

富硒肥对茶树的影响及新型硒肥研究进展

李 飞¹,黄明丽¹,李玲玉¹,耿存珍¹,张凤魁²,颜冬云¹

(1. 青岛大学 环境科学与工程学院,山东 青岛 266071; 2. 鲁化好阳光生态肥业有限公司,山东 滕州 277500)

摘要: 茶硒是一种优质硒源,富硒茶生产对人体硒的摄入具有重要意义。通过施用硒肥提高茶叶硒含量是生产富硒茶的科学途径,新型硒肥的发展为优质富硒茶的生产提供了基础,但不同硒肥对茶树的影响机制不同。综述了硒对茶树的作用、影响茶叶硒含量的因素、硒肥施用现状等,同时探讨了缓控释硒肥、纳米硒肥、微生物硒肥、螯合硒肥 4 种新型富硒肥料在茶树上的应用进展,分析了新型硒肥的优势与不足,并指出了今后的发展方向,为富硒茶的生产及茶叶品质提升提供理论与技术依据。

关键词: 硒; 茶树; 新型硒肥; 富硒茶

中图分类号: S571.1;S963.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004 - 3268(2019)03 - 0001 - 07

Research Progress of Influence of Selenium-Enriched Fertilizer on Tea Plant and New Selenium Fertilizer

LI Fei¹,HUANG Mingli¹,LI Lingyu¹,GENG Cunzhen¹,ZHANG Fengkui²,YAN Dongyun¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. Luhua Well Sunshine Ecological Fertilizer Company Limited, Tengzhou 277500, China)

Abstract: The selenium in tea is a kind of high-quality source of selenium, the production of selenium-enriched tea is of great significance for human selenium intake. The application of selenium fertilizer is a scientific way to increase selenium content in tea, and the development of new type of selenium fertilizer provides the basis for the production of high-quality selenium-enriched tea, but different selenium fertilizers have diverse effects on tea. This paper given an overview of the effect of selenium on tea, the factors of affecting the selenium content of tea and the application status of selenium fertilizer and so on. At the same time, this paper systematically introduced the application progress of four new kinds of selenium-enriched fertilizers in tea which include controlled-release selenium fertilizer, nano-selenium fertilizer, microbial selenium fertilizer and chelated selenium fertilizer. In addition, according to the advantages and disadvantages of the current new type of selenium fertilizer, a theoretical basis for the production of selenium-enriched tea was provided and the direction for its further development was pointed out.

Key words: Selenium; Tea; New type of selenium fertilizer; Selenium-enriched tea

硒是动、植物必需的微量元素和营养元素,与人类许多疾病的发生以及人体免疫力有密切关系。世界上 2/3 的地区缺硒^[1],天然富硒作物的产量远远不能满足市场需求,通过施用硒肥提高作物硒含量

是一种行之有效的方法。茶树是硒的理想载体,富硒能力很强,在低硒地区,茶叶平均硒含量分别是红薯干、玉米、大麦、小麦、大米、黄豆、油菜籽的 9.5 倍、5.8 倍、2.8 倍、1.9 倍、2.2 倍、0.6 倍、0.7 倍^[2]。

收稿日期:2018 - 10 - 05
基金项目:山东省重点研发项目(2017GNC11116);鲁化好阳光生态肥业有限公司产学研横向课题(2016005)
作者简介:李 飞(1993 -),男,河南信阳人,在读硕士研究生,研究方向:农田生态环境。E - mail:lifei19930502@126.com
通信作者:颜冬云(1974 -),女,山东青岛人,副教授,博士,主要从事新型肥料研发及土壤生态研究。
E - mail:yandongyun666@hotmail.com

茶树能把无机硒转化为有利于人体吸收的有机硒,茶叶中约 80% 的硒为有机硒^[3],同时,茶叶中还含有丰富的茶碱、咖啡因、多酚类化合物、维生素等有益物质,具有抗氧化、抗衰老、防癌、降血压、降血脂、提高人体免疫力等重要功能^[4-5]。因此,将茶树作为硒肥施用对象生产富硒茶具有重要意义。

