

doi: 10. 11720/wtyht. 2023. 2660
姚凌阳, 谢淑云, 鲍征宇, 等. 不同类型富硒土壤的生物有效硒特征[J]. 物探与化探, 2023, 47(1): 238–246. [http://doi.org/10. 11720/wtyht. 2023. 2660](http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.2660)
Yao L Y, Xie S Y, Bao Z Y, et al. Characteristics of bioavailable selenium in different types of selenium-rich soils[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(1): 238–246. [http://doi.org/10. 11720/wtyht. 2023. 2660](http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.2660)

不同类型富硒土壤的生物有效硒特征

姚凌阳^{1,2}, 谢淑云^{1,3}, 鲍征宇^{1,2}, 马明¹, 万能^{3,4}

(1. 中国地质大学(武汉) 浙江研究院, 浙江 杭州 311300; 2. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074; 3. 中国地质大学(武汉) 地球科学学院, 湖北 武汉 430074; 4. 武汉市自然资源和规划局, 湖北 武汉 430074)

摘要: 生物有效硒是评价土壤中硒对植物供给能力的重要指标, 目前, 我国缺少测试土壤有效硒的国家标准方法。本文采用了 10 种不同的化学浸提剂对土壤有效硒进行提取, 结果表明, 各浸提剂浸提能力大小顺序依次为: NaOH (10. 57%) > SOL-Se + EX-Se (8. 10%) > AB-DTPA (6. 79%) > NaHCO₃ (4. 99%) > K₂SO₄ (4. 57%) > KH₂PO₄ - K₂HPO₄ (4. 33%) > KH₂PO₄ (3. 05%) > SOL-Se (2. 28%) > EDTA (1. 40%) > NH₄F-HCl (1. 22%), 其中 KH₂PO₄、NaHCO₃、SOL-Se、KH₂PO₄-K₂HPO₄、AB-DTPA 提取的土壤有效硒均与作物硒含量之间存在极显著的相关性。通过土壤有效硒百分含量与土壤性质的关系发现, 土壤有效硒百分含量与风化指数(CIA)、(烧失量)LOI、pH、Eh、P、SiO₂ 等条件显著性相关, 其中 pH、Eh 主要影响 Se 在土壤中的存在形式, 而 CIA、LOI、P、SiO₂ 等指标则反映土壤风化程度和吸附质对土壤有效硒的作用。该研究成果为硒的生态农业发展及富硒土地资源开发利用提供数据基础和科学依据。

关键词: 生物有效硒; 土壤; 浸提剂

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2023)01-0238-09

0 引言

硒是人体和动物所必需的微量元素, 具提高免疫力、抗氧化、重金属解毒作用等多种生物功能^[1]。土壤中硒含量是植物中硒的主要来源, 但是土壤全硒含量与植物中硒含量并没有显著的相关性^[2]。Tan 等^[3]研究表明, 土壤全硒含量与稻米中硒含量之间相关性较差; De Temmerman 等^[2]针对比利时耕种土进行研究时, 发现土壤硒含量与小麦及土豆等蔬菜中硒含量相关性较差; Moreno Rodriguez 等^[4]研究指出, 土壤全硒含量不能衡量其对植物的有效性, 而土壤硒的有效性是影响小麦中硒含量的主要因素。也就是说, 只有具有生物有效性的土壤硒才能被植物吸收。土壤中生物有效硒的含量直接影响植

物吸收, 而植物无论缺硒或富硒, 最终明显影响动物的生长发育和繁殖, 并通过食物链效应影响人体健康。因此, 研究土壤硒的生物有效性, 对改善食物链中的硒水平和人体补硒有着重要的意义。

通过调查研究表明, 大部分超过国内富硒土壤标准($>0.4 \times 10^{-6}$)的土壤中种植出的作物往往并不富硒, 只有生物有效性高的土壤硒才能被植物所利用^[5]。Statwick 等^[6]通过采集美国科罗拉多州富硒土壤和非富硒土壤研究, 结果表明在非富硒土壤中总硒和有效硒存在线性关系, 而富硒土壤(总硒 $>2 \times 10^{-6}$)中总硒和有效硒不存在相关性, 因此不能利用总硒来预测含硒土壤中的生物可利用硒。目前, 针对土壤有效硒的提取方法没有统一的标准。不同的学者针对不同植物种类、不同的土壤研究提出了不同的土壤有效硒的提取方法。如黄春雷等^[7]在探

讨论浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素时采用 0.4 mol/L 硝酸溶液作为浸提土壤有效硒的溶液。侯军宁等^[8]通过实验研究证明 0.5 mol/L NaHCO₃ (pH=8.5) 浸提的硒能够反映植物对土壤硒的吸收情况, 可以作为衡量土壤有效硒的指标。赵妍等^[9]在分析江苏省典型茶园土壤硒分布特性时采用 0.5 mol/L NaHCO₃ 作为土壤有效硒的提取液, 并认为土壤有效硒与土壤 pH 值、CEC 呈极显著正相关, 而与土壤有机质和土壤黏粒不存在相关性。赵成义等^[10]在酸性土壤上进行了黑麦幼苗实验, 通过对几种不同的浸提剂进行比较, 结果表明 0.1 mol/L KH₂PO₄ 浸提的硒与植物硒的吸收量呈显著相关, 能够反映酸性土壤的供硒状况, 用 KH₂PO₄ 浸提的硒能够作为衡量酸性土有效硒的指标。赵成义^[11]在后来的研究中得到了相同的实验结果, 认为 0.1 mol/L KH₂PO₄ 可作为土壤有效硒的浸提剂。温国灿等^[12]以空心菜为研究对象, 认为 0.5 mol/L NaH₂PO₄ 可以作为酸性土壤有效硒的浸提剂。刘军鸽等^[13]认为在分析淹水土壤的有效硒时, 0.1 mol/L KH₂PO₄ 作为浸提剂较为合适, 0.2 mol/L K₂SO₄ 不适于作为淹水土壤有效硒的浸提剂; 对于酸性土壤可以采用 0.03 mol/L NH₄F-0.025 mol/L HCl 分析土壤有效硒; 针对石灰性和中性土壤, 则应采用 0.5 mol/L NaHCO₃; 而 1 mol/L NH₄HCO₃-0.005 mol/L DTPA (pH=7.6) 可以应用于不同土壤中来分析有效硒。K₂S₂O₈ 可以分解浸提液中的有机质以及有机硒^[14], 瞿建国等^[15]采用 0.5 mol/L NaHCO₃ 浸提土壤中的有效硒, 并进一步在提取液中加入 K₂S₂O₈ 溶液分解浸提液中的有机硒, 在用盐酸还原六价硒之前加入 H₂C₂O₄ 分解过量的 K₂S₂O₈, 结果获得了较高的精密度和回收率。Sharmasarkar 等^[16]发现不同浸提剂提取土壤有效硒的顺序为: KH₂PO₄>NaOH>AB-DTPA>热水>去离子水。Dhillon 等^[17]采用 6 种不同浸提剂对印度西北地区富硒土壤中的生物有效硒进行提取, 发现不同浸提剂提取有效硒的总量顺序为 isotopically exchangeable>0.1 mol/L KH₂PO₄>0.25 mol/L KCl>hot water≥AB-DTPA>0.5 mol/L Na₂CO₃, 并通过各浸提剂提取的硒与作物硒含量进行相关性分析, 认为热水溶性 Se 应作为碱性富硒土壤中的生物有效硒的可靠指标。朱英等^[18]则认为可以分别用水、KH₂PO₄ 和 Na₄P₂O₇ 提取土壤中的水溶态硒、可交换态硒以及富啡酸态硒, 合并为测定土壤中有效硒的量, 用来评价土壤硒对植物的有效性。Jing 等^[19]

