

Sélénium 79

et environnement

FICHE RADIONUCLÉIDE

Cette fiche résume le comportement de l'élément chimique dans les principaux compartiments des écosystèmes terrestres et aquatiques, sous les deux hypothèses suivantes.

- La discrimination isotopique est négligeable, ce qui est vérifié pour la plupart des éléments traités.
- Lorsque l'élément possède des isotopes stables, l'analogie de comportement entre ses isotopes stables et radioactifs est admise implicitement, sachant toutefois que pour les éléments existant à l'état naturel, la forme chimique et le milieu d'émission des rejets anthropiques sont susceptibles d'impliquer des voies et processus de transfert autres que ceux identifiés pour l'élément stable naturel.

Le ou les isotopes radioactifs désignés dans l'intitulé de la fiche correspondent aux radionucléides d'importance radioécologique majeure, au sens des quantités et de la rémanence dans l'environnement, d'autres isotopes, radioactifs ou stables, pouvant être cités à titre complémentaire. Les informations, volontairement simplifiées, sont destinées à refléter l'état des connaissances sur le sujet à la date de mise à jour et à proposer des valeurs pour les principaux paramètres radioécologiques usuels permettant une estimation des transferts dans l'environnement et plus particulièrement au sein de la chaîne alimentaire.



79
34 Se

RÉDACTION :

**C. Adam,
S. Roussel-Debet**

VÉRIFICATION :

J. Garnier-Laplace

DATE DE RÉDACTION :

15/10/02

RÉVISION :

**K. Beaugelin-Seiller,
S. Roussel-Debet**

VÉRIFICATION :

C. Colle

DATE DE RÉVISION :

25/01/05

CARACTÉRISTIQUES

CHIMIQUES

Le sélénium est un métalloïde, analogue chimique du soufre. Ses composés minéraux typiques sont la klockmannite (CuSe), la stilléite (ZnSe) et la penroséite (Ni₂Se). Il comprend 6 isotopes stables, les plus abondants étant ⁸⁰Se, ≈ 50 % et ⁷⁸Se ≈ 24 % (Lide, 1999). Il existe sous quatre états d'oxydation dans les milieux naturels : le séléniure Se⁻² (-II), le sélénium élémentaire Se (0), le sélénite SeO₃²⁻(IV) et le séléniat SeO₄²⁻ (VI) (Simonoff et Simonoff, 1991).

NUCLÉAIRES

Le sélénium présente plusieurs isotopes radioactifs artificiels dont ⁷⁹Se, émetteur β de longue période^a ainsi que ⁷⁵Se de période 119,8 j, utilisé en tant que traceur (Haygarth, 1994).

⁷⁹Se

| | |
|--|---|
| Période radioactive ¹ | 2,8 x 10 ⁵ ans |
| Activité massique ¹ | 5,99 x 10 ⁸ Bq.g ⁻¹ |
| Émission(s) principale(s) par désintégration (rendement d'émission %) ² | 149 keV (100 %) |

(¹ He *et al.*, 2002 ; ² Nuclides 2000, 1999)

^a La période du ⁷⁹Se était évaluée en 1995 à 6,5 x 10⁵ ans, puis a été ré-évaluée par Jiang *et al.* (1997) à 1,1 x 10⁶ ans puis à 2,8 x 10⁵ ans par He *et al.* (2002), valeur retenue ici.

Remarque

Le sélénium est un oligo-élément indispensable aux animaux, notamment l'homme, mais également, selon sa concentration, un toxique (*e.g.* Bonnard *et al.*, 2002 ; Hamilton, 2004 ; Navarro-Alarco et Lopez-Martinez, 2000). De ce fait, une abondante littérature a trait aux concentrations et au comportement dans l'environnement du sélénium stable ; les connaissances acquises sur le comportement du ⁷⁹Se dans la biosphère continentale sont ainsi, pour l'essentiel, des retombées indirectes de ces recherches. À celles-ci s'ajoutent quelques travaux destinés surtout aux études prévisionnelles d'impact sur les stockages de déchets nucléaires, et plus particulièrement orientés vers la géochimie du radiosélénium.

ORIGINES

NATURELLE

Sans objet pour les isotopes radioactifs du sélénium.

ARTIFICIELLE

L'origine des radio-isotopes du sélénium est exclusivement artificielle.

Le ⁷⁹Se est un produit de fission de l'uranium 235 (production de 0,04 %). Il est présent dans le combustible nucléaire usé, dans les déchets radioactifs provenant du retraitement de ce combustible, ainsi que dans les rejets associés au fonctionnement normal des centrales nucléaires et des usines de retraitement du combustible. En tant qu'isotope à vie longue, il est susceptible de perdurer dans la biosphère, plus particulièrement du fait de l'entreposage des déchets.

CONCENTRATIONS DANS L'ENVIRONNEMENT ET MÉTROLOGIE

L'abondance naturelle du sélénium stable est en moyenne de 0,05 ppm dans l'écorce terrestre (Coughtrey *et al.*, 1983), avec des valeurs minimales de 0,004 ppm et des extrêmes allant jusqu'à 675 ppm (schistes noirs, roches phosphatées et certaines roches volcaniques). Dans les eaux de surface, la concentration moyenne du sélénium est de 0,2 ppb, dans une gamme allant de 0,1 à 100 ppb.

Le sélénium 79 n'est pas détecté dans l'environnement.

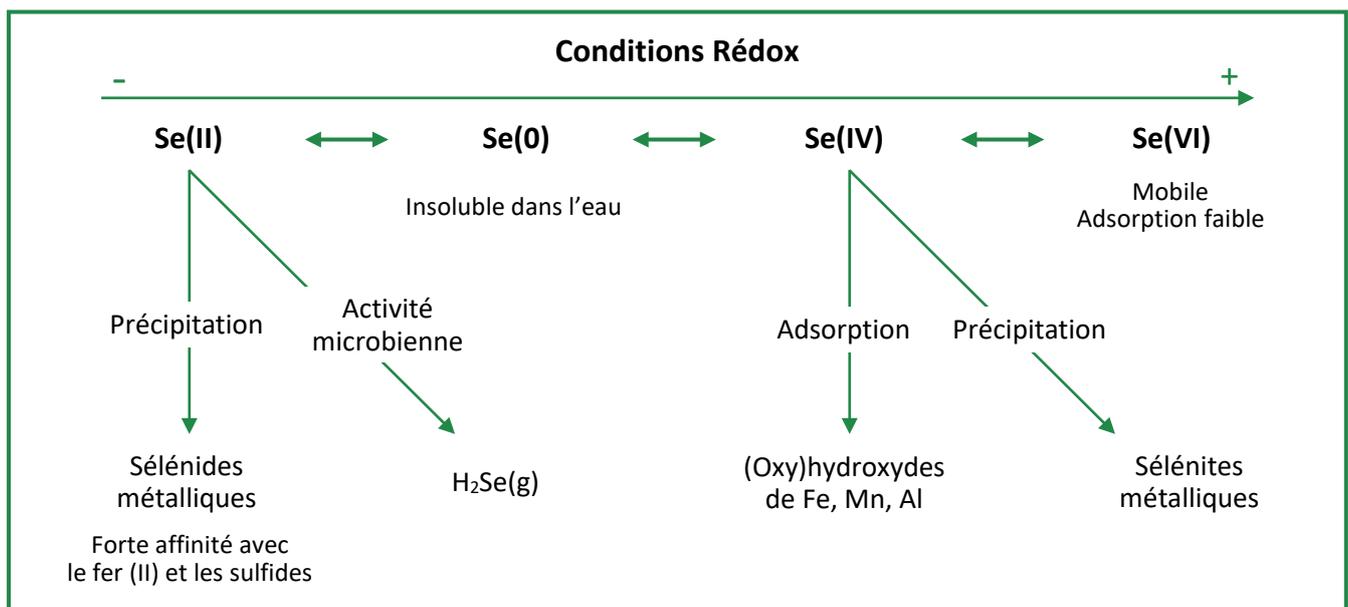
Le ⁷⁹Se est un émetteur bêta pur qui peut être mesuré en scintillation liquide ou, sous forme purifiée, par comptage proportionnel.

Le ⁷⁵Se se mesure en spectrométrie gamma ou en scintillation liquide.

MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ EN MILIEU TERRESTRE

SOLS

Le sélénium peut être présent dans le sol sous les quatre degrés d'oxydation (-II), (0), (IV) et (VI), sous différentes formes qui déterminent sa mobilité et sa biodisponibilité.



Évolution biogéochimique théorique du sélénium en fonction des conditions rédox du milieu (selon Séby *et al.*, 1998).

