

ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会
科学出版社

主办
出版

2015

第52卷 第5期

Vol.52 No.5



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 5 期 2015 年 9 月

目次

综述与评论

- 基于文献计量分析的近30年国内外土壤科学发展过程解析 宋长青 谭文峰 (957)
土壤生态系统服务的概念、量化及其对城市化的响应 吴绍华 虞燕娜 朱江等 (970)

研究论文

- 基于土壤系统分类的河南省土壤有机质时空变异 李玲 张少凯 吴克宁等 (979)
皖南第四纪红土伊利石结晶度值与风化强度的关系 刘莉红 胡雪峰 叶玮等 (991)
青海民和官亭盆地喇家遗址古耕作土壤层微形态研究 张玉柱 黄春长 庞奖励等 (1002)
基于成像光谱技术预测氮素在土壤剖面中的垂直分布 李硕 汪善勤 史舟 (1014)
基于探地雷达的典型喀斯特坡地土层厚度估测 王升 陈洪松 付智勇等 (1024)
淮河流域地表干湿变化的时空分布特征 曹永强 徐丹 曹阳 (1031)
神府矿区弃土弃渣体侵蚀特征及预测 郭明明 王文龙 李建明等 (1044)
砂石条形覆盖下土壤水分蒸发动态研究 赵丹 李毅 冯浩 (1058)
pH和三种阴离子对紫色土亚硒酸盐吸附-解吸的影响 周鑫斌 于淑慧 谢德体 (1069)
土壤非交换性钾释放动力学特征及其生物有效性 李婷 王火焰 陈小琴等 (1078)
生物质灰对红壤酸度的改良效果 时仁勇 李九玉 徐仁扣等 (1088)
小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究 李洋 宋洋 王芳等 (1096)
不同温度玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理 张默 贾明云 卞永荣等 (1106)
十溴联苯醚对秀丽隐杆线虫毒性研究 王赢利 陈建松 阳宇翔等 (1116)
稻草和三叶草分解对微型土壤动物群落的影响 王慧 桂娟 刘满强等 (1124)
沿海区土壤线虫对海水入侵土壤盐渍化的响应 王诚楠 张伟东 王雪峰等 (1135)
土壤团聚体N₂O释放与反硝化微生物丰度和组成的关系 周汉昌 张文钊 刘毅等 (1144)
基于产量、氮效率和经济效益的春玉米控释氮肥掺混比例 王寅 冯国忠 张天山等 (1153)

问题讨论

- 中国土壤系统分类基层单元土族建设现状与命名上存在的问题 易晨 马渝欣 杨金玲等 (1166)

研究简报

- 干旱与重吸水对人工藻结皮光合特性的影响 吴丽 杨红 兰书斌等 (1173)
咸水灌溉对沙漠防护林植物根系分布及风沙土演变的影响 李从娟 唐俊妍 高培等 (1180)
不同NaNO₃浓度下可变电荷土壤铜离子解吸率的分配及影响因素 张政勤 罗文贱 陈勇等 (1188)

封面图片: 不同浓度十溴联苯醚对秀丽隐杆线虫的毒性 (由王赢利提供)

DOI: 10.11766/trxb201409290496

pH和三种阴离子对紫色土亚硒酸盐吸附-解吸的影响*

周鑫斌^{1, 2} 于淑慧¹ 谢德体^{1†}

(1 西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

(2 西南大学土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室, 重庆 400716)

摘要 pH和三种竞争性阴离子对紫色土亚硒酸盐吸附-解吸的影响的研究结果表明, 随着pH的增大, 紫色土对亚硒酸盐的吸附量减少, 酸性条件下紫色土对亚硒酸盐吸附量最大。平衡液中加入磷酸氢二钠显著降低了土壤对亚硒酸盐的吸附, 硫酸盐对紫色土吸附亚硒酸盐的影响很小, 低浓度碳酸氢根离子对紫色土吸附亚硒酸盐具有促进作用, 但高浓度的碳酸氢根离子则降低了紫色土吸附亚硒酸盐。磷酸氢根离子和硫酸根离子对亚硒酸盐吸附的影响符合Langmuir和Freundlich拟合方程式, 决定系数 R^2 值均在0.90以上。三种阴离子对亚硒酸盐的解吸影响不同, 当有磷酸氢根离子和碳酸氢根离子存在时, 亚硒酸盐的解吸率增大, 而硫酸根离子的存在却对紫色土亚硒酸盐的解吸影响不大。在紫色土地区农业生产中采用含磷酸盐肥料和碱性碳酸氢铵肥料, 这些措施可能增加土壤硒的有效性, 进而增加植物硒吸收和积累。认识紫色土固液界面硒的吸附-解吸规律, 可为提高紫色土地区硒生物有效性, 从而进一步提高农产品中硒含量提供科学依据。

关键词 pH; 阴离子; 亚硒酸盐; 吸附; 解吸

中图分类号 S151.9*3 **文献标识码** A

硒是人类必需的微量营养元素, 对人类的健康非常重要^[1], 通过植物获得硒是最安全最有效的途径之一, 植物硒含量决定了人体硒摄入^[2]。可见增加土壤有效硒含量是非常重要的, 其中对植物最有效的是土壤溶液中的有效硒, 而土壤的吸附-解吸平衡潜在影响到土壤溶液中硒的浓度, 进而影响了植物对硒的吸收和积累。

