

# 大气环境中硒的存在形式、来源及通量

秦海波<sup>1,2</sup>, 朱建明<sup>1\*</sup>, 朱咏喧<sup>1</sup>, 雷磊<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 大气硒是全球硒循环的重要组成部分。人为源和自然源释放的硒以气态和颗粒态硒形式在大气中迁移和转化, 最后通过干湿沉降回到海洋和大陆, 完成硒的生物地球化学循环。本文综述了大气环境中硒的存在形式, 总结和讨论了大气硒的各种人为源和自然源通量, 并对该领域未来的研究作了展望。

**关键词:** 大气硒; 存在形式; 来源; 通量; 展望

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2009)03-0304-11

硒是人体和动物必需的微量元素, 适量摄入硒能提高人体免疫力、防癌和抗衰老<sup>[1-3]</sup>。然而, 摄入硒过高或过低均会导致区域和局域的生物、生态效应, 如美国加州圣华金河谷、湖北恩施硒中毒和西藏、陕西安康的缺硒性反应症(克山病、大骨节病)<sup>[2-5]</sup>。硒的这种特殊生物学功能使其在环境科学、地球化学、生命科学和营养学研究中倍受青睐。

硒在自然界中广泛存在, 并以不同存在方式在海洋、陆地、大气间进行着硒的生物地球化学循环(图1)。大气硒是全球硒循环的重要组成部分。据估算, 全球每年有高达12 000~19 000 t 硒在大气对流层循环<sup>[6-8]</sup>。南极<sup>[9]</sup>、格林兰岛<sup>[10]</sup>等遥远地区大气和冰芯中硒的存在表明大气硒能够远距离传输和沉降。因此, 大气硒研究对准确理解和建立全球硒生物地球循环具有重要意义。本文综述了大气硒的存在形式, 并详细讨论了有机气态硒的来源和产生机制; 系统总结了大气硒的各种人为源和自然源通量, 并对该领域未来的研究作了展望。

## 1 大气硒的存在形式

硒在大气环境中以气态和颗粒态形式存在, 其中颗粒态硒占大气总硒的60%左右<sup>[11]</sup>。气态硒包括少量无机气态硒和绝大多数有机气态硒。下面对大气硒的不同存在形式进行分别讨论。

### 1.1 无机气态硒

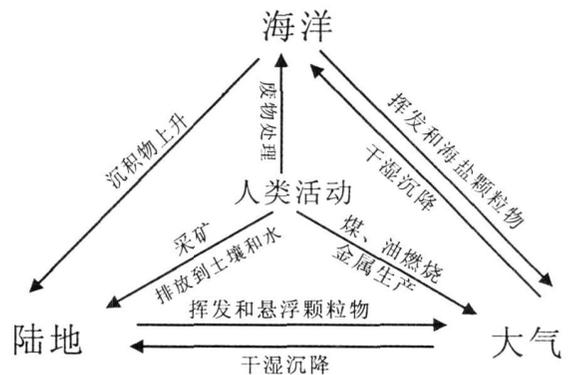


图1 全球硒循环途径(改自文献<sup>[2]</sup>)

Fig. 1 Global cycling pathways of Se showing the major compartments and flux pathways

无机气态硒包括硒化氢( $H_2Se$ )、元素硒( $Se^0$ )、二氧化硒( $SeO_2$ )等。 $H_2Se$  主要在火山喷发过程中产生, 在大气中极不稳定, 容易气-粒转化(gas-particulate conversion)成颗粒态硒。 $Se^0$ 、 $SeO_2$  主要来源于煤燃烧。研究表明, 煤中30%以上的硒在燃烧时以 $Se^0$ 、 $SeO_2$  挥发, 二者在大气硒中的比例取决于燃烧温度和煤的化学成分<sup>[12,13]</sup>。Andren等<sup>[13]</sup>通过一系列化学试验, 认为在低温条件下(低于150℃)  $SO_2$  能作为还原剂将 $SeO_2$  还原成 $Se^0$ , 因此, 煤燃烧时产生的气态硒几乎都是 $Se^0$ 。然而, Davison等<sup>[14]</sup>根据硒热动力学数据, 认为25℃时有 $SeO_2$  存在, 并且浓度高达80  $\mu g/m^3$ 。Dismuke<sup>[15]</sup>的研究证实了煤燃烧过程中有 $SeO_2$  存在的推论。

收稿日期: 2009-01-18; 改回日期: 2009-05-16

基金项目: 中国科学院研究生科学与社会实践资助专项创新类项目; 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室开放项目资助(200912); 贵州省科学技术基金(黔科合J字[2008] 2228)

第一作者简介: 秦海波(1984-), 男, 博士研究生, 主要从事硒环境地球化学研究。E-mail: qin haibo@m mails. gyig. ac. cn

\* 通讯作者: 朱建明, E-mail: zhu jianming @vip. gyig. ac. cn

综上所述, 高温条件下,  $\text{Se}^0$ 、 $\text{SeO}_2$ 、 $\text{SeO}$  是主要的无机气态硒, 但在低温时, 有  $\text{SeO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{SeCl}_2$ <sup>[16]</sup> 存在。无机气态硒倾向于转化成颗粒态硒, 如  $\text{SeO}_2$  跟水汽反应形成亚硒酸<sup>17-19</sup>, 而后与颗粒物结合转化为颗粒态硒。

### 1.2 有机气态硒

二甲基硒 ( $\text{DMSe}$ ) 是最主要的有机气态硒, 其他还有二甲基二硒 ( $\text{DM DSe}$ )、二甲基硒硫 ( $\text{DMSeS}$ )、二甲基硒砷 ( $\text{DMSeO}_2$ ) 等甲基硒化合物<sup>[20-22]</sup>。微生物、植物、动物通过甲基化作用将无机硒转化为甲基硒释放到大气, 是硒生物地球化学循环的重要过程之一。由于甲基硒 ( $\text{DMSe}$ ) 的毒性比无机硒 ( $\text{SeO}_3^{2-}$  和  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) 低 500 ~ 700 倍<sup>[22]</sup>, 因此, 利用硒甲基化生物修复硒过量生态系统极具潜

力<sup>[23-25]</sup>。

#### 1.2.1 硒甲基化生物

Chalenger 和 North<sup>[26]</sup> 于 1934 年首次报道了短尾帚属菌 (*Scopulariopsis brevicaulis*) 能将  $\text{SeO}_3^{2-}$  和  $\text{SeO}_4^{2-}$  转化成  $\text{DMSe}$ 。随后的研究<sup>[26-41]</sup> 确认和发现了大量硒甲基化真菌和细菌 (表 1), 如 Rael 和 Frankenberger<sup>[27]</sup> 从富硒农业废水中分离出能产生  $\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$  的维罗纳气单孢菌 (*Aeromonas veronii*), Chasteen 等<sup>[28]</sup> 发现的桔青霉 (*Penicillium citrinum*) 等。此外, 硒甲基化藻类<sup>[42-44]</sup> 和植物<sup>[25, 45-47]</sup> 也被陆续发现。最近, 利用现代分子生物学技术将硒甲基化生物的特殊基因克隆和转基因到其他物种的工作也正在尝试和开展<sup>[48, 49]</sup>。