Des extractions ont été utilisées pour estimer la disponibilité du sélénium (Martens et Suarez, 1997 ; MacLeod *et al.*, 1998 ; Mao et Xing, 1999 ; Sharmasakar et Vance, 1997). Les méthodes d'identification des espèces du sélénium présentes selon ses degrés d'oxydation restent cependant encore limitées (Casiot *et al.*, 1998 ; Heninger *et al.*, 1998 ; Yamada *et al.*, 1998) et actuellement, il n'y a pas de méthode directe de spéciation du sélénium dans le sol.

Dans la plupart des sols, les formes sélénite SeO_3^{2-} et séléniate SeO_4^{2-} , sont les plus fréquentes. Ces formes anioniques sont très solubles, mobiles, biodisponibles et potentiellement toxiques (Martens et Suarez, 1997).

La forme sélénite semble dominer dans la plupart des sols « moyens » *i.e.*, en environnement aérobie légèrement oxydant ou modérément réducteur (Frankenberger et Karlson, 1994). Pour des valeurs de potentiel rédox élevées, par exemple dans les sols alcalins aérés et secs des zones arides, le séléniate, stable dans les environnements oxydants, est l'espèce majoritaire, généralement considérée comme la forme la plus toxique (Jayaweera et Biggar, 1996 ; Frankenberger et Karlson, 1994 ; Zhang *et al.*, 1999-a). Le séléniate étant relativement soluble, sa présence peut induire la formation de composés organiques comme la sélénométhionine et la sélélocystéine, qui peuvent s'accumuler dans le sol et les sédiments ou être minéralisés pour redonner du sélénium sous forme inorganique (Zhang *et al.*, 1999-a). Certains microbes du sol peuvent participer à ces réactions.

En conditions anaérobies, en milieu réducteur, et / ou dans les sols hydromorphes très acides et riches en matière organique, le sélénium élémentaire — en général associé à des composés contenant du soufre, tels que les sulfures de sélénium — et le séléniure prédominent (Frankenberger et Karlson, 1994). Le sélénium élémentaire reste relativement insoluble, alors que le séléniure précipite avec des éléments métalliques pour donner des composés de faible solubilité (Zhang *et al.*, 1999-a). En conditions fortement réductrices, le séléniure est l'espèce majoritaire et peut exister sous forme de précipités insolubles, ou de très faible solubilité, en présence de cations métalliques (Séby *et al.*, 1998 ; Zhang *et al.*, 1999-a).

À ces formes peuvent s'ajouter, en proportions variables, des composés organiques : substitués d'acides aminés, *e.g.* sélénométhionine, sélélocystéine, et des composés volatils tels que le diméthylséléniure, DMSe , $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ et le diméthyldiséléniure, DMDS , $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ (Frankenberger et Karlson, 1994 ; Jayaweera et Biggar, 1996 ; Séby *et al.*, 1998).

Les oxy-hydroxydes métalliques et, dans une moindre mesure, les minéraux argileux sont considérés comme les composantes clés dans le processus d'adsorption (Balistreri et Chao, 1987, 1990 ; Dynes et Huang, 1997 ; Jacquier *et al.*, 2001 ; Tan *et al.*, 1994 ; Zhang et Sparks, 1990 ; Foster *et al.*, 2003). Les cinétiques d'adsorption sur les phases pures sont rapides : quelques heures à quelques jours (Su et Suarez, 2000 ; Duc *et al.*, 2003).

Selon le caractère oxydant ou réducteur du milieu, la distribution du sélénium entre les phases solides et liquides dépend des processus d'adsorption et de désorption, eux-même gouvernés par l'état d'oxydation du sélénium et donc des espèces présentes (Séby *et al.*, 1998). Ainsi, l'adsorption du sélénite serait supérieure à celle du séléniate ; par ailleurs, les formes organiques du sélénium seraient les plus facilement adsorbées sur les hydroxydes de fer (Séby *et al.*, 1998). L'adsorption du sélénite dépend aussi du pH du sol, l'intensité de ce processus est maximale en milieu acide, elle décroît lorsque le pH augmente (Séby *et al.*, 1998). On ne sait pas de façon précise si l'oxydation du sélénium dans le sol est une réaction chimique et/ou biologique. *Bacillus megaterium* est supposé être responsable de l'oxydation du sélénium mais son rôle n'a pas été démontré (Dowdle et Oremland, 1998). Losi et Frankenberger (1998) se basent sur la configuration du sélénium qui est identique à celle du soufre, pour supposer un processus d'oxydation similaire à celui de cet élément, avec par conséquent le rôle de bactéries telles que *Thiobacillus*.

Le sélénium est également susceptible de réagir avec les substances humiques. L'adsorption du sélénite sur les acides humiques et fulviques ainsi que sur les composés aminés a été observée (Séby *et al.*, 1998 ; Yamada *et al.*, 1998 ; Yamada *et al.*, 1999). Pezzarossa *et al.* (1999) soulignent le rôle important de la matière organique sur les phénomènes d'adsorption. Le séléniate serait adsorbé, avec le fer et l'aluminium, puis chélaté par les molécules humiques.

L'adsorption du sélénium sur la phase solide augmenterait avec la concentration du sélénium ; les expériences de désorption ont montré qu'une part du sélénium est déplacée (désorption) par le phosphore, une certaine quantité reste quand même présente et difficilement extractible, donc résistante aux processus de lixiviation. Wu *et al.* (1996) qui ont étudié le lessivage de Se en présence de végétation montrent que la présence d'une culture réduit le lessivage.

Le sélénium fait partie des éléments susceptibles d'être méthylés par un processus microbien (Fatoki, 1997 ; Feldmann *et al.*, 1999 ; Tan *et al.*, 1994). La volatilisation qui en résulte est considérée comme un mécanisme de protection utilisé par les micro-organismes. La biométhylation des espèces de Se toxiques, incluant SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , Se^0 et des composés variés d'organo-sélénium, donne des formes volatiles, moins toxiques (Hansen *et al.*, 1998). Le métabolite majeur issu de cette transformation est le DMSe. D'autres formes peuvent être synthétisées, notamment le DMDS₂, le diméthyl-sélénone : $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$, le méthane-sélénoïde : CH_3SeH , et le diméthyl-sélénylsulfide : $(\text{CH}_3)_2\text{SeS}$, (Frankenberger *et al.*, 1994). Certains travaux ont permis d'identifier des micro-organismes plus ou moins spécifiques à ces processus, par exemple, les bactéries *Corynebacterium* *Penicillium* et *Alternaria* (Azaizh *et al.*, 1997, Haygarth, 1994). Les facteurs qui influencent l'activité microbienne influencent également la biométhylation du sélénium : pH du sol, aération, température... (Frankenberger et Karlson, 1994 ; Guo *et al.*, 2000 ; Tan *et al.*, 1994 ; Terry et Zayed, 1994 ; Zhang *et al.*, 1999-b ; Zhang et Frankenberger, 1999).

Le DMSe est relargué dans l'atmosphère, dilué, et dispersé par les courants atmosphériques ; il réagit avec les radicaux OH^- et NO_3^- , et l'ozone (O_3) en quelques heures mais il y a peu d'informations sur les transformations ultérieures de ce gaz (Martens et Suarez, 1999 ; Lin *et al.*, 2000).

Assez peu de valeurs de K_d ont été déterminées pour le sélénium. Cependant, les résultats sont assez peu dispersés, avec un K_d compris entre 5 et 50, témoin d'une sorption moyenne à faible (Del Debbio, 1991 ; Dhillon et Dhillon, 1999, Neal *et al.* 1987 ; Février *et al.*, 2004). Les valeurs génériques de l'IAEA (1994) semblent être sur-estimées.

VÉGÉTAUX

Les teneurs en sélénium des végétaux sont liées aux quantités présentes dans le sol et/ou apportées par les éventuels amendements riches en sélénium. La concentration dans la végétation est estimée à 0,1 ppm et peut aller de 0,01 à 15 000 ppm selon l'implantation et l'adaptation des végétaux à des sols plus ou moins sélénifères ou déficients en sélénium (Coughtrey *et al.*, 1983).

L'incorporation racinaire et la redistribution du sélénium dans le végétal sont très rapides ; elles dépendent des espèces et des conditions physiologiques, cependant, dans la plupart des cultures, 85 % du séléniure ou 70 % du sélénite se retrouvent dans les tissus aériens. La distribution du radiosélénium apporté artificiellement aux plantes différerait en revanche de celle du sélénium natif (Coughtrey *et al.*, 1983 ; Terry *et al.*, 2000).