土壤对亚硒酸盐的吸附机制是内配体交换吸附机制, 所以其对植物的有效性较差^[3-6]。那么亚硒酸盐在土壤中的有效性可能受多种物理和化学因素的影响, 包括pH、氧化还原电位、矿物组成和影响土壤表面吸附电位的竞争离子^[7]。通过纯氧化物赤铁矿和三水铝矿培养试验发现, 溶液pH会影响氧化物表面电荷进而影响矿物对亚硒酸盐的吸附^[8]。Lee^[5]和Dhillon^[4]等发现在酸性土壤上, 亚硒酸盐的吸附能力要高于碱性土壤, 其竞争阴离子存在时也可能影响阴离子在土壤矿物表面

的吸附作用, 这种作用常表现为, 促进、竞争和无影响^[9]。土壤对磷酸盐与亚硒酸盐的吸附都是配体交换吸附机制, 两者可能存在竞争吸附作用。He等^[10]研究表明, 溶液中加入 $5 \mu\text{g cm}^{-3}$ 的磷酸盐可以减少30%至70%的土壤硒吸附, Singh和Singh^[11]报道, 土壤中加入 50 mg kg^{-1} 的磷酸盐, 可以增加植物硒含量, 而加入 100 mg kg^{-1} 的磷酸盐则降低了植物硒含量。而对于硫酸根离子对亚硒酸盐的影响不同的研究者结果不同, Dhillon^[4]发现, 硫酸根离子减少了土壤对硒的吸附。然而Lee等^[5]发现硫酸根离子对土壤硒的吸附基本没有影响, 这可能与不同土壤的性质如土壤的矿物组成有关。农业生产施肥中, 复合肥和磷肥等大量的施用会带入土壤大量的阴离子, 其中以磷酸根、硫酸根、碳酸根为最多, 大量的阴离子会对土壤硒的有效性产生影响, 进而影响植物硒吸收。以往对硒的吸附-解吸研究主要集中在硒的吸附等温

* 国家自然科学基金项目(31372141; 31101610)、中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2013B045; 2362015xk06)资助

† 通讯作者, E-mail: xdt@swu.edu.cn

作者简介: 周鑫斌(1978—), 副教授, 主要从事植物硒营养生理研究。E-mail: zxbissas@163.com

收稿日期: 2014-09-29; 收到修改稿日期: 2015-04-22

线方程的拟合和单因子对硒吸附的影响,而关于紫色土硒吸附解吸及不同阴离子对其的影响还未见报道。紫色土是我国四川盆地地区的主要土壤,其中中性紫色土的面积最大,通过研究pH和三种阴离子对紫色土亚硒酸盐吸附-解吸的影响,对于提高中性紫色土硒生物有效性具有重要的理论和现实意义。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤为四川盆地分布面积最大的中性紫色土,

采自重庆市北碚区西南大学空白试验田20~40 cm的低磷土壤,土壤经风干后去除有机物残体和杂物,磨细后过2 mm筛备用。土壤的基本理化性质如表1所示。

1.2 试验设计

紫色土对硒的吸附试验:分别称取0.800 g的磨细的土样加入到100 ml的离心管中,加入含硒量分别为0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 的亚硒酸钠($\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)标准溶液20 ml(背景电解质为0.01 mol L^{-1} 的 NaNO_3),每个处理设3次重复。用控温离心机离心,然后振荡72 h,在转速为4 000 r min^{-1} 的离心机中离心10 min,吸附试验

表1 紫色土的基本理化性质

Table 1 Selected physical and chemical characteristics of the purple soil in the study

土壤 Soil	有机质 Organic matter (g kg^{-1})	有效磷 Available P (mg kg^{-1})	速效钾 Readily available K (mg kg^{-1})	有效硫 Available $\text{SO}_4\text{-S}$ (mg kg^{-1})	pH	全硒 Total-Se (mg kg^{-1})	全铝 Total-Al (g kg^{-1})	全铁 Total-Fe (g kg^{-1})	阳离子交换量 CEC (cmol kg^{-1})
紫色土 Purple soil	12.42	2.62	101.2	3.1	7.74	0.235	8.1	29.1	18.7

过程中保持温度为25(± 1) $^{\circ}\text{C}$ 恒温,过滤测定上清液中硒的浓度,水样硒的硝化和测定采用Zhang等^[12]的方法,消化后的样品用AF-610A原子荧光光谱仪测定(下同)。

pH对紫色土吸附亚硒酸盐的影响:分别称取0.800 g的磨细的土样加入100 ml的离心管中,加入19 ml 0.01 mol L^{-1} 的 NaNO_3 溶液,用0.1 mol L^{-1} HNO_3 和 NaOH 将pH分别调为3、4、5、6、7、8、9,每个处理设3次重复。先在振荡机上震荡72 h,重新调节悬浮液的pH后,加入硒含量为6.35 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 的亚硒酸钠溶液,最后溶液体积为20 ml。重新振荡72 h,然后在转速为4 000 r min^{-1} 的离心机中离心10 min,过滤测定上清液中硒的浓度。

三种竞争阴离子对紫色土吸附亚硒酸盐的影响:同上的方法用于竞争离子对紫色土硒吸附的影响,分别称取0.800 g的磨细的土样加入100 ml的离心管中,加入含硒量为6.35 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 的硒溶液,同时加入磷酸氢二钠溶液、硫酸钠溶液和碳酸氢钠溶液浓度分别为0.2、0.3、0.6、1.1、1.6、6.5、10 mmol L^{-1} ,调节各溶液的pH为7,最终加入的体

积均为20 ml,每个处理设3次重复,用控温离心机离心,然后振荡72 h,在转速为4 000 r min^{-1} 的离心机中离心10 min,吸附试验过程中保持温度为25(± 1) $^{\circ}\text{C}$ 恒温,过滤测定上清液中硒的浓度。