表 1 产生挥发性有机气态硒的生物  
Table 1 Selenium volatilizing organisms

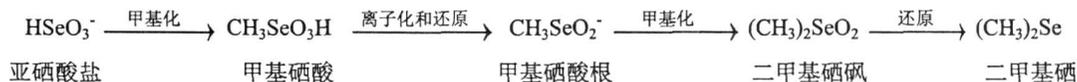
生物	底物	产生的气态甲基硒化物	参考文献
<b>真菌</b>			
镰状支顶孢菌 ( <i>Acremonium falciforme</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 28, 29]
链格孢属 ( <i>Alternaria alternata</i> )	VI	$\text{DMSe}$	[ 30]
黑曲霉 ( <i>Aspergillus niger</i> )	VI	$\text{DMSe}$	[ 31]
土生假丝酵母 ( <i>Candida humicola</i> )	IV、VI	$\text{DMSe}$	[ 32]
头孢子菌属 ( <i>Cephalosporium sp.</i> )	IV、VI	$\text{DMSe}$	[ 33]
镰孢菌属 ( <i>Fusarium sp.</i> )	IV、VI	$\text{DMSe}$	[ 33]
产黄青霉 ( <i>Penicillium chrysogenum</i> )	IV、VI	$\text{DMSe}$	[ 34]
桔青霉 ( <i>Penicillium citrinum</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 28]
特异青霉 ( <i>Penicillium notatum</i> )	IV、VI	$\text{DMSe}$	[ 34]
青霉菌 ( <i>Penicillium sp.</i> )	IV	$\text{DMSe}$	[ 29, 33]
裂褶菌 ( <i>Schizophyllum commune</i> )	IV	$\text{DMSe}$	[ 35]
短尾帚属 ( <i>Scopulariopsis brevicaulis</i> )	IV、VI	$\text{DMSe}$	[ 26]
帚霉属 ( <i>Scopulariopsis sp.</i> )	IV、VI	$\text{DMSe}$	[ 33]
<b>细菌</b>			
气单胞菌属 ( <i>Aeromonas sp.</i> )	VI	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 23, 28]
维罗纳气单孢菌 ( <i>Aeromonas veronii</i> )	IV、VI.0	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 27]
食胶原梭菌 ( <i>Clostridium collagenovorans</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 36]
棒状杆菌属 ( <i>Corynebacterium sp.</i> )	VI	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 37]
巨大脱硫弧菌 ( <i>Desulfovibrio gigas</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 36]
普通脱硫弧菌 ( <i>Desulfovibrio vulgaris</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 36]
阴沟肠杆菌 ( <i>Enterobacter cloacae SLS 1a-1</i> )	IV	$\text{DMSe}$	[ 38]
产黄菌属 ( <i>Flavobacterium sp.</i> )	IV	$\text{DMSe}$	[ 23, 28]
巴氏甲烷八叠球菌 ( <i>Methanosarcina barkeri</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 36]
甲酸甲烷杆菌 ( <i>Methanobacterium formicicum</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 36]
绿脓假单胞菌 ( <i>Pseudomonas aeruginosa VS7</i> )	VI	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 28]
荧光假单胞菌 ( <i>Pseudomonas fluorescens K 27</i> )	VI	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 28]
深红红螺菌 ( <i>Rhodospirillum rubrum S 1</i> )	VI.0	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 27, 40]
类球红细菌 ( <i>Rhodobacter sphaeroides</i> )	IV、VI.0	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 39]
纤细红环菌 ( <i>Rhodocyclus tenuis</i> )	IV、VI.0	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$	[ 40]
嗜麦芽窄食单胞菌 ( <i>S. maltophilia</i> )	IV、VI	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 41]
<b>藻类</b>			
小球藻 ( <i>Chlorella sp.</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 42]
球石藻 ( <i>Coccolithophorid</i> )		$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 43]
蓝藻 ( <i>cyanophyte-dominated Mat</i> )	IV	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 44]
<b>植物</b>			
南欧蒜 ( <i>Allium ampeloprasum</i> )	硒氨基酸	$\text{DMSe}$ 、 $\text{DM DSe}$ 、 $\text{DMSeS}$	[ 45]
毕氏海蓬子 ( <i>Salicornia bigelovii</i> )		$\text{DMSe}$	[ 25]
互花米草 ( <i>Spartina alterniflora</i> )		$\text{DMSe}$	[ 46]
甘蓝 ( <i>Brassica oleracea L</i> )	IV	$\text{DM DSe}$	[ 47]

注: IV=亚硒酸盐, VI=硒酸盐, 0=元素硒

### 1.2.2 硒甲基化途径

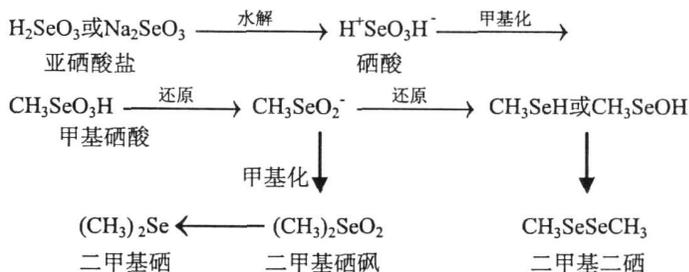
硒甲基化途径一般包括无机硒的还原和甲基化两个步骤,但具体的甲基化机制仍有较大争

议<sup>[21, 22, 28, 37, 50]</sup>。Challenger等<sup>[26]</sup>最先提出了硒甲基化的四步反应机制,但该机制没有包括 DM DSe 的形成途径。



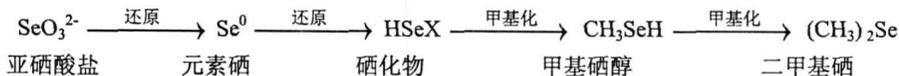
Reame 和 Zoller<sup>[21]</sup>在添加  $\text{SeO}_3^{2-}$  和  $\text{Se}^0$  的土壤和活性污泥中检测出 DMS<sub>e</sub>、DM DSe、DMS<sub>e</sub>O<sub>2</sub>,

遂提出适应性更为广泛的硒甲基化机制,在 Challenger 机制基础上增加了 DMDSe 的反应途径。



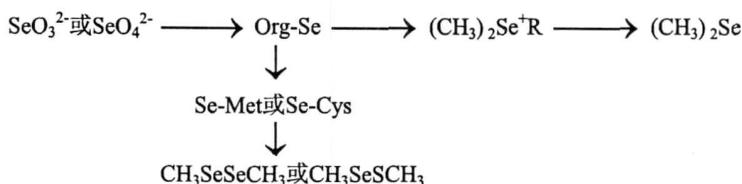
然而 Chasteen 等<sup>[28]</sup>认为 Reamer 和 Zoller 基于 GC-MS 文库比对检测出的 DM SeO<sub>2</sub> 可能与其他硒化合物混淆了,并不是真正的 DMS<sub>e</sub>O<sub>2</sub>,而应是 DMS<sub>e</sub>S。

