

环境硒污染的植物修复研究进展

江用彬¹, 季宏兵^{1,2}, 李甜甜¹, 王丽新¹

11 首都师范大学 资源环境与旅游学院 首都圈生态环境过程重点实验室, 北京 100037;

21 首都师范大学 教育部三维获取与应用重点实验室, 北京 100037

摘 要: 硒污染已成为全球性的环境问题, 严重威胁人类健康和环境安全。本文概述了环境硒污染植物修复技术的研究进展, 包括硒富集植物的应用、富集硒的机理及生物技术对它们的改造。指出了当前研究在硒富集植物富集机理及田间应用时的不足; 并展望了今后如何进一步寻找和使用生物技术培育硒超富集植物、探求富集机理和田间试验。

关 键 词: 硒; 硒污染; 硒富集植物; 超富集植物; 植物修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-2802(2007)01-00098-07

Advances of the Research on the phytoremediation of the selenium polluted environment

JIANG YongBin¹, JI HongBing^{1,2}, LI TianQian¹, WANG LiXin¹

11 The Key Laboratory of Metropolitan EcoEnvironment Processes, College of Environmental Resource and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100037, China; 21 The Key Laboratory of 3D Information Acquisition and

Application, Ministry of Education, Beijing 100037, China

Abstract: Selenium pollution now is a global environmental problem with harmful effect on human health. This article has summarized advances of the research on the phytoremediation techniques of the selenium polluted environment, including the application of Se accumulators, the mechanism of Se accumulation and the modification of Se accumulators into Se hyperaccumulators with biotechnology. It has pointed out that there are some deficiencies in the present study on the mechanism and the application of Se phytoremediation and also has given some prospective views about the researches on those aspects in the future.

Key words: selenium pollution; selenium accumulator; hyperaccumulator; phytoremediation

硒是生命系统重要的微量营养元素之一^[1]。人体缺硒会导致心脏疾病、甲状腺机能减退、免疫系统功能脆弱, 引发许多地方性疾病(克山病、大骨节病和地方性贫血等); 摄入过量又会产生毒害。硒的安全食用量世界各国均有一定的标准, 中国营养学会及 FAO/WHO/IAEA 联合专家委员会确定膳食硒供给量为 0.05 mg/d, 适宜范围为 0.05~0.25 mg/d, 最高安全剂量为 0.4 mg/d^[2]。

硒污染的危害全球屡见不鲜。如美国西南地区环境硒污染较严重, 土壤和水中硒含量很高, 其著名的硒污染案例当数加利福尼亚州凯斯特森(Kesterson)水库硒污染, 来自农业排污水, 高剂量的硒导致鱼类和水禽畸变和死亡^[3]。加拿大安大略湖、墨西

哥奇瓦瓦地区和波兰托伦市也都因硒污染引起土壤、地表水、水生生物中的硒含量严重超标^[4]。

我国土壤总体缺硒, 但从鄂西南的恩施(长江三峡)向西北延伸至陕西紫阳为高硒地带。其中, 恩施地区^[5]和紫阳县^[6]为富硒区的典型。在这两处因硒污染中毒的案例时有发生, 恩施鱼塘坝人群硒中毒的爆发性流行最为著名^[7,8]。紫阳双安地区高硒源于富硒的硫化铁碳酸岩和火山岩岩床, 开采和风化侵蚀导致含硒岩层出露地表, 闹热村一带土壤平均硒含量达 151.74 mg/kg, 最高达 26 mg/kg, 远远高于土壤平均硒含量^[6,9]。水溶态硒为该区土壤硒的主要赋存形式, 易为植被吸收, 但具体化学形态及与土壤有机质间的关系研究尚少; 这一研究对解

收稿日期: 200604017 收到, 07003 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40473051, 40232002)

第一作者简介: 江用彬(1978), 男, 硕士研究生, 专业方向: 生物地球化学与污染环境的植物修复 E-mail: yongbin_jiang@163.com

释硒在土壤中的传输机制尤为重要。恩施鱼塘坝地区的硒主要赋存于碳质硅质岩中,早期曾采集到含硒量为 6471 mg/kg 和 8390 mg/kg 的富硒碳质硅质岩样品^[8,10]。有人认为它系浅海环境中与热液有关并主要受生物化学作用控制的沉积矿床^[11]。该地硒污染,宏观上是燃烧石煤、开矿及含硒矿石风化的产物经降雨、淋溶等途径在坝底堆积,硒在土壤中富集,土壤平均含硒量达 4106.7124 mg/kg^[12];微观上硒富集与它在有机物质(如干酪根)中的赋存形态紧密相关,开采和岩石的风化导致干酪根降解,硒出露后被氧化,增强了生物有效性^[13],加上不合理复垦,促使高浓度的硒进入食物链。

