

四川盆地主要紫色土硒的状况 及其有效性研究

黄建国 袁玲

(西南农业大学, 重庆 630716)

摘 要

红紫泥、灰棕紫泥、红棕紫泥依次是四川盆地典型具有代表性的酸性、中性和石灰性紫色土。它们的全硒含量为 79.57—298.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均 212.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中, 红棕紫泥 > 灰棕紫泥 > 红紫泥; 并且, 红棕紫泥全硒量的变幅较小, 后两者的变幅较大。在土壤剖面中, 全硒含量存在着明显的分布规律, 即母质 > 耕作层 > 心土层 > 底土层。石灰性紫色土含有较多的 Ca-Se; 酸性紫色土含有较多的 Fe-Se。土壤水溶性硒的含量很低, 一般只占土壤全硒的 1—3%。此外, 土壤 K_2SO_4 -Se 的数量与土壤因子的相关密切程度为: 粉粒 > CaCO_3 > 有机质 > 有效铁 \geq 代换量 \geq 粘粒 \geq pH。

关键词 紫色土, 硒, 小麦

硒是人和动物的必需元素。据报道, 克山病、部分心血管病、肝脏疾病和癌症等 40 多种人畜疾病与缺硒密切相关^[1,2]。但是, 硒在人畜体内超过一定浓度又会造成脱发(毛)和肝肾功能损坏等毒副作用^[3,6,7]。在土壤—植物—人和动物生态体系中, 土壤是硒的基本来源, 开展土壤中硒的研究很有必要。

60 年代以来, 国外学者对土壤中硒的状况及其化学行为进行了比较广泛的研究^[8,9]。但供试土壤类型不同, 研究结果相差很大。我国对土壤硒的系统研究较少, 关于四川盆地紫色土中的硒目前尚无资料。本文作者采集了四川盆地三种主要紫色土, 比较系统地研究了土壤硒的含量、形态、分布及有效性。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

试验选用四川盆地具有代表性的红紫泥(酸性)、灰棕紫泥(中性)和红棕紫泥(石灰性)。每种类型的土壤共选 7 个采样点, 每点按耕作层、心土层、底土层和母质分层采集了 5 个剖面, 然后混合 5 个剖面的土壤样品。在采集土壤样品的同时, 同步采集土壤上种植的小麦植株。

土壤样品经风干后, 拣去杂物及细根, 研磨过 1mm 和 0.1mm 尼龙筛, 备测土壤各种形态的硒。植株样品先用 0.15% 的洗洁剂洗涤尘物, 再用无离子水多次冲洗, 然后在 $55 \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下减压烘干,

表 1 供试土壤的理化性质及土壤全硒含量

Table 1 The chemical and physical properties and selenium contents of experimental soils