Doran 等<sup>[37]</sup>则认为  $\text{SeO}_3^{2-}$  首先被还原成  $\text{Se}^0$ , 然后被进一步还原为二价硒化物,最后才甲基化形成 DM Se。



Amouroux 等<sup>[50]</sup>于 2000 年提出了海藻的硒甲基化途径,他们认为 DM Se 是由海藻细胞内释放的

甲基硒先驱物质 ( $\text{DM Se}^+ \text{-R}$ ) 酶解形成的;而 DM DSe、DM SeS 是由 Se-Met 非生物反应产生。



然而,尽管不同的硒甲基化机制均包括了无机硒的还原和甲基化两个关键步骤,但具体的反应途径和反应条件仍存在差异。因此,探求硒的甲基化机制,更全面、更准确地理解硒甲基化仍是今后研究的重点和难点。

### 1.2.3 硒甲基化影响因素

不同甲基硒物理化学性质不同,表现出不同的迁移、转化行为<sup>[51]</sup>。如 DMS<sub>e</sub> 蒸汽压为 32 kPa, DMDSe 蒸汽压相对较低,仅为 0.38 kPa<sup>[52]</sup>。因此, DMS<sub>e</sub> 在土壤中的保留时间比 DMDSe 更短、更容易挥发到大气环境中,这可能是 DM Se 在气态硒中占主导地位的主要原因之一。由于蒸汽压是温度函数<sup>[52]</sup>,温度变化影响甲基硒蒸汽压,同时也相应影

响着甲基硒的释放,这在一定程度上解释了甲基硒夏季比冬季高的现象。此外, DM Se 亨利定律常数为 0.058,溶解度 0.024 g/g,他在水中的浓度约是大气中的 17 倍<sup>[52]</sup>。因此土壤湿度的增加可能会显著降低 DM Se 的挥发。Zhang 和 Frankenberger<sup>[53]</sup>的研究证实了上述推论,他们发现干燥土壤中 DM Se 可挥发 87%~96%,但在潮湿和淹水土壤中分别仅有 20%~88%和 4.3%~16.8%的 DM Se 释放,剩下的 DM Se 被转化为无机硒或难挥发性有机硒化物。此外,pH、盐度、有机添加物等也是影响甲基硒产生的重要因素<sup>[30, 32, 38]</sup>,尤其是有机添加物不仅能刺激甲基硒产生,而且能相应增加硒的释放,在蒸发池中添加酪蛋白能使甲基硒的释放速率提高近

22 倍<sup>[30]</sup>。因此,通过改变硒甲基化影响因素可改变硒的有机释放,从而更合理、更有效的开展高硒、低硒地区的生态修复。

### 1.3 颗粒态硒

颗粒态硒来源于海盐飞沫、风成尘土、火山灰等自然活动和化石燃料燃烧、金属冶炼、工业生产等人类活动。然而,多数颗粒态硒是气态硒气-粒转化

二次形成的<sup>[6,11]</sup>。颗粒态硒在全球分布极不均匀(表2),比利时一冶炼厂附近曾检测到硒浓度高达 $120 \text{ ng/m}^3$  颗粒物<sup>[54]</sup>,而在南极硒浓度仅为 $0.006 \text{ ng/m}^3$ <sup>[9]</sup>。即使在同一地区,不同时间的颗粒态硒浓度也有很大差异(表2),如葡萄牙帕麦拉12月份的硒浓度明显高于6月份<sup>[57]</sup>,但这可能与冬季燃煤量增加有关。

表2 不同地区颗粒态硒浓度

Table 2. Particulate Se concentrations in different regions

采样点	颗粒态硒浓度( $\text{ng/m}^3$ )	采样描述	参考文献
美国城市	2.3	25个城市,1980年	[55]
日本东京	1.57	城市,1979.5—1980.1	[56]
葡萄牙锡尼什	$5.4 \pm 1.1$	城市,1994.7—1995.7	[57]
比利时根特	11	城市,1971—1972年冬	[58]
西班牙拉科鲁尼亚	2.45	城市,1995.3—1995.9	[59]
比利时鲁汶	3.7	半城市,1980—1982	[60]
比利时布鲁塞尔东南	$0.62 \pm 0.28$	乡村,1977—1979.12	[61]
葡萄牙帕麦拉	$0.5 \pm 0.2$	乡村,1995.6—1996.6	[57]
葡萄牙帕麦拉	$0.81 \pm 0.2$	乡村,1997.12—1998.12	[57]
德国卡普阿尔科纳	$0.33 \pm 0.17$	海岛,1997.5.15—1997.8.15	[62]
德国卡普阿尔科纳	$0.78 \pm 0.59$	海岛,1998.2.1—1998.3.31	[63]
瑞典佩雷拉	$0.61 \pm 0.48$	海岛,1998.2.1—1998.3.31	[63]
瑞典哥特兰	$0.47 \pm 0.29$	海岛,1998.2.1—1998.3.31	[63]
太平洋范宁岛	$0.38 \pm 0.18$	海岛,1981.4.2—1984.7.19	[64]
太平洋中途岛	$0.13 \pm 0.049$	海岛,1981.1.18—1983.6.9	[64]
美国罗德岛州海岸	$0.93 \pm 0.59$	海岸,1980.7—1980.9	[11]
大西洋西北	$0.15 \pm 0.07$	海洋,1980.7—1980.9	[11]
南极	$0.006 \pm 0.001$	1974.12—1975.2	[9]
格林兰岛北部	0.026	1976年夏	[10]

大气中颗粒态硒的存在方式与颗粒物粒径大小有关<sup>[6,11]</sup>。Ventura等<sup>[57]</sup>将颗粒物分为PM10和PM2.5两个级别,研究发现两个级别的硒浓度差异不大,这说明硒主要存在于PM2.5,但硒究竟存在于何种粒径的颗粒物中仍不能准确确定。Dudzińska-Huczuk等<sup>[62]</sup>将粒径 $4 \mu\text{m}$ 以下的颗粒物划分为 $0.25 \sim 0.5$ 、 $0.5 \sim 1$ 、 $1 \sim 2$ 、 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 四个级别,其中 $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 级别的硒约占颗粒态总硒60%,而 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 级别硒仅占2%左右。此后,Han等<sup>[65]</sup>将颗粒物划分为更为详细的八个级别即 $0.07$ 、 $0.26$ 、 $0.34$ 、 $0.56$ 、 $0.75$ 、 $1.15$ 、 $2.5$ 、 $5.0 \mu\text{m}$ ,并对各个级别的硒进行了测定,结果表明硒主要与 $0.07$ 、 $0.26$ 、 $0.34$ 、 $0.56 \mu\text{m}$ 级别颗粒物结合,这四个级别的硒浓度均在 $0.12 \text{ ng/m}^3$ 以上,他们之和占颗粒态总硒的比例高达70%;而 $2.5$ 、 $5.0 \mu\text{m}$ 级别硒只占总硒的7%。综上所述,颗粒态硒主要与粒径小于 $0.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物结合。