目前,控制和清除环境硒污染已有很多措施,如植树造林、保持水土、定点烧石灰、硃采硒矿石(石煤)、合理填埋废渣,以及沿硒矿层露头种富硒植物等^[5]。其中富硒植物治理污染因成本低廉、方便、环保而倍受青睐。迄今还没有足够的证据证明硒为植物必需的营养元素。大多数植物叶中的硒含量较低,一般在 25 mg/kg(干重)以下,即使在高硒土壤中生长的植物也很少超过 100 mg/kg(干重)^[14]。然而一些生长在富硒环境中的植物能蓄积高浓度的硒(称为富硒植物)甚至能富集高于一般植物 100 倍左右的硒;地上部的硒浓度可达数百至数千 mg/kg 者称为超富集植物^[15]。它们对治理硒污染很有用处。

1 硒及其毒理作用

环境中硒的存在形态主要有原子态(元素硒)、硒化物(-2价)、亚硒酸盐(+4价)、硒酸盐(+6价)和有机硒化物(如硒代氨基酸及其衍生的蛋白质等)^[16]。不同形态和特征性分布使得硒具有不同的生物有效性。元素硒在还原条件下非常稳定,难溶于水,故对有机体毒性很小;硒化物、硒酸盐、亚硒酸盐有较强的生理毒性。大多硒化物难溶于水,亚硒酸盐则易被土壤吸附,在一定程度上限制了向植物的迁移;硒酸盐溶解度高、易迁移和淋溶,部分有机硒来源于微生物分解,具可溶性,故二者均具较高的生物有效性^[17,18],很易于从植物进入食物链而引发中毒。

硒对生物的毒害作用与重金属一样,使硫醇发生强烈的氧化还原反应,以二价硒化物形态为氧化催化剂,继续氧化诸如 GSH 之类的硫醇,还原氧产生自由基超氧化物(O_2^-)^[19,20],从而束缚和抑制酶和蛋白质的活性。硒通过改变 mRNA 的 UGA 密码子将丝氨酸 tRNA 转变为硒代半胱氨酸 tRNA。UGA 本为 mRNA 的终止子,现在被广泛认

为是硒代半胱氨酸的密码子。无机硒进入细胞通过 tRNA 分子整合到氨基酸上,形成硒代半胱氨酸、硒代甲硫氨酸等^[20],这些氨基酸又是谷胱甘肽过氧化氢酶和含硒蛋白质的构造单元^[22]。同样,无机硒也会非正常取代硫而整合入氨基酸^[23],导致生物中毒,使之胚胎发育不正常,动物体的头发、指甲、蹄子脱落等。

高浓度的硒对非硒富集植物的毒害也是在直接吸收硒酸盐,并借助植物代谢硫酸盐进入植物体^[24]以及在生化合成含硫氨基酸的硒类似物这两个阶段^[25]。实验表明,培养液中 Na_2SeO_3 浓度达到 0.1 mmol/L 时会抑制植物体内叶绿素前体物 ALA (aminolevalinic acid) 的合成,达到 110 mmol/L 时植物就会出现中毒症状^[26]。表明硒可能直接作用于 ALA 的合成,也可能是硒代替了含硫氨基酸或蛋白质中的硫。如胱硫醚在代谢中转化成硒代蛋氨酸,而硒代半胱氨酸和硒代蛋氨酸通过替换含硫半胱氨酸和蛋氨酸被整合入蛋白质^[27]。

从生物化学角度来看,酶和蛋白质的生理功能体现在通过二硫键、氢键、范德华力等形成一定的结构。多肽链之间或内部的正常二硫键由硫氢基两两形成,因此,硒取代含硫氨基酸中的硫,二硫键就无法形成,会使蛋白质不正确折叠,相应的蛋白质和酶失去原有的功能。

2 环境硒污染的植物修复

2.1 植物修复及其可行性

传统的治理土壤污染方法有客土法、淋洗法、热处理和固化等^[28],但由于种种原因而难以大规模推广。现代科学将目光投向利用植物去修复污染的方法^[29],即将一些对污染物有富集和耐受能力的植物种在污染土壤中,收获植株而清除污染物^[30]。植物进行有效的环境修复取决于两个关键因素:生物浓缩系数(BCF 和 BCF_c)和转移系数(TF)^[31]。BCF 是指植物可收割部分某一污染物浓度与该污染物在植物生长介质中的浓度比^[32],反映了植物吸收富集污染物的能力: $BCF = C_{\text{根}} / C_{\text{生长介质}}$ 和 $BCF_c = C_{\text{茎}} / C_{\text{生长介质}}$ ^[33]。TF 是指在植物可收割部分某一污染物浓度与该污染物在整株中的浓度比,反映了植物清除污染物的能力: $TF = (C_{\text{植物地上部分}} / C_{\text{整株植株}}) @ 100$ ^[34],其中 C 代表污染物的浓度。有效的植物修复要求除污时生物浓缩系数要>1,同时转移系数>50%。大部分植物很难同时满足这两点要求,但一些特殊植物具有符合这些要求的超富集潜力。

超富集植物是能超量吸收污染物并将其运移到地上部的植物^[35], 超富集能力是环境胁迫与遗传选择共同作用的结果。必须具备的条件: 植物地上部富集的污染物能达到一定的量, 污染物含量高于根部, 对超量富集的污染物具高耐受性。自然界中已有 400 多种植物被鉴定为金属超富集植物^[36], 国内研究起步较晚^[37~ 39]。超富集植物耐受和富集金属浓度底限以体内金属浓度的阈值即在地上部分金属浓度占其干重的量来确定, 如 Zn 和 Mn 为 10000 mg/ kg, Co、Cu、Ni、As 和 Se 为 1000 mg/ kg, Cd 为 100 mg/ kg^[32]。

