

我国土壤中结合态硒的含量和分布规律

侯少范 李德珠 王丽珍

王五一 谭见安

(中国科学院 地理研究所)

提 要: 本文提出并建立了Jackson法系统分离土壤中不同形态硒的实验程序, 研究了我国几种土壤表层(0—20cm)中硒的结合形态及其地理分布规律, 并对植物可利用性作了评价。

主题词: 闭蓄性硒 土壤硒的浓度 硒对植物的可利用性

硒在土壤中的赋存形态, 包括价态、结合形式二个主要方面。结合形式又可分为无机结合态、有机结合态和有机-无机结合态。Cary^[1]等用⁷⁵Se和系统分离的方法研究了土壤中硒可能的结合形式及其与植物(牧草)利用率的关系, Williams^[2]等以五种不同浸提液研究了土壤浸提物中的硒和牧草吸收硒及土壤吸收(吸附)硒的情况等。这些结果无疑对阐明土壤硒的赋存形态及其对植物的有效性等提供了重要的依据。但是, 由于所用土壤类型及浸提液种类的局限性, 其结果尚难具普遍意义。另一方面, 为在理论上阐明土壤中硒的形态及其行为, 很多研究者研究了溶液中硒的化学平衡, Elrashidi等^[3]1987年对此作了详尽的综述与评论, 为在理论上阐明土壤中硒的赋存形态及其行为提供了依据。

我国自然环境中存在一个低硒带, 并以此为基础形成了一低硒生态环境, 从而导致了一系列人、畜健康问题^[4]。因此, 系统地研究我国土壤中硒的赋存形态及其对植物的有效性, 对阐明低硒带的形成、控制和改造, 均有重要的理论和实践意义。本文报告我国几种土壤表层(0—20cm)中硒的结合形态及其地理分布规律和对植物可利用性评价。

一、方法和材料

(一) 方法的理论基础和程序

HSeO_3^- 、 SeO_3^{2-} 、 HSeO_4^- 、 SeO_4^{2-} 是硒在土壤中的主要赋存形态(此外尚有 HSe^- 、 Se^+ 、 Se^0 及有机态), 理论上以及实验结果对比它和磷在土壤中的形态、化学特性及行为都具类似性^[8, 5-9]。Rajan和Watkinson指出^[10], 土壤保留 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 是通过保留 PO_4 甚至 SO_4 的机制进行的。很多研究者还发现 SeO_3^{2-} 对土壤以及一些粘土矿物的亲合力小于磷酸盐^[11-15]。

本文1989年9月20日收到, 1990年1月20日收到修改稿。

表 1 土壤表层 (0—20cm) 的理化性质
The physical and chemical properties of surface soils (0—20cm)

土壤 类型	质地	PH	有机 质 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Sr	Ba	SiO ₂ R ₂ O ₃
				(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	
砖红壤	粘土	4.75	6.35	35.54	27.36	16.04	0.17	0.23	0.26	0.32	38	240	0.82
红壤	粉粘土	4.45	5.35	60.97	19.35	4.38	0.13	0.81	0.03	0.11	55	521	2.57
褐土	粉土	7.88	4.06	58.28	12.74	1.74	6.00	2.10	0.19	0.18	177	581	3.36
灰钙土	粉壤土	7.90	4.31	56.99	12.40	4.86	6.27	3.53	0.10	0.23	207	597	3.30
灰漠土	粉壤土	8.58	1.25	60.00	12.32	4.14	6.94	2.49	0.11	0.23	305	529	3.64

二、结果和讨论

(一) 我国几种主要土壤中硒的形态及其含量的地理分布规律

用稍加修改的 Jackson 法溶提 5 种土壤硒的结果如表 2 所示, 表 3 为不同形态的硒占总溶提量和土壤总硒量的百分比。

表 2 土壤表层 (0—20cm) 不同形态硒的含量* (μg/g 干重)
The concentrations of different forms of selenium in surface soils

土壤	硒的形态	总 硒	I NH ₄ Cl 水溶性硒	II NH ₄ F Al-Se	III NaOH Fe-Se	IV H ₂ SO ₄ Ca-Se	V 柠檬-连 Fe=Se	VI NH ₄ F Al=Se	VII 残余态
砖红壤		0.573	0.002	0.047	0.258	0.002	0.048	0.101	0.115
红壤		0.460	0.012	0.078	0.194	0.013	0.033	0.062	0.068
褐土		0.094	0.002	0.012	0.021	0.021	0.015	0.002	0.018
灰钙土		0.210	0.008	0.012	0.018	0.025	0.043	0.055	0.069
灰漠土		0.347	0.022	0.067	0.013	0.083	0.026	0.051	0.087