研究硒在土壤和植物系统中的分布和迁移规律时, 认为土壤中水溶态硒、可交换态硒和富里酸结合态硒是作物吸收的主要硒形态。

目前, 为测定土壤中生物有效硒的含量, 不同研究者采用不同的浸提剂用于分析土壤有效硒, 大致包括以下几种: H₂O、KCl、CaCl₂、K₂SO₄、KH₂PO₄、NH₄F-HCl、NaHCO₃、NaOH、NH₃·H₂O、EDTA、AB-DTPA 等。相关的研究只是针对单一土壤类型, 没有一种适合不同土壤类型的分析方法。因此, 筛选出一种适宜的土壤有效硒分析方法可以为土壤硒肥力诊断提供手段, 对于指导作物硒肥施用、富硒土地开发利用以及保障农产品质量安全具有十分重要的意义。基于这一点, 本文通过采用 10 种不同化学浸提剂重点对陕西紫阳县土壤进行生物有效硒的提取, 并与配套植物硒含量进行分析, 最终确定最优土壤有效硒浸提剂, 旨在为合理评价土壤中硒的生物有效性及其环境风险奠定基础。同时, 不同土壤的理化性质、主微量元素的含量、土壤类型与有效硒的含量及其赋存状态有着密切的关系, 研究其与土壤有效硒含量的关系, 进而解释不同土壤富硒及其硒赋存状态之间的差别, 对土壤硒的地球化学研究具有更好的指导作用。

1 实验部分

1.1 供试土壤

本文选择中国典型富硒区——湖北恩施、陕西紫阳, 浙江金华、海南文昌和江西丰城, 在各地区 1:25 万或 1:5 万土地质量地球化学调查的基础上筛选出富硒土壤分布区, 共采集典型富硒土壤样品 51 件, 植物样品 17 件, 其中恩施地区采集了 7 件土壤样品, 紫阳地区采集了 22 件土壤样品和 17 件成熟玉米样品(与土壤样品配套), 金华地区采集了 6 件土壤样品, 文昌地区采集了 8 件土壤样品, 丰城地区采集了 8 件土壤样品。样品采集及前处理方法参照《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005-03)。

1.2 所用仪器及方法

土壤样品中主量元素含量(Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、Mn、K₂O、Na₂O、CaO、MgO、P)采用《HJ 780—2015 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》进行测定, 所用仪器为帕纳科的 AX-10S^{MAX} 型 XRF; 土壤样品中 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 采用《HJ 491—2019 土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》进行测定, 所用仪器

为耶拿的 novAA800F 型火焰原子吸收光谱仪;土壤样品中总 C、H、N、S 含量由德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司的元素分析仪 EA (型号: varioELcube, serial number: 19101005) 进行测定; TOC 由德国 Elementar 公司的总有机碳分析仪 (型号: varioTOC) 进行测定; 土壤 pH 和 Eh 采用电极法进行测定, 仪器为 pHS-3C 型 pH 计; 全量硒采用《HJ 680—2013 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解原子荧光法》进行测定。为确保数据的可靠性, 每个样品均做 3 份平行样, 并每隔 5 个样品插入一件标准样进行监控。

1.3 土壤有效硒含量的测定

本研究采用 10 种不同化学试剂作为对土壤有效硒分析的浸提剂。除了考虑通常的将水溶态硒或水溶态硒加可交换态硒作为土壤有效硒外, 论文还另选取了 8 种不同的化学浸提剂 (0.1 mol/L KH_2PO_4 、0.5 mol/L NaHCO_3 、0.1 mol/L NaOH 、0.1 mol/L KH_2PO_4 –0.1 mol/L K_2HPO_4 、0.03 mol/L NH_4F –0.025 mol/L HCl 、0.05 mol/L EDTA 、1 mol/L NH_4HCO_3 –0.05 mol/L DTPA (AB–DTPA)、0.2 mol/L K_2SO_4) 作为土壤有效硒的浸提剂, 各浸提剂均做空白对照。

土壤有效硒的提取和测试步骤如下: 准确称取过 80 目的样品 $0.5 \pm 0.0005\text{ g}$ 于 100 mL 离心管中, 分别加入 10 mL 不同浸提剂溶液, 盖上瓶盖后摇匀, 在温度 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, 振速 200 r/min 的回旋水浴振荡器上震荡 2 h。震荡结束后取出, 于离心机上以 4 000 r/min 离心 20 min。采用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜 (或水性滤头, 不可用滤纸) 直接在 25 mL 聚四氟乙烯烧

杯中过滤上清液, 于恒温电热板上 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸发浓缩至 1 mL 左右, 向其中加入 1 mL HNO_3 、0.5 mL H_2O_2 , 并继续于恒温电热板上以 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸至 0.5 mL, 然后再加入 0.5 mL HNO_3 蒸至近干后, 加入 1 mL 1:1 HCl , 并盖紧聚四氟乙烯烧杯的盖子于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 电热板上还原 0.5 h, 最后将溶液转移至 10 mL 离心管中, 定容至刻度, 用 HG-AFS 法测定。土壤有效硒的分析采用对同一件样品重复分析 12 次的方法控制样品分析的精密度。

