

我国土壤中硒的淋溶*

王五一 王大成 王卫中 王丽珍

(中国科学院 地理研究所
国家计划委员会)

提 要: 对我国8种典型土壤中硒淋溶迁移的研究表明, 硒的淋溶与土壤pH呈正相关关系, 与土壤中粘粒含量、 Al_2O_3 等倍半氧化物的含量、土壤硒的吸附系数呈负相关关系。受这些因素影响, 不同土壤硒的淋溶强度不同。本文计算了天然降雨条件下不同土壤中硒的淋溶率。结果表明, 土壤硒淋溶率受有机质等土壤理化性质的影响, 变化范围为0.35—2.22%, 其顺序为: 紫色土>褐土>暗棕壤>黑钙土>黑土>红壤、砖红壤>灰钙土。比较我国低硒—克山病病带土壤与足硒—非病带土壤的硒淋溶率的差异, 病带土壤中硒的淋溶率显著大于非病带土壤, 这可能是病带土壤硒低的原因之一。

主题词: 硒 淋溶 土壤

环境中硒的迁移转化对人和动物健康具有重要影响。自本世纪30年代发现牲畜的硒中毒, 50至60年代确定硒缺乏是牲畜白肌病等动物缺硒反应症的病因以来, 硒的生物学作用及土壤和植物中硒的研究取得了较大进展, 而硒对心血管病、癌症等多种疾病的预防作用以及我国克山病、大骨节病流行于低硒地带的发现^[1], 更引起了众多学者对环境中的硒的行为研究的关注。环境中硒的研究主要包括硒的地域分异规律及其影响因素、地圈—生物圈中硒的循环与迁移转化等方面。土壤中硒的淋溶作用, 是硒在环境中迁移的主要过程。以往在这方面的研究较少, 对我国土壤中硒的淋溶及其与低硒土壤形成的关系的研究尚未见报道。本文提出的对我国一些典型自然土壤中硒淋溶作用的研究结果, 以及淋溶作用对土壤硒含量的影响, 不仅对研究土壤—植物系统中硒的迁移有重要参考意义, 而且有助于探索我国低硒环境形成的影响因素。

一、材料和方法

选择了8种土壤代表天然植被下发育较为典型的自然土壤, 其地理位置和表层土壤的一些理化性质列于表1。土壤的pH用电极法测定, 有机质用重铬酸钾容量法测定, 机械组成用岛津RS-1000型粒度分析仪测定, 土壤及其淋溶液中的硒用荧光法测定, 土壤中多种化学元素用Perkin-Elmer2000型电感耦合等离子体光谱仪测定。

本文1990年12月7日收到, 1991年11月11日收到修改稿。

• 国家自然科学基金资助课题。

淋溶实验用40cm×φ4cm塑料管,其下端放粒径为3mm的玻璃珠,厚度2—3cm,上铺滤纸,下伏尼龙筛网。

取每种土壤的表层样品,经研磨并过20目筛后,装入塑料管中。根据每种土壤的不同容重,计算用土量,一般为450—470g。土壤厚度均为30cm。淋溶实验时水层厚度保持一致,均高于土柱4cm。用去离子水作为淋洗液。以红壤地区湖南衡山的年降雨量2000mm(表1),换算成本实验条件下淋洗液的体积,为2500ml。每种土壤用3个土柱进行平行实验。用250ml聚乙烯塑料瓶收集淋溶液,每瓶接满后加入2—3ml优级纯浓HCl酸化,以防容器的瓶壁吸附。

用这些土壤进行硒吸附实验¹⁾。各种土壤对硒的吸附可用Langmuir方程描述,其表达式为: $\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m C}$ 。实验得出的硒吸附系数也列入表1,它表明不同的土壤对硒的吸附能力不同。

