium extraction in the soil-plant system[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006(2): 2395-2397. (in Chinese)
- [7] 龚子同, 黄 标. 土壤中硒、氟、碘元素的空间分异与人类健康[J]. 土壤学进展, 1994, 22(5): 1-12.
- GONG Zi-tong, HUANG Biao. The space differentiation of selenium, fluorine and iodine with human health[J]. *Progress of Science*, 1994, 22(5): 1-12. (in Chinese)
- [8] 魏明辉, 陈树清, 谷振飞, 等. 河北平原区表层土壤富硒成因初探[J]. 河北地质, 2012: 29-31.
- WEI Ming-hui, CHEN Shu-qing, GU Zhen-fei, et al. The causes of rich surface soil selenium in Hebei plain[J]. *Hebei Geology*, 2012: 29-31. (in Chinese)
- [9] De Temmerman L, Waegeneers N, Thiry C, et al. Selenium content of Belgian cultivated soils and its uptake by field crops and vegetables[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468: 77-82.
- [10] 正明远, 章 申. 我国大骨节病病区的化学地理特征[J]. 地理学报, 1981(2): 5.
- ZHENG Ming-yuan, ZHANG Shen. Kashin-beck ward chemical geographical characteristics of our country[J]. *Journal of Geographical*, 1981(2): 5. (in Chinese)
- [11] 高宗军, 崔浩浩, 庞绪贵, 等. 山东省泰莱盆地及章丘市土壤中硒的成因[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(31): 19133-19135.
- GAO Zong-jun, CUI Hao-hao, PANG Xu-gui, et al. The cause of selenium in soil of Tai Lai basin and Zhangqiu in Shandong Province[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(31): 19133-19135. (in Chinese)
- [12] Gerla P J, M U Sharif, S F Korom. Geochemical processes controlling the spatial distribution of selenium in soil and water, west central south Dakota, USA[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 62(7): 1551-1560.
- [13] 朴河春, 刘广深. 我国特定的季风气候导致缺硒带形成的初步论据[J]. 地质地球化学, 1995(6): 40-43.
- PIAO He-chun, LIU Guang-shen. The particular monsoon climate in China leads to a preliminary argument selenium belt formation[J]. *Geological and Geochemical*, 1995(6): 40-43. (in Chinese)
- [14] 黄春雷, 魏迎春, 简中华, 等. 浙中典型富硒区土壤硒含量及形态特征[J]. 地球与环境, 2013(2): 155-159.
- HUANG Chun-lei, WEI Ying-chun, JIAN Zhong-hua, et al. The content and typical morphological characteristics of selenium in selenium-rich soil of Zhejiang[J]. *Earth And Environment*, 2013(2): 155-159. (in Chinese)
- [15] Goh K H, T T Lim. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(6): 849-859.
- [16] Elrashidi M A, Adriano D C, Workman S M, et al. Chemical equilibria of selenium in soils: A theoretical development[J]. *Soil Science*, 1987, 144(2): 141-152.
- [17] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 上海不同地区土壤中硒的形态分布及其有效性研究[J]. 土壤学报, 1998(3): 398-403.
- QU Jian-guo, XU Bo-xing, GONG Shu-chun, et al. The distribution and effectiveness studies of selenium in soil in different area of Shanghai[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998(3): 398-403. (in Chinese)
- [18] 易桂花, 彭培好, 倪师军, 等. 四川蒙顶山茶茶叶含硒量与土壤的含硒量和 pH 值的关系[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2010, 37(5): 566-569.
- YI Gui-hua, PENG Pei-hao, NI Shi-jun, et al. Study on contents of sea selenium and the relationship of soil selenium and soil pH in amending tea gardens of Sichuan, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2010, 37(5): 566-569. (in Chinese)
- [19] 黄锦法, 洪春来, 陈轶平, 等. 浙江嘉兴平原土壤和作物硒元素研究初报[J]. 浙江农业科学, 2010(6): 1356-1358.
- HUANG Jin-fa, HONG Chun-lai, CHEN Yi-ping, et al. The study of soil and crop selenium element in the north of Jiaxing plain[J]. *Zhejiang Agricultural Science*, 2010(6): 1356-1358. (in Chinese)
- [20] Kausch M F, Pallud C E. Modeling the impact of soil aggregate size on selenium immobilization[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(3): 1323-1336.