有研究表明,富硒紫阳绿茶中的硒多糖 Se - ZYTP 能抑制人骨肉瘤 U - 2 OS 细胞的增殖,可预防癌症和进行辅助治疗^[6],而硒多糖 Se - GTP 可以改善肝脏氧化损伤^[7];另一种硒多糖 Se - ZGTP - I 能通过诱导细胞凋亡显著抑制人瘢痕疙瘩成纤维细胞的增殖,此外,Western 印迹分析显示,用 Se - ZGTP - I 处理瘢痕疙瘩成纤维细胞能导致促凋亡蛋白 Bax 表达的增加和抗凋亡蛋白表达的降低,意味着 Se - ZGTP - I 具有干预和预防瘢痕疙瘩形成和其他纤维化疾病的能力^[8]。近年来,各种新型硒肥的出现促进了富硒茶的生产,基于此,综述了施用硒肥对茶树生长、茶叶品质及硒含量的影响,并总结了当前富硒肥料的特点,为合理施用富硒肥料提升茶叶品质提供技术依据。

1 硒肥对茶树生长、茶叶品质及硒含量的影响

1.1 外源硒肥对茶树生长及茶叶品质的影响

研究表明,硒肥能促进茶树的生长,提高茶叶品质。¹⁴C 示踪试验表明,硒能促进¹⁴C 同化产物向根系运转,主要是促进根系结构糖、结构蛋白等次生物质的合成和积累^[9]。早春茶树叶面喷施含硒生物制剂能显著促进茶树提前发芽,优质高档茶叶产量提高 2 倍以上,茶叶茶多酚、氨基酸和维生素 C 的含量增加^[10]。与低硒茶相比,富硒茶的含硒氨基酸如脱氨酸和甲硫氨酸含量明显提高^[11]。采用 AAPH(2,2' - 偶氮二异丁基脒二盐酸盐)和 DPPH(1,1 - 二苯基 - 2 - 三硝基苯肼)2 种抗氧化体系对富硒绿茶和普通绿茶进行研究,结果表明,富硒绿茶茶多酚和茶多糖的抗氧化活性高于普通绿茶^[12]。硒还有利于保持茶叶品质,研究表明,在室温下储存 90 d 后,富硒茶叶的维生素 C 保存率为 78.54%,而低硒茶叶中的维生素 C 保存率为 48.21%,说明富硒茶叶中的硒能抑制茶叶贮藏期间维生素 C 含量的下降^[11]。

1.2 施肥方式对茶叶硒含量的影响

硒肥的施用方式主要有土壤施肥和根外施肥。

大田试验表明,土壤施用亚硒酸钠可以显著提高茶叶硒含量,在一定施硒范围内(0 ~ 2 kg/hm²),茶叶硒含量的提高幅度随硒肥施用量的增加而增加,且土壤施硒处理的当年茶树新梢硒肥吸收率为 0.040% ~ 0.066%^[13]。研究表明,土壤中亚硒酸钠为 0 ~ 16.5 mg/kg 时,随着土壤硒含量的增加,绿茶叶片的硒含量增加 1.5 ~ 2.9 倍,绿茶硒含量(Y)与土壤硒补充水平(X)呈线性相关,回归方程为 $Y = 0.007X + 8.857$ ^[14]。刘训健等^[15]也证实,在土壤中施用硒肥能够提高茶叶硒含量。也有研究表明,由于土壤物理和化学因素的干扰,土壤施硒对茶叶硒含量的影响不大^[9]。

根外施肥又叫叶面喷肥。吴志丹等^[16]对金观音、丹桂和黄旦 3 种成龄茶树喷施富硒有机肥,结果表明:与对照(喷施清水)相比,喷施富硒肥处理的 3 个供试春茶品种中硒含量均极显著增加,分别较对照提高了 44.04 倍、29.21 倍和 8.68 倍。许春霞等^[17]研究表明,叶面喷施亚硒酸钠可显著提高茶叶硒含量,提高幅度与喷施浓度呈线性正相关,且喷施 6 d 后茶叶硒含量达到最高,之后开始下降。陈旭东等^[18]对福鼎大白茶分别喷施 2 种浓度的 3 种硒肥,结果显示,均可使该茶树嫩梢的硒含量迅速提高。采用土壤施硒的方法提高茶叶硒含量虽然有效但较迟缓,且茶硒浓度较低,成茶硒含量很难达到 2 mg/kg,而通过喷施外源硒的方法提高茶叶硒含量作用迅速,第 1 年的茶叶硒含量最高可达 5.108 mg/kg,显著高于土施硒肥^[19]。以上结果表明,叶面喷施硒肥更有利于提高茶叶的总硒量,但喷施的无机硒盐进入茶叶后究竟是转化成有机硒还是继续以无机硒的形式存在,或者随时间的推移 2 种形态的硒进行互相转化,对生物体的作用又是如何尚未定论。