## 2 大气硒的来源和通量

大气硒的来源分为人为源和自然源。人为源包

括煤、石油、薪炭材、垃圾燃烧,有色金属生产(采矿和冶炼等),制造业及农业活动等;自然源包括地壳风化、海盐飞沫、火山喷发、海洋和陆地气态硒释放等。

### 2.1 大气硒的人为源

最新<sup>[69]</sup>的全球硒通量估算显示,人类活动每年向大气释放硒4601 t,与1983年<sup>[7]</sup>相比增长约21%。而在欧洲,硒释放量从1979年的420 t<sup>[67]</sup>增加到838 t,增长了近一倍。不同地区对全球人为源释硒量贡献不一,其中亚洲贡献最大,每年释放硒1982 t,约占总量的43%,其次是北美和欧洲,分别占硒释放总量的24%和18%。Mosher和Duce<sup>[6]</sup>以及其他学者<sup>[7,66,68,69]</sup>对全球人为源每年向大气的平均释硒量进行了估算,并具体给出了各种人为源的年释硒量(表3)。

#### 2.1.1 燃烧

##### 1) 煤燃烧

煤燃烧是最主要的大气硒人为源,约占人为源释硒总量的50%<sup>[6,7,67,69]</sup>。大量研究已经表明煤中一定比例的硒在燃烧时能够以气体和微细颗粒物形式释放到大气<sup>[12-19]</sup>。Andren等<sup>[13]</sup>建立了煤燃烧过

程中硒的质量平衡体系: 68%的硒存在于飞灰中, 煤渣硒仅占 0.3%, 剩下的 32%以气态硒形式挥发。Mosher 和 Duce<sup>[6]</sup> 选择 25%作为煤燃烧时硒释放到大气的比例, 3 g/t 作为硒释放因子, 根据全球每年燃煤量  $3.96 \times 10^9$  t, 估算出全球每年燃煤释放硒为 3 000 t。Nriagu 和 Pacyna<sup>[7]</sup> 估算全球每年燃煤释放颗粒态硒 900~2 755 t, 但根据他们对颗粒态硒占释放总硒 60%的估计, 燃煤年释放硒总量应为 1 073~3 682 t, 与 Mosher 和 Duce<sup>[6]</sup> 估算较为一致。Lantzy 和 Mackenzie<sup>[68]</sup> 估算全球每年燃煤释放硒 9 500 t, 远高于 Mosher 和 Duce<sup>[6]</sup>、Nriagu 和 Pacyna<sup>[7]</sup> 估算, 但这可能是由于当时除尘器等污染控制设备并没有被广泛使用, 选用硒释放比例较高

( $> 90\%$ )的缘故。Ross 等<sup>[69]</sup> 对  $30^\circ\text{N} \sim 90^\circ\text{N}$  区域的燃煤年释放硒量估算高达 4 300~5 700 t, 但这与全球人类活动多集中在该区域有关(表 3)。中国每年燃煤释放硒 400~1 100 t<sup>[70]</sup>, 是全球燃煤释放硒的最大贡献国。因此, 笔者认为 3 000 t 燃煤硒年释放量的估算更为合理。

## 2) 石油燃烧

石油是工业和家庭的常用能源。尽管全球每年石油和煤的消耗量相当, 但由于石油中硒的释放因子较低, 仅为 0.17~0.58 g/t<sup>[6]</sup>。因此, 燃油的硒释放量相对煤而言较低。不同学者<sup>[6, 7, 68, 69]</sup> 对全球每年燃油释放硒的估算相当, 约 500 t(表 3)。

表 3 全球人为源大气硒释放量估算

Table 3. Global estimates of anthropogenic atmospheric selenium emissions

类型	Mosher and Duce [6]	Nriagu and Pacyna [7]	Pacyna and Pacyna [66]	Lantzy and Mackenzie [68]	Ross [69]
燃烧					
化石燃料	3510	1042~3582	4101	10000	4430~6120
燃煤	3000	900~2755		9500	4300~5700
燃油	510	142~827		500	130~420
垃圾焚烧	210	31~100	24		
薪炭材	60				
生物	310				
有色金属生产	1710	735~2095	466	2000	2270
采矿		18~176			
铅	130	195~390	64		
铜-镍	1200	427~1280	319		
锌-镉	130	92~230	84		
硒	253				
工业生产	244	0.8~2.2	10		
总释放硒范围		1810~5780			6700~8390
总释放硒均值	6044	3790a (6320)	4601	12000	7545

注: a 该数据表示的仅是颗粒态硒; 括号内数据是根据颗粒态硒约占总释放硒 40%而估算的总大气硒

## 3) 其他

城市垃圾和工业废弃物焚烧也是大气硒的重要人为源, 但是由于缺乏废弃物总量和相关成分信息, 很难对其准确估算。Mosher 和 Duce<sup>[6]</sup>、Nriagu 和 Pacyna<sup>[7]</sup>、Pacyna<sup>[66]</sup> 对每年垃圾焚烧释放硒的估算分别为 210 t、31~100 t、24 t。硒释放量按时间顺序呈递减趋势, 这可能是废弃物处理方式改变所引起的, 废物循环再利用正逐步取代传统的焚烧和埋藏。此外, 薪炭柴和生物燃烧(人类从事农业活动所产生)也能向大气释放一定的硒, 然而随着生活方式和耕作方式的改进, 这部分人为源释放硒越来越少。

### 2.1.2 有色金属生产

硒通常与铜、镍、锌、铅等元素伴生存在。因此, 这些有色金属元素的采矿和冶炼过程均会释放硒。

有色金属生产的释硒量仅次于燃煤, 约占人为源释硒总量的 30%<sup>[6, 7, 69]</sup>。然而, Pacyna<sup>[66]</sup> 最近估算有色金属生产每年释放硒仅 466 t, 远低于其他学者<sup>[6, 7, 68, 69]</sup> 约 2 000 t 的估算(表 3), 这可能是由于近年来气体和颗粒物污染控制设备的引入和使用减少了硒的释放。铜矿冶炼每年的释硒量约占有色金属生产总释硒量的 70%<sup>[6, 7, 66]</sup>, 是主要的硒释放源。并且在大气中以微细颗粒态硒存在, 能进行远距离传输, 如波罗的海大气硒就主要来源于遥远城区的铜矿冶炼<sup>[63]</sup>。因此, 有效控制铜矿冶炼过程中的硒释放, 可显著降低大气硒污染水平。

### 2.1.3 工业生产

硒可用于玻璃、陶瓷、颜料、复印、电子元件和钢铁生产等, 其中玻璃和钢铁生产是主要的释放源。

综上所述, 全球人为源每年向大气的平均释硒量约 4 601 ~ 12 000 t/a。其中燃煤释硒是最主要的大气硒人为源, 约占人为源总量的 60%; 其次是有色金属生产释硒, 约占总量的 24%; 再次是石油燃烧释硒, 约占总量的 7%; 还有约 9% 的人为源大气硒来源于城市垃圾、废弃物焚烧以及工业生产等。

