

硒的土壤化学特性及有效性研究进展

王勤锋^{1,2}, 解启来¹, 杨彬¹, 舒四平¹, 黎冰¹

(1.华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510640; 2.广东省环境保护产业协会, 广东 广州 510045)

摘要: 从含量、形态和有效性等方面综述了硒的土壤化学特性研究进展, 分析了影响土壤硒有效性的因素, 并对硒的研究工作进行了展望。

关键词: 土壤; 硒; 含量; 形态; 有效性

中图分类号: S153 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2011)02-0220-05

Advances of studies on chemical properties of soil and bioavailability of selenium

WANG Qin-feng^{1,2}, XIE Qi-lai¹, YANG Bin¹, SHU Si-ping¹, LI Bing¹

(1. College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Association of Environmental Protection Industry, Guangzhou 510045, China)

Abstract: The soil chemical properties of selenium in aspect of the content, existing forms and bioavailability were summarized. Influence factors of soil selenium bioavailability were analysed. And related hotspot problems and research frontiers of selenium are also reviewed.

Key words: soil; selenium; content; existing forms; bioavailability

硒(selenium, Se)是人畜必需的一种微量元素^[1], 具有提高机体免疫力、抗癌和抗氧化作用等^[2]。有研究^[3]表明, 成人每天的硒摄入量最适范围为50~200 μg。人畜主要通过食物链来满足对硒的营养需求, 若摄硒不足就会引起硒缺乏症, 而过量又会导致硒毒症和动物胚胎发育畸形等, 二者间的范围^[2,4]很小。土壤在硒的生物地球化学循环中处于最重要的环节。目前, 国内外对土壤中硒的研究已有较多报道。笔者从含量、形态以及有效性三方面综述了土壤中硒的特性及研究热点, 旨在为动植物及人类利用硒提供参考。

1 土壤中硒的含量

土壤硒的含量大多介于0.01~2.00 μg/g, 平均0.4 μg/g^[5]。中国表层土壤硒的含量为0.006~9.130 μg/g, 平均0.29 μg/g^[6], 存在一条从东北地区暗棕壤、黑土向西南方向经过黄土高原的褐土、黑垆土到川滇地区的棕壤性紫色土、红褐壤, 再向西南延伸到青藏高原东部和南部的亚高山草甸土和黑毡土的低硒带, 其硒含量均值仅为0.1 μg/g^[7]。中国东南地区为湿润富硒环境, 西北地区为干旱富硒环境, 形成了中间低、东南和西北高的马鞍型分布趋势^[8]。

土壤中硒的含量受多种因素影响。成土母质在

收稿日期: 2010-05-20

基金项目: 广东省地质调查项目(1212010511216)

作者简介: 王勤锋(1985—), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生, 主要从事土壤生态及土壤重金属研究, wangqinfeng1014@126.com; *通信作者, xieql@scau.edu.cn

很大程度上影响着土壤中硒的含量^[9]。高硒母质主要有碳质灰岩、页岩等,低硒母质则包括近代风砂岩沉积物、花岗岩、砂岩等^[10]。Zhang等^[11]通过对广东表层土壤硒含量的研究发现,在石灰岩和砂页岩地区硒含量较高,而紫页岩和花岗岩地区含硒较少。成土过程能改变土壤母质中硒的初始含量及其在土壤剖面上的分布,淋溶作用通过影响土壤中硒的迁移进而影响其含量^[12]。在湿润地区,硒易与铁铝化合物、黏土矿物一起淋失;在高原生态环境中,硒能以原生矿物形式风化淋溶,从而降低土壤硒的含量。地形、地貌及侵蚀过程在富硒土壤的形成中起着重要作用^[13,14]。在酸性条件下,硒易被氧化物、黏粒矿物和有机质吸附或络合;在碱性条件下,硒可被氧化为 SeO_3^{2-} 或 SeO_4^{2-} ,增强其迁移淋溶性^[15]。土壤有机质、粒径、铁铝氧化物等均会影响土壤硒含量。