Le séléniure est plus facilement transloqué que le sélénite ou l'organo-sélénium. Le ratio Se-tige / Se-racine varie de 1,4 à 17,2 avec un apport de séléniure ; ce ratio est de 0,6 à 1 pour un apport de Se-méthionéine et reste inférieur à 0,5 après un apport de sélénite (Terry *et al.*, 2000). D'autre part, 50 % du séléniure prélevé par une culture serait transporté en 3 h des racines vers les tiges, alors que dans le cas du sélénite, la majeure partie de l'élément reste au niveau des racines (essais effectués sur des fèves). L'hypothèse de la transformation du sélénite en formes organiques moins mobiles, dans le végétal, est avancée. Le séléniure s'accumule probablement dans les cellules des plantes par un processus de transport actif ; de plus, il entre en compétition avec le prélèvement du sulfate : Terry *et al.* (2000) supposent que ces deux anions sont prélevés *via* un transporteur de sulfate dans la membrane plasmique de la racine.

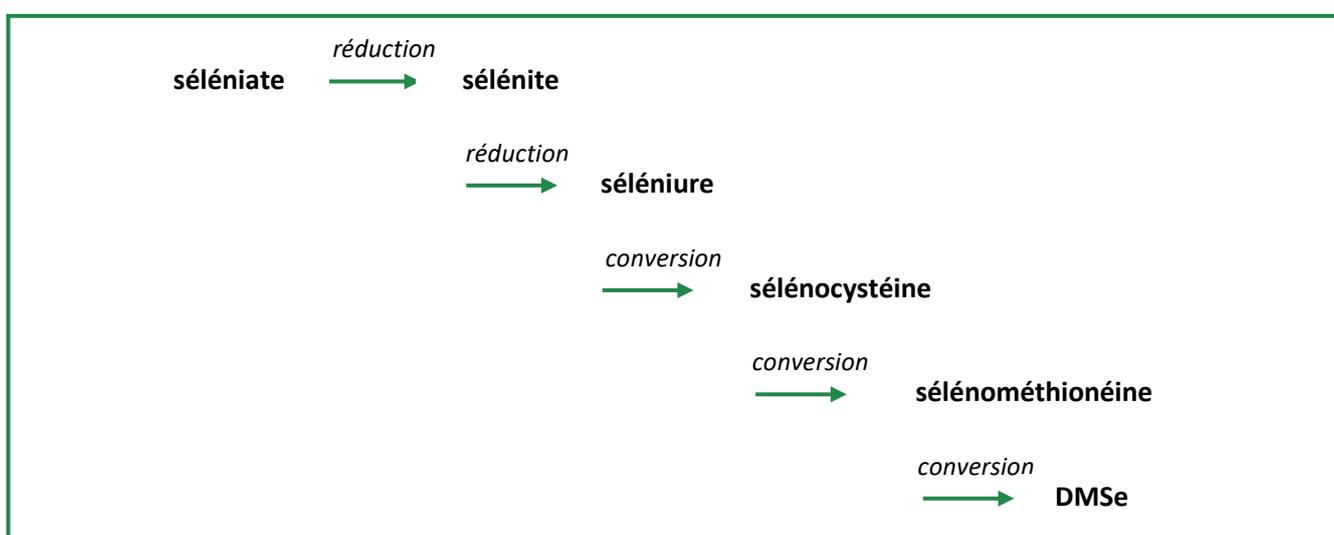
Divers paramètres influencent le transfert racinaire du sélénium : le type de végétal et le type de sol, l'état physiologique du végétal, les concentrations initiales en sélénium, et pour un apport exogène, la forme chimique de celui-ci (Saas *et al.*, 1982 ; Codling et Wright, 1998 ; Zhu et Zheng, 1999 ; Tennant et Wu, 2000).

Le séléniate est dix fois plus prélevé par les végétaux que le sélénite (Coughtrey *et al.*, 1983). Toutefois, sur un sol pauvre en sélénium, la plante prélève un peu de sélénite soluble. Les facteurs de transfert sont de ce fait plus élevés après un apport de séléniate que dans le cas d'un apport de sélénite. Par ailleurs, le prélèvement du sélénium est plus important sous forme minérale que sous forme organique. La texture du sol joue un rôle sur la biodisponibilité du sélénium, qui serait plus élevée sur un sol sableux que sur un sol argileux ou riche en fer. Le pH du sol est réputé influencer sur le transfert aux végétaux (Coughtrey *et al.*, 1983) ; dans les sols alcalins, le transfert à la plante d'un apport de séléniate ou de sélénite serait plus important que dans un sol acide, en particulier dans le cas d'un apport de sélénite. La présence de matière organique dans les sols acides peut augmenter le transfert du sélénium apporté, et au contraire le réduire dans les sols alcalins. Le transfert sol → plante du Se est également lié à la disponibilité en nitrate, phosphate et sulfate (Terry *et al.*, 2000 ; Terry et Zayed, 1994).

Les bactéries de la rhizosphère peuvent favoriser l'accumulation de sélénium dans les tissus des plantes grasses (Souza *et al.*, 1999). Plusieurs mécanismes possibles par lesquels les interactions plantes-bactéries peuvent influencer l'accumulation de sélénium dans les tissus végétaux sont suggérés : stimulation de la production de composés organiques qui augmentent l'accumulation d'éléments traces dans les végétaux, notamment les protéines dans la membrane plasmique des racines qui transportent le sulfate ; augmentation de la surface d'échange ; biotransformation des éléments traces toxiques en formes plus facilement prélevées par les racines.

Les réponses physiologiques des plantes au sélénium varient considérablement. Certaines variétés des espèces *Astragalus*, *Asparagus*, *Morinda*, *Neptunia*, *Oonopsis*, *Stanleya*, *Xylorhiza* accumulent jusqu'à plusieurs g.kg^{-1} sec de sélénium (Terry *et al.*, 2000 ; Terry et Zayed, 1994). Certaines variétés des espèces *Aster*, *Astragalus*, *Atriplex*, *Castilleja*, *Comandra*, *Grayia*, *Grindelia*, *Gutierrezia*, *Machaeranthera* sont des plantes accumulatrices intermédiaires, pouvant accumuler jusqu'à 1 g.kg^{-1} sec (Terry *et al.*, 2000) et certaines espèces non accumulatrices sont tolérantes à un excès de sélénium. Cependant, la plupart des plantes sont sensibles à cet élément : pour des concentrations élevées dans le sol, des lésions peuvent apparaître (ralentissement de la croissance, chlorose, dessèchement des feuilles, baisse de la synthèse des protéines...) aboutissant à une mort prématurée de la plante. Peu de données sont disponibles concernant les seuils de toxicité pour les végétaux qui dépendent notamment du végétal (Zhu et Zheng, 1999) ; ainsi dans les plantes non accumulatrices le seuil de concentration du sélénium entraînant une baisse du rendement de 10 % varie de 2 mg.kg^{-1} sec pour le riz à 330 mg.kg^{-1} sec pour le trèfle blanc. Le séléniate et le sélénite sont les formes les plus toxiques car elles sont facilement absorbées par la plante et ensuite métabolisées en composés organiques (Terry *et al.*, 2000).

Compte tenu des similitudes chimiques de S et Se, le séléniate est probablement assimilé *via* les mêmes processus que le soufre, avec deux types de processus métaboliques potentiels, dépendant de la capacité du végétal à être accumulateur ou non de Se (Terry et Zayed, 1994). Pour des plantes non-accumulatrices, les mécanismes aboutissant à la formation du DMSe, peuvent être décrits par 5 étapes majeures (Terry et Zayed, 1994) :



Dans les plantes accumulatrices, le mécanisme différencierait après la formation de sélénocystéine, qui serait alors bi-méthylée pour former DMDSe qui est la forme habituellement volatilisée dans ce type de plantes.

