

上海不同地区土壤中硒的形态分布及其有效性研究

瞿建国

徐伯兴

龚书椿

(华东师范大学环境科学系, 上海 200062)

摘 要 本文研究了上海不同地区土壤中硒的形态分布及其有效性。结果表明, 土壤中硒的存在形态与土壤 pH 和有机质含量密切相关, 土壤中硒主要以有机物-硫化物结合态及元素态存在, 占总硒含量的 43~60%, 其次是残渣态, 占 23~43%, 而其余三种形态之和仅占 12~21%。统计分析表明, 可溶态、可交换态及碳酸盐结合态硒对作物最有效, 土壤有效硒的 NaHCO_3 和 KH_2PO_4 浸提法都可以用作判断土壤对作物供硒能力的指标。

关键词 硒, 形态分布, 有效性, 土壤

中图分类号 S153.61

硒是人类和动物所必需的营养元素, 缺硒会引起人类和牲畜多种疾病, 但食入过多的硒也会导致硒中毒。从历史上看, 人类和动物缺硒比硒中毒的现象更普遍、更广泛, 故硒的补充对人类和动物的健康具有重要意义。

人类和动物所需要的硒主要来自食物和饮水, 而食物中硒的含量与硒在土壤中的存在形态密切相关。为了研究土壤施硒的有效方法, 改良低硒土壤, 增强人畜健康, 以及对个别硒毒土壤采取对策, 很有必要弄清土壤中硒的存在形态及其环境行为和生物活性。因此, 本文在已有研究的基础上, 对土壤硒的结合形态与作物可利用性作了初步探讨, 研究了土壤有效硒的浸提方法。

1 材料和方法

1.1 供试土壤和作物

根据上海市土壤硒元素背景值, 在不同背景值的地区布设 4 个采样点。它们分别位于南汇黄路新村(背景值为 $\leq 0.139\text{mg} / \text{kg}$)、崇明堡镇十三村(背景值为 $0.140 \sim 0.166\text{mg} / \text{kg}$)、川沙孙桥长园村(背景值为 $0.167 \sim 0.213\text{mg} / \text{kg}$)、松江洞泾砖桥村(背景值为 $0.249 \sim 0.293\text{mg} / \text{kg}$)。在每个采样点分别采集土壤样品(包括水稻土和菜园土, $0 \sim 20\text{cm}$ 耕作层)和作物样品(包括青菜、菠菜、芥菜、草头、大蒜、大米、小麦、蚕豆、黄豆和赤豆), 在选定区域范围按梅花式多点采样。

1.2 分析方法

1.2.1 土壤中硒形态的浸提 按瞿建国^[1]等的逐级连续化学浸提技术进行,经分级浸提将土壤中硒分为五种结合形态。准确称取 1.000g 土样,置于干净的聚乙烯离心管中,按下列步骤逐级浸提:

- (1) 可溶态,用 10mL 0.25mol / L KCl 提取,在室温(25℃)连续振荡 1h。
- (2) 可交换态及碳酸盐结合态,用 10mL 0.7mol / L KH_2PO_4 提取,在室温(25℃)连续振荡 4h。
- (3) 铁-锰氧化物结合态,用 10mL 2.5mol / L HCl 提取,在 90℃ 水浴中间隙振荡 50min。
- (4) 有机物-硫化物结合态及元素态,用 8mL 5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 2mL 1:1 HNO_3 提取,在 95℃ 水浴中间隙振荡 3h。
- (5) 残渣态,用 5mL 浓 HNO_3 + 1mL HClO_4 在 160~170℃ 砂浴上消化。

在上述每个步骤后,均以 4000r / min 的转速离心 10min,上清液消化后测定硒含量,残渣供提取下一个结合态。

1.2.2 土壤中有效态硒的浸提 准确称取 2.000g 土样若干份,置于干净的聚乙烯离心管中,分别加入 H_2O 、0.2mol / L K_2SO_4 、0.5mol / L NaHCO_3 、0.5mol / L KH_2PO_4 、0.5mol / L K_2HPO_4 、0.5mol / L Na_3PO_4 溶液 10mL,在室温 25℃ 以 200r / min 的转速恒温振荡 4h,而后以 4000r / min 的转速离心 10min,上清液消化后测定硒含量。

