

# 低硒土壤中 $^{75}\text{Se}$ 的形态转化

李 书 鼎

(中国科学院沈阳应用生态研究所)

张 少 兰

(沈阳市环境监测中心站)

## 摘 要

用  $^{75}\text{SeO}_2$  水溶液分别按 0.131ppm 和 1.631ppm 比例处理暗棕色森林土。用这种土壤盆栽的小麦含 Se 分别为 0.023ppm 和 0.493ppm。小麦收获之后,对土壤残留的  $^{75}\text{Se}$  用不同的提取剂连续进行化学分级, $^{75}\text{Se}$  的各种形态按其占土壤总 Se 的百分比大小排序为:同位素交换态 Se >  $\text{NH}_4\text{OH}$  可提态 Se >  $\text{HNO}_3$  可提态 Se >  $\text{HCl}$  可提态 Se > 水溶态 Se >  $\text{K}_2\text{SO}_4$  可提态 Se。土壤残留  $^{75}\text{Se}$  主要以  $\text{NaHSO}_4$  同位素交换态存在,其量占土壤总硒 28%,  $\text{NH}_4\text{OH}$  可提态 Se 次之,占 20%;水溶态 Se 较少,仅 6—7%。以  $\text{SeO}_4^{2-}$  形式加入土壤的  $^{75}\text{Se}$  被土壤紧密吸附。

土壤物理和化学性质的复杂性,使分离并鉴别硒化合物成为十分困难的工作。特别是低硒土壤,更为测定某种硒化合物的存在增加了困难。虽然,使用外加硒的方法,使土壤中硒含量增大,便于观测硒进入土壤后的形态变化,但总硒浓度的增大,也使其在土壤中的行为不能和痕量时相一致,这是研究者们所不希望的。

本文采用  $^{75}\text{SeO}_2$  为示踪剂,利用放射性同位素示踪技术的灵敏性进行盆栽实验,既能满足对土壤中存在的痕迹是硒行为的模拟,又能很容易分离并检出某种形态硒化合物存在的数量。这种研究对选用何种形式硒肥以及如何提高作物对其的利用率,从而达到增加低硒地区作物的硒含量,都有着重要的理论和实际意义。

## 一、材料和方法

### (一) 土壤处理

土壤采自辽宁省桓仁县的暗棕色森林土。将土壤风干后过筛(3mm 孔径),加  $^{75}\text{SeO}_2$  水溶液,制成含硒量分别为 0.131ppm 和 1.631ppm 两个等级的土样。并在本所防鸟实验场进行小麦盆栽试验(品种为 5291),每盆栽土 6.5 公斤[含  $^{75}\text{Se} 7.4 \times 10^4 \beta_c (200 \mu\text{Ci})$ ],加尿素 1.3 克和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  3 克充分混合,放置三天后种植小麦。在小麦收割之后,取盆栽心土风干后,在研钵中研磨过筛,然后按下列程序进行土壤形态分组。

### (二) 土壤 $^{75}\text{Se}$ 化学分组程序

我们结合国外有关资料<sup>[1]</sup>,把土壤  $^{75}\text{Se}$  分组程序归纳如图 1 所示。每份土壤 0.8 克装入聚乙烯离心管中,放在闪烁探头中,测量放射性活度。每次加入提取剂数量为 8ml,在室温下放在康氏振荡器

上振荡,使其同土壤平衡。然后把它放在立式离心机上用 3000 转/分离心 15 分钟,除去上清液,残留在离心管中的土壤固体放射性活度再一次进行测定。每次 8 毫升试剂重复操作,直到试管中土壤固体放射性活度不变时为止,然后不需要干燥或洗涤,将一个提取剂加入土壤,重复上述操作,各种提取剂所用平衡时间如下:蒸馏水 24 小时; $\text{K}_2\text{SO}_4$  24 小时; $\text{NaHSeO}_3$  69 小时; $\text{NH}_4\text{OH}$  24 小时; $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  1 小时; $\text{H}_3\text{PO}_3$  和  $6\text{mol HCl}$  为 2 小时。