La présence de cultures augmente le taux de volatilisation du sélénium par rapport au sol nu. Du DMS₂Se et du DMDSe peuvent être dégagés par les plantes par activité enzymatique (Coughtrey *et al.*, 1983 ; Terry et Zayed, 1994 ; Lin *et al.*, 2000). La volatilisation du sélénium par les plantes cultivées dépend de l'espèce végétale : le taux de volatilisation est plus élevé pour le riz, le chou et le brocoli (200 à 350 µg.m⁻².j⁻¹) que pour la canne à sucre, la laitue et l'oignon (15 µg.m⁻².j⁻¹), les cultures d'orge, trèfle, carotte, tomate, concombre, coton et maïs présentant des valeurs intermédiaires (Terry et Zayed, 1994). La volatilisation est plus efficace à partir des racines qu'à partir des feuilles, en raison soit de facteurs internes à la plante, ou bien de la population microbienne rhizosphérique qui contribuerait à son incorporation. Il est, en outre, difficile de discriminer la volatilisation provenant du sol de celle imputable aux végétaux. Terry *et al.* (2000) montrent que des bactéries facilitent le prélèvement du séléniate dans les tissus racinaires. L'effet des micro-organismes de la rhizosphère apparaît spécifique au séléniate ; en effet, les plantes volatilisent des quantités relativement faibles de séléniate ou sélénite en l'absence de bactéries. L'inhibition de la volatilisation par la présence de sulfate augmente progressivement avec l'augmentation du ratio S / Se dans les tissus de la plante. On suppose que le sulfate entre en compétition avec le sélénium pour les sites actifs des enzymes responsables de la conversion de Se inorganique en formes volatiles. D'autres recherches indiquent que l'ion nitrate aurait un effet inhibiteur sur la volatilisation de Se similaire à celui de l'ion sulfate (Terry *et al.*, 2000 ; Terry et Zayed, 1994). Les taux de volatilisation de Se varient considérablement en plein champ, avec des maxima à certaines périodes de l'année, en particulier au printemps et en début d'été. La température, la concentration en Se dans le substrat et le niveau de la biomasse microbienne (en particulier dans la rhizosphère) sont les facteurs environnementaux les plus importants affectant la phytovolatilisation (Terry *et al.*, 2000).

Pour une concentration moyenne de 0,4 ppm de sélénium dans le sol, un facteur de transfert sol-plante d'environ 0,25 (exprimé par rapport au végétal sec) est attendu et observé pour les pâturages, les légumes herbacés et la végétation naturelle. Pour les légumes-racines et pour les fruits, ce ratio serait de 0,05. Le sélénium est donc un élément de biodisponibilité moyenne.

ANIMAUX

Le sélénium est un oligoélément indispensable aux animaux dans une étroite gamme de concentration d'environ 0,2 à 1 µg par g de masse corporelle (Thorne, 2003). Le rôle principal du sélénium est une activité anti-oxydante sous forme de coenzyme de la glutathion-peroxydase, responsable de la détoxification des peroxydes. Sa toxicité est attribuée à son interférence avec le métabolisme et la fonction des composés sulfurés. Il affecte les systèmes enzymatiques associés à la respiration cellulaire et remplace les groupements thiols (-SH) des déshydrogénases par des groupements (SeH) avec inhibition subséquente de l'enzyme (Bonnard *et al.*, 2002).

La biodisponibilité du sélénium dépend notamment de sa forme chimique. Les sélénates et les sélénites de sodium sont les formes inorganiques les mieux absorbées. Chez l'animal (rat, souris ou chien), le taux d'absorption gastro-intestinale est meilleur après administration par gavage (> 80 %) que dans la nourriture (50 %). Le sélénium traverse la barrière placentaire et se concentre dans l'épithélium neuronal de l'embryon ou les yeux, le foie et le squelette du fœtus ; une quantité similaire passe dans le lait maternel. Chez le rat, l'excrétion est triphasique : 1) excrétion rapide dont le taux est fonction inverse de la dose administrée et de la concentration en sélénium alimentaire ; la demi-vie d'excrétion varie de 19,5 jours pour 0,1 ppm à 1,2 jours pour 1 ppm ; 2) période de transition, pendant laquelle le taux d'excrétion est intermédiaire ; 3) période longue d'excrétion faible et constante qui représente le renouvellement corporel à long-terme ; la demi-vie est de 103 jours. Le taux d'élimination n'est pas influencé par la dose, mais il augmente avec le taux de sélénium alimentaire. Une dose de 1 ppm, administrée dans la nourriture du rat, est excrétée pour 67 % dans l'urine et 10 % dans les fèces ; l'élimination par voie respiratoire est inférieure à 10 % (Bonnard *et al.*, 2002).

Chez l'homme et chez l'animal, le sélénium est, après absorption, fixé sur les érythrocytes, l'albumine et les globulines plasmatiques. L'albumine semble être le récepteur immédiat et sert de transporteur vers les sites de fixation tissulaires, en particulier, le foie et les reins (Bonnard *et al.*, 2002).

Une ré-évaluation des facteurs de transfert aux animaux, basée sur des données métaboliques obtenues chez l'homme et sur des données bio-cinétiques spécifiques aux animaux — notamment compte tenu de l'hypothèse d'une incorporation alimentaire de sélénium variant avec la masse corporelle M (poids frais) selon la formulation $M^{0,75}$ — a été réalisée par Thorne (2003). Elle permet de proposer des facteurs de transfert pour les principaux produits d'origine animale. Les facteurs de transfert obtenus sont assez élevés puisqu'ils se situent dans une gamme allant de 0,03 à 7,5 j.kg⁻¹.

PRODUITS TRANSFORMÉS

L'effet des transformations agro-alimentaires sur la concentration du sélénium dans les aliments n'est pas renseigné, malgré une abondante littérature sur les suppléments alimentaires en sélénium, destinés à pallier les carences animales et humaines.

MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ EN MILIEU AQUATIQUE CONTINENTAL

EAUX

Le sélénium est présent dans les écosystèmes aquatiques sous les degrés d'oxydation (VI), (IV), (0) et (-II). Le séléniate (Se^{6+}) et le sélénite (Se^{4+}) sont les formes communes des eaux de surface en conditions oxydantes à modérément oxydantes, le séléniate étant la forme majoritaire (Coughtrey *et al.*, 1983). La stabilité des différents états redox est fonction du potentiel électrochimique de la solution. Ces degrés d'oxydation existent sous forme basique (SeO_4^{2-} , hautement soluble et stable en milieu oxygène ; Belzile *et al.*, 2000) ou protonée (H_2SeO_4) ou sous forme de complexes inorganiques (*e.g.* CaSeO_4) et organiques. Ces processus de biotransformation du sélénium entre formes organiques et inorganiques ne sont pas bien caractérisés (Sappington, 2002). Le sélénite sous forme SeO_3^{2-} peut s'adsorber fortement sur des oxyhydroxydes de Fe et de Mn (Belzile *et al.*, 2000). Le séléniure (Se^{2-}) peut lui aussi former des composés métalliques, tels que HgSe, PbSe, CdSe... Le sélénium élémentaire s'associe également aux sulfures métalliques (fer, cuivre, plomb...), en remplaçant certains des atomes de soufre. Ces composés sont insolubles dans l'eau et, par conséquent, peu mobiles ou biodisponibles (Haygarth, 1994 ; Tamari, 1998). Se(0) peut être également complexé avec le soufre (Se_2S_2 , polysulfures...), parfois sous forme colloïdale. La solubilité et la mobilité des espèces de Se dépendent largement des conditions pH-Eh (Belzile *et al.*, 2000). Des calculs de spéciation ont été réalisés par White et Dubrowsky (1994) pour une concentration de Se totale de 300 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et un pH de 7. Dans des conditions très oxydantes (> 400 mV), SeO_4^{2-} et CaSeO_4 sont les espèces dominantes. Pour des conditions moyennement oxydantes ($0 < \text{Eh} < 400$ mV), les formes HSeO_3^- et CaSeO_2 sont prépondérantes. Enfin, en conditions réductrices ($\text{Eh} < 0$ mV), on retrouve essentiellement HSe^- . Les composés organiques biométhylés du séléniure comprennent les espèces méthylées telles que le DMSe, le DMDSe et la diméthylsélénone, $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$. Par ailleurs, le sélénium se retrouve dans de nombreux acides aminés, jouant un rôle important d'activation d'enzymes séléno-dépendantes, *e.g.*, acide sélénocystéique, sélénocystine, sélénométhionine (Fan *et al.*, 2002). Des sélénoprotéines ont également été identifiées, notamment la glutathion peroxydase, à l'origine du rôle protecteur du sélénium contre le stress oxydant (Kölbl, 1995).