除超富集植物外, 还有一些虽然不能完全达到以上要求, 但也能耐受、富集一定量的污染物, 它们的种类多、生物量大、生长周期短、环境适应性强, 是研究的热点之一。

2l 2 利用硒富集植物修复硒污染环境

研究发现, 一些植物不仅能富集硒, 还能将其转化为可挥发态二甲基硒(DMS_e) 和二甲基二硒(DMDSe) 等。这些硒富集植物可分为两类: 富硒达几千 mg/ kg 左右者为超富集植物; 富硒几百 mg/ kg 左右者为次级富集体^[14](表 1)。代表性的硒超富集植物为豆科的双槽紫云英(*Astragalus bisulcatus*) 和十字花科的 *Stanleya pinnata*。前者原产于美国南部, 我国鄂西地区也有分布。它们叶中硒浓度最高达 6000 mg/ kg, 以有机态存在, 其中仅甲基化硒代半胱氨酸(MeSeCys) 就占地上部干重的 0l 65%, 且 90% ~ 95% 集中在幼叶^[43]。 *Stanleya pinnata* 分布于美国西部, 地上部分的硒浓度最高达 1130 mg/ kg, 主要以含硒氨基酸形态存在^[44], 用上述两种植物修复加州中部硒污染土壤, 其地上部分硒含量均达 1000 mg/ kg 以上, 且大部分被转为无毒形态而挥发, 效果良好^[45]。

表 1 典型的硒富集植物及其植物体中最大硒含量

Table 1 Some popular Selenium hyperaccumulators and the maximum selenium contents of theirs hoots or leaves		mg/ kg	
硒富集植物类型	种 类	原 产 地	最大硒含量
超富集植物	双槽紫云英(<i>Astragalus bisulcatus</i>) ^[5, 43]	美国西南部、中国鄂西、	6000(叶子中)
	<i>Stanleya pinnata</i> ^[44]	美国西部	1130(新芽中)
次级富集体	油菜(<i>Brassica napus</i>) ^[40]	欧洲、地中海等地	288~ 470(新芽中)
	高羊茅(<i>Festuca arundinacea</i>) ^[41]	美国、中东、欧洲等地	883(新芽中)
	<i>Lesquerella fendleri</i> ^[42]	美国西南	503(叶子中)
	百脉根(<i>Lotus corniculatus</i>) ^[45]	欧洲、亚洲	130
	加德滨藜(<i>Atriplex nuttallii</i>) ^[46]		300
	印度芥菜(<i>Brassica juncea</i>) ^[50]	美国西部	366~ 550(新芽中)
	花椰菜(<i>Brassica oleracea</i>) ^[50]	中国、美国、印度等地	366~ 550(新芽中)
	甜菜(<i>Beta vulgaris</i>) ^[50]	西欧	405(新芽中)
	稻(<i>Oryza sativa</i>) ^[50]	欧洲	366~ 550(新芽中)
		热带(亚洲)	

注: *Astragalus bisulcatus* (twoOgrooved milkOvetch, 有人译为双槽紫云英或双槽毒野豌豆)、*Stanleya pinnata* (*Princes Plume*) 和 *Lesquerella fendleri* (*Fendlercs bladderpod*) 均无正式的中文定名

已发现的次级富集体种类相对较多, 它们在硒富集和挥发等性能上不及超富集植物, 但由于具备部分优势性状, 故也为植物修复技术选用。如云苔属中的印度芥菜(*Brassica juncea*), 在生长、生物量、农田驯化方面比双槽紫云英更具优势, 在温室条件下, 能够富集培养基中 50% 的硒, 在田间试验中, 能将土壤中总硒净降低 40%^[45]; 滨藜属类(*Atri2 plex*) 植物耐盐, 也具较高的富集硒能力, 加州中部地区生长着约 30 种这类植物, 其中一些已被应用到高硒低盐矿区修复和农业排放的高硒高盐污水治理中^[46]; 含硒污水的处理还常用到湿地植物, 如宽叶香蒲(*Typha latifolia*)、芦苇(*Phragmites austra2 lis*)^[47]、盐角草属中的比吉洛氏海蓬子(*Salicornia bigelovii*)、盐草属中的盐草(*Distichlis spicata*)^[48]等, 后两种同滨藜属类一样, 具有很好的耐盐性。

在加州圣 # 朱阿奎因县西部建有综合性农田排水系统(IFDM), 该系统由比吉洛氏海蓬子、盐草和土壤裸露、日晒蒸发等几个部分组成, 对比它们挥发硒的效能, 发现土壤裸露、盐草、日晒蒸发分别为 16l 7 ? 1l 1 mg/ m² # a、4l 8 ? 0l 3 mg/ m² # a 和 4l 3 ? 0l 9 mg/ m² # a, 而比吉洛氏海蓬子向大气排放硒的量能达到 62l 0 ? 3l 6 mg/ m² # a, 占污水含硒总量的 6l 5%^[48]; 在我国陕南、鄂西、黔北等石煤分布区也有硒富集植物被筛选和应用^[5, 51], 不过有规模的研究、实践未见报道。此外, 次级富集体在应用上存在一些如总体生物浓缩系数和转移系数不高等问题。