* 1) I、II、III、IV 态硒为非闭蓄性硒, 一般可为植物吸收利用; V、VI 态硒为闭蓄性硒, 很难为植物所吸收利用; VII 态硒为结合于原生或次生矿物中的硒, 不能为植物吸收利用。
2) NH₄Cl、NH₄F、NaOH、H₂SO₄、柠檬酸钠-连二硫酸钠、NH₄F 均为提取液。Al-Se、Fe-Se、Ca-Se、Fe=Se、Al=Se 是与硒相关联的主要因素, 详细含义见正文说明。下表其含义同此。

(1) I 态硒为水溶性硒,由中性1N NH_4Cl 所提取。它包括了水溶性硒与结合较松散的硒及可代换性硒。这一部分是植物可直接吸收利用的硒,通常情况下其通量很低。在酸性土壤中主要为亚硒酸态,在碱性土壤中主要为硒酸态,不管在那种土壤中均可包括易溶性有机态硒。

由表 2、3 可见,发育在东南沿海湿润热带硅铝—铁风化风化壳和富铝化壳景观下的砖红壤和红壤中的水溶性硒不超过15ppb,约为总溶提量的0.44—3.0%左右,是土壤总硒含量的0.34—2.6%。发育在西北暖温带干旱、半干旱风成硫酸盐黄土母质上的灰钙土和温带干旱地区硫酸盐氯化物风化壳漠境景观下的灰漠土中其含量分别为8ppb和22ppb,为总溶提量的5.67%和8.40%,为土壤总硒含量的3.81%和6.34%,居于二者之间的褐土是发育在暖温带半湿润地区黄土母质上的干森林—草原土壤,为我国低硒带内具有代表性的主要土壤类型之一,其水溶性硒仅为2ppb,为总溶提量的2.63%,占土壤总硒量的2.13%。总的来看,水溶性硒的含量西北地区高于东南地区。这一分布特点符合碱性土壤水溶性硒高于酸性土壤的规律,而低硒带含量最低与其土壤总硒量最低相一致。但用 NH_4Cl 提取的水溶性硒高于 H_2O 所提取的量(一般为总硒量的1%左右)。

表 3 不同形态的硒占总溶提量和土壤总硒量的百分比
The percentages of different forms of Se to total extractable Se
and total Se in soils

土壤类型	总溶提量*	I **	II	III	IV	V	VI	VII
	占总硒量%	水溶性Se	Al-Se	Fe-Se	Ca-Se	Fe-Se	Al-Se	残余态硒
砖红壤	0.458	0.44	10.26	56.33	0.41	10.43	22.05	20.07
	79.93	0.34	8.20	45.03	0.31	8.38	17.63	
红 壤	0.392	3.06	19.20	49.49	3.32	8.42	15.82	11.78
	85.22	2.61	16.96	42.17	2.83	7.17	13.48	
褐 土	0.076	2.63	15.79	31.58	27.63	19.71	2.63	19.15
	89.85	2.13	12.77	25.53	22.31	15.96	2.13	
灰钙土	0.161	5.67	7.45	11.18	17.73	39.49	39.01	23.33
	67.14	3.81	5.71	8.57	11.90	20.47	26.19	
灰漠土	0.262	8.40	25.57	4.96	31.68	9.92	19.47	25.07
	75.10	6.34	19.31	3.75	23.92	7.49	14.70	

*: 总溶提量系 I—VI 态硒之总和,单位为 $\mu\text{g/g}$ 干重。

** : $\frac{\text{占总溶提量的}\%}{\text{占总硒量的}\%}$: 残余态下数字为占总硒的%,

(2) II 态硒为中性0.5N NH_4F 所提取,这种形态的硒在酸性土壤主要是和铁、铝的氧化物和盐类尤其是与铝的这些化合物相关联的,小部分是和粘土矿物相结合的,在碱性土壤除与上述化合物相关联的硒以外,主要为钙的盐类所控制,包括表面吸附所保持的 SeO_4^{2-} ,