选择磷酸氢二钠溶液和硫酸钠溶液分别为1.6和6.5 mmol L^{-1} 的两个浓度进行吸附动力学试验。溶液中硒的浓度为0、2.5、5、7.5、10、12.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$,调节溶液pH为7,按照前述步骤进行硒的吸附试验。

三种阴离子对紫色土解吸亚硒酸盐的影响:为了测定土壤吸附硒的可逆性,像以上试验一样准备两组添加12.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 的亚硒酸钠吸附管进行吸附试验。吸附阶段后的留在离心管中的固体残渣用乙醇彻底清洗干净,然后往每个管中分别添加20 ml的蒸馏水、磷酸氢根溶液(0.2 mmol L^{-1} 、3.2 mmol L^{-1}),硫酸根溶液(0.2 mmol L^{-1} 、3.2 mmol L^{-1})和碳酸氢根溶液(0.2 mmol L^{-1} 、3.2 mmol L^{-1}),调节所有溶液的pH为7,悬浮液在振荡机上震动72 h,如上离心,测定上清液中硒的浓度。

1.3 吸附结果的模拟及分析方法

本文中采用两种方程式对紫色土对亚硒酸盐的吸附进行拟合, 分别为Langmuir方程和Freundlich方程。采用Langmuir方程对吸附等温线进行拟合时, 因为当土壤溶液浓度低时, Langmuir方程在吸附量和土壤溶液浓度之间大体上呈直线关系。

Langmuir方程式为:

$$S = bCK / (1 + bC)$$

式中, S 为土壤硒的吸附量 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), b 为与黏结强度有关的固定值, K 为硒吸附的最大值 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), C 为平衡溶液中硒的浓度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)。平衡液中硒的浓度采用原子荧光吸收分光光度计测定。

采用Freundlich 方程对吸附等温线进行拟合。

Freundlich 方程式为:

$$\lg [S] = \lg K_d + 1/n \lg [C]$$

式中, 指数 n 表示土壤吸附溶质时的自由能; K_d 为Freundlich 的分配系数, 表示土壤的总吸附容量。

1.4 数据处理

用Excel 2003和SPSS 18.0软件进行统计分析及绘图, 采用Duncan统计方法进行显著性分析。

2 结 果

2.1 紫色土对亚硒酸盐的吸附等温线

随着平衡溶液中亚硒酸盐浓度的增加, 紫色土对亚硒酸盐吸附量迅速增加, 说明土壤平衡溶液中亚硒酸盐浓度越高, 吸附量越大。亚硒酸盐的吸附量范围在55.8和254.8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 之间, 本试验中溶液中最大亚硒酸盐添加浓度为12.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 时, 土壤亚硒酸盐吸附量为254.8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (图1)。紫色土对亚硒酸盐的吸附曲线可以用Langmuir方程拟合, 相关系数为0.961 8, 亚硒酸盐吸附的最大值为454.6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, 同时也可以使用Freundlich方程拟合, 相关系数为0.961 1。

2.2 不同pH对紫色土吸附亚硒酸盐的影响

从图2可以看出, 随着土壤溶液pH的升高, 土壤对硒的吸附量减少, 中性紫色土对亚硒酸盐的吸附量在26%~82%之间, 最大值出现在酸性条件下, pH为3时最大, 吸附值为130.1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 。当pH在9的条件下, 亚硒酸盐的吸附量达到最低值, 仅有26%的亚硒酸盐被土壤吸附。这说明土壤的pH

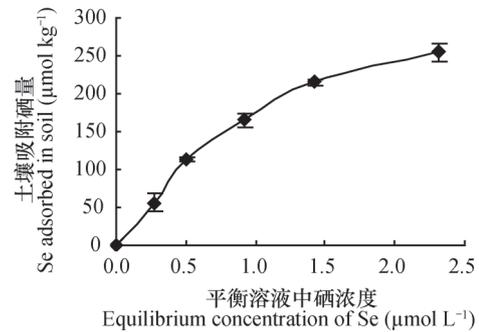


图1 紫色土对亚硒酸盐的吸附等温线

Fig.1 Se adsorption isotherm of the purple soil

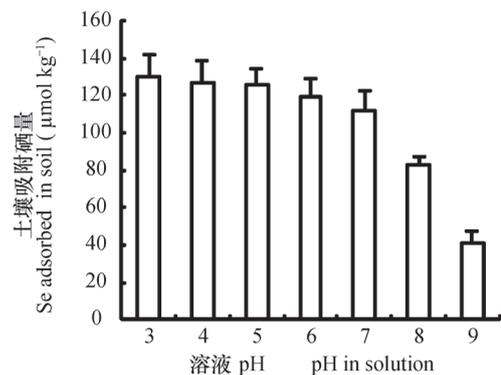


图2 pH对紫色土吸附亚硒酸盐的影响

Fig.2 Selenite adsorption on the purple soil as a function of pH

能直接影响土壤溶液中亚硒酸盐的浓度, 进而影响植物对土壤有效硒的吸收。

2.3 竞争阴离子对紫色土吸附亚硒酸盐的影响

图3为磷酸氢根离子对紫色土吸附亚硒酸盐的影响, 可以看出当加入0.2 mmol L^{-1} 的磷酸氢根离子时, 土壤对硒的吸附量显著下降, 和不加磷酸氢根离子相比, 下降了39.62%。随着磷酸氢根离子的浓度继续增加, 对土壤吸附硒的影响程度变小。图4为硫酸根离子对土壤吸附亚硒酸盐的影响, 当溶液中存在硫酸根离子时, 可以看出硫酸根离子出现并没有显著影响亚硒酸盐的吸附。图5为碳酸氢根离子对土壤吸附亚硒酸盐的影响, 可以看出当碳酸氢根离子的浓度是0.3 mmol L^{-1} 时, 显著地增加了土壤亚硒酸盐的吸附, 增加了20.37%。随着碳酸氢根离子浓度的继续增大, 对土壤吸附亚硒酸盐的影响程度变小, 至6.5 mmol L^{-1} 时与亚硒酸盐表现轻度的竞争效应。