1.4 主要试剂

KH_2PO_4 、 NaHCO_3 、 NaOH 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 NH_4F 、 EDTA 、 NH_4HCO_3 、 DTPA 、 K_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 均为国药优级纯, 实验用水为一级水。

1.5 数据分析

本文数据的处理及分析, 如最大值、最小值、均值、偏差、相关性分析等均由 IBM SPSS statistics 19、Statistica10.0 和 Microsoft Office Excel 2019 进行处理, 文中所有图件的绘制则由 CorelDRAW X8 完成。

2 结果与讨论

2.1 供试样品性质

土壤样品理化性质及玉米总硒含量见表 1。数据表明, 土壤硒含量介于 $(0.37 \sim 19.54) \times 10^{-6}$, 由低到高呈梯度分布。土壤 pH 值介于 5.51~8.39, 属弱酸性至弱碱性土壤。

2.2 土壤生物有效硒特征

通过 10 种化学浸提剂分析了紫阳富硒区 17 件土壤中有有效硒的含量, 各浸提剂硒空白元素含量为:

表 1 紫阳地区土壤理化性质及对应玉米硒含量

Table 1 Soil physical and chemical properties and corresponding corn selenium content in Ziyang area																
样品 编号	土壤 总硒	C	H	N	S	TOC	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	pH	Eh	玉米硒
1	0.70	1.79	0.606	0.180	0.127	1.656	62.042	14.816	7.758	2.146	0.928	1.456	2.202	5.51	98	0.122
2	0.48	1.02	0.460	0.100	0.113	0.852	66.481	14.698	5.965	2.620	0.775	0.514	1.688	5.94	77	0.140
3	0.37	1.17	0.428	0.110	0.119	1.037	70.545	12.77	5.371	2.352	0.748	0.389	1.334	5.70	89	0.039
4	0.70	1.73	0.638	0.220	0.113	1.505	62.388	14.819	5.623	2.496	0.469	1.716	3.781	8.17	-29	0.281
5	0.75	1.76	0.716	0.340	0.107	1.510	61.497	15.067	5.780	2.549	0.471	1.774	4.260	8.39	-40	0.464
6	0.93	1.90	0.700	0.360	0.083	1.711	59.494	14.898	6.036	2.461	0.524	2.995	4.035	8.26	-34	0.318
7	19.54	3.13	0.482	0.470	0.062	2.978	53.873	13.533	5.263	2.227	0.352	7.427	4.826	8.39	-40	0.493
8	14.90	2.65	0.612	0.590	0.059	2.402	55.429	14.054	6.144	2.277	0.394	5.412	4.146	8.07	-24	16.083
9	12.68	1.39	0.686	0.670	0.054	1.208	60.004	15.193	6.472	2.537	0.482	2.580	2.623	8.31	-36	0.215
10	9.70	1.58	0.585	0.140	0.382	1.263	58.148	14.546	6.195	2.642	0.657	3.818	3.271	8.14	-28	11.490
11	5.64	1.54	0.528	0.170	0.262	1.277	59.893	15.355	5.848	3.269	0.627	2.290	2.901	8.03	-23	6.970
12	4.88	1.68	0.479	0.170	0.248	1.460	60.681	14.76	5.659	3.255	0.708	2.444	2.763	8.53	-47	6.320
13	10.53	1.71	0.518	0.260	0.168	1.458	59.96	13.858	6.188	2.390	0.374	2.957	3.420	8.19	-30	18.420
14	12.60	1.51	0.496	0.240	0.131	1.321	58.851	14.040	6.282	2.412	0.382	3.382	3.400	8.08	-25	16.880
15	11.94	1.67	0.528	0.260	0.141	1.493	58.746	14.486	6.230	2.448	0.374	2.976	3.563	8.28	-35	16.630
16	16.85	1.23	0.461	0.200	0.128	0.933	57.793	14.535	6.977	2.580	0.434	3.319	3.275	8.13	-27	12.030
17	10.48	1.39	0.500	0.240	0.096	1.160	59.148	14.381	6.297	2.481	0.406	3.009	3.305	7.95	-19	11.490

注: 土壤总硒、玉米硒含量单位为 10^{-6} ; Eh 单位为 mV; pH 无量纲; 其余指标含量单位为 %。

表 2 不同化学浸提剂提取土壤有效硒含量

Table 2 Different chemical extractants extract the available selenium content in soil

编号	玉米总 Se 土壤总 Se		有效硒/10 ⁻⁶									
	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	KH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	NaOH	KH ₂ PO ₄ -K ₂ HPO ₄	NH ₄ F-HCl	EDTA	AB-DTPA	K ₂ SO ₄	SOL-Se+EX-Se	SOL-Se
1	0.122	0.70	17.31	49.12	188.80	42.82	14.38	24.49	81.67	54.43	107.61	42.63
2	0.14	0.48	18.34	57.19	140.10	38.53	10.83	19.24	78.18	55.59	62.69	16.52
3	0.039	0.37	9.87	32.01	132.40	26.70	8.90	14.51	70.10	58.64	52.94	14.38
4	0.281	0.70	24.70	50.98	89.50	34.52	15.52	14.93	71.49	73.73	82.23	24.13
5	0.464	0.75	29.33	49.88	100.60	36.56	18.00	15.47	69.14	80.13	89.92	29.78
6	0.318	0.93	33.59	56.03	104.70	47.14	23.17	19.96	84.96	73.64	114.70	39.89
7	0.493	19.54	100.36	85.43	135.45	99.98	40.75	19.91	165.42	117.07	434.44	41.53
8	16.08	14.90	1049.00	1033.00	1064.00	1091.00	171.30	49.48	458.31	417.01	1248.00	223.18
9	3.15	12.68	214.35	212.17	299.60	246.33	43.69	26.25	310.89	123.63	389.67	149.14
10	11.49	9.70	435.83	497.70	627.62	492.00	76.02	67.96	572.23	160.10	1086.77	126.37
11	6.97	5.64	264.16	328.07	387.77	328.20	67.97	67.96	379.85	109.91	531.53	103.38
12	2.72	4.88	221.87	288.12	630.25	287.88	62.06	63.96	356.21	115.98	458.10	93.51
13	18.42	10.53	255.74	327.74	428.26	304.06	50.00	51.96	401.76	109.89	316.84	115.94
14	16.88	12.60	241.95	285.77	208.00	271.78	38.01	44.00	182.07	27.99	431.00	110.00
15	16.63	11.94	226.00	292.00	401.76	292.00	10.58	13.99	367.78	53.98	322.97	119.99
16	12.03	16.85	181.96	236.05	288.00	217.96	66.00	79.92	336.07	89.95	303.97	101.99
17	11.49	10.48	166.10	219.96	321.81	210.00	65.93	78.02	340.14	82.02	450.04	108.01