土壤类型 Soil type	代号 Sample code	有机质 O. M. (g/kg)	pH	CaCO ₃ (g/kg)	代换量 CEC (cmol/kg)	有效铁 Available Fe ($\mu\text{g/g}$)	1—0.01mm 0.01—0.005mm 0.005—0.001mm <0.001mm	机械组成(%) Mechanical composition	全硒 Total soil Se ($\mu\text{g/kg}$)		
红紫泥 (宜宾)	A ₁	23.61	4.92	0.51	4.4	21.44	59.44	13.53	5.02	16.80	224.65
	A ₂	24.50	5.10	2.18	6.7	19.78	51.44	8.16	11.55	20.81	92.42
	A ₃	21.49	5.02	1.83	10.3	19.26	48.21	8.19	10.42	20.87	79.57
	A ₄	18.63	5.24	2.51	8.3	18.36	81.39	2.63	5.06	8.92	149.44
	A ₅	22.91	5.17	2.37	9.2	16.45	68.68	3.51	19.28	14.25	111.72
	A ₆	20.72	4.90	1.72	7.4	24.93	78.34	1.23	11.21	13.73	154.61
	A ₇	22.58	4.93	1.58	11.5	22.71	62.15	10.24	19.65	16.07	176.83
灰棕紫泥 (内江)	B ₁	19.84	6.61	17.42	10.4	9.46	53.06	12.50	15.20	17.24	241.51
	B ₂	20.63	6.38	16.27	14.5	10.46	46.86	11.50	20.40	21.84	187.63
	B ₃	25.63	6.42	16.14	11.7	10.12	42.66	11.50	17.51	23.14	298.45
	B ₄	22.89	6.37	15.86	16.8	9.35	67.18	7.10	6.57	12.66	142.36
	B ₅	24.77	6.59	17.03	15.3	8.47	65.32	7.30	20.50	13.05	106.58
	B ₆	21.64	6.74	15.31	13.4	11.34	63.39	5.30	16.70	12.72	224.53
	B ₇	22.35	6.91	18.27	12.8	6.14	54.12	8.46	14.50	21.12	273.45
红棕紫泥 (遂宁)	C ₁	17.69	7.73	96.21	2.74	0.13	52.44	11.50	27.31	6.15	331.74
	C ₂	15.72	7.42	84.68	2.86	2.01	48.43	17.16	25.94	5.94	274.87
	C ₃	14.28	7.29	65.29	2.81	3.16	50.86	13.41	26.82	7.09	345.33
	C ₄	11.31	7.28	71.62	2.24	3.34	52.86	11.54	26.37	7.44	283.45
	C ₅	13.46	7.39	91.24	2.39	2.35	41.94	14.27	29.59	13.10	251.60
	C ₆	11.59	7.46	95.67	2.01	0.28	42.72	19.41	27.03	8.14	285.39
	C ₇	10.43	7.49	90.08	2.00	0.37	46.77	15.36	29.20	6.76	222.56

注：土壤理化性质的测定均为常规方法。

磨细过 1mm 尼龙筛，备测植株含硒量。

1.2 测定方法

土壤全硒和植株全硒量用 $H_2SO_4-HClO_4$ (3 : 4) 消化制备待测液。土壤无机形态的硒采用张守敬-Jackson 无机磷的分级方法提取。土壤 K_2SO_4 提取态硒 (K_2SO_4-Se)、 $NaHCO_3$ 提取态硒 ($NaHCO_3-Se$) 和水溶性硒 (H_2O-Se) 分别用 0.2mol /L K_2SO_4 、0.5mol /L $NaHCO_3$ 和无离子水作提取剂，土液比为 1 : 5，室温振荡 2 小时，过滤。 H_2O-Se 的滤液用 John. F 的阴离子交换层析法分离成水溶性 SeO_4^{2-} 、 SeO_3^{2-} 和水溶性有机态硒^[10]。上述各种待测液用 3 : 4 $H_2SO_4-HClO_4$ 消化，消化液中的含硒量均用 3,3-二氨基联苯胺荧光法测定。

供试土壤的理化性质见表 1。

2 结果与讨论

2.1 主要紫色土的含硒量及其分布

红紫泥、灰棕紫泥和红棕紫泥依次为酸性、中性和碱性，是四川盆地典型的紫色土。由于母质和成土条件不同，耕层土壤(0—30cm)中的全硒含量存在着显著差异(表 2)。其中，红棕紫泥($\bar{x}=284.99\mu g/kg$) > 灰棕紫泥($\bar{x}=210.64\mu g/kg$) > 红紫泥($\bar{x}=141.32\mu g/kg$)，三种紫色土的平均含硒量为 $211.32\mu g/kg$ 。据报道，世界上绝大多数的土壤含硒量低于 $200\mu g/kg$ ^[11]。

由表 2 可见，耕层土壤全硒量的变异系数红紫泥 ≥ 灰棕紫泥 > 红棕紫泥，依次为 36.00%、32.90% 和 14.99%。说明红紫泥和灰棕紫泥的含硒量变幅较大，而红棕紫泥的含硒量则比较一致。红棕紫泥土粒分散，粘结性较差，是四川盆地冲刷最严重的土壤。其化学成分非常接近母质^[4]。这可能是红棕紫泥含硒量比较一致的原因之一。