第一步水溶态硒:用蒸馏水提取出的 Se 是水溶性硒,它包括可溶性有机化合物、可溶性亚硒酸盐和硒酸盐等三种化学形式硒之和。

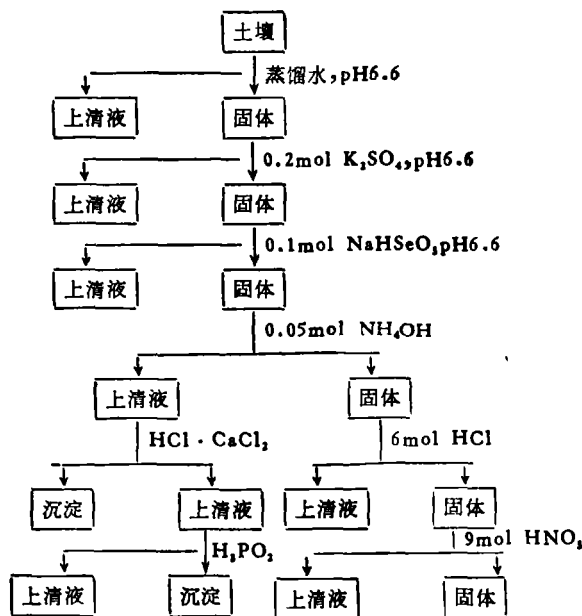


图 1 土壤  $^{75}\text{Se}$  形态分组流程图

Fig. 1 Flow diagram for chemical fractionation of  $^{75}\text{Se}$  from soil

第二步  $\text{K}_2\text{SO}_4$  可提态硒:这部分主要是与  $\text{SO}_4^{2-}$  结构和性质均相似的  $\text{SeO}_4^{2-}$  形态硒。

第三步同位素交换态硒:使用物理和化学性质相同的非放射性亚硒酸盐为提取剂,通过和土壤颗粒进行同位素交换,把被土壤吸附的不溶于水的  $\text{SeO}_4^{2-}$  提取出来。

第四步  $\text{NH}_4\text{OH}$  可提态硒:这部分硒的组成形式比较复杂,用  $\text{HCl}$  沉淀作用除去的  $^{75}\text{Se}$  是有机化合物蛋白质形式  $\text{Se}^{63}$ ;用  $\text{H}_3\text{PO}_3$  还原作用沉淀除去的  $^{75}\text{Se}$  主要是吸附(或包蔽)的 Se 和  $\text{NH}_4\text{OH}$  不溶的亚硒酸盐 Se 两部分之和。用  $\text{H}_3\text{PO}_3$  除不掉的是  $\text{NH}_4\text{OH}$  可溶而酸也可溶的硒的有机化合物。

第五步  $6\text{mol HCl}$  可提态硒:这部分 Se 主要是酸溶性亚硒酸盐。

第六步  $9\text{mol HNO}_3$  可提态硒:利用  $\text{HNO}_3$  的氧化性,把元素 Se 和重金属硒化物都氧化成亚硒酸盐从而被溶解提取出来。

综上所述,运用该程序可以把土壤  $^{75}\text{Se}$  分成下列 7 种形态:

- (1) 水溶态 Se:包括  $\text{SeO}_4^{2-}$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$  和水溶性有机 Se。
- (2)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  可提态 Se:主要是  $\text{SeO}_4^{2-}$ 。
- (3) 同位素交换态 Se:主要是  $\text{SeO}_4^{2-}$ 。
- (4)  $\text{NH}_4\text{OH}$  可提态 Se:酸不溶性含硒蛋白质、硒基氨基酸等有机化合物和  $\text{SeO}_4^{2-}$ 。
- (5)  $\text{HCl}$  可提态 Se:主要是  $\text{SeO}_3^{2-}$ 。