从表2可以看出, 磷酸氢根离子和硫酸根离子对紫色土吸附亚硒酸盐的影响能很好地用Langmuir

方程拟合, 决定系数 R^2 值均在0.90以上, 达极显著水平。表2中的 K 值为土壤吸附亚硒酸盐的最大值, 当磷酸氢根离子存在时, K 值显著减小, 当加入1.6 mmol L⁻¹的磷酸氢根离子时, 从454.6下降至108.7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, 降低了76.09%; 而当土壤溶液中存在硫酸根离子时, 却没有显著影响最大吸附量 K 值。 b 是与黏结强度有关的固定值, 也可以用于竞争离子对硒吸附的影响(表2), 当加入1.6 mmol L⁻¹的磷酸氢根离子时, b 值从0.56下降至0.08, 降低了85.71%, 说明磷酸氢根离子的出现降低了土壤对亚硒酸盐的黏结强度, 而对于硫酸根离子几乎没有影响。

磷酸氢根离子和硫酸根离子对紫色土吸附亚硒酸盐的数据也能很好地符合Freundlich方程式(表2), 相关系数为0.96以上。其中 K_d 值为分配系数, 分配系数越大, 土壤对硒的吸附能力越强。

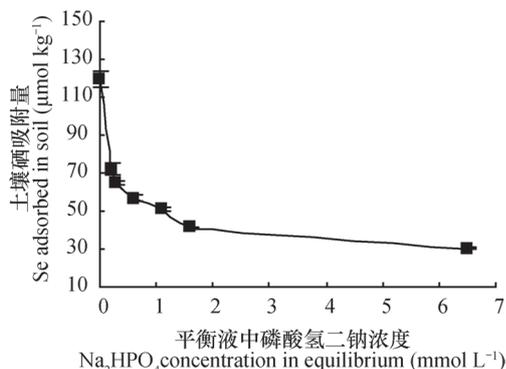


图3 平衡液中不同浓度的磷酸氢二钠对紫色土吸附亚硒酸盐的影响

Fig.3 Effect of concentration of Na_2HPO_4 in the equilibrium solution on Se adsorption by the purple soil

当加入1.6和6.5 mmol L⁻¹的磷酸氢根离子时, K_d 值为10.16和7.94, 与不含阴离子的溶液相比显著减小。而有硫酸根离子存在时影响很小。以上这些结果说明磷酸氢根离子显著降低了紫色土吸附亚硒酸盐的量, 而硫酸根离子与亚硒酸盐之间却存在很小的竞争。

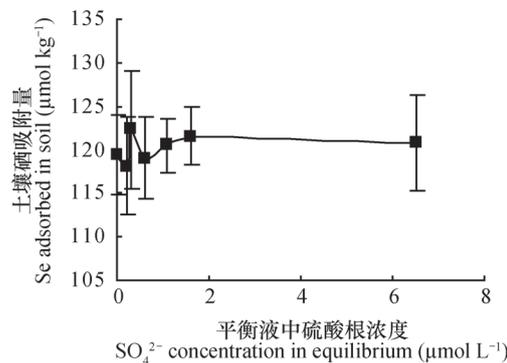


图4 不同浓度的硫酸根离子对紫色土吸附亚硒酸盐的影响
Fig.4 Effect of concentration of SO_4^{2-} on Se adsorption by the purple soil

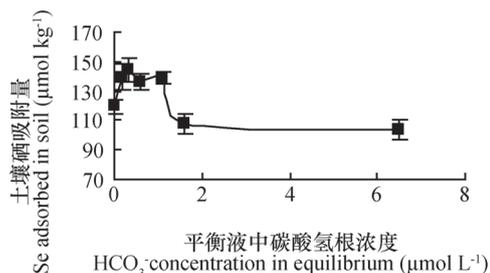


图5 不同浓度的HCO₃⁻对紫色土吸附亚硒酸盐的影响
Fig.5 Effect of concentration of HCO_3^- on Se adsorption by the purple soil

表2 不同竞争离子对紫色土吸附硒的Langmuir和Freundlich拟合方程参数

Table 2 Equation parameters fitted by Langmuir and Freundlich for a variety of ions competing with Se for adsorption in the purple soil

竞争离子 Competitive ion	Langmuir方程 $S = bCK / (1 + bC)$			Freundlich方程 $\lg [S] = \lg K + 1/n \lg [C]$		
	Langmuir Equation			Freundlich Equation		
	b	K	R^2	K	$1/n$	R^2
Se	0.56	454.6	0.961 8	160.6	0.705 0	0.961 1
Se+1.6 mmol L ⁻¹ HPO ₄ ²⁻	0.08	108.7	0.899 8	10.2	0.696 2	0.987 9
Se+6.5 mmol L ⁻¹ HPO ₄ ²⁻	0.06	125.0	0.912 2	7.9	0.771 6	0.992 1
Se+1.6 mmol L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	0.80	416.7	0.914 7	141.8	0.641 1	0.993 6
Se+6.5 mmol L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	0.50	526.3	0.984 2	168.8	0.731 1	0.988 4