实际应用中, 植物修复常与微生物修复相结合, 如次级富集体和某些根系细菌共生往往会达到更好的除污效果。有学者在人工湿地将蕹草属的盐沼香蒲(*Scirpus robustus*)、棒头草属的长芒棒头草

(*Polypogon monspeliensis*) 和根际细菌结合在一起对含硒污水进行处理, 发现它们根内硒的浓度比无菌条件下提高了 70%~80%, 而茎中的硒浓度则提高了 40%~60%, 对硒的清除能力大大提高^[49]。菌草共生能够相互促进生长, 菌分泌的某些酶可将硒转化为一些植物易吸收的形态。

2.1.3 环境硒污染的植物修复机理

2.1.3.1 硒的吸收 污染土壤和水中的硒被植物富集后, 部分转化为无毒形态而挥发, 另一部分则储存于体内, 收获后即可移走。不同形态的硒具不同的生物有效性。能被植物吸收的硒形态有硒酸盐、亚硒酸盐和有机硒化物。一般认为硒酸盐主要通过根细胞质膜 S/H (硫和氢) 共转运载体蛋白而主动运输进入根细胞。大麦 (*Hordeum vulgare*) 吸收 SeO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 时, 二者跨膜运输存在竞争效应, 共用一个转运载体^[52]。X 射线吸收光谱探测双槽紫云英时发现, 早生的茎组织含大量的硒酸盐和硫酸盐, 推测硒/硫酸盐在双槽紫云英中的代谢途径有某些共同点^[53]。有人^[54]从分子水平研究了拟南芥 (*Arabidopsis thaliana*) 中一个硫酸盐吸收载体的基因敲除, 指出这种植物突变株能耐受高浓度的硒酸盐。

超富集植物对亚硒酸盐与硒酸盐的吸收有一定的差异, 亚硒酸盐和硒酸盐的培养基培养印度芥菜实验发现, 根中含硒量近似, 硒酸盐处理的植株地上部分硒浓度高于亚硒酸盐处理的植株 10 倍以上^[55], 可能是被动吸收和主动吸收的缘故。此外, 对硒的吸收还受温度、pH、土壤类型、土壤微生物、根系大小、蒸腾速率的影响。如对照培养印度芥菜: 一组培养基加抗生素, 另一组辅以根际细菌, 结果发现后者生长的印度芥菜硒富集量明显提高, 根内硒酸盐的浓度提高 77%~88%, 亚硒酸盐浓度提高 16%~21%^[56], 这与上述人工湿地的结论一致。田间作业时应考虑这些因素的影响。

2.1.3.2 硒的转化和挥发 硒在植物体内的转化是硒富集植物耐受高浓度硒的关键, 可将有毒形态的硒转变为无毒形态。硒被根系吸收后, 无机硒通过木质部运输到其他组织, 有机硒通过韧皮部上下输运。研究表明, 硒和硫在植物中的代谢途径大体相同^[57]。硒酸盐被吸收后, 输送到叶绿体中通过硫同化途径进行硒同化作用^[58] (图 1)。生物甲基化过程是有毒无机硒去毒化的一个重要方式^[47]。一些湿地植物能将 SeCys 甲基化为 DMSe 和 DMSeP (二甲基硒丙酸)^[61], DMSeP 转化为 DMSe。超富集植物则最终将 SeCys 甲基化为 DMDS^[62]。这三种产

物均易挥发, 二甲基二硒毒性只有无机硒的 0.13%~0.15%, 即毒性降至 1/500~1/700^[63]。二甲基硒是挥发的主要形式, 占 90% 以上。Terry 等^[48]发现, 湿地一年中有 10%~30% 的硒通过植物和微生物作用以 DMSe 形式被挥发。图 1 中亚硒酸盐向硒化物的转变发生于非酶化条件, 说明植物体内亚硒酸盐更易被转化为有机态。当然, 作为一个超富集植物耐受机理模型 (图 1) 还有诸多不足, 一些代谢途径并未发现, 如 SeCys 到 DMDS 和 DMDS 仅见于云苔属植物中, 也没有足够证据证明超富集植物能产生 DMSe。