## 2.2 大气硒的自然源

相对于硒人为源释放, 较少的气态硒数据使得硒自然源的研究更多依赖于间接方法<sup>[8, 68, 69]</sup>。

### 2.2.1 海洋气态硒释放

海洋气态硒释放是大气硒最主要的自然源, 占自然源释放硒总量的 50% 以上<sup>[6, 8, 68, 69]</sup>。Nriagu<sup>[8]</sup> 用释放因子法估算海洋每年的释硒量, 得出了较宽的硒通量范围 (400 ~ 9 000 t)。Lantzy 和 Mackenzie<sup>[68]</sup> 假定大气处于稳定状态, 全球 2/3 的降水发生在海洋, 海洋释放硒等于降雨沉降硒, 并以此为基础估算海洋向大气的释硒量。他们根据降雨的硒浓度和全球每年降雨量, 估算出海洋每年降雨沉降硒 4 800 t, 而根据此前对大气稳定状态的假设, 海洋每年的释硒量也应是 4 800 t。Ross 等<sup>[69]</sup> 假定有机气态硒气-粒转化是海洋大气颗粒态硒的唯一来源, 并且假定颗粒态硒保留时间为 3 d。他们用颗粒态硒浓度 (0.12 ng/m<sup>3</sup>) 乘以海洋边界层高度 (1 000 m), 再乘以全球海洋面积 (3.55 × 10<sup>14</sup> m<sup>2</sup>), 最后乘以一年 (365 d), 再除以保留时间 (3 d), 估算海洋每年向大气释放硒 5 200 t。Mosher 和 Duce<sup>[6]</sup> 则依据北太平洋和南太平洋七个岛屿所采集的近 700 个硒数据对海洋年释硒量进行了较为准确的估算 (6 000 ~ 13 000 t)。同时, 他们还针对不同海域的硒释放量进行了估算, 其中赤道附近的海域贡献最

大, 约占海洋硒释放总量的 45%<sup>[64]</sup>。此外, Amouroux 等<sup>[43, 71]</sup> 基于海洋生物的初级生产量, 估算海洋每年向大气的释放硒 28 500 ~ 35 000 t, 远高于前人<sup>[6, 8, 68, 69]</sup> 估算。然而, 由于不同生物产生挥发性硒的能力不同, 并且海洋硒释放量与生物量并不存在明显的线性关系, 再加上海水温度、盐度的不断变化等因素, 因此根据生物量估算海洋的硒释放量并不合理<sup>[72]</sup>。综上所述, 尽管不同学者对海洋硒释放估算采用的方法不尽相同, 但估算值均在 Nriagu 400 ~ 9 000 t<sup>[8]</sup> 的范围之内, 平均约为 5 000 t/a (表 4)。

### 2.2.2 大陆气态硒释放

大陆气态硒释放是仅次于海洋的大气硒自然源。尽管如 1.2 所述, 微生物、植物能产生气态甲基硒化物, 但气态硒的采样和测定方法制约了野外甲基硒数据的获得, 因此大陆气态硒通量估算较为困难<sup>[6]</sup>。Mosher 和 Duce<sup>[6]</sup> 依据气态硒能气-粒转化为颗粒态硒的原理, 利用颗粒态硒浓度反向估算大陆每年释放气态硒 700 ~ 3 600 t。Lantzy 和 Mackenzie<sup>[68]</sup> 根据实验室测定的甲基硒浓度估算每年陆地气态硒释放通量为 3 000 t。Ross 等<sup>[69]</sup> 则根据 Se/S (硒硫浓度比) 和硫通量间接估算 30°N ~ 90°N 地区土壤释放气态硒 240 t, 根据该地区所占全球陆地面积的比例, 我们校正全球土壤每年释硒量为 550 t; 同样根据他们对植物释放硒的估算, 校正全球植物每年释放气态硒 4 200 t, 也就是说大陆每年释放气态硒应为 4 750 t。然而, 上述所有的估算都是间接估算, 因此, 气态硒采样方法的建立和野外气态硒数据的获得对准确估算陆地气态硒释放显得尤为紧迫。

表 4 全球天然源大气硒释放量估算

Table 4. Global estimates of natural atmospheric selenium emissions

类型	Nriagu [8]	Mosher and Duce [6]	Ross [69]	Lantzy and Mackenzie [68]
海洋气态硒	400 ~ 9000	5000 ~ 8000	5200	4800
大陆气态硒	150 ~ 5000	700 ~ 3600	4750	3000
土壤/矿物粉尘	10 ~ 350	3 ~ 25	250	300
海盐飞沫	0 ~ 1100	40 ~ 400	21 ~ 550	
火山	100 ~ 1800	400 ~ 1200	400 ~ 1200	113
野外森林大火	0 ~ 520			500
总释放范围	660 ~ 18000	6000 ~ 13000	10621 ~ 11950	8713
总释放均值	9300	9500	11285	8713

### 2.2.3 土壤/矿物粉尘

地壳风化作用形成的土壤/矿物粉尘是大气颗粒物的主要来源。根据全球每年粉尘通量和粉尘中的硒含量, 可以估算其每年向大气的释硒量。然

而, 不同学者的估算存在一定差异, 如 Mosher 和 Duce<sup>[6]</sup> 估算值仅是 Nriagu<sup>[8]</sup> 的 1/10, 但这可能与所选土壤/矿物粉尘的组成和硒含量有关。

### 2.2.4 海盐飞沫

海盐飞沫是由海洋表面波浪破碎、气泡爆炸等物理过程导致形成的,是海洋大气颗粒物的重要来源,并在很大程度上影响着海洋边界层颗粒物的化学过程<sup>[6,64]</sup>。海盐飞沫的形成过程也是颗粒物硒的富集过程,富集因子高达30, Mosher和Duce<sup>[6]</sup>根据此富集因子估算海盐飞沫每年释放硒40~400 t,与Ross等<sup>[69]</sup>依据Se/S和海盐硫释放通量间接的估算值21~550 t基本一致。

### 2.2.5 火山

据估算,全球火山活动每年以气态和颗粒态形式向大气释放硒100~1800 t<sup>[6,8,68,69]</sup>。火山类型、火山爆发频率以及硒存在形态等影响火山的硒释放,而这也是不同学者间估算存在差异的主要原因。

综上所述,全球自然源每年向大气的平均释硒量约9300~11285 t/a。其中海洋释硒是最主要的大气硒自然源,约占自然源总量的55%;其次是大陆释硒,约占总量的32%;还有约13%的自然源大气硒来源于土壤/矿物粉尘、海盐飞沫、火山、野外森林大火等。

大气硒来源和通量是准确理解硒生物地球化学循环的基础。自然源的大气硒释放量略高于人为源,海洋和大陆气态硒是大气硒主要的自然源,燃煤和有色金属生产是大气硒主要的人为源。然而,由于大气硒采样和测定方法的制约,全球大气硒数据极少,大气硒通量一般是通过间接方法估算得来。