表 3 不同化学浸提剂提取的有效硒占土壤总硒的百分含量

Table 3 The effective selenium extracted by different chemical extractants accounts for the percentage of total selenium in the soil

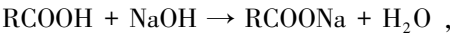
编号	KH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	NaOH	KH ₂ PO ₄ -K ₂ HPO ₄	NH ₄ F-HCl	EDTA	AB-DTPA	K ₂ SO ₄	SOL-Se+EX-Se	SOL-Se	%
1	2.47	7.02	26.97	6.12	2.05	3.50	11.67	7.78	15.37	6.09	
2	3.82	11.91	29.19	8.03	2.26	4.01	16.29	11.58	13.06	3.44	
3	2.67	8.65	35.78	7.22	2.41	3.92	18.95	15.85	14.31	3.89	
4	3.53	7.28	12.79	4.93	2.22	2.13	10.21	10.53	11.75	3.45	
5	3.91	6.65	13.41	4.87	2.40	2.06	9.22	10.68	11.99	3.97	
6	3.61	6.02	11.26	5.07	2.49	2.15	9.14	7.92	12.33	4.29	
7	0.51	0.44	0.69	0.51	0.21	0.10	0.85	0.60	2.22	0.21	
8	7.04	6.93	7.14	7.32	1.15	0.33	3.08	2.80	8.37	1.50	
9	1.69	1.67	2.36	1.94	0.34	0.21	2.45	0.98	3.07	1.18	
10	4.49	5.13	6.47	5.07	0.78	0.70	5.90	1.65	11.20	1.30	
11	4.68	5.82	6.88	5.82	1.21	1.20	6.73	1.95	9.42	1.83	
12	4.55	5.90	12.91	5.90	1.27	1.31	7.30	2.38	9.39	1.92	
13	2.43	3.11	4.07	2.89	0.47	0.49	3.82	1.04	3.01	1.10	
14	1.92	2.27	1.65	2.16	0.30	0.35	1.45	0.22	3.42	0.87	
15	1.89	2.45	3.36	2.45	0.09	0.12	3.08	0.45	2.70	1.00	
16	1.08	1.40	1.71	1.29	0.39	0.47	1.99	0.53	1.80	0.61	
17	1.58	2.10	3.07	2.00	0.63	0.74	3.25	0.78	4.29	1.03	
最小值	0.51	0.44	0.69	0.51	0.09	0.10	0.85	0.22	1.80	0.21	
最大值	7.04	11.91	35.78	8.03	2.49	4.01	18.95	15.85	15.37	6.09	
均值	3.05	4.99	10.57	4.33	1.22	1.40	6.79	4.57	8.10	2.22	

AB-DTPA(0.18 μg/L) > SOL-Se+EX-Se(即水溶态+可交换态, 0.16 μg/L) > NaHCO₃ (0.14 μg/L) > KH₂PO₄-K₂HPO₄ (0.13 μg/L) > KH₂PO₄ (0.08 μg/L) > K₂SO₄ (0.08 μg/L) > NaOH (0.07 μg/L) > EDTA (0.05 μg/L) > NH₄F-HCl (0.05 μg/L) > SOL-Se(即 H₂O, 0.02 μg/L)。扣除硒空白元素含量的结果表明(见表 2,3), 在 10 种不同浸提剂中, 磷酸二氢钾法(KH₂FO₄)提取的有效硒在(9.87~1 049.00)×10⁻⁹, 占土壤总硒的 0.51%~7.04%; 碳酸氢钠法(NaHCO₃)提取的有效硒在(32.01~1 033.00)×10⁻⁹, 占土壤总硒的 0.44%~11.91%; 氢

氧化钠法(NaOH)提取的有效硒在(89.5~1 065.00)×10⁻⁹, 占土壤总硒的 0.69%~35.78%; pH=7 的磷酸盐法(KH₂PU₄-K₂HPO₄)提取的有效硒在(26.70~1 091.00)×10⁻⁹, 占土壤总硒的 0.51%~8.03%; NH₄F-HCl 法提取的有效硒在(8.90~171.30)×10⁻⁹, 占土壤总硒的 0.09%~2.49%; EDTA 法提取的有效硒在(13.99~79.92)×10⁻⁹, 占土壤总硒的 0.10%~4.01%; AB-DTPA 法提取的有效硒在(69.14~572.20)×10⁻⁹, 占土壤总硒的 0.85%~18.95%; 硫酸钾法(K₂SO₄)提取的有效硒在(27.99~417.00)×10⁻⁹, 占土壤总硒的 0.22%~

15.85%;水溶态和可交换态硒(SOL-Se+EX-Se)在 $(52.94 \sim 1\,248.00) \times 10^{-9}$,占土壤总硒的1.80%~15.37%;水提取的有效硒(SOL-Se)在 $(14.38 \sim 223.18) \times 10^{-9}$,占土壤总硒的0.21%~6.09%。可见各浸提剂提取土壤有效硒的能力相差很大,其浸提能力大小顺序依次为:NaOH(10.57%)> SOL-Se+EX-Se(8.10%)> AB-DTPA(6.79%)> NaHCO₃(4.99%)> K₂SO₄(4.57%)> KH₂PO₄-K₂HPO₄(4.33%)> KH₂PO₄(3.05%)> SOL-Se(2.28%)> EDTA(1.40%)> NH₄F-HCl(1.22%)。

从这10种浸提剂的化学组成及提取硒的效力可看出它们对土壤硒的提取机理差异大:氢氧化钠(NaOH)可以用来浸提土壤中与铁、铝氧化物结合的难溶态的硒,这部分硒也可以被植物吸收利用。同时氢氧化钠(NaOH)可以和有机物中的羧基、酚羟基、-X、-COOR发生水解反应,可能是卤代烃变成醇,也可能是酯水解,如果是醇溶液,可能是卤代烃消去,含羧基的有机物与氢氧化钠发生中和反应^[20],即:



可以将土壤中被有机物束缚的硒释放出来,影响OH⁻提取硒的重要因素在于有机物的可水解性,可水解性高,提取的硒量也高,因此提取的硒量也未必很好地反映作物对土壤硒的吸收量。

