

土壤硒的形态及有效硒的提取*

侯军宁 李继云

(中国科学院西北水土保持研究所)

摘 要

本文研究了陕西省几种主要土壤中硒的形态,并提出了一种土壤有效硒的浸提方法。

土壤无机态硒的易溶部分依照杰克逊对无机磷分级方法被分为 $\text{NH}_4\text{Cl-Se}$ 、 Al-Se 和 Fe-Se 三类。三部分硒总量占全硒含量的 37—65%, 平均为 48%。三者的比例大致为 $\text{Fe-Se} > \text{Al-Se} > \text{NH}_4\text{Cl-Se}$ 。它们与全硒和 $\text{NaHCO}_3\text{-Se}$ 均呈显著相关, 与水溶态硒相关不显著; 由盆栽试验证明, 土壤有效硒的 NaHCO_3 浸提法可以用作判断土壤对作物供硒能力的指标, 而水溶态硒在本试验范围内与作物吸收性不一致。

硒是环境中的重要生命元素。土壤和牧草缺硒会引起人体、牲畜的多种疾病^[1]。防治人和动物缺硒病的措施之一就是直接给土壤施用含硒肥料^[2-5]。60 年代国外学者已提出了土壤硒的化学分级程序^[4]。我国对于土壤硒的化学方面研究尚少。我国有大面积低硒土壤分布, 还有部分高硒土壤带来的毒害问题。为了进一步合理使用土壤施硒的方法, 改良低硒土壤, 增进人畜健康, 以及对个别硒毒土壤采取对策, 很有必要弄清土壤硒的存在状况及其化学行为。本项研究就是在前人的工作基础上, 对土壤硒的形态和有效硒的提取方法作初步的探讨。

一、实验材料和方法

(一) 供试样品 试验土样包括两个剖面样品和两个农化样品。两剖面样品为陕西渭北高原的粘黑垆土和关中平原的红油土。两个农化样品为黄绵土和黄泥土, 分别来自陕北和陕南。

(二) 测定方法 PH 、 CaCO_3 、有机质、有效铁、机械组成等按常规方法分析; 土壤全硒、水溶态硒 ($\text{H}_2\text{O-Se}$) 和 0.5mol NaHCO_3 ($\text{pH}8.5$) 浸提的土壤有效硒 ($\text{NaHCO}_3\text{-Se}$) 以及植株含硒量的测定, 其基本方法都为荧光法。其中土壤全硒用 5:3 $\text{HNO}_3\text{:HClO}_4$ 消化; $\text{H}_2\text{O-Se}$ 和 $\text{NaHCO}_3\text{-Se}$ 的土液比都为 1:5, 振荡时间分别为 2 小时和 1 小时, 滤液用 3:4 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HClO}_4$ 消化; 植株样品用 3:4 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HClO}_4$ 消化。土壤无机硒形态的分组采用杰克逊对无机磷的分组方法, 浸提液中的硒用荧光法测定。

(三) 盆栽试验 供试土壤为粘黑垆土和红油土两个剖面样品, 盆栽作物为夏玉米。设四个处理, 各处理硒含量分别为 0、10、50 和 $100\mu\text{gSe/千克土}$, 重复三次。每盆氮、磷、钾肥施量相等。30 天后采集地上部植株并测其全硒含量。同时采集盆中土壤, 风干后过 18 目筛以测定水溶态硒和 $\text{NaHCO}_3\text{-}$

* 本文系第一作者硕士论文的一部分。陈代中、任尚学、王秀英、田积莹和李昌伟等同志曾给予指教和帮助, 谨致谢忱。

Se, 再以通过 100 目筛的土样测全硒, 方法为荧光法。

供试样品的理化性质和全硒量列于表 1。

表 1 供试土壤的理化性质和含硒量

Table 1 The physical and chemical properties and the and the Se contents of the soil used