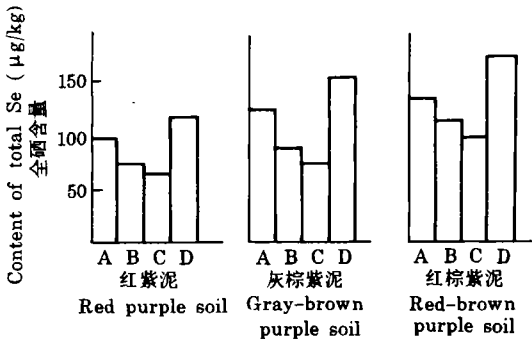


图 1 不同土壤层次的全硒含量(A. B. C. D 依次代表耕作层、心土层、底土层和母质层)

Fig.1 The contents of total soil Se in Various Soil profiles (A, B, C and D represent cultivated horizon, subsoil horizon, bottom horizon and parent material horizon, respectively)

为了研究硒在土壤中的分布规律，试验逐层测定了三种紫色土四个土样的全硒量和 H_2O-Se 含量。结果表明，在三种紫色土中，全硒含量的分布规律相似，母质 > 耕作层(0—30cm) > 心土层(30—60cm) > 底土层(>60cm) (图 1)。在风化成土过程中，含硒矿物形成各种溶解性的硒酸盐或亚硒酸盐，经淋溶作用而减少，可能造成土壤含硒量低于母质。此外，由于植物的富集与归还作用，硒在土壤中又会出现聚表现象，即上层高于下层。

在土壤剖面上， H_2O-Se 无明显分布规律(表 3)。土壤 H_2O-Se 容易随土壤水移动，

表 2 四川盆地三种主要紫色土耕作层的含硒量及变异系数

Table 2 Total selenium contents and its variation coefficients in cultivated horizons of three purple soils in Sichuan Basin.

土壤类型 Soil type	平均含量 Average content ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	变异系数 Variation Coefficient (%)
红紫泥	141.32	36.00
灰棕紫泥	210.64	32.90
红棕紫泥	284.99	14.99

表 3 $\text{H}_2\text{O}-\text{Se}$ 在土壤剖面的分布 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)Table 3 The distribution of water-soluble Se in soil profiles ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

土壤类型 Soil type	代号 Sample code	耕作层 (0—30cm) Cultivated horizon	心土层 (30—60cm) subsoil horizon	底土层 (>60cm) Bottom horizon	母质层 Parent material horizon
红紫泥	A ₁	1.02	2.41	0.98	—
	A ₂	2.64	1.86	2.57	0.02
	A ₃	3.07	4.32	3.38	—
灰棕紫泥	B ₁	2.64	1.27	2.53	—
	B ₂	2.88	3.64	3.01	0.01
	B ₃	3.35	2.40	2.26	—
红棕紫泥	C ₁	2.46	0.87	0.99	0.03
	C ₂	3.02	1.64	1.57	0.01
	C ₃	1.63	2.81	1.88	—

由于各种土壤的结构、质地和所在的地形条件等方面的差异,水分在不同土壤中的运动规律也不一样,故 $\text{H}_2\text{O}-\text{Se}$ 在不同土壤中可能出现不同的分布状况。

2.2 土壤硒的形态

硒与磷的土壤化学行为有一定的相似性,不少学者用张守敬—Jackson 对土壤无机磷的分级方法测定土壤无机形态的硒^[5,12],本研究中也应用此法。四川盆地三种主要紫色土耕作层的 $\text{Ca}-\text{Se}$ 、 $\text{Fe}-\text{Se}$ 、 $\text{Al}-\text{Se}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{Se}$ 、 NaHCO_3-Se 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{Se}$ 和植株全硒及其相应含量见表 4。

2.2.1 $\text{Ca}-\text{Se}$ 它们是钙形成的硒酸盐和亚硒酸盐。三种紫色土 $\text{Ca}-\text{Se}$ 的含量为 1.79—106.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均 36.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中,红棕紫泥 $\text{Ca}-\text{Se}$ 的平均含量 ($\bar{x}=92.16\mu\text{g}/\text{kg}$) > 灰棕紫泥 ($\bar{x}=13.90\mu\text{g}/\text{kg}$) > 红紫泥 ($\bar{x}=4.15\mu\text{g}/\text{kg}$)。土壤中的 $\text{Ca}-\text{Se}$ 含量与土壤 pH 和 CaCO_3 含量呈极显著正相关,相关系数分别为 0.8181^{**} 和 0.9482^{**}。故在石灰性紫色土中存在着较多的 $\text{Ca}-\text{Se}$ 。