在 $\text{pH}8$ 以上则形成硒酸钠, 土壤溶提 SeO_4^{2-} 的浓度随碱度增加而变大。不管在那一类土壤, 这部分硒都分布在土壤固相最外层, 包括新生成的铁、铝氧化物及团粒体, 有机—无机复合体的表面。是非闭蓄性硒的一部分。由表 2、3 可见, II 态硒的含量自东南沿海热带、亚热带经暖温带半湿润地区至西北温带、暖温带干旱、半干旱地区呈一明显马鞍型分布, 且与我国自然土壤中总硒量呈近似显著正相关 ($r = 0.72552$), 各类土壤 II 态硒占总溶提量的 10% 左右到 25%, 为总硒含量的 6—20% 之间。

(3) III 态硒为 0.1N NaOH 溶提, 该类硒从理论上讲在 Jackson 的系统分离程序中主要指的是与铁的化合物相关联的, 和 II 态硒相似主要分布在土壤固相的表层, 也属于非闭蓄性的可利用态的硒。它在所研究的 5 种土壤中的含量有明显的砖红壤 > 红壤 > 褐土 > 灰钙土 > 灰漠土的分布规律, 与上述 5 种土壤铁的分布规律相吻合 (表 1)。III 态硒含量与 II 态硒比较, 除灰漠土 III 态硒明显低而外, 其余几种土壤均明显高于 II 态硒。表明铁对硒的控制作用大于铝的。

(4) IV 态硒是 0.5N H_2SO_4 溶提物中的硒, 主要是与钙的化合物相关联, 其分布规律是砖红壤 < 红壤 < 褐土 < 灰钙土 < 灰漠土, 与 III 态硒的含量在 5 种土壤中的分布规律迥然相反。这一分布与上述 5 种土壤钙的含量分布规律完全相吻合 (表 1)。该态硒亦属非闭蓄性硒的一种形态, 也可为植物所利用。它在西北地区的含量明显高于东南沿海地区, 这是由于这二种环境对钙的富集和淋溶表现为截然相反的土壤化学特点所引起。III、IV 态硒在数量上同种土壤悬殊很大, 证明铁和钙对硒的控制不同在不同环境条件下其作用也完全不同。

(5) V 和 VI 态硒分别为柠檬酸钠—连二硫酸钠和 0.5N NH_4F 所提取, 两者均称为闭蓄性硒, 即结合于氧化铁、铝或粘土矿物、团聚体、结核乃至原生矿物内部的硒, 但又并非为晶格中的硒。这部分硒在经过上述其它溶剂渗提以后, 遂被暴露于固相的表面。V 态主要与铁的化合物相关联, VI 态硒则与铝的化合物有关, 虽不同于晶格中的硒, 但仍难以为植物吸收利用。这两部分硒均与土壤总硒量呈近似显著和显著正相关 (r 值分别为 0.65098 和 0.90971)。表明其分布规律与土壤铁、铝分布规律相一致。就二者之和占总溶提量和土壤总硒量的百分比来看, 东南地区分别为 30% 和 20% 左右, 西北地区则高一些, 其中灰钙土中比例最大, 可能与钙、镁溶提量高有关。

(6) 残余态硒, 系经系统溶提以后留在土壤固相内如原生矿物或次生矿物内的硒, 其来源及组成较复杂。不管在那种土壤其含量均为 20% 左右 (表 3), 但在灰钙土和灰漠土中又相对高一些, 这可能与土壤风化程度较低, 粒级粗有关。这一部分硒与土壤总硒含量之间呈显著正相关 ($r = 0.91765$), 表明 5 种土壤中的硒, 对植物的可利用程度无明显差异。

(二) 不同形态的硒对植物有效性的评价

Jackson 法所提取的各种形态的磷, 长期以来被认为是评价土壤磷有效性的经典方法。国内外的分析结果均证实磷酸铝、磷酸铁和磷酸钙的数量, 和作物生长期所吸收的磷量有一定的相关^[6, 8, 9], 也就是说, 这几种形态的磷都是可以为植物所吸收的形态。硒与土壤固相的结合能^[2]和亲和力^[11-15]都小于磷, 解吸实验也证实 PO_4^{3-} 可有效地将 SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} 离子从吸附固相解吸下来^[7], 因此, 与上述几种形态相对应的硒也可以为植物所吸收利用。