2.4 吸附硒的分配系数

为了更好地比较磷酸氢根离子和硫酸根离子对紫色土吸附硒的影响, 计算了不同硒浓度下的 K_d 值 (分配系数), 如表3所示。 K_d 值可以用来评价硒的生物有效性, 高的 K_d 值表示硒更容易被土壤通过吸附反应被固定, 而 K_d 值较低时, 表明大部分的硒存在于土壤溶液中, 用于植物的吸收。当加入 1.6 和 $6.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的磷酸氢根离子时, 与不加竞争离子的溶液相比, K_d 值下降了95%以上。然而当 1.6 和 $6.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的硫酸根离子存在时, K_d 值基本上没什么变化。说明磷酸氢根离子在紫色土中可以减少亚硒酸盐的固定, 增加了土壤溶液中亚硒酸盐的浓度, 而硫酸根离子的影响却不明显。

2.5 竞争离子对紫色土解吸亚硒酸盐的影响

解吸率是亚硒酸盐的解吸量与亚硒酸盐的吸附量的比值。从表4可以看出, 三种不同竞争离子对亚硒酸盐的解吸率影响不同。当土壤溶液中磷酸氢根离子存在时, 亚硒酸盐的解吸率显著高于不加阴离子的提取液, 当 0.2 mmol L^{-1} 和 3.2 mmol L^{-1} 的磷酸氢根离子存在时, 增加了2.72倍和1.50倍, 而硫酸根离子的加入基本上没有影响亚硒酸盐的解吸。当碳酸氢根离子存在时, 也增加了土壤亚硒酸盐的解吸, 与用去离子水对照相比, 增加了1.41倍和1.99倍。这些结果说明亚硒酸盐的解吸与提取溶液中存在的阴离子有关, 当提取液中含有磷酸氢根离子和碳酸氢根离子时, 亚硒酸盐的解吸率显著提高, 但硫酸根离子却对亚硒酸盐的解吸影响很小。

表3 磷酸氢根离子和硫酸根离子对紫色土吸附亚硒酸盐的分配系数

Table 3 Effect of HPO_4^{2-} and SO_4^{2-} on distribution coefficients of SeO_3^{2-} adsorption by the purple soil

SeO ₃ ²⁻ 浓度 Concentration of SeO ₃ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	分配系数 K_d 值 Distribution coefficients K_d (L kg ⁻¹)				
	Se	1.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ HPO_4^{2-}	6.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ HPO_4^{2-}	1.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ SO_4^{2-}	6.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ SO_4^{2-}
	2.5	206.5	8.6	6.89	235.4
5.0	220.1	6.17	5.41	173.4	202.3
7.5	178.8	6.3	5.53	119.2	195.6
10.0	151.1	5.27	5.01	121.2	151.1
12.5	110.3	4.99	4.48	104.7	132.8

表4 竞争离子对紫色土解吸亚硒酸盐的影响

Table 4 Effect of competitive ions on desorption of selenium from the purple soil

	去离子水 Deionized water	0.2 mmol L ⁻¹ HPO_4^{2-}	3.2 mmol L ⁻¹ HPO_4^{2-}	0.2 mmol L ⁻¹ SO_4^{2-}	3.2 mmol L ⁻¹ SO_4^{2-}	0.2 mmol L ⁻¹ HCO_3^-	3.2 mmol L ⁻¹ HCO_3^-
解吸量 Se Desorption ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	10.03	37.31	25.08	13.55	11.46	24.19	30.02
解吸率 Desorption rate (%)	3.29	12.24	8.23	4.45	3.76	7.94	9.85

3 讨论

阐明硒在紫色土固液相界面吸附—解吸行为对于提高紫色土硒生物有效性具有重要意义。不同土壤硒的最大吸附量不同,紫色土对亚硒酸盐吸附的最大值为 $454.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$,美国南达科塔州土壤硒吸附最大值为 $202.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ^[5],而印度Barwal山谷土壤硒吸附最大值为 $342.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ^[13]。据报道,土壤“饱和”吸附量主要决定于土壤的氧化铁和黏粒含量^[14],随着土壤氧化铁(特别是无定形氧化铁)含量越高,硒的吸附量越大^[15],含氧化铁含量较高的土壤是砖红壤(Fe_2O_3 12.6%)和红壤(Fe_2O_3 4.47%),紫色土其结晶氧化铁(Fe_2O_3 1.25%~2.01%)含量低于上述两种土壤^[16]。所以其对亚硒酸盐的最大吸附量也低于上述两种土壤,由此我们可以推测,在我国地带性土壤上,对亚硒酸盐吸附力从高到低的顺序大致为:砖红壤>红壤>紫色土>黑土>黄褐土>暗棕壤>褐土>黑钙土>栗钙土>灰漠土,这可为我们预测硒缺乏和有针对补硒提供一些指导。土壤氧化物、黏粒含量和黏粒矿物组成,对亚硒酸盐的吸附和解吸中起着重要的作用,黏粒含量与亚硒酸盐最大吸附量呈正相关关系^[16-17],同样去除氧化铁土壤的解吸率明显增加,这可能是由于土壤中的氧化铁与亚硒酸盐形成了氢氧化铁复合物或有机质铁复合物之故^[15]。因此,探索影响紫色土固液界面水溶性硒吸附和解吸的条件,从而有效地调控土壤中亚硒酸盐的吸储与供释,提高紫色土硒的生物有效性具有非常重要的现实意义。

pH主要影响土壤吸附能的变化,是一个强度因素^[14]。随着土壤溶液pH增大,紫色土吸附亚硒酸盐的量变小(图1)。Johnsson^[18]测定了泥炭土和黏土上的春小麦及冬油菜对硒的积累,发现生长在pH高的土壤中的植物含硒量高。中性土壤中紫花苜蓿对硒的积累量明显高于酸性土壤,生长在石灰改良后的土壤上植物的含硒量较改良前高^[5]。出现这种现象的原因可能在于:低pH条件下(pH<5),硒易形成可溶性金属络合物,同时次生铝矿物溶解度增加,降低硒的有效性;高pH时,土壤表面的负电荷增加,氢氧化铁可取代吸附位点上的 SeO_3^{2-} ,使 SeO_3^{2-} 进入溶液,导致硒的生物有效性增加^[4-6, 15-16]。总之,土壤pH是控制植物对土壤硒吸收的重要因素之一。