1.3 硒肥浓度对茶树生长的影响

田间试验表明,喷施硒肥的适宜质量浓度为 50 ~ 100 mg/L,超过 200 mg/L 将对茶树产生不同程度的毒害作用;溶液培养试验表明:低质量浓度硒(0.05 ~ 0.10 mg/L)对茶树生长有促进作用,0.5 mg/L 是促进茶树生长的临界值,而 5 mg/L 是茶树的致死质量浓度^[9]。土施低浓度硒肥能提高茶叶产量,但当土施硒肥达到 600 mg/kg 时,茶树生长开始受到抑制^[20]。胡雪峰等^[21]研究表明,喷硒质量浓度分别达 100、150 mg/L 时对茶芽开始产生负面效应;喷硒质量浓度达 250、500 mg/L 时,茶芽鲜

质量分别减少 46.4%、37.2%，萌发数分别减少 10.7%、12.1%，说明较高质量浓度的硒液对茶树有毒害作用。对茶树施用亚硒酸钠，茶叶中硒代甲基半胱氨酸含量出现低促高抑的现象，总硒代氨基酸含量的变化与硒代甲基半胱氨酸含量变化基本一致，但喷施质量浓度不得高于 180 mg/L，否则茶叶会出现褐斑和焦化，影响茶叶的外观和质量^[22]。因此，控制硒肥浓度是促进茶树生长的重要因素。

1.4 影响茶叶硒含量的其他因素

茶树品种是影响茶叶硒含量的重要因素，栽培富硒能力强的茶树品种更有助于生产富硒茶。相近立地条件、同一年份、同一采摘季节，采用同一采摘标准随机采集的 10 种茶叶样品的硒含量差异很大，品种之间具有显著的统计学差异^[23]。同一地块种植的不同茶树品种的茶叶总硒量差异较大，硒含量最高的是福建云大杂交种(0.13 mg/L)，含量最低的是四川枇杷种(0.01 mg/L)，差异达 10 倍以上^[24]。不同类型土壤中硒的有效态含量是影响茶叶硒含量的主要因素，两者呈显著正相关^[25]。土壤中的硒与成土母岩密切相关，母岩中的硒含量是影响茶叶硒含量的重要因素，茶叶中高硒含量通常来源于富硒母岩，如二叠纪时期的硅灰石页岩和碳质页岩^[26-27]。土壤酸碱性亦是影响茶树吸收硒的重要因素，研究表明，茶树生长的最适土壤 pH 值为 5.0~6.0，最佳 pH 值为 5.5^[28]。但有研究表明，pH 值为 3.5 时，茶树对硒的吸收速率与茶叶内的硒含量均最高^[29]。此外，土壤有机质含量、采摘季节、当季气候等对茶叶硒含量都有影响^[30-31]。因此，生产优质富硒茶，应综合考虑地域和气候因素。

2 硒肥应用现状与富硒肥料

通过施用硒肥提高作物硒含量已有很长时间的历史。目前，使用的硒肥多为无机硒肥和有机硒肥，无机硒肥的主要成分是硒酸钠、亚硒酸钠^[32-33]；有机硒肥主要是无机硒肥与腐植酸^[34]、氨基酸^[35]等按一定配比加工而成。传统硒肥能增加茶叶硒含量、提高茶叶品质，但也存在一系列的问题，如由于硒流失或硒固定导致的利用率低、受环境影响大等。因此，应加强新型硒肥的开发与应用，以提升茶叶品质，改善茶叶土壤生态环境。

2.1 缓控释硒肥

缓控释肥料具有养分释放和作物吸收基本一致的功能^[36]，能显著提高肥料利用率，降低对环境的

污染。缓释肥释放养分较为缓慢，降低了对微生物的影响，较普通化肥能增加土壤中微生物磷脂脂肪酸(PLFA)的种类和含量，特别是酸性土壤^[37]，这对茶树十分有利，因为茶树大多生长在酸性土壤条件下。相比于俄罗斯复合肥处理(对照)，缓控释硒肥处理的茶树当年头轮新梢数增加 25.81%，新梢长增加 11.86%，新梢着叶数增加 18.40%，叶长增加 5.22%，茶叶产量增加 40.51%，茶叶硒含量为 0.24 mg/kg，提升了 21%，达到了富硒茶标准(0.24 mg/kg)^[38]。