SÉDIMENTS

Dans les sédiments, le sélénium est essentiellement présent sous forme de séléniure élémentaire ou organique (Sappington, 2002). Il est sujet à de nombreuses réactions d'oxydo-réduction et de méthylation de nature chimique ou microbienne, faisant intervenir des conversions entre phases dissoute et particulaire (Belzile *et al.*, 2000). Les séléno-oxyanions sont ainsi réduits dans les sédiments anoxiques sous l'action de bactéries anaérobies (Herbel *et al.*, 2000), réduisant SeO_4^{2-} ou SeO_3^{2-} en $\text{Se}(0)$ ou SeO_3^{2-} . Ces bactéries, ainsi que les micro-algues, utilisent le sélénium oxydé comme accepteur d'électrons dans le cycle de la respiration. Dans les milieux sélénifères, la volatilisation du sélénium par méthylation serait due à un mécanisme naturel de protection des micro-organismes visant à limiter sa toxicité. La volatilisation du sélénium passe tout d'abord par une phase de réduction en $\text{Se}(-\text{II})$, puis par une phase de méthylation, cette première étape de réduction demandant moins d'énergie pour le sélénite que pour le séléniate, ce qui laisse supposer que la forme majoritairement volatilisée serait le sélénite. Le DMSe est la forme métabolisée majeure du sélénium volatil, puisqu'il représente environ 90 % des méthyl-séléniures mesurés. Les flux de volatilisation saisonniers estimés vont de 1 à 75 $\text{nmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (Tessier *et al.*, 2002). D'autres composés peuvent également être produits en quantité moins importante (TMS $^{+}$, DMDS $^{+}$, DMSeH, DMSeS). La volatilisation du sélénium dans l'atmosphère peut ainsi représenter un important processus de perte de sélénium dans certains systèmes aquatiques (Fan *et al.*, 2002).

Le séléniate s'adsorbe peu sur les argiles, les oxydes de fer et autres particules à pH neutre, son adsorption étant de plus fortement réduite en raison de la compétition avec le sulfate. Le sélénite s'adsorbe beaucoup plus facilement et aucune compétition avec le sulfate n'a été observée.

La sédimentation du sélénium lié à la matière organique contribue pour une part importante à la contamination du sédiment.

VÉGÉTAUX

Le sélénium est un élément nécessaire non seulement aux animaux mais aussi aux végétaux, et notamment pour la croissance de nombreuses espèces de phytoplancton, particulièrement parmi les classes des diatomées, des dinophycées et des chrysophycées. En effet, il joue un rôle important dans la lutte contre le stress oxydant en participant à la formation et au fonctionnement de la glutathion peroxydase dont le rôle est de catalyser la réduction de nombreux peroxydes organiques ou inorganiques en alcools, protégeant ainsi les membranes cellulaires et probablement l'ADN des dommages causés par le métabolisme oxydatif.

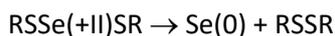
Pour le phytoplancton, la différence entre les concentrations nécessaires et toxiques est relativement large pour les cultures monospécifiques, alors que dans les écosystèmes naturels contenant différentes formes chimiques de Se et une communauté composée de nombreuses espèces caractérisées par des besoins et des sensibilités diverses, les concentrations nécessaires et toxiques sont beaucoup plus difficiles à définir. Les formes chimiques préférentiellement accumulées sont la sélénométhionine, puis le sélénite et le séléniate. De nombreux auteurs ont montré que la toxicité du séléniate était supérieure à celle du sélénite. Malheureusement, la majeure partie des études de toxicité ne précise pas les concentrations en sulfate dans les milieux utilisés, ce qui rend les données difficilement comparables. Riedel *et al.* (1996) ont observé pour des communautés phytoplanctoniques et pour le séléniate une IC_{25} de 25 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (concentration inhibant 25 % de la croissance par rapport à une population témoin) ; dans le cas du sélénite, des concentrations allant jusqu'à 200 $\mu\text{g.l}^{-1}$ n'ont eu aucun effet sur la croissance.

Kiffney et Knight (1990) ont calculé pour *Anabaena flos-aquae* une NOEL (concentration n'ayant aucun effet observable) allant de 1,1 à 0,05 mg.l^{-1} , respectivement pour le séléniate et la sélénométhionine. Un effet sur la synthèse de la chlorophylle-A a été noté à partir de concentrations respectives de 3,3 et 0,1 mg.l^{-1} . Enfin, Bennett (1988) a calculé une IC_{50} de 0,80 mg.l^{-1} du séléniate sur *Chlorella pyrenoidosa* à l'aide d'un turbidostat (pour un ratio S / Se de 3,4). Il a montré que l'inhibition de croissance disparaissait après 730 heures, ce qui indique des adaptations génétiques ou physiologiques des algues.

Riedel *et al.* (1996) ont également montré que l'accumulation du sélénite est favorisée par les pH acides, tandis qu'aucun effet pH n'a été noté pour le séléniate. Le séléniate est moins accumulé en présence de sulfate tandis que la tendance inverse est observée en présence de Ca^{2+} , Mg^{2+} et NH_4^+ . Une diminution de phosphate et de silicate dans le milieu favorise l'accumulation du sélénite (Riedel et Sanders, 1996 ; Yu et Wang, 2004). Il semble également qu'une augmentation de la teneur en azote du milieu élève le facteur de concentration du Se chez certaines micro-algues (Yu et Wang, 2004). Riedel *et al.* (1991) ont également montré que la diatomée *Cyclotella* accumulait beaucoup plus de sélénium que l'algue verte *Chlamydomonas* et la cyanobactérie *Anabaena*. L'existence d'un transporteur membranaire (perméase) commun au sulfate et au séléniate, mais pouvant présenter des affinités différentes en fonction des concentrations respectives des éléments, a été démontrée (Williams *et al.*, 1994). Le transport dépend du pH, de la température et de la concentration ; il peut être inhibé par d'autres oxyanions du groupe VI et correspond aux cinétiques de saturation de type Michaelis-Menten. La compétition aurait lieu au niveau des sites d'adsorption membranaires (perméases) mais également à l'intérieur de la cellule pour l'activation d'enzymes. Cette compétition avec le sulfate a été montrée également avec la séléno-méthionine. Le métabolisme du séléniate est assez peu connu. Quant au sélénite, son métabolisme chez les bactéries est bien identifié : il réagit avec les composés thiols, excrétés par la cellule, contenus dans la paroi cellulaire ou présents à l'intérieur de l'algue (glutathion, cystéines, acétyl-coenzyme A) pour former un sélénotrissulfure (Milne, 1998) :



Les sélénotrissulfures se décomposent ensuite lentement en Se élémentaire et disulfures à pH basique et sous l'action de thiols, particulièrement sous l'action de la glutathion réductase :



Les produits finaux du métabolisme du sélénium sont les sélénoprotéines (Sappington, 2002), le Se(0) et les produits de méthylation (Fan *et al.*, 2002). Des précipités de Se(0), de couleur rouge, peuvent être observés à l'extérieur de la cellule, la paroi cellulaire ou le cytoplasme, suite à une exposition à du sélénite (Oremland, 1994).

Les facteurs de concentration reportés pour les microphytes avoisinent en moyenne $1\,400 \text{ l.kg}^{-1}$, avec une gamme de variation de 250 à 2 300 (Fan *et al.*, 2002 ; Lemly, 2002).

ANIMAUX

Chez les crustacés, la toxicité du séléniate semble également liée à la concentration en sulfate dans le milieu. Ainsi, la $\text{LC}_{50(48 \text{ h})}$ du Se(VI) chez la daphnie varie de $0,75 \text{ mg.l}^{-1}$ de SeO_4^{2-} pour 10 mg.l^{-1} de SO_4^{2-} à $5,3 \text{ mg.l}^{-1}$ de SeO_4^{2-} pour 163 mg.l^{-1} de SO_4^{2-} . (Dunbar *et al.*, 1983 ; Boyum, 1984 ; Johnston, 1987 ; Ingersoll *et al.*, 1990 ; Maier *et al.*, 1993). Dobbs *et al.* (1996) notent une réduction de la population de rotifères (*Brachionus calyciflorus*) pour une concentration de séléniate de $210 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. Ogle et Knight (1996) ont observé une mortalité de 100 % pour $500 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ de SeO_4^{2-} et en l'absence de SO_4^{2-} . L'accumulation du séléniate chez la daphnie n'est pas linéaire et varie en fonction des concentrations en sulfate, de 16 à $380 \text{ l.kg}^{-1} \text{ sec}$ (Besser *et al.*, 1993 ; Ogle et Knight, 1996). De même, l'efficacité d'assimilation du Se chez la daphnie est optimale pour des teneurs moyennes en phosphore du milieu (Yu et Wang, 2004). Pour une espèce de rotifère (*B. calyciflorus*), le facteur de concentration ($\text{l.kg}^{-1} \text{ sec}$) de SeO_4 est de 500 (Dobbs *et al.*, 1996). Après une exposition par la voie directe, le sélénium s'accumule essentiellement dans l'exosquelette tandis qu'après une contamination par la voie trophique, le transfert est beaucoup plus intense et les tissus mous sont également des cibles. Dans le cas des mollusques, les tissus cibles sont la masse viscérale et les branchies, le muscle et le manteau contenant des quantités beaucoup plus faibles de sélénium. Chez la daphnie, la production de néonates contribue considérablement à l'élimination du sélénium (Yu et Wang, 2004).