土壤 Soil	样品号 No.	深度 Depth (cm)	pH	有机质 O.M.(%)	碳酸钙 CaCO ₃ (%)	有效铁 (ppm)	粉粒 (0.005-0.001mm) Silt(%)	粘粒 <0.001mm Clay	全硒 (ppb) Total Se	水溶态硒 (ppb) Water soluble-Se	碳酸氢钠硒 (ppb) NaHCO ₃ -soluble-Se	
粘黑垆土	表土层	H ₁	10-30	8.31	1.27	10.48	5.78	74.11	25.17	96.94	1.10	6.90
	垆土层	H ₂	105-125	8.13	1.14	9.09	6.69	76.03	23.67	93.04	1.28	7.23
	钙积层	H ₃	220-240	8.30	0.64	16.30	6.01	77.46	22.38	66.58	0.52	2.44
	母质层	H ₄	260-280	8.32	0.55	17.57	5.80	77.34	22.42	60.59	0.37	1.78
红油土	表土层	H ₁	10-30	8.35	1.05	11.21	6.03	77.02	22.02	93.94	1.83	11.28
	褐土层	H ₂	100-120	8.25	1.10	2.21	7.83	54.18	45.61	91.82	0.79	8.47
	钙积层	H ₃	180-200	8.20	0.56	19.02	5.63	74.03	24.74	66.00	0.63	3.68
黄绵土	79-48	0-40	8.28	0.65	10.48	3.74	53.18	40.41	84.00	2.70	6.78	
黄泥土	DE-24	0-40	6.55	1.42	0.97	25.06	56.60	41.00	371	2.00	58.64	

二、结果和讨论

(一) 土壤硒的无机形态组成

Cary 等(1967)^[4]曾提出了土壤硒的分级程序, 后 Hamdy 等(1976)^[6]在此基础上作了进一步研究。这一分级程序在土壤硒的研究中产生了一定的作用。但该法尚存在许多不足之处。如仅考虑用溶解能力逐渐增强的化学浸提剂来破坏土壤结构, 而对各种浸提剂的特性与硒在土壤中的存在状态考虑较少。同时, 其中一些步骤振荡的时间长达 96 小时, 使操作不便。鉴于此, 本文采用 Cary 等的分级方法, 主要是对土壤中易溶态的无机硒进行分级。考虑到硒与磷的土壤化学行为有着一定的相似性, 并在许多有关土壤对硒和磷的吸附的研究中得到了证明^[7-9], 故本文对土壤无机硒的分级系根据张守敬和杰克逊的土壤无机磷形态分级程序进行^[2]。初步分为以下三种形态:

(1) 吸附型硒 (NH₄Cl-Se): 这是一种断键的和结合松弛的硒。供试土壤中 (表 2) 吸附型硒的含量为 3.39—26.68ppb, 占全硒的 6—16%, 平均为 9%。以表层土壤作对比, 四种土壤吸附型硒按其百分含量大小依次为黑垆土 > 黄绵土 > 红油土 > 黄泥土。其中前三种土壤的差别较小, 而黄泥土的吸附型硒百分含量明显偏低。这可能与 pH 有关。黄泥土的 pH 较低, 通气性较差, 硒的可溶性相对要低, 故其易溶性的吸附型硒百分含量亦较低。

(2) 铝型硒 (Al-Se): 土壤中铝型硒是指可提取的与铝结合的硒酸盐或亚硒酸盐。由表 2 可见, 不同类型土壤铝型硒含量范围为 8—59ppb, 其百分含量为 10—16%, 平均

表 2 土壤硒的无机形态组成

Table 2 The different fractions of inorganic Se In soils

土壤 Soil	样品号 Sample No.	深度 (cm) Soil depth	全硒 (ppb) Total Se	NH ₄ Cl-Se		Al-Se		Fe-Se		占全硒总的百分比 (%) % in total Se
				Se (ppb)	占全硒百分比 (%) % in total Se	Se (ppb)	占全硒百分比 (%) % in total Se	Se (ppb)	占全硒百分比 (%) % in total Se	
粘黑 垆土	H ₁	10—30	96.94	15.83	16.30	9.79	10.10	18.40	18.98	45.4
	H ₂	105—125	93.04	8.37	9.00	13.35	14.35	15.36	16.51	39.9
	H ₃	220—240	66.58	8.06	12.11	10.91	16.39	16.47	24.74	53.2
	H ₄	260—280	60.59	3.39	5.59	8.04	13.27	15.17	25.04	43.9
红油 土	H ₅	10—30	93.94	8.47	9.02	9.13	9.72	18.92	20.14	38.9
	H ₆	100—120	91.82	11.43	12.45	12.91	14.06	23.37	25.45	57.0
	H ₇	180—200	66.00	5.08	7.70	8.04	12.18	11.28	17.09	37.0
黄绵土	79-48	0—40	84.00	13.13	15.60	12.28	14.62	25.01	29.77	60.0
黄泥土	DE-24	0—40	371.00	26.68	7.19	58.96	15.89	155.83	42.00	65.1