表1 各类土壤的地理位置和某些理化性质
The location and physical-chemical properties of soils

土类	地 点	年降雨量 (mm)	pH	有机质 (%)	机械组成 (%)		Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Se (μg/g)	Se 吸附系数
					<0.001 mm	<0.005 mm								
砖红壤	广东海康加山岭	1440	4.75	6.35	58.0	74.2	28.17	17.01	0.23	0.06	0.11	0.33	0.501	7153
红 壤	湖南衡山植物园	2000	4.45	5.35	32.5	45.1	16.75	3.82	0.66	0.04	0.22	2.57	0.456	6945
暗棕壤	吉林桦甸天平岭	800	5.45	4.61	14.8	32.0	13.46	4.93	2.21	2.77	1.38	1.93	0.213	924
褐 土	陕西黄龙马蹄掌	614	7.88	4.06	26.8	32.0	13.44	4.97	1.58	1.14	1.43	2.35	0.103	292
黑 土	黑龙江北安	510	5.25	7.61	26.5	47.2	11.12	4.99	1.14	1.02	1.17	2.56	0.329	1296
黑钙土	吉林白城平台	451	7.80	5.21	17.2	39.5	9.49	2.52	0.61	9.04	1.35	2.47	0.218	181
灰钙土	甘肃永昌茨岭	190	7.90	4.31	17.0	21.0	12.79	5.21	3.58	6.41	1.28	2.65	0.214	123
紫色土	四川大竹石桥	1148	5.24	2.97	21.0	39.2	15.17	5.66	1.77	0.98	1.36	2.57	0.101	114

二、结果和讨论

(一) 硒的淋溶与土壤的某些理化性质的关系

图1是各种土壤硒的淋溶曲线。由图可见,淋溶液中硒的浓度随淋溶液体积的逐渐增多而减少,最后趋于衡定。淋溶液硒浓度的变化曲线符合对数函数,其表达式为: $y = a + b \log x$, 式中y为淋溶液中硒的浓度 (ng/ml), x为收集的淋溶液体积 (单位: 250ml/瓶)。各种土壤