因此,建立合理的大气硒采样和测定方法,测定全球不同地区的大气硒,积累不同地区、不同时间段的大气硒数据,重新估算全球大气硒的通量是硒生物地球化学循环研究的重要方向之一。

## 3 大气硒的沉降

大气硒通过干湿沉降回到海洋和大陆,完成硒生物地球化学循环<sup>[73]</sup>。Lantzy和Mackenzie<sup>[68]</sup>对每年全球大气硒沉降的估算为20500 t,与释放硒19780 t能满足硒的质量平衡,同时他们的估算显示硒主要以湿沉降为主。Wang等<sup>[70]</sup>根据降雨硒浓度,估算中国每年硒沉降600~1200 t。但是由于受年降雨量、季节变化、风向、风速等客观条件影响,长期野外监测比较困难。这时,生物监测技术就显示出其无可比拟的优势。苔藓没有根组织,只能通过沉降吸收微量元素,是应用最为广泛的生物监测材料<sup>[74-80]</sup>。Aboal等<sup>[74]</sup>对西班牙加利西亚省铁冶炼厂、城市边缘区、乡村等区域大绢藓(*Scleropodium purum*)的硒含量进行了比对研究,结果表明在人为活动严重地区苔藓硒含量明显较高,指示了较高的大气硒沉降。Grodzinska等<sup>[79]</sup>对赤茎藓(*Pleurozium schreberi*)硒含量的研究也支持了上述结论(表5)。因此,利用苔藓监测大气硒沉降是一种成本较低并且较为有效的方法,但根据苔藓硒含量如何准确估算大气硒沉降通量仍然需要探索。

表5 苔藓的硒含量

Table 5. Se concentrations in the moss

苔藓	苔藓硒含量(mg/kg)	采样描述	参考文献
大绢藓属( <i>Scleropodium purum</i> )	0.298 ± 0.017	加利西亚省铁矿冶炼厂, 2003年冬	[74]
	0.262 ± 0.034	加利西亚省铁矿冶炼厂, 2004年夏	[74]
	0.278 ± 0.005	加利西亚省铝冶炼厂, 2003年冬	[74]
	0.261 ± 0.003	加利西亚省铝冶炼厂, 2004年夏	[74]
	0.084 ± 0.004	加利西亚省城市边缘区, 2003年冬	[74]
	0.113 ± 0.006	加利西亚省城市边缘区, 2004年夏	[74]
	0.095(0.052~0.146)	西班牙乡村, 2003.5~2003.6	[75]
赤茎藓( <i>Pleurozium schreberi</i> )	0.43(0.13~0.79)	波兰西里西亚—克拉科夫, 1998年夏	[76]
	0.35(0.22~0.77)	波兰 Legnica-Glogow 铜矿盆地, 1998年夏	[76]
	0.22(0.1~0.35)	波兰控制区域, 1998年夏	[76]
	0.34	俄罗斯污染区, 1997年	[76]
	0.266(0.104~1.04)	捷克, 2000年	[77]
塔藓( <i>Hylacomium splendens</i> )	0.37(<0.1~2.84)	挪威, 1977年	[78]
	0.43(0.04~2.18)	挪威, 1985年	[78]
青藓属: 卵叶青藓( <i>B. rutabulum</i> )	0.06	贝尔格莱德泽蒙, 2005年	[79]
	0.12	贝尔格莱德卡莱梅格丹公园, 2005年	[79]
喙藓属: 宽叶美喙藓( <i>E. hians</i> )	0.09	贝尔格莱德泽蒙, 2005年	[79]
	0.14	贝尔格莱德卡莱梅格丹公园, 2005年	[79]
柏状灰藓( <i>Hypnum cupressi forme</i> )	0.239(0.104~0.485)	西班牙加利西亚省, 2005.9	[80]
大绢藓( <i>Pseudoscleropodium purum</i> )	0.359(0.158~0.888)	西班牙加利西亚省, 2005.9	[80]

## 4 总结和展望

尽管前人在大气环境中的硒存在形式、颗粒态硒浓度、大气硒来源和通量等方面取得了较广泛的研究成果, 然而对建立准确的全球硒生物地球化学循环仍然是不够的。需要加强以下几个方向的工

作: (1) 大气环境中硒存在形式影响因素的确定和迁移转化规律的研究; (2) 气态硒测定方法的建立; (3) 大陆释放硒通量的准确估算及影响因素确定; (4) 大气硒干湿沉降的准确估算; (5) 在以上工作基础上, 完善全球硒生物地球化学循环模型, 准确理解大气硒的迁移转化规律。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Rayman M P. The importance of selenium to human health[ J ] . *The Lancet*, 2000, 356: 233—241.
- [ 2 ] Frankenberger W T, Benson S. Selenium in the environment [ M ] . 1994, Marcel Dekker, Inc, New York, 1—416
- [ 3 ] 彭安, 王子健, Whanger P, 等. 硒的环境生物无机化学[ M ] . 1995, 北京: 中国环境科学出版社, 1—204
- [ 4 ] Zhu J M, Wang N, Li S H, *et al.* Distribution and transport of selenium in Yutangba, China; Impact of human activities [ J ] . *Sci Total Environ*, 2008, 392: 251—260
- [ 5 ] Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, *et al.* Selenium in soil and endemic diseases in China[ J ] . *Sci Total Environ*, 2002, 284: 227—235
- [ 6 ] Mosher B W, Duce R A. A global atmospheric selenium budget [ J ] . *J. Geophys. Res.*, 1987, 92: 13289—13298
- [ 7 ] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals [ J ] . *Nature*, 1988, 333: 133—139
- [ 8 ] Nriagu J O. A global assessment of natural source of atmospheric trace metals [ J ] . *Nature*, 1989, 332: 47—49
- [ 9 ] Mænhaut W, Zoller W H, Duce R A, *et al.* Concentration and size distribution of particulate trace elements in the South Polar Atmosphere [ J ] . *J. Geophys. Res.*, 1979, 84: 2421—2431
- [ 10 ] Flyger H, Heidam N Z. Ground level measurements of the summer tropospheric aerosol in northern Greenland [ J ] . *J. Aerosol. Sci.*, 1978, 9: 157—163
- [ 11 ] Mosher B W, Duce R A. Vapor phase and particulate selenium in the marine atmosphere [ J ] . *J. Geophys. Res.*, 1983, 88: 6761—6767
- [ 12 ] Martinez-Tarazona M R, Spears D A. The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station [ J ] . *Fuel Process. Technol.*, 1996, 47: 79—92
- [ 13 ] Andren A W, Klein D H, Talmi Y. Selenium in coal-fired steam plant emissions [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 1975, 9: 856—858
- [ 14 ] Davison R L, Natusch D F S, Wallac J R, *et al.* Trace elements in fly ash. Dependence of concentration on particle size [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 1974, 8: 1107—1113
- [ 15 ] Dismukes E B. Trace element control in electrostatic precipitators and fabric filters [ J ] . *Fuel Process. Technol.*, 1994, 39: 403—416
- [ 16 ] Yan R, Gauthier D, Flamant G, *et al.* Fate of selenium in coal combustion; volatilization and speciation in the flue gas [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 1406—1410
- [ 17 ] Oehm G J, Crisp P T, Ellis J. The recovery of selenious acid aerosols on glass fiber filters [ J ] . *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 1991, 41: 190—194
- [ 18 ] Agnihotri R, Chauk S, Mahuli S, *et al.* Selenium removal using Ca<sup>2+</sup>-based sorbents; reaction kinetics [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 1841—1846
- [ 19 ] Diaz-Somoano M, Martinez-Tarazona M R. Retention of arsenic and selenium compounds using limestone in a coal gasification flue gas [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 899—903
- [ 20 ] Chau Y K, Wong P T S, Silverberg B A, *et al.* Methylation of selenium in the aquatic environment [ J ] . *Science*, 1976, 192: 1130—1131
- [ 21 ] Reamer D C, Zoller W H. Selenium biomethylation products from soil and sewage sludge [ J ] . *Science*, 1980, 208: 500—502
- [ 22 ] Dungan R S, Frankenberger Jr W T. Microbial transformations of selenium and the bioremediation of seleniferous environments [ J ] . *Bioremediation Journal*, 1999, 3: 171—188.