KH₂PO₄和KH₂PO₄-K₂HPO₄同是磷酸盐浸提剂,提取土壤硒的最可能机理是利用溶液中的H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻对土壤中SeO₃²⁻、SeO₄²⁻等含硒阴离子的交换作用将被吸附在土壤固相表面的硒酸根取代出来^[10,21],浸提土壤吸附态硒和水溶性硒。通过交换所取代的硒,显然更能代表土壤硒的有效性,因为H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻阴离子的交换能力有限,不可能将被土壤固相强烈固定的硒全取代出来,能被H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻阴离子取代的硒在一般土壤条件下也较易释放出来。此外,H₂PO₄⁻为酸性溶液,除了浸提土壤中可交换态硒,还可溶解部分与土壤结合的无定形硒及有机硒^[11-13]。

NaHCO₃作为碱性浸提剂,对土壤硒的提取机理主要是使与硒结合的铁铝氧化物水解而释放出硒,浸提剂中的HCO₃⁻在振荡过程中转化为CO₃²⁻,与土壤溶液中铁、铝、钙形成沉淀并释放出吸附态中的SeO₃²⁻、SeO₄²⁻,故也能溶解某些铁、铝、钙的含硒化合物。当NaHCO₃溶液在较高的pH条件下(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^[22]。此外,部

分有机态硒在碱性条件下也会分解进入溶液。
AB-DTPA作为浸提剂是1977年由Soltanpour等^[23]提出并在国际上比较流行的土壤有效态元素的分析方法,它较好地包容了多种浸提剂的优势,较大幅度地提高了混合浸提时的提取效率和多组分测定的准确性,各组分的分离测定率较好,且相互影响较小,是一种比较有发展潜力的多组分分析方法。AB-DTPA除可提取水溶态的硒外还能溶解少量的腐殖酸硒^[17]。

EDTA作为一种螯合剂,其与钙、镁等离子有很强的络合作用^[24],可以与土壤钙、镁等反应置换出吸附态中的SeO₃²⁻、SeO₄²⁻,同时也可将土壤中有机关结合态的硒释放出来。对于那些有机质含量较高的土壤,可以采用EDTA等作为土壤有效硒的浸提剂,将土壤中有机关结合态的硒释放出来。

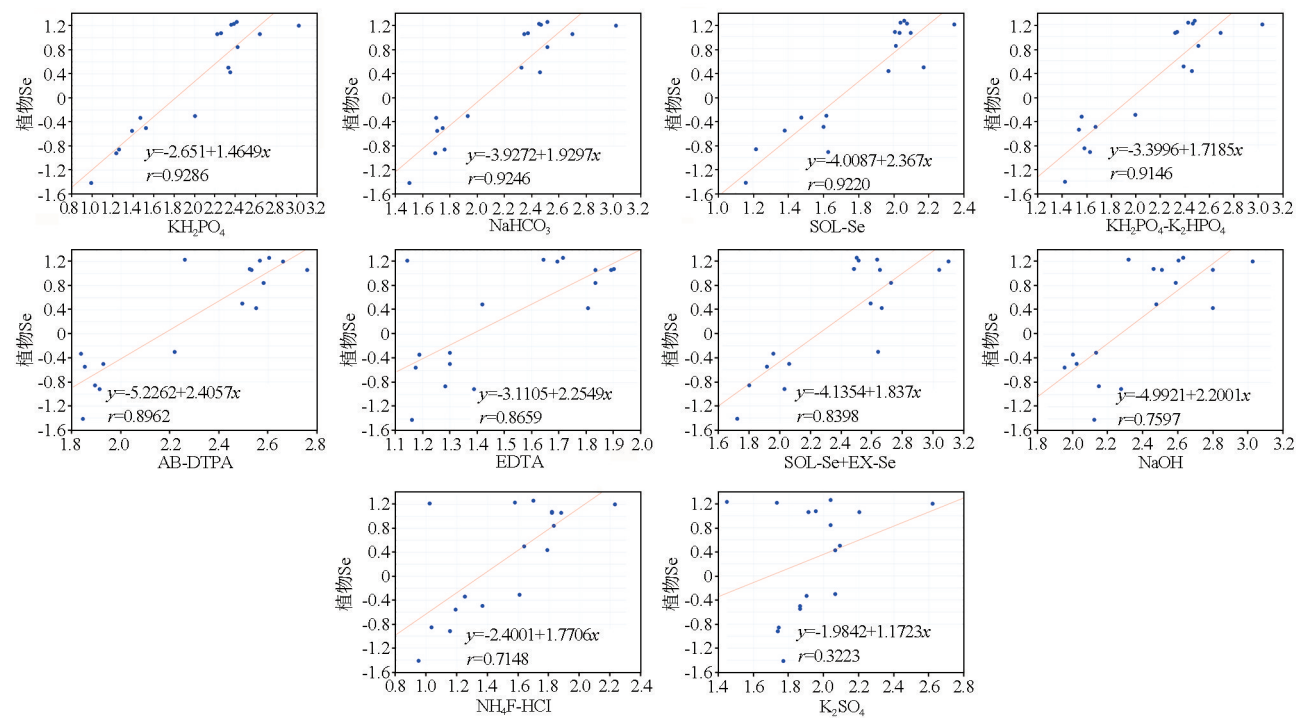
水提取的硒包含了可溶性有机态硒和无机态硒化合物。K₂SO₄主要浸提水溶性硒和土壤吸附硒,许多学者认为用KCl、CaCl₂、K₂SO₄等中性盐溶液作为土壤有效硒浸提剂时,和磷酸盐溶液类似,主要利用Cl⁻、SO₄²⁻对SeO₃²⁻的交换作用,可以提取出土壤中以交换态形式存在的硒酸盐和亚硒酸盐,这部分硒容易被植物吸收利用。Hamdy等^[25]认为对于有机质含量较低的土壤,采用K₂SO₄可以浸提出土壤中的硒酸盐、亚硒酸盐和一些分子量相对较低的有机硒化物,它们可以客观地反映其与作物吸收的关系。

NH₄F-HCl是酸性土壤有机磷的浸提剂,主要浸提一些与铁、铝、钙结合的硒酸盐及亚硒酸盐^[8,13]。对土壤硒的提取机理主要是酸溶解作用和F⁻离子对硒酸根的取代作用,酸溶作用可能将本不易释放的硒也溶解出来从而影响提取能力,而F⁻离子由于具有极强的吸附力,因此可将原来很难释放的硒取代出来。

根据各浸提剂提取的有效硒与玉米总硒含量取对数后作相关性分析可知(见表4,图1),各浸提剂

表 4 不同化学浸提剂提取的有效硒与植物硒的相关分析 (n=17)