2 土壤中硒的形态

土壤中硒的含量不能提供硒的生物有效性等方面的全面信息,硒的形态能更好地揭示其有效性和生物地球化学行为。一般是从价态和结合态2个方面来研究硒的形态。

按照价态可将硒分为元素态、硒化物、亚硒酸盐、硒酸盐、有机态和挥发态6类^[16]。土壤中元素态硒含量很少,难溶于水,不能直接被植物吸收利用,在一定条件下能通过氧化作用转化为硒酸盐、亚硒酸盐及甲基化的硒化物^[17];硒化物在半干旱土壤中较多,大多不溶于水,在土壤风化过程中能部分转化为可溶性硒^[18];亚硒酸盐是酸性和中性土壤中可溶性硒的主要形态,易被铁、铝氧化物吸附而使其溶解度和迁移性降低;土壤中硒酸盐含量很少,能自由迁移^[19],是碱性、通气土壤中可溶性硒的主要成分和植物吸收硒的主要形态^[20];有机态硒主要来源于微生物的还原和生物体的解体^[17,21],是土壤有效硒的主要成分^[22];挥发态硒主要是在植物和微生物生命活动中形成的。

不同的研究者对硒结合态的分类不同。田应兵等^[23]将若尔盖高原湿地土壤硒分为可溶态、可交换态、酸溶态、胡敏酸结合态、富里酸结合态、硫化态和残渣态。刘铮^[10]按连续分级浸提法将土壤硒分为水溶态、 SeO_4^{2-} 交换态、同位素交换态、酸不溶性有机态、酸溶性有机态、酸溶性亚硒酸、HCl提取态、 HNO_3 提取态和残留态9类。吴少尉等^[24]在Martens方法上采用改进的连续浸提法将富硒土壤中的硒分为水溶态、可交换态、酸溶态、有机物结合态、残渣态等。目前,在土壤硒结合态的研究中应用较多的是Zawislanski法,即将土壤中的硒分成可溶性亚硒酸盐、可溶性硒酸盐、吸附态硒、有机结合态硒、碳酸盐结合态硒和难溶态硒6类^[25]。

3 土壤中硒的生物有效性

3.1 有效性硒的形态及含量

有效性硒能被生态系统有效利用,并与人类健康密切相关,是评价硒生态效应的重要指标。

有效性硒主要包括亚硒酸盐、硒酸盐和有机态硒。不同形态的硒其有效性也不同^[26]。在干旱地区的碱性土壤中,硒酸盐可被植物直接吸收利用,同时土壤的许多理化过程可将亚硒酸盐从土壤溶液中迁移,因此,一般认为硒酸盐比亚硒酸盐有更高的有效性。Krystyna^[27]研究认为在菜田中由于土壤组分和吸附作用的影响,亚硒酸盐的有效性比硒酸盐小。有机态硒的有效性一般比无机态硒要高^[28]。另外,由于微生物能合成含硒氨基酸和其他有机硒化合物,亚硒酸盐能被土壤及矿物黏粒强烈吸附,也可被有机物固定^[29]。土壤中不同形态的硒能通过氧化—还原作用、生化作用和甲基化作用相互转化而影响其有效性,如元素态硒能经水解或氧化转化为无机态硒;硒化物通过风化作用能缓慢释放出一些可溶性硒;有机态硒经微生物分解能产生易挥发的烷基硒化合物等^[30]。

土壤中有效硒含量很低,一般约占土壤全硒的1%~3%^[31]。有效硒含量主要取决于水溶性硒含量^[32]。赵中秋等^[33]认为,由于水溶性硒容易被植物吸收,因

此可把测定水溶性硒含量作为土壤有效硒含量的一种方法。但以水溶性硒作为土壤有效硒的评价指标也有一些不足之处,如水溶性硒含量与植物吸收量相关性差,水的提取能力弱,分析测定困难等。因此有人尝试利用 NH_4F 、 HCl 、 NaHCO_3 、 KH_2PO_4 等溶液作为浸提剂来提取土壤中的有效硒^[34]。张艳玲等^[35]通过对5种有效硒浸提剂的比较,发现0.5 mol/L NaHCO_3 浸提的硒与植物含硒量呈极显著正相关。瞿建国等^[36]研究表明,以 NaHCO_3 与 KH_2PO_4 作为浸提剂提取的硒与作物吸收的相关系数分别为0.626和0.629,并认为 NaHCO_3 与 KH_2PO_4 浸提法可用来判断土壤对作物的供硒能力大小。赵成义^[37]通过田间采样分析发现 KH_2PO_4 浸提态硒能反映土壤对植物的供硒状况,认为0.1 mol/L KH_2PO_4 溶液能作为酸性土壤有效硒的浸提溶液。