表 4 土壤中的硒形态及植株含硒量($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 4 Selenium forms in soils and selenium contents in plants

土壤类型 Soil type	代 号 Sample code	Ca-Se	Al-Se	Fe-Se	K_2SO_4 -Se	NaHCO_3 -Se	H_2O -Se	植株 Se Plant Se
红紫泥	A ₁	5.36	15.23	53.35	22.35	20.72	4.56	87.61
	A ₂	1.79	7.81	18.48	12.43	18.64	1.02	63.77
	A ₃	4.32	10.16	28.14	10.51	18.31	2.64	44.28
	A ₄	4.44	8.50	37.93	18.79	16.77	3.07	78.93
	A ₅	4.23	13.45	36.62	5.72	8.32	2.43	21.47
	A ₆	3.37	15.93	28.17	14.22	19.41	4.58	65.22
	A ₇	5.54	6.26	56.81	3.04	10.76	2.17	18.74
	\bar{x}	4.15	11.05	37.07	12.44	16.13	2.92	54.29
灰棕紫泥	B ₁	11.78	21.60	51.82	16.26	24.11	2.64	72.49
	B ₂	10.66	16.16	26.42	9.23	19.62	2.88	46.28
	B ₃	8.64	19.51	25.07	10.84	14.83	3.35	40.11
	B ₄	7.24	9.82	9.81	20.96	17.69	1.97	83.35
	B ₅	13.47	9.74	16.77	6.57	11.37	3.02	25.67
	B ₆	16.15	12.73	43.75	15.38	32.66	3.67	62.70
	B ₇	29.39	6.17	34.14	18.44	36.42	1.62	76.46
	\bar{x}	13.90	13.68	29.68	13.95	22.39	2.74	58.15
红棕紫泥	C ₁	106.11	7.79	10.36	5.84	9.35	2.46	22.7
	C ₂	79.69	8.62	9.38	7.86	14.79	3.02	30.35
	C ₃	106.95	10.82	5.31	7.38	12.82	2.30	34.18
	C ₄	102.45	10.84	7.62	4.82	8.27	1.63	24.43
	C ₅	74.80	5.19	6.59	11.73	20.86	1.73	51.64
	C ₆	93.77	3.68	1.68	4.68	17.45	0.82	22.78
	C ₇	81.39	6.80	3.86	3.12	5.71	0.79	16.56
	\bar{x}	92.16	7.68	6.40	6.49	12.75	1.82	28.95

2.2.2 Fe-Se 它们是铁形成的硒酸盐和亚硒酸盐。三种紫色土 Fe-Se 的含量为 1.68—56.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均 24.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中, 红紫泥 Fe-Se 的平均含量($\bar{x}=37.07\mu\text{g}/\text{kg}$) > 灰棕紫泥($\bar{x}=29.68\mu\text{g}/\text{kg}$) > 红棕紫泥($\bar{x}=6.40\mu\text{g}/\text{kg}$)。土壤中的 Fe-Se 含量与土壤 pH 呈显著负相关, 与土壤有效铁含量呈显著正相关, 相关系数分别为 -0.6625^* 和 0.7110^* 。因此, 在酸性、有效铁较高的紫色土壤中, 存在着较多的 Fe-Se。

2.2.3 Al-Se 它们是铝形成的硒酸盐和亚硒酸盐。三种紫色土 Al-Se 的含量为 3.68—21.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均 10.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中, 灰棕紫泥的平均含量($\bar{x}=13.68\mu\text{g}/\text{kg}$) \geq