表 4 是与 Jackson 法所提取的磷相对应的硒的含量及它们之间的关系。由表 4 可见, 5 种土壤除水溶性硒和 II 态硒 (Al—Se) 与相应的磷之间为弱负相关而外, 其余几种形态的硒均与磷之间是近似显著或显著正相关。相关系数虽为硒与 P、Cr、V 之和的统计结果, 实际上 Cr 在 5 种土壤不同提取物中的提取量均接近于 0 或不能检出, 而 V 的含量最高值也不超过 10ppb, 其中在大部分提取物中亦不能检出 (数据未列出), 故它所代表的是 P 和 Se 之间的关系。至于水溶性 Se 和 P 之间在统计学上呈弱负相关, 在理论上并无特殊意义, 这是由于水溶性 Se 和 P 与植物吸收利用都不成直线关系, 因而实验结果所反映的仅仅是这 5 种土壤在某一瞬时态的平衡状况。至于 II 态硒与 P 之间的统计学的关系尚难以作适当解释。而 I 态磷和硒本身并不包括在 Jackson 系统分离程序之内。因而上述实验结果证实 Jackson 法也适用土壤硒的系统分离, 同时也证实土壤保持硒的机制与磷相似。

表 4 溶提性硒与磷的关系*
The relation between extractable selenium and phosphorus

土壤类型	I 水溶性Se	II Al-Se	III Fe-Se	IV Ca-Se	V Fe=Se	VI Al=Se
砖红壤	$\frac{0}{0.002}$	$\frac{29.453}{0.047}$	$\frac{188.284}{0.258}$	$\frac{60.305}{0.002}$	$\frac{644.858}{0.048}$	$\frac{159.108}{0.101}$
红壤	$\frac{0}{0.012}$	$\frac{2.832}{0.078}$	$\frac{32.544}{0.194}$	$\frac{12.392}{0.013}$	$\frac{27.573}{0.033}$	$\frac{-11.372}{0.062}$
褐土	$\frac{24.35}{0.002}$	$\frac{26.483}{0.012}$	$\frac{75.487}{0.024}$	$\frac{151.726}{0.021}$	$\frac{49.412}{0.015}$	$\frac{1.103}{0.002}$
灰钙土	$\frac{6.1}{0.008}$	$\frac{7.673}{0.012}$	$\frac{0}{0.018}$	$\frac{568.818}{0.025}$	$\frac{68.5}{0.043}$	$\frac{0.468}{0.055}$
灰漠土	$\frac{2.312}{0.022}$	$\frac{34.528}{0.067}$	$\frac{4.028}{0.013}$	$\frac{710.943}{0.083}$	$\frac{81.363}{0.026}$	$\frac{-2.725}{0.051}$
r	-0.46186	-0.01543	0.73604	0.84735	0.67351	0.71116
P	>0.05	>0.05	$\approx < 0.05$	<0.05	$\approx < 0.05$	$\approx < 0.05$

* $\frac{\text{溶提物中P的含量}}{\text{溶提物中Se的含量}}$, 单位: $\mu\text{g/g}$ 干重。r为相关系数。

表 5 给出了 II—IV 态硒总量与总溶提量及土壤总硒量之间的关系。由表 5 可见, II—IV 态硒总量除灰钙土占总提量和土壤总硒量的百分比略低而外, 其余土壤都在 50% 以上, 并且和土壤总硒含量之间呈显著正相关, 其 r 值为 0.92124, $P < 0.05$ 。从我国粮食硒含量的分布规律^[17, 18]来看, 无论是东南砖红壤、红壤地区还是西北灰钙土、灰漠土地区粮食都含有足够量的硒, 只有低硒带作物处于低硒水平。表明用 Jackson 法系统提取的硒的非闭蓄性部分

和植物实际吸收利用的硒在量上的一致性。实验结果还提示, 低硒带植物低硒, 并非由于可利用态的硒低所致, 而是其总硒含量低的结果。因而我国低硒带的形成, 除东北地区土壤有机质含量高等因素限制了硒的利用外, 其它地区很可能是由于地处特殊自然环境、如季节性淋溶作用较强, 而海拔高度相对较高, 特殊的山区半山区丘陵地貌使土壤中的硒长期遭到流失, 而土壤化学性质导致固定硒的能力低于足硒地区所致 (固定硒的因素另文报道)。

表 5 II-IV 态硒之和占总溶提量及土壤总硒量的百分比
The percentages of Se-II and Se-IV to total abstractable Se and total Se in soils

土壤类型	砖红壤	红壤	褐土	灰钙土	灰漠土
占总溶提量的%	67.03	72.00	75.01	36.36	62.21
占总硒量的%	53.57	61.96	60.61	26.38	46.98

综上所述, Jackson 法虽是评价土壤硒的形态及其利用率较为理想的方法, 但它仍然存在一些问题^[8], 诚然它是针对磷而言但也适用于硒。此外, 我们实验中也未对有机态的硒作进一步分离。凡此种种, 对精确评价植物对硒的利用可能会产生一些偏差, 但就所研究的 5 种土壤的情况来看影响不大。