Table 4 Correlation analysis between available selenium extracted by different chemical extractants and plant selenium (n=17)					
浸提剂	r	p	浸提剂	r	p
KH ₂ PO ₄	0.929	0.000	SOL-Se+EX-Se	0.840	0.000
NaHCO ₃	0.925	0.000	NaOH	0.760	0.000
SOL-Se	0.922	0.000	EDTA	0.715	0.001
KH ₂ PO ₄ -K ₂ HPO ₄	0.915	0.000	NH ₄ F-HCl	0.707	0.002
AB-DTPA	0.892	0.000	K ₂ SO ₄	0.322	0.207



注：植物 Se 含量单位为 10^{-6} ；各浸提剂提取的有效硒含量单位为 10^{-9}

图 1 不同化学浸提剂提取的有效硒与植物硒的散点图

Fig. 1 Scatter diagram of available selenium extracted by different chemical extractants and plant selenium

提取的玉米有效硒与玉米总硒的相关性依次为 KH_2PO_4 ($r = 0.929$) > NaHCO_3 ($r = 0.925$) > SOL-Se ($r = 0.922$) > $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ ($r = 0.915$) > AB-DTPA ($r = 0.892$) > $\text{SOL-Se} + \text{EX-Se}$ ($r = 0.840$) > NaOH ($r = 0.760$) > EDTA ($r = 0.715$) > $\text{NH}_4\text{F-HCl}$ ($r = 0.707$) > K_2SO_4 ($r = 0.322$)。从相关性来看, KH_2PO_4 、 NaHCO_3 、 SOL-Se 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 AB-DTPA 提取的土壤有效硒均与植物硒具有极显著的相关性。然而选定一种土壤有效硒的最佳浸提剂,除提取的土壤硒与植物吸收硒之间要有良好的相关性外,还要考虑尽可能操作简便、省时、经济、干扰少等。水作为土壤生物有效硒的浸提剂存在许多不足。首先,纯水的缓冲能力较弱,酸碱度易产生变化,不能很好地反映自然环境中的土壤环境条件;其次,水的提取能力较弱,对于有效硒含量较低的土壤受分析测试的局限性难以得出精确的结果,而且对部分总硒含量较高的土壤,水提取的有效硒含量并不高;第三,虽然实验表明水提取的硒与植物之间存在极好的相关性,但是实验表明植物还会吸收部分其他形态的硒,如可交换态硒、有机结合态硒。碳酸氢钠提取的有效硒与玉米总硒呈极显著正相关,且提取有效硒含量占土壤总硒的百分比其他几种浸提剂略高,有利于分析测定。研究表明 NaHCO_3 不仅可提取水溶态和可交换态硒,还可提取部分有机

结合态硒, Qin 等^[26]通过对恩施样品形态的分析,认为部分有机结合态硒可以被植物利用。 $\text{pH} = 7$ 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ 溶液配制较复杂,且耗时长。 AB-DTPA 是多种微量元素的通用浸提剂,为 $\text{pH} = 7.6$ 的近中性溶液,不会明显改变土壤性质及元素存在形态,但 AB-DTPA 提取的土壤硒与植物硒的相关性较其他几种浸提剂提取的硒弱一点。建议在实际应用中根据实验中所要测定的其他元素或者共存离子的可能影响统一考虑,并进行选择。故本文的研究采用 NaHCO_3 作为土壤有效硒浸提剂。

2.3 富硒土壤有效硒特征

采用 0.5 mol/L NaHCO_3 对采样区 51 件土壤样品的有效硒进行提取,结果发现有效硒含量范围为 $(45.01 \sim 10\,959.00) \times 10^{-9}$ (平均 $1\,079 \times 10^{-9}$),占土壤总硒的 $0.56\% \sim 29.94\%$ (平均 13.95%)。

由土壤有效硒百分含量(即有效硒占全硒的比例)与土壤理化性质相关性分析(表 5)可知:有效硒的百分含量与 Cr 、 Ni 、 Cu 、 Pb 、 Zn 等重金属呈负相关,这是因为硒与这些金属元素形成硒化物难以被植物利用,反映有效硒含量较高地区发生重金属中毒的可能性较小,这为绿色功能富硒农业发展提供科学依据。同时有效硒百分含量还与土壤风化指数(CIA)、烧失量(LOI)、 pH 、 Eh 、 P 、 SiO_2 等指标呈显著甚至极显著相关(图 2)。土壤 pH 和 Eh 是控制

亚硒酸盐和硒酸盐之间转化的主要因素^[27],如碱性土壤中,Se 以硒酸盐形态为主;中、酸性土壤中,Se 以亚硒酸盐为主;氧化还原电位较低时,有利于 Se⁶⁺ 还原为难溶的、易交换沉积的 Se⁴⁺^[28]。

根据浸提剂的特性可知,有效硒的存在形式主要为 SeO₃²⁻ 和 SeO₄²⁻,一般而言,SeO₃²⁻ 与吸附质间的亲和力较强,受黏土矿物和倍半氧化物固定,而 SeO₄²⁻ 与吸附质的亲和力较弱,溶解度大,因此 pH 越高,土壤中的硒越容易遭淋失。此外,土壤 pH 对土壤 Se 的甲基化也有影响,在一定范围内土壤 Se 的甲基化随着 pH 的增加而加强,而甲基化使硒的移动性和从表土中溢出的可能性增加。土壤中的 P 通常与磷灰石的形式存在,与黏土矿物和有机质作用一样对硒具吸附作用^[29]。

表 5 土壤有效硒百分含量与土壤理化性质相关性分析 (n=51)
Table 5 Correlation analysis between the percentage of soil available selenium and soil physical and chemical properties (n=51)

指标	相关系数	指标	相关系数
K ₂ O	-0.434 **	Cr	-0.383 **
Na ₂ O	-0.349 **	Ni	-0.672 **
CaO	-0.569 **	Cu	-0.654 **
MgO	-0.593 **	Pb	-0.174
CIA	0.532 **	Zn	-0.614 **
LOI	-0.347 **	SiO ₂	0.337 *
TOC	0.012	Al ₂ O ₃	-0.146
pH	-0.622 **	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	-0.081
Eh	0.606 **	Fe ₂ O ₃	0.002
N	-0.400 **	MnO	-0.158
P	-0.645 **	Fe ₂ O ₃ +MnO	0.001
S	-0.141		

注:“**”表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关;“*”表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