3.2 影响土壤硒有效性的因素

土壤 pH 值能在很大程度上影响硒的有效性。张艳玲等^[35]的研究表明,土壤中水溶性硒含量与 pH 值呈极显著正相关,这说明 pH 能显著影响土壤硒的有效性。在酸性条件下,硒酸盐易与氧化物、矿物黏粒和有机质吸附或络合,使其有效性降低;在碱性条件下,元素硒、硒化物及有机态硒分解后产生的 H_2Se 均可被氧化为 SeO_3^{2-} 或 SeO_4^{2-} ,从而提高土壤中硒的有效性^[38]。

土壤氧化还原状况能直接影响硒的价态变化,进而影响其有效性。在氧化条件下,硒的主要形态是硒酸盐,有效性较高^[39];在还原条件下,嫌气微生物可将氧化态硒还原为 Se^0 和 Se^{2-} ,使其有效性降低^[30]。刘鹏等^[40]在研究淹水土壤中硒的迁移行为时指出,氧化还原电位的降低会减少有效硒含量。

有机质对硒的有效性的影响有:当有机质作为有机—无机复合体黏粒并且吸附阴离子时,可能有利于硒的循环,从而增强其有效性;当有机质作为阴离子的环境宿体时,则可能成为屏障,从而影响硒的传输。研究结果证实后者占主导地位,即有机质对硒的影响主要表现为固定^[38]。一般情况下,与

富里酸结合的硒易被植物吸收,而与胡敏酸结合的硒则难以被植物吸收^[18]。

影响土壤硒有效性的因素还有土壤全硒量、土壤质地、粒径、微生物及其他元素等。土壤全硒量不仅是土壤有效硒的基础和来源,也代表着土壤中硒的储量,在一定意义上土壤全硒量与土壤中有效硒含量成正比^[41]。Cao 等^[3]通过对稻田土壤全硒量和有效硒含量的测定发现两者之间呈正相关关系。硒的有效性随土壤质地变黏而降低,因此,植物吸收砂质土壤中的硒会比较容易。在海南省的土壤中,粒径大于 1 mm 的颗粒对硒基本没固定作用,而粒径小于 0.025 mm 的颗粒可使亚硒酸钠浓度降低^[42]。土壤中的微生物能以多种方式影响硒的有效性,如吸附硒并将其固定在有机物中;将强吸附态的硒转移至可溶性有机硒化合物中;产生挥发性有机硒化合物并使之逸出土壤等。硒与其他元素间的相互作用有促进、拮抗或协同等^[43,44]。硒与汞之间是拮抗作用,并能减少汞的毒性^[45]。另外, SO_4^{2-} 对硒有拮抗作用,而 PO_4^{3-} 对硒有促进作用^[16,46]。

4 展望

有效态硒是动植物及人体利用硒的主要形态。目前,应从以下几方面加强对硒的研究。

1) 在硒的形态研究中,应重点寻找对各形态硒特别是有效态硒具有更高提取效率的浸提剂。此外,加强施肥、土壤理化性质对硒含量和有效性的影响及其机理的研究,将有助于提高低硒地区植物对硒的利用效率;土壤粒径对硒的形态及有效性的影响也是一个需要加强的研究内容。

2) 加强土壤中不同形态硒的空间分布特性、空间变异特性的研究,同时系统探讨硒在岩石—土壤—作物和水系生态系统中的迁移循环途径以及硒与其他元素的相互作用。通过研究海洋沉积物、海生生物和水体中硒的含量、形态及有效性,以及硒随沉积物深度变化的分布规律、硒与海洋中其他元素的相互作用、硒在海洋生物链中的迁移转化过程