红紫泥($11.05\mu\text{g}/\text{kg}$) > 红棕紫泥($\bar{x}=7.68\mu\text{g}/\text{kg}$)。

在三种紫色土中, Ca-Se、Fe-Se、Al-Se 占土壤全硒的 17.83—53.56%, 平均 34.21%。

2.2.4 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Se}$ 它们主要是土壤中的代换态硒, 有人把 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Se}$ 视为土壤中的有效硒^[12]。三种紫色土 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Se}$ 的含量为 3.04—22.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均 10.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中, 灰棕紫泥的平均含量($\bar{x}=13.95\mu\text{g}/\text{kg}$) \geq 红紫泥($\bar{x}=12.44\mu\text{g}/\text{kg}$) > 红棕紫泥($\bar{x}=6.49\mu\text{g}/\text{kg}$)。

2.2.5 $\text{NaHCO}_3\text{-Se}$ 根据土壤中硒的存在形态和化学行为与磷有一定的相似性, 许多学者试用 NaHCO_3 浸提土壤, 拟做土壤中的有效硒。在供试三种紫色土中, $\text{NaHCO}_3\text{-Se}$ 的含量为 5.71—36.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均 17.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中, 灰棕紫泥的平均含量($\bar{x}=22.39\mu\text{g}/\text{kg}$) > 红紫泥($\bar{x}=16.13\mu\text{g}/\text{kg}$) > 红棕紫泥($\bar{x}=12.75\mu\text{g}/\text{kg}$)。

2.2.6 $\text{H}_2\text{O-Se}$ 它们包括土壤中能溶解于水的各种硒酸盐、亚硒酸盐和水溶性有机态硒。 $\text{H}_2\text{O-Se}$ 在土壤中的含量极低, 一般占土壤全硒量的 1—3%。三种紫色土 $\text{H}_2\text{O-Se}$ 的含量为 0.79—4.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均 2.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中, 红紫泥的平均含量($\bar{x}=2.92\mu\text{g}/\text{kg}$) \geq 灰棕紫泥($\bar{x}=2.74\mu\text{g}/\text{kg}$) > 红棕紫泥($\bar{x}=1.82\mu\text{g}/\text{kg}$)。据 John. F 报道, 阴离子交换性硒酸盐的平均含量($\bar{x}=2.30\mu\text{g}/\text{kg}$) > 水溶性亚硒酸盐($\bar{x}=0.08\mu\text{g}/\text{kg}$) > 水溶性有机态硒($\bar{x}=0.02\mu\text{g}/\text{kg}$)。作者研究结果表明, 水溶性硒酸盐占土壤 $\text{H}_2\text{O-Se}$ 的 95% 以上, 水溶性亚硒酸盐平均占 $\text{H}_2\text{O-Se}$ 的 3.34%(表 5)。其结果与 John. F(1990)^[10] 的报道相似。

表 5 土壤水溶性硒的组成($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 5 The composition of water-soluble Se in soils ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

土壤类型 Soil type	水溶性硒酸盐 Water-soluble selenate	水溶性亚硒酸盐 Water-soluble selenate	水溶性有机态硒 Water-soluble organic Se
红紫泥	2.75	0.09	0.01
灰棕紫泥	2.52	0.07	0.04
红棕紫泥	1.62	0.08	—
平均	2.30	0.08	0.02

2.3 土壤硒的有效性

土壤硒的有效性一般用植物对硒的吸收量进行检验。在土壤中, 硒以不同形态存在, 包括各种硒酸盐(Se^{6+})、亚硒酸盐(Se^{4+})、元素硒(Se^0)、硒化物(H_2Se)和有机态硒等。

研究表明, 小麦植株含硒量与土壤全硒、Ca-Se、Fe-Se、Al-Se、 NaHCO_3 和 $\text{H}_2\text{O-Se}$ 的相关性均未达到显著水平; 但与土壤 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Se}$ 呈极显著相关, 相关系数 $r=0.9835^{**}$ 。说明 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Se}$ 可以指示土壤硒的有效性。

$\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Se}$ 包括土壤中的代换态硒和 $\text{H}_2\text{O-Se}$, 其含量高低受到许多因素的影响。为了研究有关土壤因子与它们的关系, 我们分析了 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Se}$ 与土壤粉粒、 CaCO_3 、有