- [ 23 ] Hansen D, Duda P J, Zayed A, *et al.* Selenium removal by constructed wetlands: role of biological volatilization[ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 591—597.
- [ 24 ] Lin Z Q, Terry N. Selenium removal by constructed wetlands: quantitative importance of biological volatilization in the treatment of selenium laden agricultural drainage water[ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 606—615
- [ 25 ] Lin Z Q, Cervinka V, Pickering I J, *et al.* Managing selenium—contaminated agricultural drainage water by the integrated on-farm drainage management system: role of selenium volatilization[ J ]. *Water Res.* 2002, 36(12): 3150—3160.
- [ 26 ] Challenger F, North H E. The production of organometalloidal compounds by microorganisms. Part II. dimethylselenide[ J ]. *J. Chem. Soc.*, 1934: 68—71
- [ 27 ] Rael R M, Frankenberger Jr W T. Influence of pH, salinity, and selenium on the growth of *Aeromonas veronii* in evaporation agricultural drainage water[ J ]. *Wat. Res.*, 1996, 30: 422—430
- [ 28 ] Chasteen T G, Silver G M, Birks J W, *et al.* Fluorine—induced chemiluminescence detection of biologically methylated tellurium, selenium, and sulfur compounds[ J ]. *Chromatographia*, 1990, 30: 181—185
- [ 29 ] Brady J M, Tobin J M, Gadd G M. Volatilization of selenite in aqueous medium by a *Penicillium* species[ J ]. *Mycol. Res.*, 1996, 100: 955—961
- [ 30 ] Thompson-Eagle E T, Frankenberger Jr W T, Karlson U. Volatilization of selenium by *Alternaria alternata*[ J ]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1989, 55: 1406—1413
- [ 31 ] Challenger F, Lisle D B, Dransfield P B. Studies on biological methylation. Part XIV. The formation of trimethylarsine and dimethylselenide in mould cultures from methyl sources containing  $^{14}\text{C}$ [ J ]. *J. Chem. Soc.*, 1954: 1760—1771
- [ 32 ] Cox D P, Alexander M. Factors affecting trimethylarsine and dimethylselenide formation by *Candida humicola*[ J ]. *Microb. Ecol.*, 1974, 1: 136—144
- [ 33 ] Barkes L, Fleming R W. Production of dimethylselenide gas from inorganic selenium by eleven soil fungi[ J ]. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, 1974, 12: 308—311.
- [ 34 ] Bird M L, Challenger F. The formation of organo-metalloidal and similar compounds by microorganisms. Part VII. dimethyltelluride[ J ]. *J. Chem. Soc.*, 1939: 163—168
- [ 35 ] Challenger F, Charlton P T. Studies on biological methylation. Part X. The fission of the mono- and di-Sulfide links by moulds[ J ]. *J. Chem. Soc.*, 1947: 424—429
- [ 36 ] Michalke K, Wickenheiser E B, Mehring M, *et al.* Production of volatile derivatives of metal(loid)s by microflora involved in anaerobic digestion of sewage sludge[ J ]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2000, 66: 2791—2796
- [ 37 ] Doran J W, Alexander M. Microbial transformations of selenium[ J ]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1977a, 33: 31—37.
- [ 38 ] Dungan R S, Frankenberger W T. Factors affecting the volatilization of dimethylselenide by *Enterobacter cloacae* SLD1a—1[ J ]. *Soil Biol. Biochem.*, 2000, 32: 1353—1358
- [ 39 ] Van Fleet-Stalder V, Chasteen T G, Pickering I J, *et al.* Fate of selenate and selenite metabolized by *rhodobacter sphaeroides*[ J ]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2000, 66: 4849—4853
- [ 40 ] McCarty S, Chasteen T, Marshall M, *et al.* Phototrophic bacteria produce volatile, methylated sulfur and selenium Compounds[ J ]. *FEMS Microbiol. Letters*, 1993, 112: 93—98
- [ 41 ] Dungan R S, Yates S R, Frankenberger Jr W T. Transformations of selenate and selenite by *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from a seleniferous agricultural drainage pond sediment[ J ]. *Environ. Microbiol.*, 2003, 5: 287—295
- [ 42 ] Fan T W M, Lane A N, Higashi R M. Selenium biotransformations by a euryhaline microalga isolated from a saline evaporation pond[ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 569—576
- [ 43 ] Amouroux D, Liss P S, Tessier E, *et al.* Role of oceans as biogenic sources of selenium[ J ]. *Earth. Planet. Sc. Lett.*, 2001, 189: 277—283.
- [ 44 ] Fan T W M. Biotransformation of selenium oxyanion by filamentous cyanophyte-dominated Mat cultured from agricultural drainage waters[ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 3185—3193
- [ 45 ] Cai X J, Uden P C, Block E, *et al.* Allium chemistry: identification of natural abundance organoselenium volatiles from garlic, elephant garlic, onion, and Chinese chive using headspace gas chromatography with atomic emission detection [ J ]. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42: 2081—2092
- [ 46 ] Ansele J H, Pellechia Perry J, Yoch D C. Selenium biotransformation by the salt marsh cordgrass *spartina alterniflora*: evidence for dimethylselenoniopropionate formation[ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 2064—2069