严格来讲，控释肥料的释放速率很难真正与作物的养分吸收规律同步，通过技术途径改善控释精度有助于提升肥效，其中，包膜技术是重要途径。CHEN 等^[39]为提高聚乙烯醇包膜肥料的有效性，利用生物炭、水性 PVA 和聚乙烯吡咯烷酮共聚物作为包衣材料，该包膜的养分释放性能更加优良。QIAO 等^[40]以乙基纤维素(EC)为内包衣，淀粉基高吸水性树脂(淀粉-SAP)为外包衣制成的缓释肥料，相比于只用 EC 包衣的肥料，在土壤中存在 96 h 后表现出更稳定的释放行为。包膜材料一般具有稳定的释放曲线，释放精度容易控制但价格昂贵。关于非包膜法，已有人通过硒的不同化合物如亚硒酸钠和亚硒酸钡的溶解度不同来控制养分释放速度^[41]，非包膜法操作简便、成本低，但是其释放过程还没有准确的衡量方法。综合法结合了包膜法和非包膜法的优点，具有更广阔的应用前景。

2.2 纳米硒肥

纳米硒肥可分为化学纳米硒肥和生物纳米硒肥。化学纳米硒肥通过化学反应制得，性质极不稳定，因此需要添加分散剂进行固定；生物纳米硒肥是通过细菌转化而成，合成后被蛋白质等生物分子包裹，稳定性较好。与亚硒酸钠相比，纳米硒的毒性低得多^[42]，其作为富硒肥料已在农业上应用^[43]。李飞等^[44]提到的一种纳米硒肥，施用后茶叶硒含量可达到 250~5 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，较普通茶叶提高 2~50 倍，有机硒比例 $\geq 80\%$ ，最高可达 90.5%。在施用一种含有纳米硒(粒径 50~200 nm)的肥料后，每 100 g 铁观音有机茶中含有纳米硒 40~65 μg ，该茶叶符合绿色有机茶认证标准^[45]。

传统化学纳米硒的分散剂成分一般是十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯化合物、阿拉伯胶等化合物。ZHANG 等^[46]利用 β -胡萝卜素作为还原剂和模板合成了高结晶度的纳米硒线和纳米硒带，而且这种方法可能传播到类胡萝卜素和其他抗氧化剂，使得

分散剂的种类更加多样化。生物纳米硒肥研究焦点在于发现能产生纳米硒的微生物并对纳米硒的结构进行表征,如在 *Thauera selenatis* 呼吸过程中产生的纳米硒结构中含有一种蛋白质 (SefA) 可使纳米硒保持稳定^[47]。最近研究表明,在厌氧和好氧条件下,生物纳米硒可分别将被污染土壤中 45.8% ~ 57.1% 和 39.1% ~ 48.6% 的元素汞 (Hg⁰) 转化为不溶性硒化汞 (HgSe),表现出土壤修复能力^[48]。

2.3 微生物硒肥

微生物肥料已从最初的使豆科植物结瘤固氮的单一菌剂,发展到兼具提供营养、防治虫害、改善土壤等多种效果的混合菌剂^[49]。微生物硒肥能够通过微生物的生命活动改善土壤环境。茶树多生长在酸性土壤条件下,常规硒肥的吸收效果差,通过施用微生物硒肥提高茶叶硒含量对生产富硒茶具有重要意义。唐颖等^[50]对茶树施用含有光合细菌的生物富硒肥,结果显示,茶叶硒含量与硒肥喷施质量浓度呈显著正相关。叶面施硒 10 d 后,茶叶硒含量达 0.157 ~ 0.389 mg/kg,为清水对照的 1.96 ~ 4.86 倍。张立等^[51]公开了一种茶树专用生物硒肥,其含有大量的微生物菌团,能够提高硒的生物利用率。

当前研究较热的堆肥茶^[52]以及不同菌种配制成的作物专用肥,可为茶树微生物硒肥的研制提供借鉴。由于微生物肥单独施用效果不稳定,多数情况下与化肥配合施用,增产增质效果明显^[53-54],同时,应注意土壤类型,研究表明,微生物在不同土壤类型中的迁移率不同,在有机质含量较高的较低密度土壤中,微生物肥料的作用效率可能较高^[55]。