1.2.3 硒的测定 按文献 [2] 所述方法来测定上述浸提液中各形态硒和作物中总硒的含量。

2 结果与讨论

2.1 土壤中硒的形态分布

上海不同地区土壤中硒形态含量及分配系数(指某结合态硒的含量占总量的百分数,它通常被作为衡量该元素富集程度的指标^[3]),列于表 1 中。

由表 1 可见,上海不同地区土壤中硒含量为 99.2~234 $\mu\text{g} / \text{kg}$,主要结合于有机物-硫化物结合态及元素态,占土壤总硒含量的 43~60%,其次是残渣态,占 23~43%,而其余三

表 1 土壤中各形态硒含量($\mu\text{g} / \text{kg}$)及其分配系数(%)

Table 1 The contents and distribution coefficients of selenium species in soils

硒形态 Selenium species		南汇 Nanhui		崇明 Chongming		川沙 Chuansha		松江 Songjiang	
		菜园土 Garden soil	水稻土 Rice soil	菜园土 Garden soil	水稻土 Rice soil	菜园土 Garden soil	水稻土 Rice soil	菜园土 Garden soil	水稻土 Rice soil
可溶态	1 ¹⁾	7.5	6.6	7.0	6.4	5.6	7.0	6.3	4.3
	2 ²⁾	6.37	6.65	5.61	4.85	2.39	4.16	3.00	2.04
可交换态及 碳酸盐结合态	1	9.3	10.9	14.3	16.2	20.2	20.5	18.1	22.3
	2	7.9	10.99	11.46	12.28	8.63	12.19	8.61	10.59
铁-锰氧化物 结合态	1	3.0	3.5	4.9	5.5	2.7	5.3	3.2	1.8
	2	2.55	3.53	3.93	4.17	1.15	3.15	1.52	0.86
有机物-硫化物 结合态及元素态	1	63.1	47.9	70.0	71.2	104.2	79.1	92.1	127.0
	2	53.61	48.29	56.09	53.98	44.53	47.03	43.82	60.33
残渣态	1	34.8	30.3	28.6	32.6	101.3	56.3	90.5	55.1
	2	29.57	30.54	22.92	24.72	43.29	33.47	43.05	26.18
Σ ³⁾		117.7	99.2	124.8	131.9	234.0	168.2	210.2	210.5

1) 为含量; 2) 为分配系数; 3) 为五种形态硒含量的总和。

种形态之和仅占 12~21%。硒的形态分布,主要由植物腐植化过程及微生物作用所决定。常年耕作,施肥,根茎还田,以及耕作层土壤质地疏松,微生物作用和腐植化作用均很强烈,决定了耕作层土壤硒主要以有机物-硫化物结合态及元素态存在。

在不同地区土壤中各结合态硒的含量存在较大差别(见表 1)。为了进一步探讨影响土壤硒形态分布的因素,我们对各形态硒含量(y)与土壤 pH(x)、有机质含量(z)分别进行回归分析,回归方程及相关系数列于表 2。

表2 土壤中各形态硒含量(y)与土壤pH值(x)、有机质含量(z)的回归关系

Table 2 The regression correlations of the contents of selenium species with the pH or organic matter contents in soils

硒形态 Selenium species	pH	有机质(%) Organic matter
可溶态	$y = -3.09 + 1.24x (r = 0.84)$	$y = 8.37 - 0.64z (r = -0.90)$
可交换态及碳酸盐结合态	$y = 53.82 - 4.91x (r = -0.71)$	$y = 10.21 + 1.90z (r = 0.59)$
铁-锰氧化物结合态	$y = -7.88 + 1.53x (r = 0.78)$	$y = 6.33 - 0.81z (r = -0.85)$
有机物-硫化物结合态及元素态	$y = 342.62 - 34.30x (r = -0.93)$	$y = 34.73 + 14.71z (r = 0.83)$
残渣态	$y = 278.29 - 29.54x (r = -0.71)$	$y = 19.58 + 10.66z (r = 0.53)$