(6)  $\text{HNO}_3$  可提态 Se: 元素  $\text{Se}^0$ 、重金属硒化物。

(7) 残余硒: 究竟属于何种结构尚待研究。

## 二、结果与讨论

### (一) 低硒土壤 (0.131ppm) 中 $^{75}\text{Se}$ 存在的化学形态

$^{75}\text{SeO}_2$  水溶液加入土壤, 种植一季小麦, 这期间土壤与  $^{75}\text{Se}$  充分作用, 收获后土壤用各种提取剂连续浸取分析, 土壤  $^{75}\text{Se}$  存在的可能形态见表 1。由表可见, 各种形态  $^{75}\text{Se}$  占土壤总加入 Se 的百分数不同, 其大小顺序为: 同位素交换态 Se >  $\text{NH}_4\text{OH}$  可提态 Se >  $\text{HNO}_3$  可提态 Se >  $\text{HCl}$  可提态 Se > 水溶态 Se >  $\text{K}_2\text{SO}_4$  可提态 Se。用稳定同位素亚硒酸盐交换作用提取的 Se 所占的百分比最大, 大约为土壤总 Se 的 28—29%。这些 Se 是作为亚硒酸盐被土壤吸附而存在。有的研究者认为, 被水合铁氧化物吸附的亚硒酸盐离子是植物吸收的有效形式, 而且它很易转换成其它形式, 这对控制土壤硒溶解度的平衡极为重要<sup>[4]</sup>。用  $\text{NH}_4\text{OH}$  提取的 Se 占土壤总 Se 的 20%, 仅次于同位素交换态硒, 其化学结构主要是硒的有机化合物。据报道, 这些有机硒化合物对作物亦是有效的。用

表 1 暗棕色森林土中  $^{75}\text{Se}$  化学形态 (%)  
Table 1 Chemical forms of  $^{75}\text{Se}$  in soil (%)

样品号 Sample No.	水溶态 Water	$\text{K}_2\text{SO}_4$ 可提态 Extractive	$\text{NaHSeO}_3$ 交换态 Exchangeable	$\text{NH}_4\text{OH}$ 可 提态 Extractive	$\text{HCl}$ 可提态 Extractable	$\text{HNO}_3$ 可 提态 Extractable	残余 Residue
1	7.96	1.43	27.74	20.09	11.09	14.13	17.57
2	6.23	2.18	28.79	19.49	10.31	14.03	18.97
平均	7.10	1.81	28.27	19.79	10.70	14.08	18.27

6mol  $\text{HCl}$  提取出的 Se, 是包蔽在土壤颗粒里的亚硒酸盐离子, 它们和土壤颗粒结合较牢, 既不溶于水也不能被同位素交换出来, 因此植物利用起来就比较困难。用  $\text{HNO}_3$  氧化作用提取的  $^{75}\text{Se}$ , 是元素  $\text{Se}^0$  和硒化物, 数量大约占总 Se 的 14%, 这种形态硒既不溶于水也不溶于  $\text{HCl}$ , 只能用强氧化剂  $\text{HNO}_3$  才能提取出来, 可见它们在土壤中十分稳定, 植物几乎不大可能利用。水溶态和弱吸附态(用  $\text{K}_2\text{SO}_4$  提取部分), 这两部分  $^{75}\text{Se}$  之和大约为 8.4%。用  $\text{K}_2\text{SO}_4$  浸提出的  $^{75}\text{Se}$  是  $\text{SeO}_4^{2-}$  形式, 其量较小, 只有 1—2%。这可能与土壤 pH 有关, 因为暗棕色森林土偏酸性, 所以硒酸根较少是很自然的。

值得强调的是利用本程序连续提取之后, 仍有一部分 (约占 18%)  $^{75}\text{Se}$  残留在土壤中, 9 mol  $\text{HNO}_3$  的氧化作用也不能浸提, 这些 Se 被封闭在土壤微粒中, 对任何提取剂都是惰性的, 植物对它们无法利用, 它们的化学结构和性质有待进一步研究。

### (二) $^{75}\text{Se}$ 在土壤中的行为

通过上述讨论看出水溶性  $^{75}\text{Se}$  进入土壤之后, 90% 以上都转化为不溶于水的形式。它们的数量、理化性质和可能存在的化合物见表 2。  $^{75}\text{Se}$  在土壤中很容易发生下面的反应:

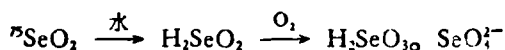


表 2 土壤不溶态 <sup>75</sup>Se 分析结果(%)