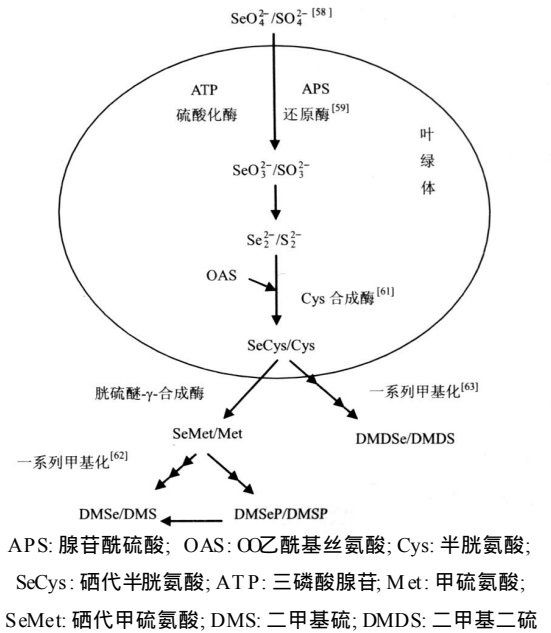


图 1 硒/硫在植物体中的代谢模型

Fig 1 Physiological model for Se/S metabolism in plants

3 生物技术的应用

迄今发现的硒超富集植物不多, 除双槽紫云英与 *Stanleya pinnata* 外, 其余均为次级富集体, 短期内寻找超富集植物也有一定难度, 而利用生物技术改造现有次级富集体被证明是可行的。如 SH1 是有钩柱花草 (*Stylosanthes hamata*) 中担任吸收转运硒或硫的基因, 将其克隆转入印度芥菜, 就能大大提高硒富集量^[56]。向大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 转入拟南芥的甲硫氨酸甲基化酶 (MMT), 使大肠杆菌硒挥发能力提高了 10 倍^[61]。将双槽紫云英的硒代半胱氨酸甲基化转移酶 (SMT) 基因转入拟南芥^[64], 发现茎中产生甲基硒代半胱氨酸 (MeSeCys) 和 O-谷氨酰 O-甲基硒代半胱氨酸 (CGluMeSeCys), 浓度达 31.9 μmol/g, 使拟南芥叶的硒耐受力最高达 1020 mg/kg。但这种转化只能富集亚硒酸盐, 硒酸盐富集量

很小,原因是硒酸盐向亚硒酸盐的转化很慢,而如果同时转入 ATP 硫酸化酶和 SMT 基因,则能将亚硒酸盐的富集量提高 4~ 9 倍^[65]。

目前生物技术的应用研究尚处于起步阶段,许多问题有待探讨,如超富集植物的功能基因组和蛋白质组的研究。

4 结 语

硒富集植物的寻找和硒耐受性机理的研究已取得一定进展,植物修复技术也富有潜力。但大规模应用和超富集农田驯化并未有突破性进展,我国的应用力度和深度更显不足。

存在的主要问题: 1) 已发现的硒超富集植物种类太少。真正意义上的硒超富集植物只有双槽紫云英和 *Sl pinnata*。2) 遗传育种和现代转基因技术培育出的对高浓度硒有高耐受性、超富集性、高生物量的超富集植物都还不成熟。3) 硒超富集植物从实验室到农田驯化和大规模应用,都存在许多影响因素和技术上的难题。

今后工作的重点: 1) 继续寻找硒超富集植物,重点考察地质年代较古老的植物如蕨类,同时要考察候选植物的耐盐、耐碱、抗干旱等性能。2) 进一步阐明植物对硒的超富集、高耐受性机理,弄清楚硒化合物在细胞间的跨膜运输、细胞内的具体定位、细胞器之间的转运,以及酶促反应中控制关键酶的功能基因等。3) 在农田驯化方面,要解决土壤类型、水分含量、盐碱度、土壤 pH 值、淋滤,以及施肥等因素对硒的迁移和植物吸收的影响;要将微生物与硒富集植物、植物修复与其他污染净化技术有效地配套组合。

参考文献(References):

[1] Schwarz K, Foltz C Se as an integral part of factor against dietary necrotic liver degeneration [J] J Amerl Cheml Sod , 1957, 79: 32- 92l

[2] 李以暖,薛立文l 富硒保健食品硒含量标准的探讨 [J] l 广东微量元素科学, 2000, 7(5): 18- 21l
Li Yinuan, Xue Liwenl Discussion on content standards of rich OSe healthy food [J] l Trace Elements Sciences, 2000, 7(5) : 18- 21l (in Chinese with English abstract)

[3] Skorupa J Pl Selenium poisoning of fish and wildlife in nature: Lessons from twelve realOworld experiences [A] l Frankenberg2 er W T, Engberg R A, ed\$ Environmental chemistry of sele2 nium [C] l New York: Marcel Dekker, 1998l

[4] Lemly A Dl Aquatic selenium pollution is a global environ2 mental safety issue [J] l Ecotoxicology and Environmental Safety, 2004, 59: 44- 56l

[5] 宋成祖l 鄂西南鱼塘坝硒矿区硒污染成因探讨 [J] l 地质论

评, 1995, 41(2): 121- 126l

Song Chengzu The Yutangba selenium mining area in south2 western HuBei and origin of selenium pollution [J] l Geological Review, 1995, 41(2): 121- 126l (in Chinese with English abstract)

[6] Fang W X , Wu P Wl Elevated selenium and other mineral e2 ment concentrations in soil and plant tissue in bone sites in Haoping area, Ziyang County, China [J] l Plant and Soil, 2004, 261: 135- 146l

[7] 杨光圻,王淑真,周瑞华,孙淑庄l 湖北恩施地区不明脱发脱甲症病因的研究 [J] l 中国医学科学院学报, 1981, 3(2): 1- 6l
Yang Guangqi, Wang Shuzhen, Zhou Ruihua, Sun shuO zhuangl Research on the etiology of an endemic disease chara2 terized by loss of nails and hair in Enshi county [J] l Chinese Academy of Medicine, 1981, 3(2) : 1- 6l (in Chinese with English abstract)

