

宋晓珂,王金贵,李宗仁,等. 青海省富硒土壤中硒的形态和价态分析[J]. 江苏农业科学,2017,45(16):272-275,285.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.16.066

青海省富硒土壤中硒的形态和价态分析

宋晓珂¹,王金贵^{1,2},李宗仁¹,巨霞¹,赖勇^{1,2}

(1. 青海大学农牧学院农林系,青海西宁 810016; 2. 三江源生态与高原农牧业国家重点实验室,青海西宁 810016)

摘要:通过检测分析青海省东部富硒土壤中硒的含量、赋存形态和价态,旨在为正确评价青海省东部土壤的富硒状况,有效利用富硒土壤资源及富硒农产品的开发提供理论依据。结果表明,青海省东部富硒土壤全硒含量变幅为 0.342~0.770 mg/kg,平均值为 0.487 mg/kg,是我国土壤平均硒含量的 1.68 倍,远大于全国土壤硒含量的平均值,属于足硒到中等高硒水平。供试土壤中可溶态硒、可交换态及碳酸盐结合态硒和残渣态硒分别占全硒含量的 10.91%~21.35%、11.56%~23.52%、11.69%~23.98%,铁锰氧化物结合态硒含量最少,占全硒含量的 3.52%~11.82%;而有机结合态硒占土壤全硒含量的比例高达 27.49%~50.65%,平均值为 36.55%,土壤中硒的赋存形态主要以有机结合态为主。对土壤硒价态的研究表明,可溶态硒和可交换态及碳酸盐结合态硒中均存在 Se^{4+} 、 Se^{6+} ,不存在 Se^{2-} ,且以 Se^{6+} 为主要赋存形态。青海省东部富硒土壤分布集中,含量适宜,供硒潜力巨大,具有良好的开发利用前景。

关键词:青海省东部;富硒土壤;硒;富硒农产品;赋存形态;价态

中图分类号: S153.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)16-0272-04

硒是自然界中广泛分布的一种准金属元素,也是人体和动物生命所必需的微量元素之一,硒缺乏或过量都会导致人和动物产生疾病^[1-4]。研究发现,硒与抗癌、防止心血管疾病等有关^[5],适量的硒还能预防和抑制镉、砷、汞、银等重金属元素对机体的毒害^[6]。但硒缺乏($<40 \mu\text{g/d}$)、充足(约 $110 \mu\text{g/d}$)、毒害($>400 \mu\text{g/d}$)剂量间的差异较小^[2,7]。

全球大部分地区环境中硒含量相对偏低,其中我国是一个缺硒国家^[8],我国属于低硒或缺硒区的县(市、区)约占 70%,其中约 30%的地区属于严重缺硒区^[9]。土壤全硒含量低或者其有效性硒含量低都可导致植物体内硒含量偏低^[10],而植物硒被认为是人体摄入硒的主要途径^[11]。土壤全硒含量一般只能作为土壤中硒含量的容量指标,而不能直接反映土壤对植物的供硒水平,因此常用土壤有效硒的含量来衡量土壤的供硒能力^[12-13]。同时,土壤中硒的生物有效性、摄入量和新陈代谢均依赖于硒的赋存形态^[14-15]。土壤中的硒按价态可分为元素态硒(Se^0)、硒化物(Se^{2-})、亚硒酸盐(Se^{4+})和硒酸盐(Se^{6+})^[16-17],不同价态的硒在土壤中的移动性、生物有效性及生物毒性各不相同;其中,亚硒酸盐和硒酸盐是自然条件下作物吸收硒的主要形式^[18-19],但植物对二者的利用能力却有较大的差别^[20]。

土壤中的硒能否被植物吸收利用不仅取决于土壤中全硒含量,而且还依赖于其赋存的形态和价态,很多研究都已证实

对各形态和价态硒含量的研究比硒总量的研究更有意义^[21-23]。目前青海省仅仅完成了东部富硒地区的区域地球化学调查工作,从宏观尺度上摸清了富硒土壤质量的家底,但对富硒土壤中硒形态和价态方面的研究资料较少。本研究通过检测分析青海省东部富硒土壤中硒的含量、赋存形态和价态,旨在为正确评价青海省东部土壤的富硒状况,有效利用富硒土壤资源及富硒农产品的开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