土壤对硒的吸附能力可受到多种竞争离子的影响。平衡液中加入 1.6 和 $6.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的磷酸氢根离子时,与不加竞争离子的对照溶液相比, K_d 值下降了95%以上(表3)。表明竞争离子磷酸氢根离子显著降低了紫色土吸附亚硒酸盐的量,而硫酸根离子与亚硒酸盐之间吸附竞争作用非常小,可能因为硫酸根离子和亚硒酸盐不是一个吸附位点,两者之间不存在竞争作用,或者是土壤对亚硒酸盐相比硫酸根离子具有更高的结合能^[5]。而磷酸氢根离子与亚硒酸盐在土壤表面吸附均为内配体交换机制,磷酸氢根离子与亚硒酸盐竞争吸附作用主要体现在吸附位点的数量和两种配体离子的强度,磷酸氢根离子是更强的配体离子,与亚硒酸盐同时存在时,磷酸氢根离子优先被土壤吸附,进而减少了土壤对亚硒酸盐的吸附。竞争离子通过与亚硒酸盐竞争土壤有效吸附位点而影响硒的吸附行为,这种竞争能力的强弱依赖于竞争离子与土壤表面的亲和性和溶液中竞争离子的相对浓度。Goldberg^[19]得出,针铁矿对各种阴离子的吸附亲和顺序为,磷酸氢根>碳酸根>亚硒酸根>硫酸根。吸附结合能越大,竞争吸附能力越强。非常有趣的是,本研究通过紫色土得出的结论与针铁矿得出的结论相似,吸附结合能越大的,优先被土壤吸附,从而减少竞争离子的吸附。吸附结合能越强的离子对其他离子的解吸能力也越强,磷酸氢根离子存在时显著增加了土壤亚硒酸盐的解吸。

关于低浓度的碳酸氢根离子能促进土壤对亚硒酸盐的吸附的原因,Wijnja和Schulthess^[20]用铝氧化物吸附碳酸氢根离子的结果给出了很好解释,当氧化物吸附低量的碳酸氢根离子时,形成了额外的反应质子位点,增加了额外的表面正电荷(式(1)和式(2)),进而促进了铝氧化物对其他含氧酸根(如 SeO_3^{2-})的吸附^[20]。



当高浓度碳酸氢根离子吸附占据在特别的位点,就阻止质子运动和静电相互作用,因此也阻止了阴离子亚硒酸盐-的竞争作用^[20],因而降低了土壤对亚硒酸盐的吸附。通过以上分析对于农业生产有重要的实践意义,比如含磷酸盐肥料的施用和碱性碳酸氢铵肥料,这些措施可能增加土壤硒的有效性,进而增加植物硒吸收和积累。

4 结 论

土壤pH是控制植物对土壤硒吸收的重要因素之一。土壤pH在3~9范围内,随着pH的增大,紫色土对硒的吸附能力降低。紫色土对硒吸附的最大值出现在酸性条件下;土壤溶液中存在三种含氧酸根离子时,磷酸氢根离子能够减少紫色土对亚硒酸盐的吸附;硫酸根离子对亚硒酸盐的吸附的影响很小,碳酸氢根离子在低浓度时促进土壤吸附亚硒酸盐,在高浓度时却表现为竞争吸附作用;亚硒酸盐的解吸与提取溶液中存在的阴离子有关,当提取液中含有磷酸氢根离子和碳酸氢根离子时,亚硒酸盐的解吸率显著提高,但当硫酸根离子存在时却对亚硒酸盐的解吸率影响很小。在紫色土地区农业生产中采用含磷酸盐肥料和碱性碳酸氢铵肥料,这些措施可能增加土壤硒的有效性,进而增加植物硒吸收和积累。认识紫色土固液界面硒的吸附-解吸规律,可为提高紫色土地区硒生物有效性,从而进一步提高农产品中硒含量提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] Zayed A, Lytle C M, Terry N. Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants. *Plant*, 1998, 206 (2) : 284—292
- [2] Rayman A P. The importance of selenium to human health. *Lancet*, 2000, 356 (9225) : 233—241
- [3] Neal R H, Sposito G, Holtzclaw K M, et al. Selenite adsorption on alluvial soils: II. Solution composition effects. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51 (5) : 1165—1169
- [4] Dhillon S K, Dhillon K S. Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. *Plant Nutrition and Soil Science*, 2000, 163 (6) : 577—582
- [5] Lee S H, Doolittle J J, Woodard H J. Selenite adsorption and desorption in selected south dakota soils as a function of pH and other oxyanions. *Soil Science*, 2011, 176 (2) : 73—79
- [6] Nakamaru Y S, Tagami K K, Uchida S. Effect of phosphate addition on the sorption-desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere*, 2006, 63 (1) : 109—115
- [7] Mikkelsen R L, Page A L, Bingham F T. Factors affecting selenium accumulation by agricultural crops. // Jacobs L W. Selenium in agriculture and the environment. *Soil Science Society of America Special Publication*. 1989 (24) : 65—94
- [8] Hingston F J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of selenite by goethite. *Advances in Chemistry Series*, 1968, 79 : 82—90
- [9] Lopez-Hernandez D, Siegert G, Rodriduez J V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1986, 50 (6) : 1460—1462
- [10] He Z L, Yang X E, Zhu Z X, et al. Effect of phosphate on the sorption, desorption and plant availability of Se in soil. *Fertilizer Research*, 1994, 39 (3) : 189—197
- [11] Singh M, Singh N. Selenium toxicity in plants and its detoxification by phosphorus. *Soil Science*, 1978, 126 (5) : 255—262
- [12] Zhang L H, Shi W M, Wang X C. Difference in selenite absorption between high-and low-selenium rice cultivars and its mechanism. *Plant and Soil*, 2006, 282 (1) : 183—193
- [13] Jordan N, Ritter A, Foerstendorf H, et al. Adsorption mechanism of selenium (VI) onto maghemite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 103 (3) : 63—75
- [14] 郑达贤, 李日邦, 谭见安. 土壤-植物系统硒传输的研究- II. 土壤固-液相硒的平衡及植物的摄取. *地理科学*, 1986, 6 (1) : 22—33. Zheng D X, Li R B, Tan J A. The research on transportation of selenium in soil-plant system (In Chinese). *Geographical Science*, 1986, 6 (1) : 22—33
- [15] 赵美芝. 土壤和粘粒矿物对亚硒酸盐的吸附和解吸. *土壤学报*, 1991, 28 (2) : 139—145. Zhao M Z. Adsorption and desorption of selenite by some soils and clay minerals (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28 (2) : 139—145
- [16] 何毓蓉, 佐藤幸夫, 和田秀德. 紫色土土色研究. *土壤通报*, 1990, 6 (3) : 247—250. He Y R, Sato Y, Wada S. Research on the color of purple soil (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 1990, 6 (3) : 247—250
- [17] 赵成义. 不同土壤对亚硒酸离子和硒酸离子的等温吸附. *新疆环境保护*, 1992, 14 (4) : 36—40. Zhao C Y. The isothermal adsorption of selenite and selenate in different soil (In Chinese). *Environmental Protection of Xinjiang*, 1992, 14 (4) : 36—40
- [18] Johnsson L. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH. *Plant and Soil*, 1991, 133 (1) : 57—64
- [19] Goldberg S. Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Science*