13.4%，这说明可提取的铝型硒比吸附型硒要高。四种土壤表层铝型硒百分含量依次为黄泥土>黄绵土>粘黑垆土>红油土。

(3) 铁型硒 (Fe-Se): 土壤中铁型硒是指可提取的与铁结合的硒酸盐或亚硒酸盐。供试土壤中(表 2), 铁型硒含量为 11.3—156ppb, 其百分含量为 17—42%, 平均为 25%。统计结果表明(表 3), Fe-Se 含量与土壤有效铁含量呈显著正相关。说明土壤中 Fe-Se 结合态的存在及其稳定性对硒的溶解平衡有较大影响。

供试土壤中, 三种形态的无机硒占土壤全硒量的 37—65%, 平均为 48% (表 2), 各类形态的硒与土壤性质之间的相关关系如表 3 所示。由表可见, 三种形态的硒与全硒均呈显著相关, 说明这三部分硒是按一定的比例, 有规律地被逐级提取出来的。表 3 还表明, 三种无机态硒与土壤理化性质有关; NH₄Cl-Se 与 pH、CaCO₃ 呈显著负相关; 与有机质、有效铁呈显著正相关; Al-Se 和 Fe-Se 与 pH 呈显著负相关, 与有效铁呈极显著正相关, 与有机质、CaCO₃ 的相关不显著。土壤质地对三种形态的硒影响效果不很明显。

(二) 土壤有效硒浸提方法的研究

1. 几种浸提方法的评价 (1) 水浸提剂: 植物吸收的硒主要是 SeO₃²⁻ 和 FeO₃²⁻ 的形态, 因此测定土壤水溶态硒应是测定土壤有效硒的一种比较可靠的方法, 浸提出来的硒也极易为植物吸收。但水浸提剂仍存在许多不足之处。首先是水溶液缓冲能力弱, 溶液 pH 变化时, 不能很好地模拟土壤条件而影响测定结果; 其次水溶态硒与作物吸收性的良好相关, 常出现在盆栽试验中, 在大田试验中则常有异常^[3]; 第三, 水的提取力弱, 对有效硒含量低的土壤使测定产生困难, 而对某些全硒含量高的土壤, 用水浸提的有效硒含量并不高。

(2) 中性盐溶液: 用 K₂SO₄、CaCl₂ 等中性盐溶液作浸提剂, 可提取出土壤代换态亚硒酸盐和硒酸盐, 这些易为植物吸收。

表 3 各种形态硒与土壤因子之相互关系

Table 3 Correlation coefficients between different Se fractions and some soil variables

项目 Item	全硒 (ppb) Total Se	NaHCO ₃ -Se (ppb)	H ₂ O-Se (ppb)	NH ₄ Cl-Se (ppb)	Al-Se (ppb)	Fe-Se (ppb)	pH	有机质 (%) O.M.	CaCO ₃ (%)	有效铁 (ppb) Available Fe	粉粒 (%) Loam	粘粒 (%) Clay
全硒 (ppb)	1	1	0.43	0.89***	0.99**	0.99**						
NaHCO ₃ - Se (ppb)		1		0.87***	0.99**	0.99**						
H ₂ O- Se (ppb)			1	0.57	0.40	0.41						
NH ₄ Cl- Se (ppb)				1	—	—	-0.82**	0.75*	-0.78*	0.77*	-0.61	0.61
Al-Se (ppb)					1	—	-0.99**	0.56	-0.66	0.96**	-0.49	0.50
Fe-Se (ppb)						1	-0.99**	0.57	-0.64	0.96**	-0.49	0.50

* $\alpha 0.05 = 0.67$; ** $\alpha 0.01 = 0.80$; $n = 9$ 。

对有机质含量较低的土壤用 $0.2\text{mol K}_2\text{SO}_4(\text{pH}6.6)$ 浸提的土壤硒酸盐、亚硒酸盐以及相对低分子量的有机硒化物能比较客观地反映其与作物吸收的关系^[4,6]。浸提出来的硒量随 pH 增高而增加。