平安县位于 $101^{\circ}49'E$ 、 $36^{\circ}15'N$,隶属于青海省西宁市,属大陆性半干旱气候,年均温度 $0.3\sim6.4^{\circ}\text{C}$,年均降水量 $248\sim600 \text{ mm}$ 。乐都区位于 $102^{\circ}40'E$ 、 $36^{\circ}48'N$,隶属于青海省海东市,大部分地区海拔在 $2\,066\sim2\,300 \text{ m}$ 之间,为内陆半干旱性气候,年均温度 6.9°C ,年均降水量 335.4 mm 。

1.2 土壤样品采集与处理

土壤样品于 2016 年 3 月采集于青海省平安县、乐都区 9 个村庄的农田中,每块样地按“S”形布置 5 个取样点,采集农田耕层($0\sim20 \text{ cm}$)土壤,混匀,采用四分法,取土样约 1 kg 带回实验室,去除植物残体后,在室内阴凉处自然风干,分别过 60、100 目尼龙筛,装自封袋备用,并参考《土壤农业化学分析方法》^[24]测定土壤的理化性质,测定结果如表 1 所示。

1.3 试验方法

1.3.1 土壤中各形态硒的提取与测定 土壤硒形态分级及处理参照瞿建国等的逐级连续浸提方法^[25],经 5 步分级浸提将土壤中的硒分为 5 种结合形态。首先称取过 0.15 mm 筛土壤样品 $1.000\,0 \text{ g}$ 于 50 mL 聚乙烯离心管中。第一步,可溶态硒(soluble selenium,简称 SOL-Se)的提取,用 0.25 mol/L KCl 于 25°C 浸提 1 h , $4\,000 \text{ r/min}$ 离心 10 min 。第二步,可交换态及碳酸盐结合态硒(exchangeable and carbonate-bound selenium,简称 EX-Se)的提取,用 0.7 mol/L KH_2PO_4 (pH 值

收稿日期:2017-01-20

基金项目:国家自然科学基金(编号:41401354);青海省自然科学基金(编号:2014-ZJ-928Q)。

作者简介:宋晓珂(1993—),女,青海西宁人,硕士研究生,主要从事硒的土壤环境化学转化研究。Tel:(0972)5318638;E-mail:775851257@qq.com。

通信作者:王金贵,博士,副教授,主要从事土壤生态环境研究。Tel:(0972)5318638;E-mail:348533259@qq.com。

表 1 供试土壤理化性质的测定结果

采样 区域	采样 地点	pH 值	有机质 含量 (g/kg)	碳酸钙 含量 (g/kg)	阳离子 交换量 (cmol/kg)	黏粒 含量 (%)	全硒 含量 (mg/kg)
乐都区	西门村	8.44	16.8	135.0	32.3	39.2	0.440
	刘家村	8.40	24.8	146.0	18.7	28.4	0.454
	崖湾村	8.28	16.4	129.7	23.5	27.4	0.365
	洪庄村	8.41	18.3	135.8	24.8	31.7	0.342
平安县	上店村	8.38	20.0	136.0	37.0	24.8	0.770
	骆驼堡村	8.30	23.0	167.4	23.4	44.1	0.460
	白家村	8.46	30.4	168.5	30.8	29.9	0.455
	洪水泉村	8.34	17.6	112.6	31.3	27.7	0.582
	宜麻村	8.57	17.9	164.0	15.7	35.0	0.518