本文提出并建立了 Jackson 法系统分离土壤中不同形态硒的实验程序, 研究了我国几种主要土壤 7 种形态硒的含量, 地理分布规律及其与植物吸收利用的关系。结果表明, 碱性土壤水溶性硒明显高于酸性土壤, 植物可吸收利用的非闭蓄性硒的含量与土壤总硒含量的分布规律一致, 难利用态的闭蓄性硒含量与土壤中铁、铝等相关, 表明这种形态的硒主要是由含铁、铝的矿物所固定。残余态硒占土壤总硒含量的百分比在不同土壤类型之间变化不大。低硒带土壤硒的可利用率与其他土壤基本相同, 植物低硒是由总硒含量低所引起。

参 考 文 献

- (1) Cary, E. E., et al; Reactions of Selenite-Selenium Added to Soils that Produce Low-Selenium Forages, Soil, Sci. Soc. Amer. Proc. 31(1), 21, 1967.
- (2) Williams, C., et al; The Use of Soil Extractants to Estimate Plant-Available Molybdenum and Selenium in Potentially Toxic Soils, Plant and Soil, 39(1), 149, 1973.
- (3) Elrashidi, M. A., et al; Chemical Equilibria of Selenium in Soils; A Theoretical Development, Soil Sci. 144(2), 141, 1987.
- (4) 中国科学院地理研究所环境与地方病组: 我国低硒带与克山病、大骨节病病因关系的研究, 环境科学, 7(4), 1986年。
- (5) 袁可能等译: 土壤化学 (F. F. 贝尔主编), 科学出版社, 1962年。
- (6) 袁可能编著: 植物营养元素的土壤化学, 科学出版社, 1983年。

- (7) Singh, M., et al: Adsorption and Desorption of Selenate and Selenite on Different Soil, *Soil Sci.* 132(2), 1981.
- (8) 蒋柏藩等译: 土壤化学分析法 (M. 杰克逊著), 科学出版社, 1961年。
- (9) 中国科学院南京土壤所主编: 中国土壤, 科学出版社, 1978年。
- (10) Rajan, S. S., et al: Adsorption of Selenite and phosphate on an Allophane clay, *Soil Sci. Am. J.* 40, 51, 1976
- (11) Hingston, F. J., et al: Adsorption of Selenite by Goethite, *Adv. Chem. Ser.*, 79, 82, 1968
- (12) Parfitt, R. L.: Anion Adsorption by Soils and Soil Materials, *Adv. Agron.* 30, 1, 1979
- (13) Sigg, L., et al: The Interaction of Anions and Weak Acids with the Hydrous Goethite (α FeOOH) Surface, *Colloids Surf.*, 2, 101, 1981
- (14) Goldberg, S.: Chemical Modeling of Anion Competition on Goethite Using the Constant Capacitance Model, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 851, 1985
- (15) Goldberg, S.: Chemical Modeling of Arsenate Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals, *Soil Sci. Am. J.* 50, 1154, 1986.
- (16) 王丽珍: 高频感耦等离子体发射光谱法测定毛发、粮食中多元素, *分析化学*, 17(9), 1989年。
- (17) 中国科学院地理研究所环境与地方病组: 我国克山病分布和以粮食低硒为表征的地理环境的关系, *地理学报*, 36(4), 1981年。
- (18) 中国科学院地理研究所环境与地方病组: 克山病与自然环境和硒营养背景, *营养学报*, 4(3), 1982年。

A STUDY ON ASSOCIATION FORMS OF SELENIUM IN CHINESE SOILS

Hou Shaofan Li Dezhu Wang Lizhen Wang Wuyi Tan Jianan

(Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences and State
Planning Commission of the People's Republic of China)

Subject terms: enveloped selenium form, selenium concentration
in soil, selenium availability to plants

Abstract

The experimental procedure to separate different species of soil selenium was proposed according to Jackson. Relationships between contents of 7 selenium species, distribution and availability to plants was studied in major soil in China. The results revealed that the concentration of water soluble selenium in alkaline soils are significantly higher than that in acid soils. Amount of unenveloped selenium form is correlated with total soil selenium. And amount of unavailable enveloped selenium form is interrelated with iron and aluminium in soil, which demonstrate that the unavailable enveloped selenium is mostly fixed by Fe oxides and Al oxides. The percentages of residue selenium vary slightly in different soils. The availabilities of selenium in soils in low selenium belt are similar to those in normal area. Therefore, low selenium content in plants results from low level of total soil selenium.