注: 样本数量 n 均为8。

从表 2 可以看出,可溶态和铁-锰氧化物结合态硒含量与土壤 pH 呈正相关,与土壤有机质含量呈负相关;相反,可交换态及碳酸盐结合态、有机物-硫化物及元素态、残渣态硒含量与土壤 pH 呈负相关,与土壤有机质含量呈正相关。说明土壤中硒的存在形态与土壤 pH 和有机质含量密切相关。

pH 是土壤物理化学性质的综合反映。土壤 pH 对土壤硒的形态影响很大,在通气良好的碱性土壤中, $2\text{SeO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SeO}_4^{2-}$, 难溶性的 SeO_3^{2-} 被氧化为易溶的 SeO_4^{2-} ; 而在中性和酸性土壤中, SeO_3^{2-} 是主要的存在形式。通常,土壤对阴离子的吸附量是随土壤 pH 的降低而增加的。就亚硒酸盐来说, pH 对吸附量的影响却是可逆的^[8]。赵美芝^[4]研究结果表明,土壤对亚硒酸盐的吸附量随着土壤 pH 的升高而降低,随着体系中 OH^- 数量的增加,亚硒酸盐的可溶性增强,因而水溶性硒增加。水溶率提高,水溶率与 pH 呈正相关;而交换性硒,则随着 pH 的升高和正电荷的减少而降低,其含量与 pH 呈负相关。同样,铁-锰水合氧化物对阴离子的吸附量是随介质 pH 的降低而增加的,在微酸性介质中,铁-锰水合氧化物是带正电胶体,有利于吸附阴离子,相反在微碱性介质中,铁-锰水合氧化物是带负电胶体,难以吸附阴离子。

土壤有机质是天然环境中还原物质之一,在一定程度上反映了土壤氧化电位的高低。有机质含量高的土壤中氧化电位较低,有利于 Se^{6+} 还原为难溶的、易交换沉积的 Se^{4+} 。同时,土壤有机质在腐植化过程中可产生腐殖酸和细颗粒胶体,增加可交换态及碳酸盐结合态硒的吸附交换。另外,高含量有机物有利于土壤微生物把硒酸盐和亚硒酸盐还原为元素 Se 和 Se^{2-} , 而腐殖酸具有强结合能力,增加了有机物结合态硒的含量。

2.2 土壤中有效态硒及其作物的吸收作用

硒在土壤中以多种形态存在,按硒的价态分: 有硒酸盐(SeO_4^{2-})、亚硒酸盐(SeO_3^{2-})、元素硒(Se)和硒化物(Se^{2-}); 按硒在土壤中的结合态分: 有可溶态(水溶态)和弱吸附

态、可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物-硫化物及元素态、残渣态等。不同价态的硒以及不同结合态的硒, 在土壤中迁移、转化的能力不同, 并且对植物的有效性也不同。为了探明土壤中何种结合态的硒与作物吸收关系密切, 以便将其作为诊断土壤对作物供硒能力的依据, 我们分别测定了作物硒含量和六种不同浸提剂提取土壤硒含量, 并对作物硒含量(y)与不同浸提剂提取土壤硒含量(x)进行回归分析, 结果列于表3~5中。

表3 作物中的硒含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)Table 3 The contents of selenium in plants ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

取样地点 Sampling location	青菜 Greens	菠菜 Spinach	芥菜 Shepherd's purse	草头 Lucerne	大蒜 Garlic	蚕豆 Broad bean	黄豆 Soybean	赤豆 Red bean	大米 Rice	小麦 Wheat	平均值 Average value
南汇	19.8	39.1	43.2	40.5	16.3	24.5	41.5	19.3	11.5	25.7	28.1
崇明	31.2	17.1	94.2	61.2	22.6	52.6	110.0	116.9	34.4	42.7	58.3
川沙	51.7	43.0	68.0	55.6	136.9	45.9	71.2	103.9	29.7	56.2	66.1
松江	82.3	96.5	146.0	171.0	164.9	60.6	66.1	53.6	44.3	31.3	91.7