[8] Zheng Baoshan, Hong Yetang, Zhao Wei, Zhou Huaiyang, Xia Weiping, Su Hongcan, Mao Dajun, Yan Liangrong, Thornton Il The SeOrich carbonaceous siliceous rock and en2 demic selenosis in southwest Hubei, China [J] l Chinese Sci2 ence Bulletin, 1992, 20(12) : 55- 59l

[9] Luo Kunli, Xu Lirong, Tan Jian an, Wang Douhu, Xiang Li2 anhua Selenium source in the selenosis area of the Daba re2 gion, south Qinling mountain, China [J] l Environmental Geo2 ogy, 2004, 45: 426- 432l

[10] 宋成祖l 鄂西南鱼塘坝沉积型硒矿化区概况 [J] l 矿床地质, 1989, 8(3): 83- 88l
Song Chengzu A brief description of the Yutangba sedimen2 tary type selenium mineralized area in southwestern Hubei [J] l Mineral Deposits, 1989, 8(3) : 83- 88l (in Chinese with English abstract)

[11] 姚林波,高振敏l 恩施双河鱼塘坝硒矿床成因探讨 [J] l 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 350- 352l
Yao Linbo, Gao Zhenminl Study on the origin of the Yutang2 ba selenium deposit in Enshi county [J] l Bulletin of Mineralo2 gy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19(4): 350- 352l (in Chinese with English abstract)

[12] 朱建明,郑宝山,王中良,朱广伟l 鱼塘坝微地域高Se环境中土壤Se的分布规律及其影响因素 [J] l 环境科学, 1998, 19: 33- 36l
Zhu Jianming, Zheng Baoshan, Wang Zhongliang, Zhu Guangweil Distribution and affecting factors of selenium in soil in the highOSe environment of Yutangba min iOlandscape [J] l Environmental Science, 1998, 19: 33- 36l (in Chinese with English abstract)

[13] Wen H J, Jean C, Qiu Y Z, Liu S Rl Selenium speciation in kerogen from two chinese selenium deposits: Environmental implications [J] l Environmental Science & Technology, 2006, 40 (4): 1126- 1132l

[14] Ellis DR , Salt D El Plants, selenium and human health [J] l Currl Opinl Plantl Biologyl , 2003, 6: 273- 279l

[15] Chaney R L, Malik M, Li Y M, Brown S L, Brewer E P, Angle J S, Baker A Jl Phytoremediation of soil metals [J] l