为 5.0) 于 25 ℃ 浸提 4 h, 4 000 r/min 离心 10 min。第三步, 铁锰氧化物结合态硒 (iron and manganese oxides - bound selenium, 简称 FMO - Se) 的提取, 用 2.5 mol/L HCl 于 90 ℃ 浸提 4 h, 间歇振荡, 4 000 r/min 离心 10 min。第四步, 有机结合态硒 (organic matter - bound selenium, 简称 OM - Se) 的提取, 先在离心管中加入用 8 mL 5% $K_2S_2O_8$, 再加入 2 mL 50% HNO_3 , 然后置于 90 ℃ 恒温水浴中加热 3 h, 并间歇振荡, 4 000 r/min 离心 10 min。第五步, 残渣态硒 (residual selenium, 简称 RES - Se) 的测定方法详见“1.3.2”节中所述。前 4 步提取的上清液均采用瞿建国等的方法^[26] 进行处理后, 用原子荧光光度计测定硒的含量。

1.3.2 土壤全硒和残渣态硒含量的测定 准确称取 (0.250 0 ± 0.000 5) g 土壤样品 (或残渣态土壤样品) 于聚四氟乙烯消化罐内, 加入 7 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸, 放置片刻, 加盖密封, 放入微波消解炉中按表 2 中的消解条件进行消解。消解结束后, 取出罐体, 放至室温。然后将罐体中的消解液转移至聚四氟乙烯坩埚中, 加 1 mL 高氯酸, 将坩埚放于电热板上赶酸, 赶酸温度调节至 150 ℃, 待消化液剩余约 1 mL 时停止赶酸, 将聚四氟乙烯坩埚冷却至室温后用超纯水将消解液转移至 25 mL 容量瓶内定容, 定容后消解液经 0.45 μm 滤膜抽滤 10 mL 于离心管中, 用原子荧光光度计测定硒的含量。同时作空白对照, 除了不在聚四氟乙烯消化罐内加入土壤样品 (或残渣态土壤样品) 外, 其他操作均与土壤全硒含量的测定过程相同。

表 2 土壤样品微波消解条件

步骤	升温时间 (min)	温度 (℃)	保持时间 (min)
1	5	120	5
2	5	150	5
3	5	180	20

2 结果与分析

2.1 富硒土壤中全硒含量及其分布

对青海省东部富硒地区农田土壤样品进行检测, 结果表明, 农田表层土壤全硒含量变化范围为 0.342 ~ 0.770 mg/kg, 平均值为 0.487 mg/kg, 而我国土壤全硒含量平均值为 0.290 mg/kg^[27]。青海省东部富硒地区农田土壤全硒含量平

均值为全国土壤全硒含量平均值的 1.68 倍, 可见所检测区域内农田土壤的全硒含量远大于全国土壤全硒含量。根据谭见安从我国克山病带和低硒环境研究划分的我国硒元素生态景观的界限值^[28], 对所调查的青海省东部富硒地区的农田土壤进行了全硒含量分布的频度分析。由图 1 可知, 研究区域内乐都区农田表层土壤 25% 属于足硒土壤 (0.176 ~ 0.450 mg/kg), 75% 属于高硒土壤 (0.451 ~ 3.000 mg/kg); 平安县农田表层土壤均属于高硒土壤 (0.451 ~ 3.000 mg/kg)。相关调查表明, 平安县至乐都区一带富硒区, 土壤中硒元素来源为古近纪西宁群红层, 红层厚度达数百米, 可以为富硒区土壤提供稳定的硒元素, 为富硒土壤的长期开发利用奠定了基础^[29]。

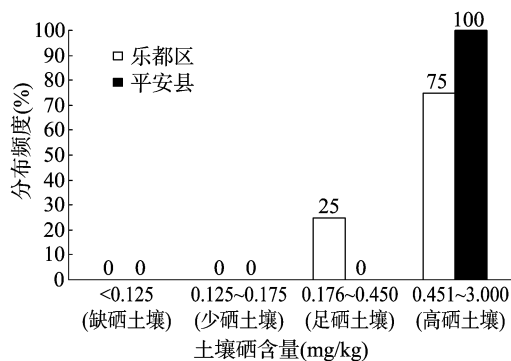


图1 平安县、乐都区土壤全硒含量的分布频度

随着社会经济的发展、生活质量的提高, 天然富硒农产品越来越成为社会关注的热点, 与之相应的富硒土壤自然成为一种特殊的地质资源^[30]。2010 年通过多目标区域地球化学调查, 在青海省平安 - 乐都一带发现的大约 840 km² 的富硒土壤资源, 成为我国又一个新发现的富硒区。该富硒土壤区域是青海省的粮食及农作物主产区, 所以将资源优势变为经济优势意义重大。