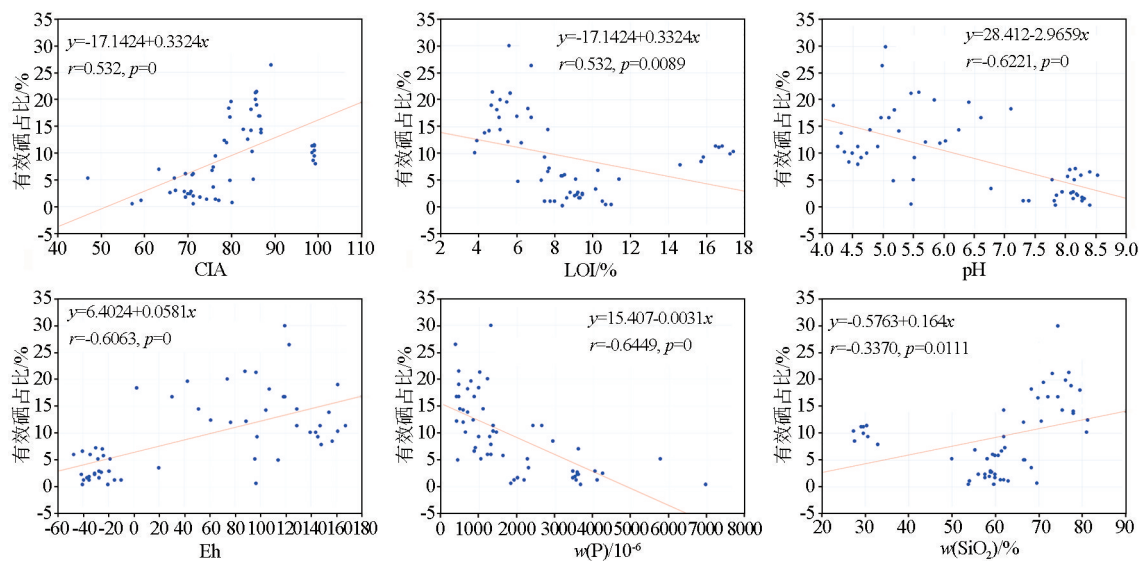


图 2 土壤有效硒百分含量与土壤理化性质散点图
Fig. 2 Scatter plot of soil available selenium content and soil physical and chemical properties

3 结论

1)通过采用多种化学浸提剂来对土壤有效硒进行提取实验研究,发现 KH₂PO₄、NaHCO₃、H₂O、KH₂PO₄-K₂HPO₄、AB-DTPA 提取的土壤有效硒均与作物硒含量之间存在极强的相关性,各有优劣。

2)综合考虑操作简便、经济、适用、易检出等因素,本文采用碳酸氢钠作为有效硒的浸提剂,原因在于碳酸氢钠溶液易配置,提取的硒含量占比较大,能提取多种类型硒(如水溶态硒、交换态硒、部分有机结合态硒),且与作物硒含量相关性很好。此外,本文研究重点探讨了紫阳地区土壤硒对于玉米的生物有效性,其他作物品种或不同类型土壤有效硒的提取与吸收研究还尚待加强。

3)通过土壤有效硒百分含量与土壤性质的关系发现,土壤有效硒百分含量与风化指数(CIA)、烧失量(LOI)、pH、Eh、P、SiO₂ 等条件的相关性显著,其中 pH、Eh 主要影响 Se 在土壤中的存在形式,而 CIA、LOI、P、SiO₂ 等指标则反映土壤风化程度和吸附质对土壤有效硒的作用。

参考文献 (References):

[1] Rayman M P, Lyons T P, Cole D J A. The importance of selenium to human health. [J]. Lancet, 2000, 356 (9225): 233.

[2] De Temmerman L, Waegeneers N, Thiry C, et al. Selenium content of Belgian cultivated soils and its uptake by field crops and vegetables[J]. Science of the Total Environment, 2014, 69(15): 77-82.

[3] Tan J, Huang Y. Selenium in geo-ecosystem and its relation to endemic diseases in China[J]. Water Air & Soil Pollution, 1991, 57-58(1): 59-68.