Chez les poissons, les concentrations nécessaires sont comprises dans une gamme étroite allant de $0,1$ à $0,5 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1} \text{ sec}$. En-dessous de cette gamme, le métabolisme cellulaire et le fonctionnement des organes est perturbé en raison de la production excessive de peroxydes. Les effets s'expriment par une baisse de la croissance, de

l'anémie, de la dystrophie musculaire et une mortalité accrue. Au-dessus de cette gamme, le sélénium devient rapidement toxique dès que les concentrations atteignent 1 ordre de grandeur au dessus des concentrations nécessaires (Sappington, 2002), ce qui en fait un oligo-élément particulier. Cette toxicité s'exerce essentiellement suite au transfert par la voie trophique : le transfert trophique serait entre 500 et 1 400 fois plus important que le transfert direct (Lemly, 2002). Elle réside dans la substitution S / Se lors de la synthèse protéique, qui engendre des changements de conformation de la structure en hélice des protéines générée par des ponts disulfures (Lemly, 2002). Des malformations tératogènes sont observées sur les poissons dont les parents ont été fortement contaminés en sélénium (transfert des ovaires aux œufs ; Sappington, 2002), du fait de l'utilisation par les larves de protéines du jaune d'œuf, dans lesquelles le sélénium est substitué au soufre. Les organes les plus touchés sont le squelette, les arêtes, la tête et la bouche.

D'autres effets non tératogènes peuvent être des œdèmes au niveau de la cavité viscérale ou de la cataracte (Lemly, 1998). Les formes protéinées du sélénium représentent une source d'assimilation importante pour de nombreuses espèces de poissons (Fan *et al.*, 2002). La sélénométhionine est la forme la plus toxique et la plus accumulée, le classement décroissant de disponibilité des composés du sélénium pour les poissons étant le suivant : sélénométhionine > sélénite > sélélocystine (Hamilton, 2004). Suite à des épisodes de contamination accidentelle de l'environnement par du sélénium ayant engendré la disparition totale des poissons de certains sites (Lemly, 1998), l'US-EPA a fixé des seuils de toxicité pour les poissons : 2 - 5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans l'eau, 4 mg.kg^{-1} sec pour le poisson entier, 10 mg.kg^{-1} sec dans les ovaires et 3 mg.kg^{-1} sec dans la nourriture. Toutefois, la sensibilité au sélénium apparaît corrélée au régime alimentaire, les espèces planctonivores et carnivores étant plus fragiles que les omnivores (Hamilton, 2004). De même, les espèces natives de grande taille et à vie longue sont plus sensibles que les espèces allochtones de petite taille et à vie courte.

Les concentrations en sélénium semblent corrélées positivement au poids, à la taille et à l'âge des individus. Les tissus cibles sont le foie, les reins, la rate et le tractus digestif, suivis de plus loin par les gonades et le muscle (Fan *et al.*, 2002). L'élimination du Se par les poissons semble liée à la forme de l'élément, les formes inorganiques présentant des demi-vies plus courtes que les formes organiques, et au tissu cible, les muscles présentant les demi-vies les plus longues (Hamilton, 2004). L'ordre de grandeur de ce paramètre varie généralement entre 30 et 100 jours.

Le sélénium interagit avec de nombreux éléments traces chez les poissons (Hamilton, 2004). En général, la toxicité du sélénium est atténuée en présence d'antimoine, d'arsenic, de bismuth, de cadmium, de cuivre, de germanium, de mercure, d'argent et de tungstène.

Fan *et al.* (2002) mentionnent des facteurs de concentration très variés pour les macro-organismes benthiques, s'étendant sur 2 ordres de grandeur, leur valeur moyenne étant de l'ordre de 2 700 l.kg^{-1} . Lemly (2002) rapporte un facteur 4 000 entre la concentration en sélénium de l'eau et celle des viscères de poisson.

EN RÉSUMÉ...

Du fait que le sélénium est à la fois un oligo-élément essentiel et un toxique pour les animaux, une abondante littérature a trait à son comportement dans l'environnement ; relativement peu de travaux étudient spécifiquement le ^{79}Se , et ce, essentiellement dans le cadre de son devenir à partir de futurs sites de stockage de déchets. L'élément lui-même présente un intérêt particulier en raison notamment de sa spéciation (multiplicité des états d'oxydation, formation d'espèces biométhylées...).

Dans le sol, le sélénium est essentiellement présent sous les deux formes anioniques, sélénite Se(IV)O_3^{2-} et séléniate Se(VI)O_4^{2-} , de mobilité et de phyto-disponibilité moyennes. Ces espèces sont présentes en quantités variables selon l'état pH - Eh du sol et présentent une forte analogie de comportement avec le soufre. Le sélénium est typiquement un élément dont le comportement dans le système sol - plante est

sous la dépendance directe et indirecte des micro-organismes du sol : de nombreuses études ont montré l'importance du rôle catalyseur des bactéries du sol dans les réactions d'oxydo-réduction et de biométhylation du sélénium. Le transfert sol-plante est très variable selon les conditions de sol, la concentration du sélénium dans le sol et le type de végétal.

Dans les eaux douces, le sélénium inorganique est présent essentiellement sous forme de séléniat et de sélénite, ce dernier s'adsorbant plus facilement sur les matières en suspension. Le sélénium peut également être présent sous forme d'espèces organiques méthylées, volatiles, dont la production est favorisée par les micro-organismes et les microalgues. Dans les organismes, il peut être lié à de nombreuses protéines et enzymes. Les formes chimiques principalement accumulées sont la sélénométhionine, le sélénite et le séléniat. Le séléniat est beaucoup plus toxique que le sélénite, sa bioaccumulation et sa toxicité étant par ailleurs fortement influencées par les concentrations en sulfate. Chez les poissons, des effets sur la reproduction et des effets tératogènes ont été démontrés, cette toxicité s'exerçant essentiellement suite à son transfert par la voie trophique.

PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : MILIEU TERRESTRE

Coefficient de distribution eau-sol K_d ($Bq.kg^{-1}$ de sol sec par $Bq.l^{-1}$ d'eau)

| | | |
|---------------------------------|--------|---|
| Sol sableux et/ou acide | 150 | 1 |
| Sol argileux | 740 | |
| Sol limoneux ou texture moyenne | 490 | |
| Sol organique (> 30 % de M.O.) | 1 800 | |
| Valeur générique Se(IV) | 1,4 | 2 |
| Valeurs de la littérature | 5 – 50 | 3 |

(¹ IAEA, 1994 ; ² Yu *et al.*, 2001 ; ³ Février *et al.*, 2004)

Facteur de transfert foliaire ($Bq.kg^{-1}$ de végétal sec par $Bq.m^{-2}$)

Aucune valeur

Facteur de transfert racinaire (Bq.kg⁻¹ de végétal sec par Bq.kg⁻¹ de sol sec)

| | |
|--|--------|
| Valeurs génériques | |
| • Herbe, légumes feuilles | 0,25 |
| • Légumes racines, fruits | 0,0025 |
| Expérimentations (apport de 0,1 à 0,25 ppm de Se) | |
| • Apport de séléniate | |
| - Herbe, trèfle | 3 – 66 |
| - Céréales | 3 – 20 |
| • Apport de sélénite | |
| - Herbe, trèfle | 1 – 6 |
| - Céréales | 1 – 4 |

(Coughtrey *et al.*, 1983)

Facteur de transfert aux produits d'origine animale (j.kg⁻¹ ou j.l⁻¹)

| | |
|------------------------|---------------------|
| Bovins | |
| • Tissus mous (muscle) | 1,8 (0,8 – 2) |
| • Lait | 0,03 (0,004 – 0,05) |
| Ovins, caprins | |
| • Tissus mous (muscle) | 2 (0,9 – 2,2) |
| • Lait | 0,1 (0,01 – 0,15) |
| Volailles | |
| • Tissus mous (muscle) | 5,7 (1,5 – 7,5) |
| • Œufs | 5,7 (1,5 – 7,5) |

(Thorne, 2003)

Facteur de transfert par transformation alimentaire

| |
|----------------------|
| Aucune valeur |
|----------------------|

PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : EAUX DOUCES

Coefficient de distribution eau-MES Kd (Bq.kg⁻¹ de solide sec par Bq.l⁻¹ d'eau)

| | |
|-----------------|-------------|
| Valeur générale | 500 – 2 000 |
|-----------------|-------------|

(Coughtrey *et al.*, 1983)