2.2 土壤中各形态硒含量的分布特征

由表 3 可知, 供试土壤中可溶态硒、可交换态及碳酸盐结合态硒、残渣态硒占全硒含量 (表 1) 的比例较接近, 分别为 10.91% ~ 21.35%、11.56% ~ 23.52%、11.69% ~ 23.98%, 含量最少的为铁锰氧化物结合态硒, 占全硒含量的 3.52% ~ 11.82%; 有机结合态硒占土壤全硒含量的比例高达 27.49% ~ 50.65%, 平均值为 36.55%。由此可知, 该供试土壤中硒的赋存形态主要以有机结合态为主, 与以往不同类型土壤中硒形态的研究结果^[16,31-32] 相似, 但 Sharmasarkar 等对美国不同性质的牧区和矿区高硒土壤的研究结果却表明土壤中以残渣态硒为主^[33], 说明土壤中硒的形态分布并不受土壤全硒含量的影响^[34]。

硒在土壤中的存在形态主要受岩石风化、微生物活动和腐质化过程的影响^[34]。其中, 岩石风化导致结合于矿物晶格中的硒释放出来并转化为硫化物、碳酸盐、铁锰氧化物结合态, 而通过微生物活动和腐殖化过程的影响使其进一步将无机结合态硒转变为有机物结合态硒^[35]。土壤中的有机质不仅会增加对硒的吸附固定^[36-39], 而且由于植物腐殖化和微生物作用可使硒的价态发生变化或形成络合物而富集, 从而决定了土壤中硒主要以有机结合态存在^[34]。在土壤形成过程中,

表 3 供试土壤中各形态硒的含量

采样区域	采样地点	不同形态硒含量 (mg/kg)				
		SOL - Se	EX - Se	FMO - Se	OM - Se	RES - Se
乐都区	西门村	0.090	0.083	0.034	0.165	0.088
	刘家村	0.082	0.070	0.028	0.203	0.102
	崖湾村	0.076	0.072	0.022	0.154	0.074
	洪庄村	0.073	0.075	0.016	0.094	0.082
平安县	上店村	0.084	0.089	0.091	0.390	0.090
	洪水泉村	0.071	0.097	0.031	0.165	0.087
	宜麻村	0.076	0.107	0.016	0.137	0.097
	骆驼堡村	0.083	0.113	0.038	0.285	0.097
	白家村	0.076	0.119	0.022	0.225	0.072

由于生物作用是重要的成土因素之一,所以成土过程中硒必然在有机组分中富集,因此也能较好地解释有机结合态硒是很多土壤中赋存的主要硒形态。

2.3 可溶态硒和可交换态及碳酸盐结合态硒中各价态硒的分布特征

由表 4 可知,可溶态硒中 Se^{4+} 含量非常低,只占全硒含量的 0.20% ~ 0.46%,平均值为 0.32%,而 Se^{6+} 含量明显高于 Se^{4+} ,占全硒含量的 10.64% ~ 20.97%,平均值为

16.63%;可交换态及碳酸盐结合态硒中 Se^{4+} 略高于可溶态硒中 Se^{4+} 含量,占全硒含量的 0.60% ~ 1.06%,平均值为 0.75%, Se^{6+} 占全硒含量的 10.83% ~ 22.74%,平均值为 18.62%,与可溶态硒中 Se^{6+} 含量接近。结果表明,供试土壤以上 2 种形态硒中均存在 Se^{4+} 和 Se^{6+} ,不存在 Se^{2-} ,且以 Se^{6+} 为主要赋存形态。有研究表明,可溶态硒主要对应于土壤颗粒表面非专性吸附的硒, Se^{6+} 是其主要存在形态^[40-41]。