(3) 稀碱溶液和有机络合剂: 土壤中一部分结合态或难溶态的硒, 主要是与铁、铝氧化物结合的硒, 可用 NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等溶剂浸提, 这部分硒也能够被植物吸收; 对有机质含量较高的土壤或有机质土, 常用稀的 NaOH 或 EDTA 等作浸提剂, 可以使土壤中有有机束缚态硒被释放出来。

(4) NaHCO_3 浸提法: 根据土壤硒的存在状态及其土壤化学行为与磷有一定的相似性, 本文试用了 NaHCO_3 浸提不灰性土壤的有效硒。在不灰性土壤, 用 NaHCO_3 作浸提剂, 由于 HCO_3^- 离子的活度很高, 根据溶度积原理, 则溶液中钙离子的活度会降低, 从而可以使硒酸钙和亚硒酸钙充分地溶解而释放出被结合的硒, 当 NaHCO_3 溶液在较高的 pH 条件下 ($\text{pH}8.5$), 各种硒的结合态由于其溶解性随 pH 提高而增加, 也会部分的释放出结合态硒。此外, 部分有机态硒在碱性条件下也会分解进入溶液。因此, 用 NaHCO_3 浸提剂比其他几种浸提剂能更好地符合石灰性土壤有效硒的实际状况。表 3 表明, NaHCO_3 法浸提的土壤有效硒与三类无机形态硒都有显著相关性。另外, 为检验这一浸提剂的适用性, 进行了盆栽试验, 结果见表 4。

2. NaHCO_3 浸提法和水浸提法的比较 用 NaHCO_3 和水浸提的土壤有效硒分别代表了土壤硒的不同形态。为了探明这两种形态的硒何种与作物吸收性关系密切, 以便

表 4 盆栽试验土壤及植株平均全硒含量

Table 4 Average of total Se content of soil and plant in pot experiment

土壤 Soil	土层 Soil layer	项目 Items	不同施硒水平 ($\mu\text{gSe}/\text{千克土}$) 下的含硒量 Se content under different content of Se applied			
			0	10	50	100
粘 黑 垆 土	表 土 层	T-Se	96.71	115.54	141.47	150.37
		W-Se	2.46	3.44	6.43	9.72
		N-Se	10.35	14.11	28.35	44.69
		P-Se	53.76	78.54	159.20	309.15
	垆 土 层	T-Se	56.63	91.10	111.79	153.03
		W-Se	1.41	2.08	3.92	6.60
		N-Se	5.02	8.01	19.63	40.42
		P-Se	41.53	53.93	199.15	279.97
	钙 积 层	T-Se	28.20	58.34	108.40	154.85
		W-Se	1.34	2.01	4.09	5.60
		N-Se	2.70	5.16	21.35	41.83
		P-Se	25.28	44.73	169.29	330.65
红 油 土	表 土 层	T-Se	93.28	107.26	138.38	166.13
		W-Se	2.71	3.90	6.56	9.18
		N-Se	11.21	16.38	29.42	46.93
		P-Se	35.83	44.99	132.28	204.99
	褐 土 层	T-Se	65.59	85.68	131.48	149.19
		W-Se	2.08	3.01	5.39	7.64
		N-Se	6.36	9.97	21.67	36.64
		P-Se	49.71	69.49	213.72	344.84
	钙 积 层	T-Se	42.47	66.33	107.10	148.39
		W-Se	2.41	3.16	4.57	6.96
		N-Se	4.30	7.27	23.29	45.74
		P-Se	32.74	51.92	160.37	292.18

注: T-Se 土壤全硒含量; W-Se 土壤水溶性硒含量; N-Se NaHCO_3 硒含量; P-Se 植物全硒含量。

将其作为诊断土壤对作物供硒能力的依据, 我们以土壤全硒 (x_1), 水溶态硒 (x_2) 和 $\text{NaHCO}_3\text{-Se}(x_3)$ 作为自变量, 植株吸硒量 (y) 作为因变量进行多元回归分析, 所得回归方程为:

$$y = 15.10 + 3.34x_1 - 9.23x_2 + 7.97x_3 \quad (1)$$

方差分析结果达极显著水平 ($F = 32.87 \gg F_{0.01} = 4.94$), 其全相关系数 $R = 0.91$, 也达到极显著水平。这表明植物吸硒量与全硒、水溶态硒和 $\text{NaHCO}_3\text{-Se}$ 的量有着密切关系。