2.4 螯合硒肥

普通硒肥施用后常发生养分固定或存在明显的拮抗作用,降低了肥料利用率,螯合技术的出现或许可以改善这种施肥困境。螯合肥是金属离子与螯合剂通过化学反应形成配体与中心体的环状结构,中心离子被保护起来不易受一些环境因子如 pH 值、脂类、纤维、草酸、氧化物、植酸、磷酸盐及霉菌毒素等影响,因而能被有效吸收^[56],同时减弱了对土壤环境的影响。刘永贤等^[57]研究表明,施用液态螯合硒肥后生产的富硒茶中,人体必需氨基酸总量增加 15%,其中,甲硫氨酸增加 7%,胱氨酸增加 50% ~ 90%。在室温贮藏 90 d 后,该富硒茶的维生素 C 保存率可达 80%,远高于普通茶 (45%)。李子先^[58]研发的螯合硒肥能使茶叶增产 15% ~ 30%,茶叶硒含量可高达 0.35 ~ 4.00 mg/kg。

目前,关于螯合硒的研究主要集中在螯合工艺与产物表征。靳利娥等^[59]以蛋氨酸和无水乙醇为原料、甲苯磺酸为催化剂、苯为携水剂,得到蛋氨酸螯合硒;并对产物进行了分离表征,确定所制备的产物是以蛋氨酸中的硫原子和氨基中的氮原子为配体、Se⁴⁺ 为中心离子的六元环蛋氨酸螯合硒。孙浩然等^[60]通过单因素和正交试验,以硒螯合率为评价指标,确定制备多糖硒配合物的最佳工艺条件为多糖质量浓度为 2 g/L, pH 值为 5,亚硒酸钠质量浓度为 4 g/L,温度为 60 ℃。以上结果为茶树螯合硒肥的制备及肥效分析提供了技术依据。

缓控释硒肥、纳米硒肥、微生物硒肥、螯合硒肥 4 种新型硒肥的作用方式、优势与不足总结如表 1 所示。

表 1 4 种新型硒肥的对比分析
Tab. 1 Comparative analysis of four new type of selenium fertilizers

种类 Kind	作用方式 Mode of action	优点 Advantage	缺点 Disadvantage
缓控释硒肥 Controlled-release selenium fertilizer	缓慢释放养分,与作物需肥规律同步	显著提高肥料利用率	包膜材料可能带来二次污染
纳米硒肥 Nano-selenium fertilizer	粒径小,易于渗透	毒性低、活性高、肥效高	价格昂贵、生产难度大、易变质
微生物硒肥 Microbial selenium fertilizer	微生物的活动	提高肥效、改善土壤品质、防虫害	受环境影响较大
螯合硒肥 Chelated selenium fertilizer	以螯合态存在,保护中心离子不被固定	作物利用率高	尚处于实验室阶段

3 结语与展望

施用传统硒肥对提高茶叶硒含量、提升茶叶品质起到了积极作用,但也存在一些问题,主要表现为

利用率不高、对环境影响大。新型硒肥有望替代传统硒肥,但技术尚不成熟,机制研究还处于起步阶段,对土壤环境的影响也需评估。生产品质良好的富硒茶叶,还需从以下几个方面深入探索:

其一,硒影响茶树的作用机制。目前,主要关注硒在茶树体内的累积及存在形态,不同类型硒(如无机态、有机态、螯合态)的吸收方式、迁移转运途径、形态变化及在不同部位的停留时间、作用机制等还需深入研究。

其二,多种硒肥技术的综合应用。缓控释硒肥、纳米硒肥、微生物硒肥、螯合硒肥4种新型硒肥具有各自的优点和缺点,将2种或多种施肥技术结合起来优势互补,是提高硒肥利用率及作用效果的重要举措。如将纳米技术与缓控释技术结合起来生产一种具有缓释功能的纳米硒肥^[61],可有效解决纳米硒肥易变质的不足,又能提高硒素利用率。另外,采用钠膨润土和藻酸盐复合材料作包裹膜材料生产缓释生物肥料,4℃密封储存6个月后,膨润土-NaAlg干燥微胶囊中的Rs-2细菌存活率仍可达到88.9%,说明缓释微生物肥具有更大的发展空间^[62]。