1) 王大成:“土壤吸附与硒的地理分布和生态效应: [学位论文], 中国科学院地理研究所, 1985。

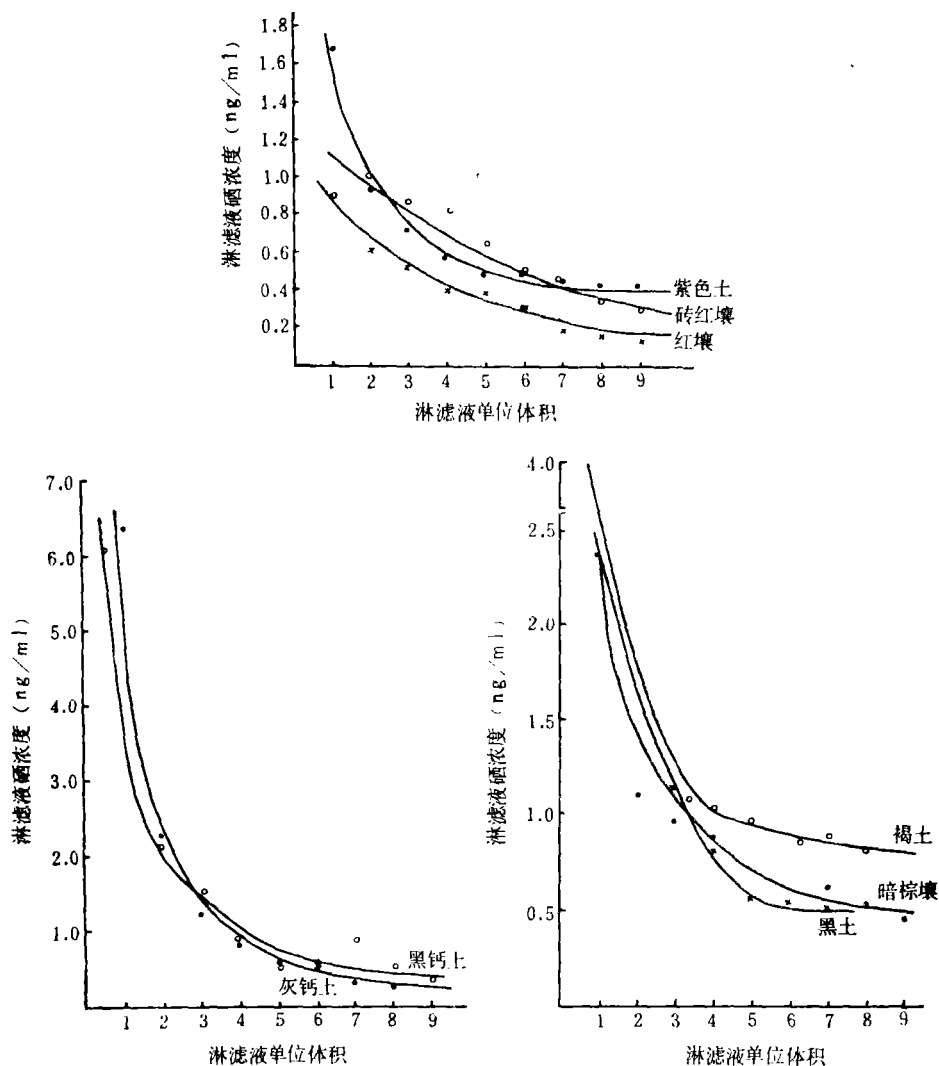


图 1 不同土壤中硒的淋溶曲线

The leaching curve of Se in different soils

硒的淋溶程度可用淋溶液中硒的平均浓度表示 (ng/ml), 由每瓶淋溶液含硒量之和除以收集的淋溶液总体积求出。结果是: 红壤 $0.41 <$ 砖红壤 $0.62 <$ 紫色土 $0.70 <$ 暗棕壤 $0.97 <$ 黑土 $1.19 <$ 褐土 $1.20 <$ 灰钙土 $1.42 <$ 黑钙土 1.53 。将其与土壤的某些理化性质进行相关统计分析, 结果表明, 淋溶液的硒平均浓度与土壤 pH 呈正相关, 与粘粒含量、 Al_2O_3 含量、 R_2O_3 含量、土壤硒的吸附系数呈负相关 (表 2)。

土壤 pH 与淋溶液中硒浓度的正相关关系说明, 在偏碱性条件下硒活性较强, 比酸性条件下更容易迁移淋溶, 这与文献〔2〕〔3〕的报道是一致的。

Watkinson 等人的研究表明, 土壤粘粒和铁铝氧化物含量对土壤中硒的行为和淋溶与累

表 2 土壤淋溶液硒的平均浓度与某些土壤理化性质的相关
The correlation between Se in leaching solution and some
physical-chemical parameters of soils

	pH	粘粒(<0.005mm)	Al ₂ O ₃	R ₂ O ₃	吸附系数*
r	0.879	-0.685	-0.761	-0.671	-0.759
n	8	8	8	8	8
p	<0.01	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05

* 为线性相关关系, 其他为对数相关关系。

积有重要影响^[4, 5]。本研究中淋溶液的硒浓度与土壤中粘粒含量、倍半氧化物含量呈负相关关系, 与Al₂O₃的含量为显著负相关, 说明粘粒和R₂O₃的存在, 尤其是Al₂O₃使硒易于固定而不利於淋溶迁移。

通过土壤吸附实验研究得到的各种土壤对硒的吸附系数综合反映了土壤对硒吸附固定的程度。吸附系数越大, 表明硒被固定的程度越强, 因此淋溶液的硒浓度越低。

上述结果表明, 风化作用、土壤的发育程度对土壤中硒的淋溶迁移有重要影响。

(二) 不同土壤硒淋溶强度的差异

表 3 给出了不同土壤淋溶液中硒浓度变化方程 ($y = a + b \log x$) 的各参数值。回归系数 b 反映了淋溶液硒浓度变化的程度, 是淋溶强度的一个指标, 代表了不同土壤中硒的淋溶特征。其变化顺序为: 红壤 = 砖红壤 < 紫色土 < 暗棕壤 < 黑土 < 褐土 < 黑钙土 < 灰钙土, 基本与浓度的变化顺序一致。

表 3 不同土壤淋溶液硒浓度变化的回归方程系数
The coefficient of regression equation for the concentration of Se in
leaching solution from different soils

土 类	a	b	r	n	p
砖 红 壤	1.094	-0.762	-0.897	10	<0.001
红 壤	0.885	-0.761	-0.996	10	<0.001
紫 色 土	1.436	-1.219	-0.936	9	<0.001
暗 棕 壤	2.012	-1.728	-0.926	9	<0.001
黑 土	2.400	-2.439	-0.989	7	<0.001
褐 土	3.240	-3.346	-0.937	9	<0.001
黑 钙 土	4.655	-5.057	-0.890	9	<0.001
灰 钙 土	4.935	-5.711	-0.908	9	<0.001

根据不同土壤中硒的淋溶特征和成土条件, 可将 8 种土壤分成 3 组:

第一组为热带、亚热带湿润森林地带土壤, 包括砖红壤、红壤和岩成土壤紫色土。在这组土壤中淋溶液硒的浓度变化较小, 回归系数范围为 0.761—1.219, 淋溶强度较弱。