表 4 供试土壤中各价态硒的分布特征

采样地点		可溶态硒				可交换及碳酸盐结合态硒			
		Se^{4+} 含量 ($\mu\text{g/kg}$)	Se^{4+} /全硒 (%)	Se^{6+} 含量 ($\mu\text{g/kg}$)	Se^{6+} /全硒 (%)	Se^{4+} 含量 ($\mu\text{g/kg}$)	Se^{4+} /全硒 (%)	Se^{6+} 含量 ($\mu\text{g/kg}$)	Se^{6+} /全硒 (%)
乐都区	西门村	2.04	0.46	88.11	20.02	3.32	0.75	79.91	18.17
	刘家村	1.64	0.35	80.30	17.68	3.44	0.74	66.72	14.68
	崖湾村	1.61	0.44	74.04	20.28	2.52	0.69	69.55	19.03
	洪庄村	1.32	0.37	71.74	20.97	2.91	0.85	71.94	21.01
平安县	上店村	1.50	0.20	82.03	10.64	5.42	0.70	83.42	10.83
	洪水泉村	1.05	0.22	70.25	15.27	2.84	0.60	94.04	20.43
	宜麻村	1.14	0.24	75.26	16.52	3.08	0.66	103.53	22.74
	骆驼堡村	1.44	0.25	81.37	13.97	6.20	1.06	107.17	18.40
	白家村	1.72	0.32	74.30	14.35	3.63	0.69	115.42	22.28

土壤中植物吸收硒的主要形态为亚硒酸盐(Se^{4+})和硒酸盐(Se^{6+})^[19],在土培条件下的试验表明,由于 Se^{4+} 容易被土壤吸附使其有效性降低,而 Se^{6+} 仍保持较高的有效性^[42]。因此,同等浓度条件下,土壤中 Se^{6+} 的生物有效性高于 Se^{4+} 。许多以硒酸盐和亚硒酸盐为外源硒来模拟研究植物体对硒的吸收和累积,结果表明,以硒酸盐处理的土壤中,植物吸收的硒含量一般都高于亚硒酸盐处理的土壤^[43],主要是由于亚硒酸盐施加到土壤后容易被土壤中其他组分强烈吸附固定^[44],因而降低了土壤中 Se^{4+} 的生物有效性。另外,植物根系吸收的硒酸盐可以很容易以 Se^{6+} 的形式转运到地上部分,吸收的亚硒酸盐则要经过转化为 Se^{6+} 才能转运到地上部,而根系中亚硒酸盐易被还原为有机硒形态(硒代蛋氨酸、硒代半胱氨酸等)而累积在根部^[45-46]。但是也有研究结果显示,土壤对 Se^{6+} 的吸附明显受 pH 值的影响^[47],当 pH 值为 2 ~ 3 时,土壤黏粒对硒的吸附量较大;而后随着 pH 值的升高吸附量逐渐降低,当 pH 值为 6 ~ 8 时, Se^{6+} 的吸附量基本趋于平衡^[48]。该研究区域土壤 pH 值在 8.28 ~ 8.57 之间,而且可溶态硒和可交换态及碳酸盐结合态硒中均以 Se^{6+} 为主,所以土壤中硒

的生物有效性较高。综合以上分析,青海省东部富硒土壤分布集中,含量适宜,供硒潜力巨大,且该地区处于青藏高原东北部,环境独特,受外界环境污染较少,具有良好的开发利用前景。