等, 模拟出海洋生态系统中硒的迁移循环模式。

3) 硒可有效地提高农产品营养品质, 并能一定范围内减少重金属和农药污染^[47]。应加强硒在作物体内的生理作用机制、硒对作物生长发育进程的影响等方面的研究, 探讨在低硒地区有利于作物富集硒的生长条件并寻找出富硒作物, 通过改善作物富硒条件, 培育出更多的富硒作物, 从而改善农业结构。

参考文献:

- [1] Combs G F . Selenium in global food systems[J] . British Journal Nutrition , 2001 , 85(5) : 517-547 .
- [2] Miguel N A , Carmen C V . Selenium in food and the human body[J] . Science of the Total Environment , 2008 , 400 : 115-141 .
- [3] Cao Z H , Wang X C , Yao D H . Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta [J] . Environment International , 2001 , 26 : 335-339 .
- [4] Levander O A , Burk R F . Update of Human Dietary Standards for Selenium Its Molecular Biology and Role in Human Health [M] . Heidelberg : Springer , 2006 : 399-410 .
- [5] Olle Selinus . Essentials of Medical Geology[M] . Amsterdam : Elsevier Science & Technology , 2005 : 373-415 .
- [6] 何振立 . 污染及有益元素的土壤化学平衡[M] . 北京 : 中国环境科学出版社 , 1998 : 343 .
- [7] 戴伟 , 耿增超 . 土壤硒的研究概况[J] . 西北林学院学报 , 1995 , 10(3) : 93-97 .
- [8] 王莹 . 硒的土壤地球化学特征[J] . 现代农业科技 , 2008 , 17 : 233-234 .
- [9] 王美珠 , 章明奎 . 我国部分地区高硒低硒土壤的成因初探[J] . 浙江大学学报 : 农业与生命科学版 , 1996 , 22(1) : 89-93 .
- [10] 刘铮 . 中国土壤微量元素[M] . 南京 : 江苏科学技术出版社 , 1996 : 57-58 .
- [11] Zhang H H , Wu Z F , Yang C L , et al . Spatial distributions and potential risk analysis of total soil selenium in Guangdong province , China[J] . Journal of Environmental Quality , 2008 , 37(3) : 780-787 .
- [12] 李辉勇 , 杨志辉 , 刘鹏 , 等 . 渍水土壤中硒迁移行为的研究[J] . 环境化学 , 2002 , 21(2) : 123-127 .
- [13] Presser T S , Swain W C . Geochemical evidence for Se mobilization by the weathering of pyritic shale , San Joaquin valley, California, USA[J] . Applied Geochemistry , 1990 , 5 : 703-717 .
- [14] Alejandro F M , Charlet Laurent . Selenium environmental cycling and bioavailability : A structural chemist point of view[J] . Reviews Environmental Science and Bio/Technology , 2009 , 81 : 81-110 .
- [15] 易秀 . 生态环境中的硒及其地方病[J] . 西安工程学院学报 , 2000 , 22(4) : 69-72 .
- [16] 宋崎 . 土壤和植物中的硒 : 土壤地球化学的进展与应用[M] . 北京 : 科学出版社 , 1983 : 251-252 .
- [17] Losi M E , Frankenberger W T . Bioremediation of selenium in soil and water [J] . Soil Science , 1997 , 162 (2) : 692-702 .
- [18] 朱建明 , 梁小兵 , 凌宏文 , 等 . 环境中硒存在形式的研究现状[J] . 矿物岩石地球化学通报 , 2003 , 22(1) : 75-81 .
- [19] John L Fio , Roger Fujii , Deverel S J . Selenium mobility and distribution in irrigated and nonirrigated alluvial soils [J] . Soil Science Society of America Journal , 1991 , 55 : 1313-1320 .
- [20] 李辉勇 . 土壤溶液中硒的价态变换及其影响因素[J] . 湖南农业大学学报 : 自然科学版 , 2001 , 27(2) : 139-142 .
- [21] Zhang Y Q , Moore J N . Reduction potential of selenate in wetland sediment [J] . Journal of Environmental Quality , 1997 , 26(3) : 910-916 .
- [22] 赵少华 , 宇万太 , 张璐 . 环境中硒的生物地球化学循环和营养调控及分异成因[J] . 生态学杂志 , 2005 , 24(10) : 1197-1203 .
- [23] 田应兵 , 陈芬 , 熊明彪 , 等 . 若尔盖高原湿地土壤硒的数量、形态与分布[J] . 水土保持学报 , 2004 , 18(3) : 66-70 .
- [24] 吴少尉 , 池泉 , 陈文武 , 等 . 土壤中硒的形态连续浸提方法的研究[J] . 土壤 , 2004 , 36(1) : 92-95 .
- [25] Zawislanski P T , Zavarin M . Nature and rates of selenium transformations : A laboratory study of Kesterson Reservoir soils[J] . Soil Science Society of America Journal , 1996 , 60 : 791-800 .
- [26] 魏显有 , 刘云惠 , 王秀敏 , 等 . 土壤中硒的形态分布及有效态研究[J] . 河北农业大学学报 , 1999 , 22(1) : 20-23 .
- [27] Krystyna P . Selenium speciation in enriched vegetables [J] . Food Chemistry , 2009 , 114 : 1183-1191 .
- [28] Thomson C D . Assessment of requirements for selenium and adequacy of selenium status : A review[J] . European