表4 不同浸提剂从土壤中提取的硒含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)Table 4 The contents of selenium in soils extracted with different extractants ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

浸提剂 Extractant	南汇 Nanhui		崇明 Chongming		川沙 Chuansha		松江 Songjiang	
	菜园土 Garden soil	水稻土 Rice soil	菜园土 Garden soil	水稻土 Rice soil	菜园土 Garden soil	水稻土 Rice soil	菜园土 Garden soil	水稻土 Rice soil
H ₂ O	7.5	6.6	7.0	6.4	5.6	7.0	6.3	4.3
K ₂ SO ₄	7.9	7.1	8.0	7.3	7.4	8.2	7.8	6.2
KH ₂ PO ₄	16.8	17.2	21.3	24.6	25.5	27.5	25.3	26.9
K ₂ HPO ₄	19.1	29.2	27.2	29.3	42.0	35.7	43.0	44.8
Na ₃ PO ₄	42.0	38.3	57.8	73.2	83.1	56.4	87.9	109.5
NaHCO ₃ ¹⁾	30.1	31.6	34.9	36.6	36.9	38.9	35.8	39.5

1) NaHCO₃一直被作为土壤有效硒的浸提剂^[6,7,12]。

表5 作物中硒含量与不同浸提剂提取土壤硒含量的相关性

Table 5 The correlations of selenium contents between plants and soils extracted with different extractants

浸提剂 Extractant	青菜 Greens	菠菜 Spinach	芥菜 Shepherd's purse	草头 Lucerne	大蒜 Garlic	蚕豆 Broad bean	黄豆 Soybean	赤豆 Red bean	大米 Rice	小麦 Wheat	平均值 Average value
H ₂ O	-0.68	-0.36	-0.32	-0.31	-0.85	-0.54	-0.14	-0.50	-0.68	0.49	-0.453
K ₂ SO ₄	-0.36	-0.19	-0.14	0.05	-0.66	-0.06	0.22	-0.25	-0.36	0.80	-0.045
KH ₂ PO ₄	0.78	0.41	0.55	0.45	0.86	0.77	0.34	0.59	0.86	0.68	0.629
K ₂ HPO ₄	0.90	0.63	0.64	0.64	0.96	0.75	0.14	0.36	0.73	-0.02	0.573
Na ₃ PO ₄	0.92	0.66	0.68	0.68	0.96	0.78	0.15	0.35	0.94	-0.08	0.604
NaHCO ₃ ¹⁾	0.69	0.25	0.57	0.42	0.73	0.83	0.55	0.74	0.90	0.58	0.626

1) NaHCO₃一直被作为土壤有效硒的浸提剂^[6,7,12]。

由表3可见, 生长在同一土壤上不同种类的作物的含硒量不同, 而生长在不同土壤上的相同种类的作物的含硒量也不同。这说明不同种类的作物对土壤中硒的富集能力有差

异,而土壤中硒的含量直接影响作物硒的含量。Hamilton等^[9,10]将各种植物种植在加入了硒酸盐和有机硒的土壤中,试验各种植物富集硒的能力,结果同样证实各种植物富集硒的能力存在差异,但生长在含硒土壤上的所有植物都能富集硒。

由表4可见,各种浸提剂提取土壤硒的能力相差很大,其大小顺序为: $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{NaHCO}_3 > \text{K}_2\text{HPO}_4 > \text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{O}$ 。土壤中硒的浸提剂是基于 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 被浸提剂的阴离子交换吸附,许多研究结果证明,阴离子交换剂对土壤中弱结合态硒的作用强度顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ ^[5],与我们实验结果相吻合。