机质、有效铁、CEC、粘粒和 pH 之间的相关性。结果表明, K_2SO_4 -Se 与上述土壤因子的相关系数依次为 -0.8008^* 、 -0.5142 、 0.4502 、 0.3775 、 0.3651 、 0.3616 和 -0.3410 。故土壤 K_2SO_4 -Se 与土壤因子相关的密切程度为: 粉粒 $>$ $CaCO_3$ $>$ 有机质 $>$ 有效铁 \geq CEC $>$ 粘粒 \geq pH。有人认为, 土壤 $CaCO_3$ 和粉粒含量与土壤有效硒的数量密切相关, 其中 $CaCO_3$ 最密切、粉粒次之^[3]。本研究基本同意这一看法。

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 3 卷 2 期, 91—101 页。
2. 黄向辉, 何传文, 1989: 微量元素硒、锌用于“汉宝”卷烟的研究。烟草科技, 第 5 期, 6—8 页。
3. 赵成义, 任景华, 薛澄泽, 1993: 紫阳富硒区土壤中的硒。土壤学报, 第 30 卷 3 期, 253—259 页。
4. 李仲民主编, 1993: 中国紫色土, 科学出版社。
5. 侯军宁, 李继云, 1990: 土壤硒的形态及有效性硒的提取, 土壤学报, 第 27 卷 4 期, 405—410 页。
6. Yang, G. S., 1983: The relationship of the Se-content food and Se toxic diseases in China. The Amer. J. of Clinical Nutrition. Vol. 3: 872—888.
7. Ohlendorf, R. H., 1986: Relationship between Se concentrations and avian reproduction. Proc. N. Am. Wildlife Resource Conf. 330—342.
8. Bisberg, B., 1972: Studies on Se in plants and soils. Pis. Rept. No. 200. Danish Atomic Energy Commission. 1—150.
9. Fujii, R., 1988: Distribution of Se in soils of agricultural fields, Western San Joaquin Valley, California. Soil Sci. Soc. Am. J. 52: 1274—1283.
10. John, F., and Roger, F., 1990: Se speciation methods and applicatiton to soil saturation extracts from San Joaquin, California. Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 363—369.
11. Mengel, K., and Kirkby, E. A., 1987: Principles of plant nutrition. International Potash Institute. Ber Switzerland. 597—598.
12. Hamdy, A. A., and Gissel-Nielsen, G., 1976: Fractionaiton of soil Selenium. Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd. 6: 696—703.

SELENIUM STATUS AND AVAILABILITY IN PURPLE SOILS OF SICHUAN BASIN

Huang Jianguo and Yuan Ling

(Southwest Agric. Univ., Chongqing 630716)

Summary

The typical and representative purple soils in Sichuan Basin are red purple soil (acidic), gray-brown purple soil (neutral), and red-brown purple soil (calcareous). The total selenium in the soils ranged from 79.57 to 289.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$, averaged 212.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The content of selenium was observed to be the highest in the red-brown purple soils and the lowest in the red purple soils. The gray-brown purple soils had a selenium content between the above two soils. Moreover, less difference in the selenium content was found in the red-brown purple soils than in the other two types of purple soils. The distribution of total soil selenium was observed to be similar in the profiles of the three purple soils, being in the order of parent material > cultivated horizon > subsoil horizon > bottom horizon. Higher contents of Ca-Se were found in the calcareous purple soils, while higher contents of Fe-Se in the acidic purple soils. Water soluble Se was very low in the soils, ranged from 1 to 3% of total soil Se. And more than 95% of water-soluble Se existed in the forms of selenate, with only a small part in selenite. A positive correlation ($r=0.9835^{**}$) appeared between Se in wheat plants and K_2SO_4 -extractable Se in the soils, suggested that K_2SO_4 -extractable Se was available for the plants. The degrees of soil factors correlated with K_2SO_4 -extractable Se were in the sequence: silt > CaCO_3 > organic matter > available Fe > CEC > clay > pH.

Key words Purple soil, Selenium, Wheat