- Curr Opin Biotechnol, 1997, 8: 297- 284l
- [16] 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 王明仕, 汪福顺, 刘世荣1 环境中硒存在形式的研究现状[J]1 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(1): 75- 8ll
Zhu Jianming, Liang Xiaobing, Ling Hongwen, Wang ming2 shi, Wang Fushun, Liu Shirongl Advances in studing occur2 rence modes of selenium in environment[J]l Bulletin of Min2 eralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22(1): 75- 8ll (in Chinese with English abstract)
- [17] 王子健1 硒的形态、转化和效应[A]1 彭安, 王子健, 主编1 硒的环境生物无机化学[M]1 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 3- 75l
Wang Zijianl The forms, transformation and effect of selen2 um[A]l Peng An, Wang Zijian, edsl Environment bioinor2 ganic chemistry of selenium[M]l Beijing: Chinese Environ2 mental Scientific Press, 1995: 3- 75l (in Chinese with Eng2 lish abstract)
- [18] 姚林波, 高振敏, 龙洪波1 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用[J]1 地质地球化学, 1999, 27(3): 62- 67l
Yao Linbo, Gao Zhenmin, Long Hongbol Dispersed element selenium: Its geochemical cycke and enrichment[J]l Geology OGeochemistry, 1999, 27(3): 62- 67l (in Chinese with Eng2 lish abstract)
- [19] Spallholz J E, Hoffman D ll Selenium toxicity: Cause and effects in aquatic birds[J]l Aquatic Toxicology, 2002, 57: 27- 37l
- [20] Spallholz J El On the nature of selenium toxicity and carcino2 static activity[J]l Fred Radid Biol Medl, 1994, 17: 45- 64l
- [21] Hatfield D, Lee B J, Hampton L, Diamond A Ml Selenium induces changes in the selenocysteine tRNA [ser]sec popula2 tion in mammalian cells[J]l Nucleic Acid Research, 1991, 19 (4): 939- 943l
- [22] Burk R H Molecular biology of selenium with implications for metabolism[J]l Fasebl Journal, 1991, 5: 2274- 2279l
- [23] Daniels L Al Selenium metabolism and bioavailability[J]l B2 o1l Tracd Elementl Resl, 1996, 51: 185- 199l
- [24] Virupaksha T K, Shrift Al Biochemical differences between selenium accumulator and nonOaccumulator Astragalus species [J]l Biochiml Biophysl, 1965, 107: 69- 80l
- [25] Wang Z, Jiang C, Lu ll Introduction of caspaseOmediated ap2 optosis and cellOcycke GI arrest by selenium metabolite meth2 ylselenol[J]l Moll Carcinogl, 2002, 34: 113- 120l
- [26] 台培东, 李培军1 硒对植物的毒害作用[J]1 农业环境保护, 2002, 21(6): 496- 498l
Tai Peidong, Li Pejuni PhytOtoxicity of selenium on plants [J]l AgroOenvironmental Protection, 2002, 21(6): 496- 498l (in Chinese with English abstract)
- [27] Banuelos G S, Ajwa H A, Wu L, Guo X, Akohoue S, Zam2 vrzuski Sl SeleniumOinduced growth reduction in brassica land races considered for phytoremediation[J]l Ecotoxicology and Environmental Safety, 1997, 36: 282- 287l
- [28] 李永涛, 吴启堂1 土壤污染治理方法研究[J]1 农业环境保 护, 1997, 16(3): 118- 122l
Li Yongtao, Wu Qitangl Study on Remedial Methods for Soil Contamination [J]l AgroOenvironmental Protection, 1997, 16(3): 118- 122l (in Chinese with English abstract)
- [29] Chaney R Ll Plant uptake of inorganic waste constituents [A]l Parr J F, edl Land treatment of Hazardous wastes [C]l Park Ridge, New Jersey, USA : Noyes Data Corpora2 tion, 1983l 50- 76l
- [30] Anderson T A, Guthie E A, Walton B Tl BioOremediation in the rhizophere[J]l Environl Sci Technol, 1993, 27(13): 2630- 2636l
- [31] Marchiol L, Sacco P, Assolari S, Zerbi G Reclamation of polluted soil: Phytoremediation potential of cropOrelated Brassica species[J]l Water, Air, and Soil Pollution, 2004, 158: 345- 356l
- [32] McGrath S P, Zhao F ll Phytoextraction of metals and met2 alloids from contaminated soils[J]l Curr Opinl Biotechnoll, 2003, 14: 277- 282l
- [33] Mattina M J I, LannucciOberger W, Musante C, White J Cl Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent or2 ganic pollutants from soil[J]l Environl Pollutl, 2003, 124: 375- 378l
- [34] Ekvall L, Greger Ml Effects of environmental biomassOpro2 ducing factors on Cd uptake in two Swedish ecotypes of Pinus sylvestris[J]l Environl Pollutl, 2003, 121: 401- 411l
- [35] Brooks R R, Lee J, Reeves R D, Jeffre Tl Detection of nick2 eliferous rocks by alaysis of herbarium species of indicators plants [J]l GeoOchemical Exporation, 1977, 7: 49- 57l
- [36] Brooks R Rl Plants that Hyperaccumulate heavy Metals[Z]l Wallingford , UK, CBA International, 1998l 1- 2l
- [37] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 黄启飞, 鲁全国, 范稚莲1 砷超富 集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征[J]1 科学通报, 2002, 47 (3): 207- 210l
Chen Tongbing, Wei Chaoyang, Huang Zechun, Huang Qifei, Lu Quanguo, Fan Zhilianl Arsenic hyperaccumulatorO Pteris vittata and its characteristics of accumulating arsenic [J]l Chinese Science Bulletin, 2002, 47(3): 207- 210l (in Chinese)
- [38] 韦朝阳, 陈同斌, 黄泽春, 张学青1 大叶井口边草))) 一种 新发现的富集砷的植物[J]1 生态学报, 2002, 22(5): 777- 778l
Wei Chaoyang, Chen Tongbing, Huang Zechun, Zhang Xueqingl Cretan bake(Pteris creatica Ll): An ArseniOaccu2 mulating plant[J]l Acta Ecologica Sinica, 2002, 22(5): 777 - 778l (in Chinese with English abstract)
- [39] He Bing, Yang Xiaoe, Ni Wuzhong, Wei Youzhang, Long Xinxian, Ye Zhengqianl Sedum alfredii: A new leadOaccumu2 lating Ecotype[J]l Acta Botanica Sinica, 2002, 44 (11): 1365- 1370l
- [40] Banuelos G S, Ajwa H A, Mackey B, Wu L, Cook C, Ako2 houe S, Zambruzuski Sl Evaluation of plant species used for phytoremediation of high soil Se[J]l ll Environl Quall, 1987A, 26: 639- 646l