- [ 47 ] Zayed A, Lytle C M, Terry N. Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants [ J ]. *Planta*, 1998, 206: 284—292
- [ 48 ] Ranjard L, Nazaret S, Cournoyer B. Freshwater bacteria can methylate selenium through the thiopurine methyltransferase pathway [ J ]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, 69: 3784—3790
- [ 49 ] Berken A, Mulholland M M, LeDuc D L, *et al.* Genetic engineering of plants to enhance selenium phytoremediation [ J ]. *Crit. Rev. plant. sci.*, 2002, 21: 567—582.
- [ 50 ] Amouroux D, Pecheyran C, Donard O F X. Formation of volatile selenium species in synthetic seawater under light and dark experimental conditions [ J ]. *Appl Organomet Chem*, 2000, 14: 236—244.
- [ 51 ] Martens D A, Suarez D L. Transformations of volatile methylated selenium in soil [ J ]. *Soil Biol. Biochem.*, 1999, 31: 1355—1361
- [ 52 ] Karlson U, Frankenberger W T, Spencer W F. Physicochemical properties of dimethyl selenide and dimethyl diselenide [ J ]. *J. Chem. Eng. Data.*, 1994, 39: 608—610
- [ 53 ] Zhang Y Q, Frankenberger Jr W T. Effect of soil moisture on dimethylselenide transport and transformation to nonvolatile selenium [ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 3415—3420
- [ 54 ] Jiang S, Robberecht H, Adams F. Identification and determination of alkylselenide compounds in environmental air [ J ]. *Atmos. Environ.*, 1983, 17: 111—114
- [ 55 ] Davis B L, Johnson L R, Stevens R K, *et al.* The quartz content and elemental composition of aerosols from selected sites of the EPA inhalable particulate network [ J ]. *Atmos. Environ.*, 1984, 18: 771—782
- [ 56 ] Fukino H, Mimur S, Innue K, *et al.* Correlations among atmospheric elements, airborne particulate matter, benzene extracts, benzo(a)pyrene, NO, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> concentrations in Japan [ J ]. *Atmos. Environ.*, 1984, 18: 983—988
- [ 57 ] Ventural M A, Freitas M D C, Pacheco A M G. Selenium levels in mainland Portugal [ J ]. *Water Air Soil Pollut*, 2005, 166: 167—179
- [ 58 ] Heindryckx R, Dams R. Continental marine and anthropogenic contributions to the inorganic composition of the aerosol of an industrial zone [ J ]. *J. Radioanal. Chem.*, 1974, 19: 339—349.
- [ 59 ] Beceiro-Gonzalez E, Gonzalez-Soto E, Lopez-Mahia P, *et al.* Total arsenic and selenium levels in atmospheric particulate matter of La Coruna (Spain) [ J ]. *Sci Total Environ*, 1997, 208: 207—211
- [ 60 ] Hallet J P, Ronneau C, Cara J. Sulfur and iron as indicators of pollution status in a rural atmosphere [ J ]. *Atmos. Environ.*, 1984, 18: 2791—2796
- [ 61 ] Priest P, Navarre J L, Rouneau C. Elemental background concentration in the atmosphere of an industrialized country [ J ]. *Atmos. Environ.*, 1981, 15: 1325—1330
- [ 62 ] Dudzińska-Huczuk B, Schneider B, Bolałek J. Sources of particulate selenium in the Baltic Sea atmosphere [ J ]. *Oceanologia*, 2000, 42: 305—313
- [ 63 ] Dudzińska-Huczuk B, Bolałek J. Particulate selenium in the Baltic Sea atmosphere [ J ]. *Water Air Soil Pollut*, 2007, 179: 29—41.
- [ 64 ] Mosher B W, Duce R A. Atmospheric selenium: geographical distribution and ocean to atmosphere flux in the Pacific [ J ]. *J. Geophys. Resear.*, 1987, 92: 13277—13287
- [ 65 ] Han J S, Moon K J, Ryu S Y, *et al.* Source estimation of anthropogenic aerosols collected by a DRUM samples during spring of 2002 at Gosan Korea [ J ]. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 3113—3125
- [ 66 ] Pacyna J M, Pacyna E G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide [ J ]. *Environ. Rev.*, 2001, 9: 269—298
- [ 67 ] Pacyna J M. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe [ J ]. *Atmos. Environ.*, 1984, 18: 41—50
- [ 68 ] Lantzy R J, Mackenzie F T. Atmospheric trace metals: global cycle and assessment of man's impact [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1979, 43: 511—525
- [ 69 ] Ross H B. Atmospheric selenium budget for the region 30°N to 90°N [ J ]. *Tellus*, 1985, 37B: 78—90
- [ 70 ] Wang Z J, Gao Y X. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments [ J ]. *Appl. Geochem.*, 2001, 16: 1345—1351.
- [ 71 ] Amouroux D, Donard O F X. Maritime emission of selenium to the atmosphere in eastern Mediterranean seas [ J ]. *J.*

Geophys. Resear., 1996, 23: 1777–1780

- [ 72 ] Wen H J, Carignan J. Reviews on atmospheric selenium: emissions, speciation and fate[ J ] . Atmos. Environ., 2007, 41: 7151–7165
- [ 73 ] Cutter G A, Church T M. Selenium in western atlantic precipitation[ J ] . Nature, 1986, 322: 720–722
- [ 74 ] Aboal J R, Fernández J A, Couto J A, *et al.* Testing differences in methods of preparing moss samples[ J ] . Environ. Monit. Assess., 2008, 137: 371–378
- [ 75 ] Aboal J R, Couto J A, Fernández J A, *et al.* Definition and number of subsamples for using mosses as biomonitors of airborne trace elements[ J ] . Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2006, 50: 88–96
- [ 76 ] Grodzńska K, Frontasyeva M, Szarek-Lukaszewska G, *et al.* Trace element contamination in industrial regions of Poland studied by moss monitoring[ J ] . Environ. Monit. Assess., 2003, 87: 255–270
- [ 76 ] Suchara I, Sucharová J. Current atmospheric deposition loads and their trends in the Czech Republic determined by mapping the distribution of moss element contents[ J ] . J. Atmos. Chem., 2004, 49: 503–519
- [ 78 ] Steinnes E, Hanssen J E, Ramnek J, *et al.* Atmosphere deposition of trace elements in Norway: temporal and spatial trends studied by moss analysis[ J ] . Water Air Soil Pollut., 1994, 74: 121–140
- [ 79 ] Aničić M, Frontasyeva M V, Tomáři M, *et al.* Assessment of atmospheric deposition of heavy metals and other elements in belgrade using the moss biomonitoring technique and neutron activation analysis[ J ] . Environ. Monit. Assess., 2007, 129: 207–219
- [ 80 ] Carballeira C B, Aboal J R, Fernández J A, *et al.* Comparison of the accumulation of elements in two terrestrial moss species[ J ] . Atmos. Environ., 2008, 42: 4904–4917

## Advances in Research on Atmospheric Selenium

QIN Hai-bo<sup>1,2</sup>, ZHU Jian-ming<sup>1</sup>, ZHU Yong-xuan<sup>1</sup>, Lei Lei<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** Atmospheric selenium is an important part of the global selenium cycle. Vapor- and particulate-phase selenium from anthropogenic and natural sources is transported and transformed in the air, finally carried to oceans and continents through dry and/or wet depositional processes. The speciation, anthropogenic and natural fluxes of atmospheric selenium are reviewed, and suggestions for future research are offered.

**Key words** atmospheric selenium; speciation; source; flux; prospect