- Journal of Clinical Nutrition, 2004, 58: 391-402.
- [29] Balistreri L S, Chao T T. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 739-751.
- [30] 董广辉, 武志杰, 陈利军, 等. 土壤—植物生态系统中硒的循环和调节[J]. *农业系统科学与综合研究*, 2002, 18(1): 65-68.
- [31] 黄建国, 袁玲. 四川盆地主要紫色土硒的状况及其有效性研究[J]. *土壤学报*, 1997, 34(2): 152-159.
- [32] Sun W X, Huang B, Zhao Y C. Spatial variability of soil selenium as affected by geologic and pedogenic processes and its effect on ecosystem and human health[J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(4): 217-225.
- [33] 赵中秋, 郑海雷, 张春光, 等. 土壤硒及其与植物硒营养的关系[J]. *生态学杂志*, 2003, 22(1): 22-25.
- [34] 刘军鸽, 刘鹏, 葛旦之. 淹水土壤有效态硒提取剂的比较研究[J]. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 2000, 26(1): 5-8.
- [35] 张艳玲, 潘根兴, 胡秋辉, 等. 江苏省几种低硒土壤中硒的形态分布及生物有效性[J]. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8(3): 355-359.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 李永华, 王五一. 硒的土壤环境化学研究进展[J]. *土壤通报*, 2002, 33(3): 230-233.
- [39] 李娟, 龙健, 汪境仁. 黔中地区水稻土的含硒量及其对糙米含硒量的影响[J]. *土壤通报*, 2005, 36(4): 571-574.
- [40] 刘鹏, 杨志辉, 葛旦之, 等. 淹水条件下土壤硒迁移行为的研究 I. 还原淋溶作用下土壤硒的溶液迁移[J]. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 2000, 26(1): 1-4.
- [41] He Z L, Yang X E, Zhu Z X, et al. Fractionation of soil selenium with relation to Se availability to plants[J]. *Pedosphere*, 1994, 4(3): 209-216.
- [42] 徐文, 唐文浩, 邝春兰, 等. 海南省土壤中硒含量及影响因素分析[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(6): 3026-3027.
- [43] Hamilton S J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 326: 1-31.
- [44] Akl M A, Ismael D S, El-Asmy A A. Precipitate flotation-separation, speciation and hydride generation atomic absorption spectrometric determination of selenium (IV) in food stuffs[J]. *Microchemical Journal*, 2006, 83(2): 61-69.
- [45] Cabanero A I, Madrid Y, Camara C. Mercury-selenium species ratio in representative fish samples and their bioaccessibility by an in vitro digestion method[J]. *Biological Trace Element Research*, 2007, 119: 195-211.
- [46] Kok-Hui Goh, Teik-Thye Lim. 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: 849-859.
- [47] 王改兰, 段建南. 硒与农产品质量[J]. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 2005, 31(2): 224-228.

责任编辑: 刘目前
英文编辑: 罗文翠