第二组为温带湿润森林—半湿润草甸草原地带土壤, 有暗棕壤、褐土和黑土。这些土壤

中淋溶液硒浓度变化的回归系数为1.728—3.346, 硒淋溶处于中等水平。

第三组为温带半干旱草原和荒漠草原地带土壤, 有黑钙土和灰钙土。它们的硒淋溶回归系数均大于5, 表明硒在这两种土壤中的淋溶强度最大。

硒在土壤中的淋溶强度呈东南向西北递增的变化趋势。在这些土壤中硒淋溶的分异, 是由土壤的理化性质所决定的, 前文已有讨论。

(三) 低硒带与硒含量正常区域的土壤中硒淋溶的差异及其影响

大量的研究表明, 我国存在着一个东北-西南走向的低硒带, 也是克山病、大骨节病和动物白肌病流行区。在这一条带内, 土壤-植物-人体中硒的传输以低水平为主要特征。在低硒带的东南和西北两侧, 是硒含量正常区, 无克山病、大骨节病流行。

本研究用的8种土壤样品, 取自低硒带的土壤有紫色土、暗棕壤、黑土和褐土, 灰钙土和黑钙土来自西北非病带, 东南非病带的土壤有砖红壤和红壤。为了比较病带和非病带土壤硒淋溶的差异, 探讨硒的淋溶迁移对土壤含硒量的影响, 仅根据实验室条件下得到的数据还不能反映自然条件下淋溶的真实状况。因此, 计算了天然降雨条件下不同土壤中硒的淋溶率。假定雨强较小时无水平径流, 仅有硒在土壤中的垂直淋溶迁移, 其淋溶率的计算公式为: $R(\%) = pc/t \times 100\%$ 。式中, R 为硒在土壤中的淋溶率(%), p 为相当于年降雨量的体积(ml), c 为实验室条件下硒在淋溶液中的平均浓度(ng/ml), t 为土壤中硒的总量(ng)。计算的结果按顺序排列为: 灰钙土 $0.35 <$ 砖红壤 $0.50 =$ 红壤 $0.50 <$ 黑土 $0.52 <$ 黑钙土 $0.88 <$ 暗棕壤 $1.02 <$ 褐土 $2.00 <$ 紫色土 2.22 。比较病区土壤和非病区土壤硒淋溶率的差异, 经秩和检验, 非病区土壤的秩和为10, 病区为15, 病区土壤硒淋溶率显著高于非病区土壤 ($p < 0.025$)。将不同土壤的硒淋溶率与土壤理化性质做相关分析, 统计表明, 淋溶率与土壤有机质含量及硒饱和吸附量呈显著对数负相关关系, 其相关系数分别为 $r = -0.763$ ($p < 0.05$) 和 $r = -0.895$ ($p < 0.01$), 说明土壤有机质等因素对土壤硒的淋溶有重要影响。由此可以解释病区土壤黑土的硒淋溶率低的原因, 即黑土中较高含量的有机质和较大的硒饱和吸附量使大部分硒被固定而不易淋溶迁移。

土壤中硒的淋溶迁移是一个复杂的物理化学过程, 既有垂直运动, 又有水平扩散; 既有溶解、解吸作用, 又有水解、络合反应。硒的淋溶是物理化学因素相互作用达到动态平衡的结果。反之, 硒的淋溶作用对土壤的硒含量和硒的可利用程度也有重要的影响作用。相关分析表明, 土壤的硒含量受土壤淋溶作用的影响, 硒含量与硒淋溶率呈对数负相关, 且有显著性 ($r = -0.873$, $p < 0.001$), 说明淋溶作用是影响土壤硒含量的一个重要因素。

对于砖红壤和红壤来说, 它们出自于热带、亚热带湿润森林土壤地带, 发育于迅速风化和强烈富铝化作用形成的红色风化壳上, 呈强酸性和较高氧化还原条件。硒主要以亚硒酸盐的形式存在。由于大量高岭土和倍半氧化物, 尤其是游离态氧化铁和氢氧化铁的形成, 硒以化合物或络合物的形式被吸附固定, 因此土壤中硒不易淋溶, 尽管本区雨量充沛, 但淋溶液硒浓度仅为 $1.5ng/ml$ 左右, 且土壤硒的淋溶率仅为 1.50% 。土壤中硒含量高达 $1.50\mu g/g$ 。这两种土壤是我国东南部硒正常区克山病、大骨节病非病带的重要代表性土壤。