为考虑三种不同形态的硒分别对作物吸收性的不同效应, 作了进一步的偏回归平方和检验。当自由度为 1 和 20 时, $F_{0.01} = 8.10$, $F_{0.05} = 4.35$ 。计算得:

$$F_1 = 2.5 \times 10^{-3} \ll F_{0.05} \quad \text{极不显著}$$

$$F_2 = 0.543 < F_{0.05} \quad \text{不显著}$$

$$F_3 = 10.71 > F_{0.01} \quad \text{极显著}$$

上面的分析结果表明, 在 3 个自变量中, 以 x_3 的作用最大, 达到极显著水平 (x_1 和 x_2

的作用都不显著),即植物吸硒量 y 与 NaHCO_3 浸提的硒有极密切关系,其线性关系为:

$$y = 3.73 + 6.57x_3 \quad (2)$$

方程(2)的全相关系数为 0.91,达极显著水平。这说明用 0.5mol NaHCO_3 (pH8.5) 浸提的硒完全可以反映植物从土壤吸硒的情况,可以作为土壤有效硒的指标。全硒,水溶态硒相对来说与作物吸硒量的关系不密切,在本试验范围内,这两种形态的硒不宜作为推断土壤有效性硒的指标。

参 考 文 献

- [1] 李继云,任尚学,陈代中,1982: 陕西省环境中的硒与大骨节病关系的研究。环境科学学报,第2卷2期,91—101页。
- [2] M. L. 杰克逊著(蒋柏藩等译),1964: 土壤化学分析。科学出版社。
- [3] Bisbjerg, B., 1972: Studies on selenium in plants and soils. Pis. Rept. No.200. Danish Atomic Energy Commission. 1—150.
- [4] Cary, E. E., Wicczorek, G. A., and Allaway, 1967: Reactions of selenite selenium added to soils that produce low selenium foreages. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31: 21—26.
- [5] Cary, E. E., and Allaway, W. H., 1973: Selenium content of field crops grown on selenite treated soils. Agron. J., 65: 922—925.
- [6] Hamdy, A. A., and Gissel-Nielsen, G., 1976: Fractionation of soil selenium. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 6: 696—703.
- [7] Rajan, S. S. S. et al., 1976: Adsorption of selenite and phosphat on an allophane clay. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 40: 51—54.
- [8] Rajan, S. S. S., 1979: Adsorption of selenite, phosphate and sulphate on hydrous alumina. The J. Soil Sci., 30(4): 709—718.
- [9] Singh, M., et al., 1981: Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soils. Soil Sci., 132(2): 134—141.

FORMS OF SELENIUM IN SOIL AND EXTRACTION OF AVAILABLE SELENIUM

Hou Junning and Li Jiyun

(Northwestern Institute of Soil and Water Conservation, Academia Sinica)

Summary

Laboratory and greenhouse experiments were conducted to study the forms of selenium and the extraction of available selenium in several soils of Shannxi. Based upon the procedure of fractionation of phosphate proposed by Chang-Jackson, the forms of inorganic soil selenium were divided into three fraction— $\text{NH}_4\text{Cl-Se}$, Al-Se , and Fe-Se . The sum of these fractions accounted for 37—65% of total content of soil Se with an average of 48%. There was a significant correlation between the content of total Se and NaHCO_3 soluble-Se and the three fractions, but no significant correlation between it and the water soluble-Se. The data obtained from the greenhouse experiment revealed that in the case of calcareous soil investigated, NaHCO_3 soluble-Se was very consistent with the plant Se uptake. There was, however, no significant correlation between H_2O soluble-Se and the plant Se uptake. This suggests that the extraction method of soil available Se with NaHCO_3 can be used to evaluate the availability of Se in calcareous soil. But the H_2O soluble-Se can not be used to estimate the possibility of Se to be taken up by plants.