- [41] Wu L, Haung Z, Burau R G. Selenium accumulation and SeO salt co-tolerance in fivegrass species[J]. *Crop Sci*, 1988, 28: 517- 522.
- [42] Grieve C M, Poss J A, Suarez D L, Dierig D A. Lesquerella growth and selenium uptake affected by saline irrigation water composition[J]. *Industrial Crops and Products*, 2001, 13: 57- 65.
- [43] Pickering I J, Prince R C, Salt D E, George G N. Quantitative, chemically specific imaging of selenium transformation in plants[J]. *PNAS*, 2000, 97(20): 10717- 10722.
- [44] Parker D R, Feist L J, Varvel W T, Thomason N D, Zhang Y Q. Selenium phytoremediation potential of *Stanleya pinnata*[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249: 157- 165.
- [45] Banuelos G S, Ajwa H A, Terry N, Zayed A. Phytoremediation of selenium laden soil: A new technology[J]. *Soil Water Conservation*, 1997, 52(6): 426- 430.
- [46] Vickerman D B, Shannon B M C, Banuelos G S, Grieve C M, Trumble J T. Evaluation of Atriplex lines for selenium accumulation, salt tolerance and suitability for a key agricultural insect pest[J]. *Environ. Pollut.*, 2002, 120: 463- 473.
- [47] Shardendu, Salhani N, Boulyga S F, Stengel E. Phytoremediation of selenium by two helophyte species in subsurface flow constructed wetland[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 967- 973.
- [48] Lina Z Q, Cervinka V, Pickering I J, Zayed A, Terry N. Managing selenium-contaminated agricultural drainage water by the integrated on-farm drainage management system: role of selenium volatilization[J]. *Water Research*, 2002, 36: 3150- 3160.
- [49] de Souza M P, Huang C P A, Chee N, Terry N. Rhizosphere bacteria enhance the accumulation of selenium and mercury in wetland plants[J]. *Planta*, 1999, 209: 259- 263.
- [50] Zayed A, Lytle C M, Terry N. Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants[J]. *Planta*, 1998, 206: 284- 292.
- [51] 方维萱, 兀鹏武, 左建莉, 李幸凡. 硒、钼、钒污染环境的生态地球化学修复物种筛选与展望[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 221- 231.
Fang Weixuan, Wu Pengwu, Zuo Jianli, Li Xinfan. Selection of plant species for ecologically geochemical phytoremediation of the environments polluted by selenium, molybdenum and vanadium and its perspectives[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(3): 221- 231. (in Chinese with English abstract).
- [52] Leggett J E, Epstein E. Kinetics of sulphate absorption by barley roots[J]. *Plant Physiology*, 1956, 31: 222- 226.
- [53] Picking I J, Wright C, Bubner B, Ellis D, Persans M W, Yu E Y, George G N, Prince R C, Salt D E. Chemical form and distribution of selenium and sulfur in the selenium hyperaccumulator *Astragalus bisulcatus*[J]. *Plant Physiology*, 2003, 131: 1460- 1467.
- [54] Shibagaki N, Rose A, McDermott J P, Fujiwara T, Hayashi H, Yoneyama T, Davies J P, Shibagaki N. Selenate-resistant mutants of *Arabidopsis thaliana* identify Sultr1;2, a sulfate transporter required for efficient transport of sulfate into roots[J]. *Plant J*, 2002, 29: 475- 486.
- [55] de Souza M P, Pilon-Smits E A, Lytle C M, Hwang S, Tai J, Honma T S, Yeh L, Terry N. Rate-limiting steps in selenium assimilation and volatilization by Indian mustard[J]. *Plant Physiology*, 1998, 117: 1487- 1494.
- [56] de Souza M P, Pilon-Smith E A H, Terry N. The physiology and biochemistry of selenium volatilization by plants[A]. Raskin I, Ensley B D, eds. *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment*[C]. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. 171- 189.
- [57] Sors T G, Ellis D R, Salt D E. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants[J]. *Photosynthesis Research*, 2005, 86: 373- 389.
- [58] Leustek T, Martin M N, Bick J A, Davies J P. Pathways and regulation of sulfur metabolism revealed through molecular and genetic studies[J]. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 2000, 51: 141- 165.
- [59] Setya A, Murillo M, Leustek T. Sulfate reduction in higher plants: Molecular evidence for a novel 5-Oadenylylsulfate reductase[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1996, 93: 13383 - 13388.
- [60] Ng B H, Anderson J W. Synthesis of selenocysteine by cysteine synthase from selenium accumulator and nonaccumulator plants[J]. *Phytochemistry*, 1978, 17: 2069- 2074.
- [61] Tagmount A, Berken A, Terry N. An essential role of S-adenosyl-L-methionine: L-methionine S-methyltransferase in selenium volatilization by plants: Methylation of selenomethionine to seleniummethyl-L-selenomethionine, the precursor of volatile selenium[J]. *Plant Physiology*, 2002, 130: 847- 856.
- [62] Evans C, Asher C J, Johnson C M. Isolation of dimethyl selenide and other volatile selenium compounds from *Astragalus racemosus* (Pursh.) [J]. *Aust J Biol Sci*, 1968, 21: 13 - 20.
- [63] Wiber C G. Toxicology of selenium: A review[J]. *Clinical Toxicology*, 1980, 17: 171- 230.
- [64] Ellis D R, Sors T G, Brunk D G, Alberch C, Orser C, Lahner B, Wood K V, Harris H H, Pickering I J, Salt D E. Production of S-methylselenocysteine in transgenic plants expressing selenocysteine methyltransferase[J]. *BMC Plant Biology*, 2004, 4: 1- 11.
- [65] LeDuc D L, AbdelSamie M, Montes-Bayon M, Wu C P, Reisinger S J, Terry N. Overexpressing both ATP sulfurylase and selenocysteine methyltransferase enhances selenium phytoremediation traits in Indian mustard[J]. *Environ Pollut*, 2006, 28.