其三,高品质硒肥的开发与应用。螯合硒改变了硒元素的存在形态,更利于吸收。目前的4种螯合肥中,EDTA螯合强度大,养分释放难,并且容易转变为3-酮哌嗪-N,N-二乙酸酯,成为持久性有机污染物^[63]。以氨基酸作为原料的螯合肥成本较高,多采用畜禽毛发、蹄甲等作为氨基酸来源,易产生安全隐患。研究表明,腐植酸含有羧基和酚羟基,且至少1/3的酚羟基不与羧基邻位,因此,不能通过水杨酸酯类络合位点参与金属离子的螯合^[64]。同时腐植酸与微量元素之间并不仅仅是螯合,还有电荷间的相互作用^[65]。这些原因导致腐植酸螯合肥的螯合率偏低;除此之外,腐植酸可能会降低微量元素的生物利用度^[66-67]。糖醇是光合作用的初产物,而且植物韧皮部内是碱性环境,大部分金属类矿质养分在碱性环境下的溶解性和移动性都较差,而糖醇螯合肥在韧皮部移动优势明显^[68]。因此,糖醇螯合肥相比其他3种螯合肥具有更广阔的应用前景和技术优势。

参考文献:

- [1] CAO Z H, WANG X C, YAO D H, *et al.* Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta[J]. *Environment International*, 2001, 26(5/6): 335-339.
- [2] 方兴汉, 吴彩. 从我国茶叶含硒量状况谈我国高硒茶的开发应用[J]. *中国茶叶*, 1990(6): 6-8.
- [3] 高柱, 蔡芸梅, 彭传燧, 等. 富硒茶叶中硒的赋存形态研究[J]. *中国食物与营养*, 2014, 20(1): 31-33.
- [4] 陈宗懋. 茶与健康专题(四) 饮茶与人体免疫[J]. *中国茶叶*, 2009, 31(7): 4-6.
- [5] 林智. 茶叶的保健作用及其机理[J]. *中国食物与营养*, 2003(4): 49-52.
- [6] WANG Y, CHEN J, ZHANG D, *et al.* Tumoricidal effects of a selenium(Se)-polysaccharide from Ziyang green tea on human osteosarcoma U-2 OS cells[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(1): 1186-1190.
- [7] REN D Y, HU Y Y, LUO Y Y, *et al.* Selenium-containing polysaccharides from Ziyang green tea ameliorate high-fructose diet induced insulin resistance and hepatic oxidative stress in mice[J]. *Food & Function*, 2015, 6(10): 3342-3350.
- [8] LU L L, CHAI L L, WANG W P, *et al.* A selenium-enriched Ziyang green tea polysaccharide induces Bax-dependent mitochondrial apoptosis and inhibits TGF- β 1-stimulated collagen expression in human keloid fibroblasts via NG2 inactivation[J]. *Biological Trace Element Research*, 2017, 176(2): 270-277.
- [9] 方兴汉, 沈星荣. 硒对茶树生长及物质代谢的影响[J]. *中国茶叶*, 1992, 3(2): 28-30.
- [10] 徐娟. 硒对绿茶产量和品质的影响及其富硒绿茶的抗氧化和抗肝癌作用[D]. 南京: 南京农业大学, 2003.
- [11] 胡秋辉, 潘根兴, 朱建春, 等. 硒提高茶叶品质效应的研究[J]. *茶叶科学*, 2000, 20(2): 137-140.
- [12] FANG Y, SHENG J, XU J, *et al.* Antioxidant activities of crude tea polyphenols, polysaccharides and proteins of selenium-enriched tea and regular green tea[J]. *European Food Research & Technology*, 2007, 225(5/6): 843-848.
- [13] 江福英, 吴志丹, 张文锦, 等. 土壤施用亚硒酸钠对乌龙茶硒含量的影响[J]. *茶叶学报*, 2017, 58(1): 13-16.
- [14] KIM D J, CHUNG D S, BAI S C, *et al.* Effects of soil selenium supplementation level on selenium contents of green tea leaves and milk vetch[J]. *Preventive Nutrition & Food Science*, 2007, 12(1): 35-39.
- [15] 刘训健, 丁雷, 沈亚如, 等. 土施硒肥对茶叶含硒量的影响[J]. *茶叶科学*, 1995, 15(2): 155-156.
- [16] 吴志丹, 江福英, 王峰, 等. 喷施富硒有机肥对茶叶产量及硒含量的影响[J]. *茶叶科学技术*, 2011(3): 14-16.
- [17] 许春霞, 李向民. 喷施亚硒酸钠对茶叶含硒量的影响[J]. *茶叶科学*, 1996, 16(1): 19-23.
- [18] 陈旭东, 付杰, 夏小欢, 等. 喷施叶面硒肥对绍兴茶叶