- [4] Moreno Rodriguez M J, Cala R V, Jiménez B R. Selenium distribution in topsoils and plants of a semi-arid Mediterranean environment[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2005, 27(5/6): 513.
- [5] Zhao C, Ren J, Xue C, et al. Study on the Relationship between soil selenium and plant selenium uptake[J]. *Plant & Soil*, 2005, 277(1/2): 197–206.
- [6] Statwick J, Sher A A. Selenium in soils of western Colorado[J]. *Journal of Arid Environments*, 2017, 137(2): 1–6.
- [7] 黄春雷, 宋明义, 魏迎春. 浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨[J]. *环境科学*, 2013, 34(11): 4405–4410.
Huang C L, Song M Y, Wei Y C, et al. Discussion on influencing factors of soil selenium content in typical selenium-rich soil areas in central Zhejiang[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(11): 4405–4410.
- [8] 侯军宁, 李继云. 土壤硒的形态及有效硒的提取[J]. *土壤学报*, 1990, 27(4): 405–410.
Hou J N, Li J Y. The form of soil selenium and the extraction of available selenium[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1990, 27(4): 405–410.
- [9] 赵妍, 宗良纲, 曹丹, 等. 江苏省典型茶园土壤硒分布特性及其有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2467–2474.
Zhao Y, Zong L G, Cao D, et al. Study on the distribution characteristics and availability of selenium in typical tea garden soils in Jiangsu Province[J]. *Journal of Agricultural Environment Sciences*, 2011, 30(12): 2467–2474.
- [10] 赵成义, 任景华. 酸性土壤有效态硒浸提方法的研究[J]. *干旱环境监测*, 1991, 1(1): 38–41.
Zhao C Y, Ren J H. Study on extraction method of effective selenium in acid soil[J]. *Drought Environmental Monitoring*, 1991, 1(1): 38–41.
- [11] 赵成义. 土壤硒的生物有效性研究[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(2): 184–187.
Zhao C Y. Study on the bioavailability of soil selenium[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(2): 184–187.
- [12] 温国灿, 黄艳, 郭永玲, 等. 酸性土壤有效硒提取条件优化的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(5): 1996–2000.
Wen G C, Huang Y, Guo Y L, et al. Study on the optimization of extraction conditions for effective selenium in acidic soils[J]. *Journal of Agricultural Environment Sciences*, 2007, 26(5): 1996–2000.
- [13] 刘军鸽, 刘鹏, 葛旦之, 等. 淹水土壤有效态硒浸提剂的比较研究[J]. *湖南农业大学学报*, 2000, 26(1): 5–8.
Liu J G, Liu P, Ge D Z, et al. Comparative study of available selenium extractants in flooded soils[J]. *Journal of Hunan Agricultural University*, 2000, 26(1): 5–8.
- [14] Yamada H, Kamada A, Usuki M, et al. Total selenium content of agricultural soils in Japan[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2009, 55(5): 616–622.
- [15] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 上海不同地区土壤中硒的形态分布及其有效性研究[J]. *土壤学报*, 1998, 35(3): 398–403.
Qu J G, Xu B X, Gong S C, et al. The distribution and availability of selenium in different areas of Shanghai[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(3): 398–403.
- [16] Sharmasarkar S, Vance G F. Extraction and distribution of soil organic and inorganic selenium in coal mine environments of Wyoming, USA[J]. *Environmental Geology*, 1997, 29(1/2): 17–22.
- [17] Dhillon K S, Rani N, Dhillon S K. Evaluation of different extractants for the estimation of bioavailable selenium in seleniferous soils of Northwest India[J]. *Soil Research*, 2005, 43(5): 639–645.
- [18] 朱英, 王铎, 熊玉祥. 土壤中有有效硒的提取和测定方法[J]. *资源环境与工程*, 2009, 23(6): 859–862.
Zhu Y, Wang T, Xiong Y X, et al. Extraction and determination method of available selenium in soil[J]. *Resources Environment and Engineering*, 2009, 23(6): 859–862.
- [19] Jing W, Li H, Yang L, et al. Distribution and translocation of selenium from soil to highland barley in the Tibetan Plateau Kashin-Beck disease area[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2017, 39(1): 221–229.
- [20] 梁重山, 党志. 土壤有机质提取方法的研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001, 4(1): 58–61.
Liang C S, Dang Z. Research progress on soil organic matter extraction methods[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2001, 4(1): 58–61.
- [21] 谢薇, 杨耀栋, 营桂芹, 等. 四种浸提剂对果园与菜地土壤有效硒浸提效果的对比研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 125–132.
Xie W, Yang Y D, Jian G Q, et al. Comparative study on the effective selenium extraction effect of four extractants on orchard and vegetable soil[J]. *Rock and Mineral Testing*, 2020, 39(3): 125–132.
- [22] 耿建梅, 王文斌, 罗丹, 等. 不同浸提剂对海南稻田土壤有效硒浸提效果比较[J]. *土壤*, 2010, 42(4): 624–629.
Geng J M, Wang W B, Luo D, et al. Comparison of effective selenium extraction effects of different extractants on Hainan paddy soil[J]. *Soil*, 2010, 42(4): 624–629.
- [23] Soltanpour P N, Schwab A P. A new soil test for simultaneous extraction of macro and micro-nutrients in alkaline soils[J]. *Communications in Soils Science and Plant Analysis*, 1977, 8(3): 195–207.
- [24] 朱侠, 李连拯, 涂晨, 等. 不同性质农田土壤中铜的可提取性与生物有效性及毒性[J]. *土壤*, 2020, 52(5): 47–55.
Zhu X, Li L Z, Tu C, et al. Extractability, bioavailability and toxicity of copper in farmland soils with different properties[J]. *Soil*, 2020, 52(5): 47–55.
- [25] Hamdy A A. Fractionation of Soil Selenium[J]. *La Houille Blanche*, 1976, 5(6): 619–640.
- [26] Qin H B, Zhu J M, Su H. Selenium speciation in organic matter from Se-rich soils and weathered stone coal in selenosis areas of China[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6): 626–633.
- [27] 付中彪, 何宁洁, 鲍征宇, 等. 赣南地区水稻—根系土系统中硒含量影响因素分析[J]. *地质科技情报*, 2019, 38(5): 220–229.
Fu Z B, He N J, Bao Z Y, et al. Analysis of factors affecting selenium content in rice-root soil system in southern Jiangxi[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, 38(5): 220–229.
- [28] Goh K H, Lim T T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium

in a tropical soil;Effect of reaction time,pH,and competitive anions on arsenic and selenium adsorption[J]. Chemosphere,2004,55(6):849-859.

[29] 杨忠芳,余涛,侯青叶,等. 海南岛农田土壤 Se 的地球化学特征[J]. 现代地质,2012,26(5):837-849.

Yang Z F,Yu T,Hou Q Y,et al. Geochemical characteristics of Se in farmland soils in Hainan Island[J]. Geoscience,2012,26(5):837-849.

Characteristics of bioavailable selenium in different types of selenium-rich soils

YAO Ling-Yang^{1,2}, XIE Shu-Yun^{1,3}, BAO Zheng-Yu^{1,2}, MA Ming¹, WAN Neng^{3,4}

(1. Zhejiang Institute , China University of Geosciences (Wuhan), Hangzhou 311300, China; 2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China; 3. School of Earth Sciences, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China; 4. Wuhan Natural Resources and Planning Bureau, Wuhan 430074, China)

Abstract: Bioavailable selenium (Se) is an important indicator used to evaluate the supply capacity of Se in the soil to plants. There is a lack of national standard methods for testing bioavailable Se in the soil in China presently. This study used ten different chemical extractants to extract bioavailable Se from the soil. The results show that the extraction capacity of extractants was in the order of NaOH (10.57%) > SOL-Se+EX-Se (8.10%) > AB-DTPA (6.79) > NaHCO₃(4.99%) > K₂SO₄(4.57%) > KH₂PO₄-K₂HPO₄(4.33%) > KH₂PO₄(3.05%) > SOL-Se (2.28%) > EDTA (1.40%) > NH₄F-HCl (1.22%). Among them, the bioavailable Se extracted from the soil by KH₂PO₄, NaHCO₃, SOL-Se, KH₂PO₄-K₂HPO₄, and AB-DTPA was significantly correlated with the Se content of crops. As revealed by the relationship between the percentage content of bioavailable Se in soil and soil properties, the percentage content of bioavailable Se in soil significantly correlated with indicators such as the chemical index of alteration (CIA), LOI, pH, Eh, P, and SiO₂. Among them, pH and Eh mainly affect the existence form of Se in the soil, while indicators such as CIA, LOI, P, and SiO₂ reflect the alteration degree of soil and the effect of adsorbates on bioavailable Se in soil. The results of this study can provide data support and a scientific basis for the development of Se-based ecological agriculture and the development and utilization of Se-rich land resources.

Key words: bioavailable Se; soil; extractant

(本文编辑:蒋实)