3 结论

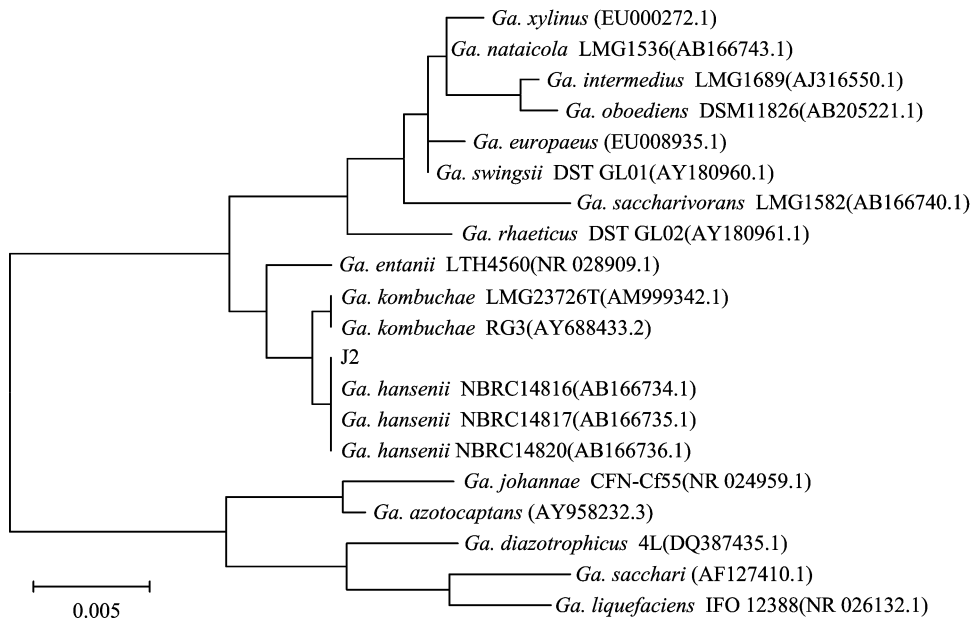
青海省东部富硒土壤中全硒含量变化范围为 0.342 ~ 0.770 mg/kg,平均值为 0.487 mg/kg,是我国土壤全硒含量平均值的 1.68 倍,远大于全国土壤全硒含量平均值。研究区域内乐都区农田表层土壤 25% 属于足硒土壤(0.176 ~ 0.450 mg/kg),75% 属于高硒土壤(0.451 ~ 3.000 mg/kg);研究区平安县农田表层土壤均属于高硒土壤(0.451 ~ 3.000 mg/kg)。

研究区域土壤中可溶态硒、可交换态及碳酸盐结合态硒、残渣态硒占全硒含量的比例较接近,分别为 10.91% ~ 21.35%、11.56% ~ 23.52%、11.69% ~ 23.98%,铁锰氧化物结合态硒含量最少,占全硒含量的 3.52% ~ 11.82%。而有机结合态硒占土壤全硒含量的比例高达 27.49% ~ 50.65%,

平均值为 36.55%。该供试土壤中硒的赋存形态主要以有机结合态为主。供试土壤中可溶态硒中 Se^{4+} 含量非常低,只占全硒含量的 0.20% ~ 0.46%,平均值为 0.32%,而 Se^{6+} 含量明显高于 Se^{4+} ,占全硒含量的 10.64% ~ 20.97%,平均值为 16.63%;可交换态及碳酸盐结合态硒中 Se^{4+} 占全硒含量的 0.60% ~ 1.06%,平均值为 0.75%, Se^{6+} 占全硒含量的 10.83% ~ 22.74%,平均值为 18.62%。供试土壤可溶态硒、可交换态及碳酸盐结合态硒中均存在 Se^{4+} 和 Se^{6+} ,不存在 Se^{2-} ,且以 Se^{6+} 为主要赋存形态。

参考文献:

- [1] 赵妍,宗良纲,曹丹,等. 江苏省典型茶园土壤硒分布特性及其有效性研究[J]. 农业环境科学学报,2011,30(12):2467-2474.
- [2] Ellis D R, Salt D E. Plants, selenium and human health[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2003, 6(3): 273-279.
- [3] Sun H J, Rathinasabapathi B, Wu B, et al. Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans[J]. Environment International, 2014, 69(4): 148-158.
- [4] Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, et al. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase[J]. Science, 1973, 179(473): 588-590.
- [5] Tapiero H, Townsend D M, Tew K D. The antioxidant role of selenium and seleno-compounds[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2003, 57(3/4): 134-144.
- [6] Rayman M P. Selenium in cancer prevention: a review of the evidence and mechanism of action[J]. Proceedings of the Nutrition Society, 2005, 64(4): 527-542.
- [7] Sager M. Selenium in agriculture, food, and nutrition[J]. Pure and Applied Chemistry, 2006, 78(1): 111-133.
- [8] 唐新欣, 贺蓉. 中国缺硒状况的调查: 硒摄入不足——中国人健康的“软肋”[J]. 医药世界, 2002(6): 22-24.
- [9] 赵中秋, 郑海雷, 张春光, 等. 土壤硒及其与植物硒营养的关系[J]. 生态学杂志, 2003, 22(1): 22-25.
- [10] Navarro-Alarcon M, Cabrera-Vique C. Selenium in food and the human body: a review[J]. Science of the Total Environment, 2008, 400(1/2/3): 115-141.
- [11] Rayman M P. Food-chain selenium and human health: emphasis on intake[J]. British Journal of Nutrition, 2008, 100(2): 254-268.
- [12] 杨兰芳. 土壤中的硒[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2000, 18(1): 43-46.
- [13] 戴伟, 耿增超. 土壤硒的研究概况[J]. 西北林学院学报, 1995, 10(3): 93-97.
- [14] Thiry C, Ruttens A, de Temmerman L, et al. Current knowledge in species-related bioavailability of selenium in food[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 767-784.
- [15] Kieliszek M, Błażej S. Selenium: significance, and outlook for supplementation[J]. Nutrition, 2013, 29(5): 713-718.
- [16] Pyrzyńska K. Determination of selenium species in environmental samples[J]. Microchimica Acta, 2002, 140(1/2): 55-62.
- [17] 赵少华, 字万太, 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.
- [18] Fio J L, Fuji R, Deverel S J. Selenium mobility and distribution in irrigated and nonirrigated alluvial soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1991, 55(5): 1313-1320.
- [19] Nowak J, Kaklewski K, Ligocki M. Influence of selenium on oxidoreductive enzymes activity in soil and plants[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2004, 36(10): 1553-1558.
- [20] 薛瑞玲, 梁东丽, 王松山, 等. 外源亚硒酸盐和硒酸盐在土壤中的价态转化及其生物有效性[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1726-1733.
- [21] Zhang Y Q, Moore J N. Selenium fractionation and speciation in a wetland system[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(8): 2613-2619.
- [22] Salhani N, Boulyga S F, Stengel E. Phytoremediation of selenium by two helophyte species in subsurface flow constructed wetland[J]. Chemosphere, 2003, 50(8): 967-973.
- [23] Harada T, Takahashi Y. Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil-water system[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(5): 1281-1294.
- [24] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [25] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态[J]. 环境化学, 1997, 16(3): 277-283.
- [26] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 氯化物发生-无色散原子荧光光度法测定土壤中有效态硒和全硒[J]. 土壤通报, 1998, 29(1): 47-53.
- [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: 345.
- [28] 谭见安. 环境生命元素与克山病[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996.
- [29] 张海虎. 青海再次发现大规模连片富硒土壤资源[N]. 青海日报, 2015-10-04.
- [30] 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.
- [31] 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, 35(3): 398-403.
- [32] 朱建明, 秦海波, 李璐, 等. 湖北恩施渔塘坝高硒土壤中硒的结合态[J]. 环境科学学报, 2008, 28(4): 772-777.
- [33] Sharmasarkar S, Vance G F. Fractional partitioning for assessing solid-phase speciation and geochemical transformations of soil selenium[J]. Soil Science, 1995, 160(1): 43-55.
- [34] 张艳玲, 潘根兴, 胡秋辉, 等. 江苏省几种低硒土壤中硒的形态分布及生物有效性[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(3): 355-359.
- [35] 王子健, 孙喜平, 孙景芳. 土壤样品中硒的结合态分析[J]. 中国环境科学, 1988, 8(6): 51-54.
- [36] Pezzarossa B, Piccotino D, Petruzzelli G. Sorption and desorption of selenium in different soils of the Mediterranean Area[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1999, 30(19/20): 2669-2679.
- [37] 李永华, 王五一. 硒的土壤环境化学研究进展[J]. 土壤通报, 2002, 33(3): 230-233.
- [38] Levesque M. Some aspects of selenium relationships in eastern canadian soils and plants[J]. Canadian Journal of Soil Science, 1974, 54(2): 205-214.