黑钙土和灰钙土出自于我国温带半干旱草原和荒漠草原土壤地带。土壤呈碱性且氧化还

原电位较高。在这种条件下，硒主要以硒酸盐形态存在于土壤中。由于硒酸盐是高度活动的，在水分充足时，硒易淋溶迁移，淋溶液中硒浓度高达 1.5ng/ml 左右。因此，灌溉农田时，应注意硒的淋溶对作物和地下水硒含量增高的作用。然而本区内较少的降雨和较强的蒸发作用，减弱了硒的淋溶迁移，其淋溶率为 0.35% 或 0.88% ，使硒在土壤中易于富集累积。在这一地带中富硒是其主要化学地理特征，这两种土壤是我国西北硒正常区及非病带的重要土壤。

暗棕壤、黑土、褐土、紫色土分布于我国低硒带克山病、大骨节病病区这4种土壤代表了我国主要病区自然环境类型的土壤。在这一区带内，土壤 pH 为 $6-7.5$ ， Eh 为 $400-500\text{mv}$ 。风化过程中形成了亚硒酸盐，但与红壤、砖红壤比较，由于铁铝的含量较低，因此对硒的保持能力较弱，硒易于迁移淋失。土壤硒淋溶液浓度范围在 $0.70-1.20\text{ng/ml}$ ，淋溶率除黑土外均在 1.0% 以上，甚至超过 2.0% ，大大高于非病带土壤，土壤硒含量较低。草甸草原黑土环境硒的淋溶率低是由于大量植物残落物分解缓慢，有机质大量存在，使硒被束缚固定而缺少活性，有效性减少，是土壤缺硒的另一种状态。

三、结 论

本文研究了我国主要自然土壤硒的淋溶迁移，结果表明硒的淋溶与降雨、土壤理化性质如 pH 、土壤粘粒含量、 Al_2O_3 等倍半氧化物和土壤硒吸附能力有关。土壤硒的淋溶率平均为 1.0% ，最高不超过 2.5% 。对比分析我国克山病、大骨节病带和东南与西北非病带土壤硒淋溶迁移的差异，病带土壤硒的淋溶率显著大于非病带土壤，说明淋溶作用是土壤中硒迁移的重要因素，对低硒土壤的形成有重要的影响。

致谢：感谢国家基金委员会对本研究课题的资助，同时衷心感谢我所化地室的同志对本工作的支持与帮助。

参 考 文 献

- 〔1〕 中国科学院地理研究所环境与地方病研究组，我国低硒带与克山病、大骨节病病因关系的研究，环境科学，1986，7（4）：89—93
- 〔2〕 Geering H R, E E Cary, L H P Jones and W H Allaway, Solubility and Redox Criterial for the Possible Forms of Selenium in Soils, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1968, 32: 35—40
- 〔3〕 Gisel—Nielsen G, Influence of pH and Texture of the Soil on Plant Uptake of Added Selenium, J. Agr. Food. Chem., 1971, 19（6）：1165—1169
- 〔4〕 Watkison J H, Selenium in soil and Animal Health, International Soil Conference, New Zealand, 1962, A3: 1-7
- 〔5〕 Singh M and P Kumer, Selenium Distribution of Soils in Some Bioclimatical Zones in Hargana, Indian J. Agric. Sci., 1978.

A PRELIMINARY STUDY ON LEACHING OF SELENIUM IN THE SOILS OF CHINA

Wang Wuyi Wang Dacheng Wang Weizhong Wang Lizhen

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

Subject terms: selenium, leaching, soil

Abstract

It has been shown by study on eight typical soils of China that leaching of Se is positively related to pH, negatively related to content of clay particals, Al_2O_3 , R_2O_3 and Se-absorption coefficient in soils. These factors result in the differences of Se leaching in various soils. The percentage of Se leaching in different soils was estimated according to the precipitation condition in local area respectively. It is shown that percentage of Se leaching is affected by physical and chemical parameter of soil such as organic matter etc., and ranged from 0.35% to 2.22%, in the order as: purplish soil > drab soil > dark brown earth > chernozem > black soil > red earth = laterit soil > sierozem. Comparing the leaching of Se in Se deficient soil-Keshan disease area with Se sufficient soil-disease free area, Se leaching in soil is significantly higher in low Se area than that in non-disease area. Therefore, this may be one of the causation for low level of Se in soils of Keshan disease belt.