- [21] 王松山, 梁东丽, 魏 威, 等. 基于路径分析的土壤性质与硒形态的关系[J]. 土壤学报, 2011, 48(4): 823-830.
- WANG Song-shan, LIANG Dong-li, WEI Wei, et al. Relationship between soil properties and selenium speciation based on path analysis[J]. *Journal of Soil*, 2011, 48(4): 823-830. (in Chinese)
- [22] 陈 铭, 谭见安. 环境硒与健康关系研究中的土壤化学与植物营养学[J]. 土壤学进展, 1994, 22(4): 1-10.
- CHEN Ming, TAN Jian-an. Soil chemistry and plant nutrition research in the relationship between environmental selenium and health[J]. *Advance in Soil Science*, 1994, 22(4): 1-10. (in Chinese)
- [23] 罗 杰, 王佳媛, 游远航, 等. 硒在土壤-水稻系统中的迁移转化规律[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2012, 37(3): 60-66.
- LUO Jie, WANG Jia-yuan, YOU Yuan-hang, et al. Migration and transformation of selenium in the soil-rice system[J]. *Journal of South-west China Normal University (Natural Science Edition)*, 2012, 37(3): 60-66. (in Chinese)
- [24] 陈俊坚, 张会化, 余炜敏, 等. 广东省土壤硒空间分布及潜在环境风险分析[J]. 生态环境学报, 2012, 21(6): 1115-1120.
- CHEN Jun-jian, ZHANG Hui-hua, YU Wei-min, et al. Spatial variation and environmental indications of soil selenium in Guangdong Province[J]. *Journal of Ecological Environment*, 2012, 21(6): 1115-1120. (in Chinese)
- [25] 章海波, 骆永明, 吴龙华, 等. 香港土壤研究 II. 土壤硒的含量、分布及其影响因素[J]. 土壤学报, 2005(3): 404-410.
- ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, WU Long-hua, et al. The research of soil in Hongkong II. The content, distribution and influencing factors of selenium[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005(3): 404-410. (in Chinese)
- [26] 宋明义, 冯雪外, 周涛发, 等. 浙江典型富硒区硒与重金属的形态分析[J]. 现代地质, 2009, 22(6): 960-965.
- SONG Ming-yi, FENG Xue-wai, ZHOU Tao-fa, et al. Chemical species of heavy metals and selenium in representative Se rich area, Zhejiang Province[J]. *Geoscience*, 2009, 22(6): 960-965. (in Chinese)
- [27] 郦逸根, 徐 静, 李 琰, 等. 浙江富硒土壤中硒赋存形态特征[J]. 物探与化探, 2007, 31(2): 95-98.
- LI Yi-gen, XU Jing, LI Yan, et al. The modes of occurrence of selenium in selenium rich soil of Zhejiang Province[J]. *Geophysical and Geochem-*

- ical Exploration, 2007, 31(2): 95–98.(in Chinese)
- [28] 夏学齐, 杨忠芳, 薛 圆, 等. 黑龙江省松嫩平原南部土壤硒元素循环特征[J]. 现代地质, 2012, 26(5): 850–858.
XIA Xue–qi, YANG Zhong–fang, XUE Yuan, et al. Geochemical circling of soil Se on the southern Songnen plain, Heilongjiang Province [J]. *Geoscience*, 2012, 26(5): 850–858.(in Chinese)
- [29] Banuelos G S, Bitterli C, Schulin R. Fate and movement of selenium from drainage sediments disposed to soil with and without vegetation[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 180: 7–12.
- [30] Yousif K, Kharaka, Evangelos G, et al. Selenium contamination in the Colorado river basin, western USA: Remediation by leaching and runoff [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2006, 25(B08): 100–101.
- [31] Bhatia P, Aureli F, D Amato M, et al. Selenium bioaccessibility and speciation in biofortified pleurotus mushrooms grown on selenium rich agricultural residues[J]. *Food Chemistry*, 2013, 140(1–2): 225.