Table 2 The analytical results of insoluble <sup>75</sup>Se in the soil

项目 Item	弱吸附态 Weak by adsorptive	同位素交换态 Isotopically exchangeable	NH <sub>4</sub> OH 可提态 exchangeable by NH <sub>4</sub> OH			HCl 可 提态 Extractable by HCl	HNO <sub>3</sub> 可 提态 Extractable by HNO <sub>3</sub>	残余物 residue
			溶于 0.05mol NH <sub>4</sub> OH; 不溶 于 HCl + CaCl <sub>2</sub>	溶于 0.05mol NH <sub>4</sub> OH; 溶于 HCl + CaCl <sub>2</sub> ; 溶于 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	溶于 0.05N NH <sub>4</sub> OH; 溶 于 HCl + CaCl <sub>2</sub> ; 溶 于 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			
样品 1	1.43	27.74	9.19	1.94	8.96	11.09	14.13	17.57
样品 2	2.18	28.79	9.93	2.16	7.40	10.31	14.03	18.97
平均	1.81	28.27	9.56	2.05	8.18	10.70	14.08	18.27
理化性质	不溶于水, 溶于 0.2 mol K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	溶于 0.1mol NaHSeO <sub>3</sub>	溶于 0.05mol NH <sub>4</sub> OH; 不溶 于 HCl + CaCl <sub>2</sub>	溶于 0.05mol NH <sub>4</sub> OH; 溶于 HCl + CaCl <sub>2</sub> ; 溶于 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	溶于 0.05N NH <sub>4</sub> OH; 溶 于 HCl + CaCl <sub>2</sub> ; 溶 于 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	溶于 6mol HCl	溶于 9mol HNO <sub>3</sub>	不溶于本 程序所使 用的所有 提取剂。
化合物 (离子或分子)	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	蛋白质等有 机 化合物	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	硒基氨基 酸 等有机 化合物	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Se <sup>0</sup> , 硒化物 等	—

注: 土壤样品含硒 0.131ppm.

阴离子和土壤作用, 发生物理和化学变化, 被土壤吸附、沉淀成包蔽成为不溶态; 或者发生 SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 化学反应, +4 价变成 +6 价, 或者降为零价和 -2 价; 或者变为有机硒化合物等同样都是不溶的形式。

将表 2 中结构相同的化合物百分数相加得到表 3。表 3 结果说明, 土壤-小麦系统 3 个月的生化和理化作用, 土壤内的 Se 仍以亚硒酸根形式存在。同时也发生了明显地化学转化, 各种结构化合物按所占百分比大小排序: Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ≥ 有机硒化合物 > Se<sup>0</sup> 和硒化物 > SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。土壤硒的这些转换快慢程度也不相同。在 3 个月里, 若转换百分数 > 10% 为快, 低于 10% 为慢的话, 可把 Se<sup>6+</sup>(SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 在土壤中的转换用图 2 表示。

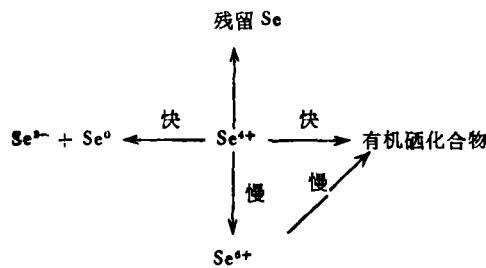


图 2 土壤中 <sup>75</sup>Se 存在的几种价态以及它们的转换

Fig. 2 Valences of <sup>75</sup>Se presented in the soil and their transformation

表 3 土壤不溶态 Se 化合物百分比

Table 3 The percentage of the insoluble Se compounds in soil (%)

样品号 Sample No.	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	有机硒化物 Organic Se	Se <sup>0</sup> 和硒化合物 Selenides	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	残余 Residue
1	40.77	18.15	14.13	1.43	17.57
2	41.26	17.33	14.03	2.18	18.97
平均	41.01	17.74	14.08	1.81	18.27

### (三) 土壤 Se 含量对小麦籽实 Se 的影响

使用外加 Se 量不同的土壤种植小麦, 在收获之后, 放射性测量结果见表 4。小麦籽实 Se 含量与土壤硒含量成正相关。含 Se 0.131 ppm 的土壤对应的小麦 Se 含量为 0.023 ppm, 而含 Se 1.631 ppm 的土壤小麦硒为 0.493 ppm。因为土壤硒都是以  $^{75}\text{SeO}_2$  水溶液形式加入的, 即加入的 Se 全是水溶的, 对小麦吸收利用都有效<sup>[1]</sup>, 所以土壤 Se 含量越高, 小麦含 Se 愈多。由此可见, 增加土壤中水溶性 Se 含量是提高作物 Se 的有效措施。