- 含硒量的影响试验初报[J]. 中国茶叶, 2010, 32(4): 17-19.
- [19] 徐凯明, 刘懿, 雷勇, 等. 控量富硒茶研发技术研究[J]. 陕西农业科学, 2010, 56(1): 53-57.
- [20] 许春霞, 李向民, 肖永绥. 土施硒肥与茶叶含硒量和产量的关系[J]. 西北农业学报, 1996, 5(1): 71-75.
- [21] 胡雪峰, 丁瑞兴. 低硒茶园生产富硒茶的研究[J]. 土壤, 1998(1): 31-35.
- [22] 秦冰, 谷勋刚, 王雅楠, 等. 外源硒肥对茶叶中硒代氨基酸形态及含量影响的研究[J]. 土壤通报, 2013, 44(4): 956-963.
- [23] 沙济琴, 郑达贤. 关于提高茶叶含硒量途径的探讨[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1996, 9(5): 105-110.
- [24] 顾谦, 赵慧丽, 童梅英, 等. 茶叶中总硒含量及其影响因素的研究[J]. 生物数学学报, 1994(S): 108-113.
- [25] 沙济琴, 郑达贤. 茶树鲜叶含硒量影响因素分析[J]. 茶叶科学, 1996, 16(1): 25-30.
- [26] 王美珠. 茶叶含硒量的研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 1991, 17(3): 250-254.
- [27] 刘海燕, 黄彩梅, 周盛勇, 等. 茶叶锌、硒含量变化与种植土壤差异的研究[J]. 植物科学学报, 2015, 33(2): 237-243.
- [28] 林智, 吴洵, 俞永明. 土壤 pH 值对茶树生长及矿质元素吸收的影响[J]. 茶叶科学, 1990, 10(2): 27-32.
- [29] 周超, 胡玉荣, 曾建明, 等. 土壤因子对茶树硒吸收特性的影响[J]. 茶叶科学, 2015, 35(5): 429-436.
- [30] 王雅玲, 潘根兴, 刘洪莲, 等. 皖南茶区土壤硒含量及其与茶叶中硒的关系[J]. 农村生态环境, 2005, 21(2): 54-57.
- [31] 强玉华, 智协飞, 姜燕敏. 丽水低温霜冻的气候变化特征及其对春茶始采日的影响[J]. 河南农业科学, 2017, 46(2): 33-37.
- [32] MÄKELÄ A-L, NÄNTÄ V, MÄKELÄ P, *et al.* The effect of nationwide selenium enrichment of fertilizers on selenium status of healthy Finnish medical students living in south western Finland[J]. Biological Trace Element Research, 1993, 36(2): 151-157.
- [33] LAVU R V S, DU LAING G, TOM V D W, *et al.* Fertilizing soil with selenium fertilizers; Impact on concentration, speciation, and bioaccessibility of selenium in leek (*Allium ampeloprasum*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(44): 10930-10935.
- [34] SELLADURAI R, PURAKAYASTHA T J. Effect of humic acid multinutrient fertilizers on yield and nutrient use efficiency of potato[J]. Journal of Plant Nutrition, 2016, 39(7): 949-956.
- [35] 王孝娣, 刘凤之, 郑晓翠, 等. 氨基酸硒液体肥在设施桃上的应用效果[J]. 中国土壤与肥料, 2013(2): 85-88.
- [36] 何绪生, 李素霞, 李旭辉, 等. 控效肥料的研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(2): 97-106.
- [37] WANG F, YUAN T, GU S K, *et al.* Effects of organic and inorganic slow-release compound fertilizer on different soils microbial community structure [J]. Environmental Science, 2015, 36(4): 1461-1467.
- [38] 李元沅, 刘富知, 王亦如, 等. 澳格利茶叶缓控释肥施用效果初报[J]. 茶叶通讯, 2005, 32(2): 12-14.
- [39] CHEN S L, YANG M, BA C, *et al.* Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by bio-char-based waterborne copolymers [J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 431-437.
- [40] QIAO D L, LIU H S, YU L, *et al.* Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 146-154.
- [41] WHELAN B R, BARROW N J. Slow-release selenium fertilizers to correct selenium deficiency in grazing sheep in western Australia [J]. Fertilizer Research, 1994, 38(3): 183-188.
- [42] 王华丽. 纳米硒的生物利用和毒性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.
- [43] YONG F, ZHANG Y F, CATRON B, *et al.* Identification of selenium compounds using HPLC-ICPMS and nano-ESI-MS in selenium-enriched rice via foliar application [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(12): 1657-1664.
- [44] 李飞, 李伟. 富硒茶苗、其培育方法及生产的富有机硒茶叶: 201010579792.4 [P]. 2011-08-17.
- [45] ZHANG J. Cultivation method for nano-selenium-containing iron goddess tea organic tea tree and nano-selenium-containing iron goddess tea organic tea: CN20081202728 [P]. 2009-04-08.
- [46] ZHANG B, YE X, DAI W, *et al.* Biomolecule-assisted synthesis of single-crystalline selenium nanowires and nanoribbons via a novel flake-cracking mechanism [J]. Nanotechnology, 2005, 17(2): 385-390.
- [47] DEBIEUX C M, DRIDGE E J, MUELLER C M, *et al.* A bacterial process for selenium nanosphere assembly [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(33): 13480-13485.
- [48] WANG X N, ZHANG D Y, PAN X L, *et al.* Aerobic and