- [32] Duckart E C, Waldron L J, Donner H E. Selenium uptake and volatilization from plants growing in soil[J]. *Soil Science*, 1992, 153(2): 94–99.
- [33] Mast M A, Mills T J, Paschke S S, et al. Mobilization of selenium from the Mancos shale and associated soils in the lower Uncompahgre river basin, Colorado[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 48: 16–27.
- [34] Cutter G A. Determination of selenium speciation in biogenic particles and sediments[J]. *Analytical Chemistry*, 1985, 57(14): 2951–2955.
- [35] 魏显有, 刘云惠. 土壤中硒的形态分布及有效态研究[J]. 河北农业大学学报, 1999, 22(1): 20–23.
WEI Xian–you, LIU Yun–hui. Study on the form distribution of selenium in soils and its available states[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 1999, 22(1): 20–23.(in Chinese)
- [36] 赵成义. 土壤硒的生物有效性研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 184–187.
ZHAO Cheng–yi. Studies on the bioavailability of soil selenium [J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(2): 184–187.(in Chinese)
- [37] 赵少华, 宇万太, 张 璐, 等. 土壤–植物系统中硒的浸提形态研究进展[J]. 土壤通报, 2006, 37(2): 395–397.
ZHAO Shao–hua, YU Wan–tai, ZHANG Lu, et al. The research progress of selenium extraction in the soil–plant system[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(2): 2395–2397.(in Chinese)
- [38] Gabos M B, Alleoni L R F, Abreu C A. Background levels of selenium in some selected Brazilian tropical soils[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 145: 35–39.
- [39] 杨志辉, 葛旦之. 湖南省稻田土壤供硒状况的研究 IV: 双季稻田土壤硒有效度的时空分布[J]. 湖南农业科学, 1996(5): 37–39.
YANG Zhi–hui, GE Dan–zhi. Studies on selenium status for Hunan province paddy soil IV: Temporal and spatial distribution of selenium availability in double cropping paddy field soil[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 1996(5): 37–39.(in Chinese)
- [40] Wang J, Li H, Li Y, et al. Speciation, distribution, and bioavailability of soil selenium in the tibetan Plateau Kashin–beck disease area: A case study in Songpan county, Sichuan Province, China[J]. *Biological Trace Element Research*, 2013, 156(1–3): 367–375.
- [41] Stroud J L, McGrath S P, Zhao F J. Selenium speciation in soil extracts using LC–ICP–MS[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2012, 92(2): 222–236.
- [42] 武少兴, 龚子同. 我国土壤中的溶态硒含量及其与土壤理化性质的关系[J]. 中国环境科学, 1997, 17(6): 522–525.
WU Shao–xing, GONG Zi–tong. Watersoluble selenium in main soil types of China and in relation to some soil properties[J]. *China Environmental Science*, 1997, 17(6): 522–525.(in Chinese)
- [43] 缪树寅, 梁东丽, 赵文龙, 等. 硒酸盐和亚硒酸盐对 7 种不同基因型小麦种子萌发和幼苗生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013(10): 1934–1940.
LIAO Shu–yin, LIANG Dong–li, ZHAO Wen–long, et al. Phytotoxicity differences among 7 winter wheat genotypes in China when amended selenate and selenite[J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2013(10): 1934–1940.(in Chinese)
- [44] Schilling K, Johnson T M, Mason P R D. A sequential extraction technique for mass–balanced stable selenium isotope analysis of soil samples[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 125–130.
- [45] Tolu J, Di Tullo P, Le Hecho I, et al. A new methodology involving stable isotope tracer to compare simultaneously short and long–term selenium mobility in soils[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(4): 1221–1231.
- [46] 徐 文, 唐文浩, 邝春兰, 等. 海南省土壤中硒含量及影响因素分析[J]. 安徽农业科学, 2010(6): 3026–3027.
XU Wen, TANG Wen–hao, KUANG Chun–lan, et al. Analysis on content of Se in soil of Hainan Province and its influencing factors[J]. *Journal of Anhui Agri*, 2010(6): 3026–3027.(in Chinese)
- [47] Tolu J, Hecho Le, Bueno I M, et al. Selenium speciation analysis at trace level in soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 684(1–2): 126–133.