Ga. xylinus—木醋杆菌；其他多数菌株暂无统一、公认的中文名

图6 基于 16S rRNA 基因序列构建的菌株 J2 的系统发育树

- [9]余晓斌,卞玉荣,全文海,等. 细菌纤维素高产菌的选育[J]. 纤维素科学与技术,1999,7(4):63-66.
- [10]杜双奎,李志西,毋锐琴,等. 细菌纤维素菌株超高压诱变选育及其发酵培养基的优化[J]. 高压物理学报,2011,25(1):79-88.
- [11]葛含静. 细菌纤维素高产菌株超高压诱变选育及其机理研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2012.
- [12]Son H J, Heo M S, Kim Y G, et al. Optimization of fermentation conditions for the production of bacterial cellulose by a newly isolated *Acetobacter* sp. A9 in shaking cultures[J]. Biotechnology and Applied Biochemistry, 2001, 33(1):1-5.
- [13]McKenna B A, Mikkelsen D, Wehr J B, et al. Mechanical and structural properties of native and alkali-treated bacterial cellulose

produced by *Gluconacetobacter xylinus* strain ATCC 53524 [J]. Cellulose, 2009, 16(6):1047-1055.

- [14]熊 键,王紫蓉,叶 君. Nata 气凝胶的制备及结构分析[J]. 现代食品科技,2016,32(5):144-150.
- [15]马建锋,杨淑敏,田根林,等. 拉曼光谱在天然纤维素结构研究中的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析,2016,36(6):1734-1739.
- [16]Imai T, Sugiyama J. Nanodomains of I_{α} and I_{β} cellulose in algal microfibrils[J]. Macromolecules, 1998, 31(18):6275-6279.
- [17]Saxena I M, Brown R M Jr. Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts[J]. Annals of Botany, 2005, 96(1):9-21.
- [18]何建新,王善元. 天然纤维素的核磁共振碳谱表征[J]. 纺织学报,2008,29(5):1-5.

(上接第 275 页)

- [39]Singh M, Singh N, Relan P S. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soils[J]. Soil Science, 1981, 132(2):134-141.
- [40]廖金凤. 海南省土壤中的硒[J]. 地域研究与开发, 1998, 17(2):65-68.
- [41]Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometer [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(1):133-139.
- [42]Goldberg S, Lesch S M, Suarez D L. Predicting selenite adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(23):5750-5762.
- [43]Zhu Y G, Pilon - Smits E A, Zhao F, et al. Selenium in higher

plants: understanding mechanisms for biofortification and phytoremediation[J]. Trends in Plant Science, 2009, 14(8):436-442.

- [44]Kamei - Ishikawa N, Tagami K, Uchida S. Sorption kinetics of selenium on humic acid[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, 274(3):555-561.
- [45]Li H F, McGrath S P, Zhao F J. Selenium uptake, translocation and speciation in wheat supplied with selenate or selenite [J]. New Phytologist, 2008, 178(1):92-102.
- [46]Terry N, Zayed A M, de Souza M P, et al. Selenium in higher plants [J]. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 2000, 51:401-432.
- [47]赵美芝. 影响土壤中硒有效性的若干因子[J]. 土壤, 1991(5):236-240.
- [48]廖金凤. 土壤粒度级和酸度对硒吸附固定的影响[J]. 广东微量元素科学, 1996, 6(1):47-49.