由于 H_2O 和 K_2SO_4 的提取力弱,提取的土壤硒含量很低(见表4),不论土壤总硒含量的高低,被提取硒的含量差别甚微,因此,这两种浸提剂提取的硒与作物吸收没有很好的线性关系(见表5)。Bisbjerg^[11]曾指出,水溶态硒与作物吸收性的良好相关,常出现在盆栽试验中,在大田试验中则屡有异常。而 KH_2PO_4 及 NaHCO_3 提取的硒与作物吸收硒具有较好的相关性。另外,按 H_2O 、 K_2SO_4 、 NaHCO_3 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 和 Na_3PO_4 浸提剂顺序提取的硒与作物吸收能力(以含硒量表示)呈增长趋势。因此从总体上看,用 NaHCO_3 和 KH_2PO_4 浸提剂提取的硒与作物的吸收存在良好的相关性(相关系数分别为 0.626 和 0.629),因此,可以认为,用 NaHCO_3 和 KH_2PO_4 浸提剂提取的硒可以反映作物从土壤吸收硒的情况,而 NaHCO_3 一直被作为土壤有效硒的浸提剂广为应用^[6,7,12]。我们建议采用的 KH_2PO_4 也可以作为土壤有效硒的提取剂,以此判断土壤硒供给的可能程度。

比较表1和表4可以看出,用 KH_2PO_4 提取的硒含量与结合态中的可溶态 + 可交换态及碳酸盐结合态硒的含量非常接近,我们认为作物吸收的硒主要取决于土壤中可溶态、可交换态及碳酸盐结合态硒的总量。因而,用可溶态 + 可交换态及碳酸盐结合态硒衡量作物从土壤中吸硒的情况更为合理。由于不同种类作物从土壤中吸收提取硒的能力不同,使用时应注意作物吸收利用硒的特征与土壤中硒的结合形态。

参 考 文 献

1. 瞿建国,徐伯兴,龚书椿. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态. 环境化学, 1997, 16(3): 277—283
2. 瞿建国,徐伯兴,龚书椿. 氢化物发生-无色散原子荧光光度法测定土壤中有效态硒和总硒. 土壤通报, 1998, 29(1): 47—封3
3. 韩凤祥,胡霭堂等. 我国某些旱地土壤中锌的形态及其有效性. 土壤, 1990, 22(6): 302—306
4. 赵美芝. 影响土壤中硒有效性的若干因子. 土壤, 1991, 23(5): 236—240
5. 彭安,徐朗秋. 永寿大骨节病区硒的氧化还原电位及腐殖酸等的影响. 环境科学学报, 1988, 8(2): 164—171
6. 侯军宁,李继云. 土壤硒的形态及有效硒的提取. 土壤学报, 1990, 27(4): 405—410
7. 王子健,彭斌等. 大骨节病区水土中有机物对硒存在形态和生物有效性的影响. 环境科学, 1991, 12(4): 86—89
8. Balistriero L S, Chao T T. Selenium adsorption by goethite. Soil Sci. Soc. Am. J., 1987, 51(5): 1145—1151
9. Hamilton J W, Beath O A. Selenium uptake and conversion by certain crop plants. Agron. J., 1963, 55(6): 528—531
10. Hamilton J W, Beath O A. Amount and chemical form of selenium in vegetable plants. J. Agr. Food Chem., 1964, 12(4): 371—374
11. Bisbjerg B. Selenium in Plants and Soils. Dan. A.E.C., Risoe Rep. No.200,1972.150
12. Poole S. The determination of extractable plant available selenium from soils by electrothermal atomic absorption spectroscopy. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1988, 19(15): 1681—1691

STUDY ON SPECIATION DISTRIBUTION AND AVAILABILITY OF SELENIUM IN DIFFERENT SOILS OF SHANGHAI

Qu Jian-guo Xu Bo-xing Gong Shu-chun

(*Department of Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062*)

Summary

In this work, the speciation distribution and availability of selenium in different soils of Shanghai were studied. The results showed that selenium speciation was closely related to the pH and the contents of organic matter in soils, it existed mainly in the elemental, organic and sulfide bound forms, which accounted for 43—60% of the total selenium, secondly in the residue form, which accounted for 23—43%, and the amount of the other forms accounted for only 12—21%. Statistical analysis proved that the soluble, exchangable and carbonate bound forms of selenium were the most available for plants. This suggested that the methods to extract available selenium by NaHCO_3 or KH_2PO_4 could be used to evaluate the availability of Se in soils.

Key words Selenium, Speciation distribution, Availability, Soils