Society of America Journal, 1986, 50 (5) : 1154—

1157

[20] Wijnja H, Schulthess C P. Effect of carbonate on the

adsorption of selenate and sulfate on goethite. Soil

Science Society of America Journal, 2002, 66 (4) :

1190—1197

EFFECTS OF pH AND THREE KINDS OF ANIONS ON SELENIUM ABSORPTION AND DESORPTION IN PURPLE SOIL

Zhou Xinbin^{1, 2} Yu Shuhui¹ Xie Deti^{1†}

(1 College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

(2 Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-scale Interfacial Process, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract In agriculture production, the application of compound fertilizers and phosphate fertilizers bring into the soil large volumes of anions, dominated with phosphate, sulfate and carbonate, which in turn affect selenium availability in the soil to crops. The studies in the past on selenium adsorption-desorption used to focus on fitting of selenium adsorption with the isothermal equation fitting and effects of single factors on selenium adsorption, and little has been reported on selenium sorption in purple soil and effects of anions on the sorption. Purple soil is the main type of soil in the Sichuan Basin, where neutral purple soil is the highest in area.

The study on effects of soil pH and three competitive anions on absorption and desorption of selenium in the purple soil reveals that with increasing soil solution pH, the soil declined in Se adsorption. Selenite adsorption in purple soils varied in the range between 26% to 82% in neutral purple soils, peaked up to 130.1 mol kg⁻¹, when soil pH was 3, and bottomed to 26% only when soil pH was 9. This shows that soil pH may directly affect the concentration of selenite in soil solution, and hence plant uptake of selenium. With rising soil pH, purple soils reduced their adsorption of selenite, and maximized the adsorption when they were acidic. Effect of HPO₄²⁻ on selenite adsorption in purple soils was reflected in the finding that selenium adsorption in the soil decreased significantly or by 39.62% when 0.2 mmol L⁻¹ of HPO₄²⁻ was amended. However, the effect became less significant as more HPO₄²⁻ was added. Addition of HPO₄²⁻ into the equilibrium solution significantly reduced soil absorption of selenium, while addition of SO₄²⁻ did not have much impact on purple soil adsorption of selenium.

When 0.3 mmol L⁻¹ of HCO₃⁻ was amended, soil adsorption of selenite was significantly increased or by 20.37%, but the effect got to be less significant when more HCO₃⁻ was added. When 6.5 mmol L⁻¹ of HCO₃⁻ was added, the anion displayed slight competition with selenite.

However, addition of a low concentration of HCO₃⁻ promoted SeO₃²⁻ absorption by purple soil, while the addition of a high concentration of HCO₃⁻ acted reversely. The impacts of HPO₄²⁻ and SO₄²⁻ on selenium absorption could be well fitted with the Langmuir and Freundlich equations, with coefficient determination R² being over 0.90 for both of them.

Selenite desorption rate was significantly higher in the soil solution with HPO₄²⁻ in presence than in the soil solution without anions in presence, when 0.2 mmol L⁻¹ and 3.2 mmol L⁻¹ of HPO₄²⁻ in presence, selenite desorption rate increased by 2.72 times and 1.50 times, respectively. However, the addition of SO₄²⁻ did not have much effect on selenite desorption. The presence of HCO₃⁻ also increased selenite desorption from the soil, and compared with deionized water, it did by 1.41 times and 1.99 times. These findings indicate that desorption of selenite is related to the presence of anions in the extraction solution, and when HPO₄²⁻ or HCO₃⁻

is present in the solution selenite desorption rate is significantly increased, but SO_4^{2-} does not have much effect on desorption of selenite from the soil.