## 三、小 结

土壤中 Se 主要以同位素交换态和  $\text{NH}_4\text{OH}$  可提态存在, 二者之和差不多为总 Se 的 48%, 其化学结构则主要是  $\text{SeO}_3^{2-}$  和有机 Se 化合物, 占 59%

表 4 土壤  $^{75}\text{Se}$  含量对小麦籽实  $^{75}\text{Se}$  含量的影响

Table 4 Effect content of  $^{75}\text{Se}$  in the soil on the  $^{75}\text{Se}$  content in seed content in seeds of wheat

土壤 $^{75}\text{Se}$ Soil (ppm)	样品号 Sample No.	小麦籽实中 Se 数量 Content of Se in wheat	
		dpm/g (drymatter)	ppm
0.131	1	7562.6	0.0235
	2	7061.4	0.0219
	平均	7312.0	0.0227
1.631	1	25465.9	0.6146
	2	15379.2	0.3711
	平均	20422.6	0.4929

$\text{SeO}_2$  水溶液加入土壤时, 被土壤牢固地吸附, 经过一季小麦(3 个月左右), 90% 以上的 Se 变成水不溶的形式。在这部分 Se 中,  $\text{SeO}_3^{2-}$  形式最多约占 41%; 有机 Se 次之, 约占 18%; 元素 Se 和金属硒化物约占 14%;  $\text{SeO}_3^{2-}$ -Se 较少, 占 2% 左右。

## 参 考 文 献

- [1] 程伯容等, 1981: 生态环境中微量元素硒与克山病。生态学报, 第 1 卷 3 期, 263—273 页。
- [2] Cary, E. E. et al., 1967: Reaction of Selenite-Selenium added to soils that produce low-selenium forage. Soil Sci. Amer. Proc., 31: 21—40.
- [3] Döck et al K. J., 1982: Selenium, the handbook of environmental chemistry, 3(B), 49—51. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [4] Whitehead, E. I., et al., 1955: Studies with selenium 75. II. Comparison of selenium and sulfur metabolism in wheat. Proc. South Dakota Acad. Sci., 34: 52—57.

## TRANSFORMATION OF THE $^{75}\text{Se}$ IN LOW- $\text{Se}$ SOIL

Li Shuding

*(Institute of Shenyang Applied Ecology, Academia Sinica)*

Zhang Shaolan

*(Shenyang Environmental Monitoring Centre)*

### Summary

Dark brown forest soil was treated with radioactive aqueous solution of  $^{75}\text{SeO}_3$  at rate of 0.131 ppm and 1.631 ppm. Wheat was planted on the soil contained Se of 0.023 ppm and 0.493 ppm respectively. After the wheat being harvested, residual  $^{75}\text{Se}$  in the soil was fractionated by various extractants. Various forms  $^{75}\text{Se}$  in the soil were in the order of isotopically exchangeable Se > that extracted by  $\text{NH}_4\text{OH}$  > extracted by  $\text{HCl}$  > that water soluble > that extracted by  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  $^{75}\text{Se}$  in the soil was present mainly as the form exchanged by  $\text{NaHSeO}_3$ . This fraction of Se constituted 28% of the total Se in soil, that extracted by  $\text{NH}_4\text{OH}$  20%; that soluble in water, 6—7%. Most of  $^{75}\text{Se}$  being in the form of  $\text{SeO}_3^{2-}$  added to the soil was quickly adsorbed by the soil. The results of the experiments also indicated that more than 90% of soluble Se was transformed into insoluble forms including organic Se and inorganic Se in the form of the  $\text{SeO}_3^{2-}$ . In addition, the  $\text{SeO}_3^{2-}$  may also be reduced to  $\text{Se}^0$  and Selenides. Thus the availability of Se for plants was reduced. Content of Se in wheat have a directly correlated to that in the soil. It is suggested that to raise soluble Se in the soil is an important practice for increasing Se in wheat.