- anaerobic biosynthesis of nano-selenium for remediation of mercury contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2017, 170:266-273.
- [49] 周法永,卢布,顾金刚,等.我国微生物肥料的发展阶段及第三代产品特征探讨[J].*中国土壤与肥料*, 2015(1):12-17.
- [50] 唐颢,唐劲驰,黎健龙,等.英红九号茶树施用硒肥的富硒及产量品质效应[J].*广东农业科学*, 2012, 39(20):52-54.
- [51] 张立,梁树森,姚自鸣,等.一种提高茶树酸性土壤硒元素生物利用度根生多微生物硒肥:201210493689.7 [P]. 2013-06-12.
- [52] ISLAM M K, YASEEN T, TRAVERSA A, *et al.* Effects of the main extraction parameters on chemical and microbial characteristics of compost tea [J]. *Waste Management*, 2016, 52:62-68.
- [53] 林克惠,董艳,董廷伟,等.保得生物肥在烤烟上的抗病效果及抗病性机理[J].*中国烟草科学*, 2002, 23(1):39-41.
- [54] 宋志伟,杨首乐,王庆安,等.复合微生物肥料在茄果类蔬菜上应用效果研究[J].*河南职业技术学院学报*, 2002, 30(4):33-35.
- [55] HALLER H, JONSSON A, RAYO K M, *et al.* Microbial transport of aerated compost tea organisms in clay loam and sandy loam: A soil column study [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 106:10-15.
- [56] 钟国清.氨基酸微量元素螯合物的制备方法研究[J].*饲料工业*, 2004, 25(1):47-49.
- [57] 刘永贤,农梦玲,梁潘霞,等.一种茶叶专用型液态富硒肥的制备方法及其应用:201610359860.3 [P]. 2016-05-27.
- [58] 李子先.一种高效多元复合叶面硒肥及其制备工艺:201210333089 [P]. 2012-11-28.
- [59] 靳利娥,王晓娟,申帆帆,等.六元环蛋氨酸螯合硒的合成、表征及光谱特性[J].*光谱学与光谱分析*, 2013, 33(4):1061-1065.
- [60] 孙浩然,孟庆彬,郭兴.香菇、灵芝多糖硒配合工艺的研究[J].*林业科技*, 2016, 41(1):35-38.
- [61] 文贻荣,黄生博.一种纳米钒硒缓控释肥及其制备方法:201310097563.2 [P]. 2014-09-17.
- [62] HE Y H, WU Z S, TU L, *et al.* Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 109:68-75.
- [63] YUAN Z W, VANBRIESEN J M. The formation of intermediates in EDTA and NTA biodegradation [J]. *Environmental Engineering Science*, 2006, 23(3):533-544.
- [64] PERDUE E M. Solution thermochemistry of humic substances: I. Acid-base equilibria of humic acid [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(9):1351-1358.
- [65] HULJEV D, STROHAL P. Physico-chemical processes of humic acid-trace element interactions [J]. *Marine Biology*, 1983, 73(3):243-246.
- [66] SUN B K, TANJI Y, UNNO H. Influences of iron and humic acid on the growth of the cyanobacterium *Anabaena circinalis* [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 24(3):195-201.
- [67] WINNER R W, GAUSS J D. Relationship between chronic toxicity and bioaccumulation of copper, cadmium and zinc as affected by water hardness and humic acid [J]. *Aquatic Toxicology*, 1986, 8(3):149-161.
- [68] 吴文强,刘瑜,李萍,等.糖醇螯合钙对茄子生长、产量和品质的影响[J].*中国蔬菜*, 2013(24):46-48.