Impacts of the three different kinds of anions on Se desorption from the soil vary. The presence of HPO_4^{2-} or HCO_3^- increases selenium desorption rate, while the presence of SO_4^{2-} does not have much impact. In the purple soil region, phosphate fertilizer and alkaline ammonium bicarbonate fertilizer are often used. These practices may increase the availability of selenium in the soil, and hence the absorption and accumulation of selenium by plants. The knowledge of the law of purple soil adsorbing and desorbing selenium at the solid-liquid interface may help improve the bioavailability of selenium in the purple soil and serve as a scientific basis for further increasing the content of selenium in agricultural produce.

Key words pH; Anion; Selenium; Absorption; Desorption

(责任编辑: 汪椒生)

CONTENTS

Reviews and Comments

- The historical venation of soil science in the past 30 years—Based on the bibliometric analysis Song Changqing, Tan Wenfeng (968)
 Soil ecosystem services: Concept, quantification and response to urbanization Wu Shaohua, Yu Yanna, Zhu Jiang, et al. (977)

Research Articles

- Analysis on spatial-temporal variability of soil organic matter in Henan Province based on Soil Taxonomy Li Ling, Zhang Shaokai, Wu Kening, et al. (989)
 Relationship between illite crystallinity (IC) value and weathering degree of Quaternary Red Clay in southern Anhui Province, Southeast China Liu Lihong, Hu Xuefeng, Ye Wei, et al. (1000)
 Micromorphology of ancient plow layer of paleosol in the Lajia Ruins in the Guanting Basin, Minhe County, Qinghai Province Zhang Yuzhu, Huang Chunchang, Pang Jiangli, et al. (1013)
 Prediction of vertical distribution of soil nitrogen content in soil profile using spectral imaging technique Li Shuo, Wang Shanqin, Shi Zhou (1022)
 Estimation of thickness of soil layer on typical karst hillslopes using a ground penetrating radar Wang Sheng, Chen Hongsong, Fu Zhiyong, et al. (1030)
 Spatio-temporal distribution of dry-wet alteration in surface soil layer of the Huaihe River Basin Cao Yongqiang, Xu Dan, Cao Yang (1042)
 Erosion on dunes of overburden and waste slag in Shenfu coalfield and prediction Guo Mingming, Wang Wenlong, Li Jianming, et al. (1056)
 Dynamics of soil water evaporation from soil mulched with sand-gravels in stripe Zhao Dan, Li Yi, Feng Hao (1067)
 Effect of pH and three kinds of anions on selenium absorption and desorption in purple soil Zhou Xinbin, Yu Shuhui, Xie Deti (1076)
 Release kinetics and bioavailability of nonexchangeable potassium in soil Li Ting, Wang Huoyan, Chen Xiaoqin, et al. (1086)
 Effects of bio-ash ameliorating red soil in acidity Shi Renyong, Li Jiuyu, Xu Renkou, et al. (1095)
 Effect of wheat straw biochar on high chlorinated benzene sorption process and mechanism Li Yang, Song Yang, Wang Fang, et al. (1104)
 Sorption kinetics and mechanism of naphthalene on corn-stalk-derived biochar with different pyrolysis temperature Zhang Mo, Jia Mingyun, Bian Yongrong, et al. (1114)
 Toxicity of deca-brominated diphenyl ether to *Caenorhabditis elegans* Wang Yingli, Chen Jiansong, Yang Yuxiang, et al. (1122)
 Effects of clover and straw decomposition on soil microfaunal community Wang Hui, Gui Juan, Liu Manqiang, et al. (1133)
 Response of soil nematodes to soil salinization induced by seawater intrusion in coastal areas Wang Chengnan, Zhang Weidong, Wang Xuefeng, et al. (1142)
 Relationships of N₂O emission with abundance and composition of denitrifying microorganisms in soil aggregates Zhou Hanchang, Zhang Wenzhao, Liu Yi, et al. (1151)
 Optimizing blending ratio of controlled release N fertilizer for spring maize based on grain yield, N efficiency, and economic benefit Wang Yin, Feng Guozhong, Zhang Tianshan, et al. (1164)

Communications and Comments

- Status quo and problems in setting-up and naming of basic taxon-Soil family in Chinese Soil Taxonomy Yi Chen, Ma Yuxin, Yang Jinling, et al. (1172)

Research Notes

- Effects of drought and rehydration on photosynthetic characteristics of artificial algal crusts Wu Li, Yang Hong, Lan Shubin, et al. (1179)
 Effect of irrigation with saline water on plant root distribution and evolution of aeolian sandy soil in shelterbelts along desert highways Li Congjuan, Tang Junyan, Gao Pei, et al. (1186)
 Distribution of Cu (II) desorption rate in variable charge soils relative to concentrations of NaNO₃ and its affecting factors Zhang Zhengqin, Luo Wenjian, Chen Yong, et al. (1194)

Cover Picture: Toxicity of deca-brominated diphenyl ether (BDE-209) to *Caenorhabditis elegans* (by Wang Yingli)

《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枳生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 52 卷 第 5 期 2015 年 9 月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 5 Sep., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址: 南京市北京东路 71 号 邮政编码: 210008
电话: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正
主 管 中 国 科 学 院
主 办 中 国 土 壤 学 会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总发行 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717
电话: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址: 北京 399 信箱 邮政编码: 100044

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00 元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156