Facteur de concentration dans les végétaux (Bq.kg⁻¹ de végétal frais par Bq.l⁻¹ d'eau)

| | |
|--|-------------|
| Phytoplancton | 247-2 281 |
| Cyanobactérie <i>Anabaena flos-aquae</i> | |
| • Se(VI) | 3 – 12 |
| • Se(IV) | 5,2 – 100 |
| • Se-Méthionine | 150 – 1 300 |
| Dinoflagellée <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> | |
| • Se(VI) | 100 |
| • Se(IV) | 150 |
| • Se-Méthionine | 750 |
| Diatomée <i>Cyclotella meneghiana</i> | |
| • Se(VI) | 210 |
| • Se(IV) | 750 |
| • Se Méthionine | 80 000 |
| Plantes émergées | 14 – 2 |

(Coughtrey *et al.*, 1983 ; Kiffney et Knight, 1990 ; Riedel *et al.*, 1991 ; Fan *et al.*, 2002)

Facteur de concentration dans les animaux (Bq.kg⁻¹ d'animal frais par Bq.l⁻¹ d'eau)

| | |
|--|-------------|
| Zooplancton Se-L-Met | 200 000 |
| Daphnies <i>in situ</i> | 3 200 |
| Daphnies ; séléniat | 1,3 – 40 |
| Rotifères <i>Brachionus calyciflorus</i> | 40 |
| Macro-invertébrés | 39 - 16 886 |
| Crustacés | 1 000 |
| Mollusques | 5 000 |
| Poissons (muscle) | 1 000 |

(Coughtrey *et al.*, 1983 ; Besser *et al.*, 1993 ; Dobbs *et al.*, 1996 ; Ogle et Knight, 1996 ; Lemly, 1998 ; Fan *et al.*, 2002)

Facteur de transfert trophique (Bq.kg⁻¹ de prédateur frais par Bq.kg⁻¹ de proie fraîche)

| |
|----------------------|
| Aucune valeur |
|----------------------|

BIBLIOGRAPHIE

- Azaizeh HA, Gowthaman S, Terry N, Zayed AM, de Souza MP et Tarun AS (1997). Microbial Selenium Volatilization in Rhizosphere and Bulk Soils from a Constructed Wetland. *J Environ Qual* 26(3): 666-672.
- Balistriero LS et Chao TT (1987). Selenium adsorption by goethite. *Soil Sci Soc Am J*, 51: 1145-1151.
- Balistriero LS et Chao TT (1990). Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 739-751.
- Belzile N, Chen YW et Xu R (2000). Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments. *Appl Geochem*, 15:1439-1454.
- Bennett WN (1988). Assessment of selenium toxicity in algae using turbidostat culture. *Wat Res*, 22: 939-942.
- Besser JM, Canfield TJ et La Point TW (1993). Bioaccumulation of organic and inorganic selenium in a laboratory food chain. *Environ Toxicol Chem*, 12: 57-72.
- Bonnard N, Brondeau MT, Pillière F, Protois JC, Schneider O et Serre P (2002) Sélénium et composés *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail*, 186 - (fiche INRS - FT n° 150).
- Boyum KW (1984). The toxic effect of selenium on the *Daphnia magna* and *Daphnia pulex* in water and the food source (*Chlamydomonas reinhardtii*). Ph.D dissertation. Univ. Wisconsin-Milwaukee.
- Casiot C, Barciela-Alonso MC, Boisson J, Donard OF et Potin-Gautier M (1998). Simultaneous speciation of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in waters and soil extracts by capillary electrophoresis and UV detection. *Analyst* 123(12): 2887-2894.
- Codling EE et Wright RJ (1998). Plant uptake of selenium arsenic and molybdenum from soil treated with coal combustion byproducts. *Fresen Environ Bull* 7(1/2): 118-125.
- Coughtrey PJ, Jackson D et Thorne MC (1983). Selenium. In: *Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems* - Vol III. Balkema, Rotterdam, p. 102-148.
- Del Debbio JA (1991). Sorption of strontium, selenium, cadmium and mercury in soil. *Radiochim Acta*, 52/53(1): 181-186.
- Dhillon KS et Dhillon SK (1999). Adsorption – desorption reactions of selenium in some soils of India. *Geoderma*, 93: 19-31.
- Duc M, Lefevre G, Fedoroff M, Jeanjean J, Rouchaud JC, Monteil-Rivera F, Dumonceau J et Milonjic S (2003). Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *J Environ Radioactiv*, 70: 61-72.
- Dobbs MG, Cherry DS et Cairns-Jr J (1996). Toxicity and accumulation of selenium to a three-trophic level food chain. *Environ Toxicol Chem*, 15: 340-347.
- Dowdle PR et Oremland RS (1998). Microbial Oxidation of Elemental Selenium in Soil Slurries and Bacterial Cultures. *Environ Sci Technol*, 32(23): 3749-3755.
- Dunbar AM, Lazorchak JM et Waller WT (1983). Acute and chronic toxicity of sodium selenate to *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem*, 2: 239-244.
- Dynes JJ et Huang PM (1997). Influence of organic acids on selenite sorption by poorly ordered aluminium hydroxides. *Soil Sci Soc Am J*, 61: 772-783.
- Fan TWM, Swee JT, Hinton DE et Higashi RM (2002). Selenium biotransformations into proteinaceous forms by foodweb organisms of selenium-laden drainage waters in California. *Aqua Toxicol*, 57:65-84.
- Fatoki O (1997). Biomethylation in the natural environment: A review. *S Afr J Sci*, 93(8):366-370.
- Feldmann JK, Krupp EM, Glindemann D, Hirner AV et Cullen WR (1999). Methylated bismuth in the environment. *Appl Organomet Chem*, 13(10):739-748.
- Février L, Martin-Garin A, Leclerc-Cessac E (2004). Enhancement of selenite retention in soil by stimulating soil microbial activity. *Geochim Cosmochim Acta* (sous presse).
- Foster AL, Brown-Jr GE et Parks GA (2003). X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 1937- 1953.
- Frankenberger-Jr WT et Karlson U (1994). Microbial Volatilization of Selenium from Soils and Sediments. In: Frankenberger-Jr WT and Benson S. *Selenium in the Environment*. Dekker, New York, p. 369-387.
- Guo L, Jury WA, Frankenberger-Jr WT et Zhang Y (2000). Characterizing kinetics of sequential selenium transformation in soil. *J Environ Qual* 29(4): 1041-1047.
- Hamilton SJ (2004). Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. *Sci Tot Environ*, 326(1-3): 1-31.
- Hansen D, Duda PJ, Zayed A et Terry N (1998). Selenium removal by constructed wetland: role of biological volatilization. *Environ Sci Technol* 32: 591-597.
- Haygarth PM (1994). Global Importance and Global Cycling of Selenium In: Frankenberger-Jr WT and Benson S. *Selenium in the Environment*. Dekker, New York, p. 1-27.

- He M, Jiang S, Jiang S, Diao L, Wu S et Li C (2002). Measurement of the half-life of ^{79}Se with PX-AMS. *Nucl Instrum Meth B*, 194(4): 393-398.
- Heninger I, Potin-Gautier M, Astruc M, Galvez L et, Vignier V (1998). Speciation of selenium and organotin compounds in sewage sludge applied to land. *Chem Spec Bioava*, 10(1): 1-10.
- Herbel MJ, Johnson TM, Oremland RS et Bullen TD (2000). Fractionation of selenium isotopes during bacterial respiratory reduction of selenium oxyanions. *Geochim Cosmochim Acta*, 64(21):3701-3709.
- IAEA (1994). *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments*. Technical reports series 364. IAEA (ed), Vienne.
- Ingersoll CG, Dwyer FJ et May TW (1990). Toxicity of inorganic and organic selenium to *Daphnia magna* (Cladocera) and *Chironomus riparius* (Diptera). *Environ Toxicol Chem*, 9:1171-1181.
- Jacquier P, Meier P et Ly J (2001). Adsorption of radioelements on mixtures of minerals-Experimental study. *Appl Geochem* 16: 85-93.
- Jayaweera GR et Biggar JW (1996). Role of Redox Potential in Chemical Transformations of Selenium in Soils. *Soil Sci Soc Am J* 60(4): 1056-1063.
- Jiang S, He M, Diao L, Li C, Gou J et Wu S (1997). Re-measurement of the half-life of ^{79}Se . *Nucl Instrum Meth A*, 489(1-3): 195-201.
- Johnston PA (1987). Acute toxicity of inorganic selenium to *Daphnia magna* (Strauss) and the effect of sub-acute exposure upon growth and reproduction. *Aquat Toxicol*, 10: 335-352.
- Kiffney P et Knight A (1990). The toxicity and bioaccumulation of selenate, selenite and seleno-L-methionine in the cyanobacterium *Anabaena flos-aquae*. *Arch Environ Contam Toxicol*, 19: 488-494.
- Kölbl G (1995). Concepts for the identification and the determination of selenium compounds in the aquatic environment. *Mar Chem*, 48: 185-197.
- Lemly AD (1998). *Selenium assessment in aquatic ecosystems. A guide for hazard evaluation and water quality criteria*. Springer-Verlag, New York, USA.
- Lemly AD (2002). Symptoms and implications of selenium toxicity in fish: the Belews Lake case example. *Aqua Toxicol*, 57:39-49.
- Lide DR (1999). *Handbook of chemistry and physics*. 79th edition. Chemical Rubber Company CRC press, Florida, USA.
- Lin ZQ, Schemenauer RS, Cervinka V, Zayed A, Lee A et Terry N (2000). Selenium volatilization from a soil-plant system for the remediation of contaminated water and soil in the San Joaquin Valley. *J Environ Qual* 29(4): 1048-1056.
- Losi ME et Frankenberger-Jr WT (1998). Microbial oxidation and solubilization of precipitated elemental selenium in soil. *J Environ Qual* 27(4): 836-843.
- Maier KJ, Foe CG et Knight AW (1993). Comparative toxicity of selenate, selenite, seleno-DL-methionine and seleno-DL-cystine to *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem*, 12: 755-763.
- Mao J et Xing B (1999). Fractionation and distribution of selenium in soils. *Com Soil Sci Plan* 30(17/18): 2437-2448.
- Martens DA et Suarez DL (1999). Transformations of volatile methylated selenium in soil. *Soil Biol Biochem* 31: 1355-1361.
- Martens DA et Suarez DL (1997). Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Environ Sci Technol* 31(1): 133-139.
- Milne JB (1998). The uptake and metabolism of inorganic selenium species. In: Frankenberger-Jr WT et Engberg RA. *Environmental chemistry of selenium*, Dekker, New York, p. 459-478.
- Navarro-Alarco M et Lopez-Martinez MC (2000). Essentiality of selenium in the human body: relationship with different diseases. *Sci Tot Environ* 249: 347-371.
- Neal RH, Sposito G, Holtzclaw KM et Traina SJ (1987). Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects. *Soil Sci Soc Am J*, 51: 1161-1165.
- Nuclides 2000 (1999). *Nuclides 2000: an electronic chart of nuclides*. Institute for Transuranium Elements, Joint research center, European commission.
- Ogle RS et Knight AW (1996). Selenium bioaccumulation in aquatic ecosystems: 1. Effects of sulfate on the uptake and toxicity of selenate in *Daphnia magna*. *Arch Environ Contam Toxicol*, 30: 274-279.
- Oremland RS (1994). Biogeochemical transformations of selenium in anoxic environments. In: Frankenberger-Jr WT and Benson S. *Selenium in the Environment*. Dekker, New York, p. 389-420.
- Pezzarossa B, Piccotino D et Petruzzelli G. (1999). Sorption and desorption of selenium in different soils of the Mediterranean area. *Com Soil Sci Plan* 30(19/20): 2669-2680.
- Riedel GF et Sanders JG (1996). The influence of pH and media composition on the uptake of inorganic selenium by *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environ Toxicol Chem* 15: 1577-1583.
- Riedel GF, Ferrier DP et Sanders JG (1991). Uptake of selenium by freshwater phytoplankton. *Water Air Soil Pollut*, 57 : 23-30.

- Riedel GF, Sanders JG et Gilmour CC (1996). Uptake, transformation and impact of selenium in freshwater phytoplankton and bacterioplankton communities. *Aquat Microb Ecol*, 11, 43-51.
- Saas A, Grauby A et Colle C (1982). Evolution physico-chimique du technétium-99 et du sélénium-79 dans les sols. Comparaison des transferts sol-plante à long terme. In: IAEA. *Proceedings of Environmental. Migration of Long-Lived Radionuclides* Knoxville USA, 27-31 Juillet 1981. IAEA-SM/257-28, p. 263-273.
- Sappington KG (2002). Development of aquatic life criteria for selenium: a regulatory perspective on critical issues and research needs. *Aqua Toxicol*, 57:101-113.
- Séby F, Potin-Gautier M, Giffaut E, Donard OFX (1998). Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere. *Analisis* 26, 193-198.
- Simonoff M et Simonoff G (1991). *Le Sélénium et la vie*. Masson, Paris.
- Su OC et Suarez DL (2000). Selenate and selenite sorption on iron oxides: an infrared and electrophoretic study. *Soil Sci Soc Am J*, 64: 101-111.
- Tamari Y (1998). Methods of analysis for the determination of selenium in biological, geological and water samples. In: Frankenberger-Jr WT et Engberg RA. *Environmental chemistry of selenium*. Dekker, New York, p. 27-46.
- Tan JA, Wang WY, Wang DC et Hou SF (1994). Adsorption, Volatilization, and Speciation of Selenium in Different Types of Soils in China. In: Frankenberger-Jr WT et Benson S. *Selenium in the Environment*. Dekker, New York, p. 47-67.
- Tennant T et Wu L (2000). Effects of water stress on selenium accumulation in tall Fescue (*Festuca arundinacea* schreb) from a selenium-contaminated soil. *Arch Environ Con Tox* 38(1): 32-39.
- Terry N et Zayed AM (1994). Selenium Volatilization by Plants. In: Frankenberger-Jr WT et Benson S. *Selenium in the Environment*. Dekker, New York, p. 343-367.
- Terry NZ, Zayed AM, de Souza MP et Tarun AS (2000). Selenium in higher plants. *An Rev Plant Physio*, 51: 401-432.
- Tessier E, Amouroux D, Abril G, Lemaire E et Donard O (2002). Formation and volatilisation of alkyl-iodides and selenides in macrotidal estuaries. *Biogeochem*, 59: 183-206.
- Thorne MC (2003). Estimation of animal transfer factors for radioactive isotopes of iodine, technetium, selenium and uranium. *J Environ Radioactiv*, 70(1-2): 3-20.
- White AF et Dubrowsky NM (1994). Chemical oxidation-reduction controls on selenium mobility in groundwater systems. In: Frankenberger-Jr WT et Benson S. *Selenium in the Environment*. Dekker, New York, p. 185-221.
- Williams MJ, Ogle RS, Knight AW et Burau RG (1994). Effects of sulfate on selenate uptake and toxicity in the green alga *Selenastrum capricornutum*. *Arch Environ Contam Toxicol*, 27: 449-453.
- Wu L, Van Mantgem P et Guo X (1996). Effects of Forage Plant and Field Legume Species on Soil Selenium Redistribution, Leaching, and Bioextraction in Soils Contaminated by Agricultural Drain Water Sediment. *Arch Environ Con Tox*, 31(3): 329-338.
- Yamada H, Kang Y, Aso T, Uesugi H, Fujimura T et Yonebayashi K (1998). Chemical forms and stability of selenium in soil. *Soil Sci Plant Nutri*, 44(3): 385-392.
- Yamada H, Kase Y, Usuki M, Kajiyama S et Yonebayashi K (1999). Selective determination and formation of elemental selenium in soils. *Soil Sci Plant Nutrit*, 45(2): 403-408.
- Yu C, Orlandini KA, Cheng JJ et Biber BM (2001). *Assessing the Impact of Hazardous constituents on the Mobilization, Transport, and Fate of Radionuclides in RCRA Waste Disposal Units*. ANL/EAD/TM-93. Environmental Assessment Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA.
- Yu RQ et Wang, WX (2004). Biokinetics of cadmium, selenium, and zinc in freshwater alga *Scenedesmus obliquus* under different phosphorus and nitrogen conditions and metal transfer to *Daphnia magna*. *Environ Pollut*, 129:443-456.
- Zhang P et Sparks DL (1990). Kinetics of selenate and selenite adsorption-desorption at the goethite-water interface. *Environ Sci Technol*, 24: 1848-1856.
- Zhang Y et Frankenberger-Jr WT (1999). Effects of soil moisture, depth, and organic amendments on selenium volatilization. *J Environ Qual*, 28(4): 1321-1326.
- Zhang Y, Moore JN et Frankenberger-Jr WT (1999-a). Speciation of soluble selenium in agricultural drainage waters and aqueous soil-sediment extracts using hydride generation atomic absorption spectrometry. *Environ Sci Technol*, 33(10): 1652-1656.
- Zhang Y, Frankenberger-Jr WT et Moore JN (1999-b). Effect of soil moisture on dimethylselenide transport and transformation to nonvolatile selenium. *Environ Sci Technol*, 33(19): 3415-3420.
- Zhu JZ et Zheng B (1999). Distribution and affecting factors of selenium in soil in the high-Se environment of Yutangba mini-landscape. *Chinese Sci Bull* 44(2):46-47.