

贵州典型富硒茶园土壤中 Se(IV) 的吸附特征及含氧阴离子影响^①

盘若龙^{1,2}, 尹德良^{1,2}, 仇广乐³, 王琳^{1,2}, 丁晚军^{1,2}, 钱晓莉^{1,2*}

(1 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025; 3 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081)

摘要: 以贵州典型富硒茶园土壤和非富硒土壤为研究对象, 探究两种土壤对 Se(IV) 的吸附特征及其影响因素。结果表明, 富硒茶园土壤具有较高的有机质、全硒和铁铝氧化物含量, 表现出较强的 Se(IV) 固定能力。动力学模型拟合结果显示, 伪二阶动力学模型 ($R^2>0.85$) 和 Elovich 模型 ($R^2>0.97$) 均能有效描述 Se(IV) 的吸附过程, 且富硒土壤的初始吸附速率 ($\alpha=25.4$) 显著高于非富硒土壤。Langmuir 模型更适合描述 Se(IV) 的等温吸附过程 ($R^2>0.99$), 且富硒土壤的理论最大吸附量 (Q_m) 为 1.53 mg/g, 高于非富硒土壤的 1.18 mg/g。相关性分析表明, 土壤 pH、有机质及铁铝氧化物是影响 Se(IV) 在土壤上吸附的重要因素。常见含氧阴离子中, 磷酸盐对土壤吸附 Se(IV) 的抑制作用最为显著, 1 mmol/L PO_4^{3-} 溶液可使土壤对 Se(IV) 的去除率降低 80%。傅里叶红外光谱结果表明, 磷酸盐导致了土壤硒的解离, 而硝酸盐与硫酸盐均未影响 Se(IV) 在两种土壤上的吸附。

关键词: 富硒土壤; 吸附特征; 亚硒酸盐; 含氧阴离子

中图分类号: S153.6 文献标志码: A

Adsorption Characteristics of Se(IV) in Soil of Typical Se-rich Tea Gardens in Guizhou and Influence of Oxoanion

PAN Ruolong^{1,2}, YIN Deliang^{1,2}, QIU Guangle³, WANG Lin^{1,2}, DING Wanjun^{1,2}, QIAN Xiaoli^{1,2*}

(1 College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2 Key Laboratory of Kast Georesources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3 State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: A typical Se-enriched tea plantation soil and a non-Se-enriched soil in Guizhou were used as the research objects to investigate the adsorption characteristics of Se(IV) and its influencing factors of oxoanion. The results showed that Se-enriched tea plantation soil had high organic matter, total Se, and iron and aluminum oxides contents, and exhibited strong Se(IV) fixation capacity. The results of kinetic model fitting showed that both pseudo-second-order kinetic model ($R^2>0.85$) and Elovich model ($R^2>0.97$) were effective in describing the adsorption process of Se(IV), and initial adsorption rate of Se-enriched soil ($\alpha = 25.4$) was significantly higher than that of non-Se-enriched soil. Langmuir model was more suitable for describing the isothermal adsorption of Se(IV) ($R^2>0.99$), and theoretical maximum adsorption capacity (Q_m) of Se-enriched soil (1.53 mg/g) was higher than that of non-Se-enriched soil (1.18 mg/g). The correlation analysis showed that soil pH, organic matter, and Fe-Al oxides were the most important factors influencing the adsorption of Se(IV) on the soil. Among the common oxoanions, phosphate had the most significant inhibitory effect on the adsorption of Se(IV) on soil, and 1 mmol/L PO_4^{3-} solution could reduce the removal of Se(IV) by 80%. Fourier infrared (FTIR) spectroscopy results showed that phosphate led to the dissociation of soil Se, whereas both nitrate and sulfate did not affect the adsorption of Se(IV) on either soil.

Key words: Selenium-rich soil; Adsorption characteristics; Selenite; Oxoanion

①基金项目: 国家自然科学基金项目(42477268)资助。

* 通信作者(xiaolirop2000@163.com)

作者简介: 盘若龙(2000—), 男, 广西桂林人, 硕士研究生, 主要从事硒的环境地球化学方面研究。E-mail: 1471711703@qq.com

硒(Se)是多种硒蛋白的重要组成部分,通过构成这些蛋白质参与介导人体的抗氧化防御、激素代谢调节等生理功能^[1]。然而,人体对硒的需求具有“双刃剑”特性,其安全摄入范围较窄——当膳食硒摄入量低于40 μg/d或超过400 μg/d时,均可能对人体健康产生不良影响^[2]。饮食是人体获取硒的主要来源,硒主要通过土壤进入食物链^[3]。全球土壤硒元素分布不均,其含量通常介于0.01~2.0 mg/kg^[4],在一些地区可能存在缺硒或硒过量的现象。在土壤中,Se(VI)和Se(IV)是两种主要的无机硒形式,其中Se(VI)在碱性条件下占主导地位,迁移性强;而Se(IV)通常在中性或酸性条件下存在,更易被羟基氧化物吸附^[5],流动性较差,这极大程度上限制了农作物根系对硒的吸收。

我国是典型的缺硒国家,缺硒面积占国土总面积的72%,其中30%的地区严重缺硒^[6]。因此,如何充分利用富硒土壤(>0.4 mg/kg)资源尤为重要。我国南方地区如广西、海南等地拥有丰富的富硒土壤,为富硒农产品的生产提供了良好条件^[7]。其中,贵州遵义市凤冈县被誉为“中国富锌富硒有机茶之乡”,是西南地区最大的有机茶生产基地^[8],其土壤呈微酸性(pH 4.5~6.5),富含锌、硒等微量元素^[9-10]。蒲帅等^[11]表示,凤冈县农田土壤硒的平均含量为1.56 mg/kg,属于典型的富硒土壤。虽然土壤中全硒含量较高,但其中有效态硒仅占全硒的0.5%~4.45%^[11],生物可利用部分硒含量相对较低,难以被植物有效吸收和转运,这成为限制富硒土壤开发利用的关键因素。

土壤作为一种复杂的非均质体系,对硒的吸附过程受多种因素影响,其中包括土壤pH^[12]、有机质含量^[13]、黏土含量以及铁铝氧化物^[14]等。此外,农业生产中施用的肥料含有大量含氧阴离子(如硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐等),也会影响富硒土壤中硒的吸附和解吸行为^[15]。周鑫斌等^[16]研究表明,磷酸氢根离子和碳酸氢根离子的存在提高了紫色土上的亚硒酸盐解吸率,这可能是由于吸附位点竞争所致,从而有利于植物吸收硒。但Singh和Kumar^[17]发现,土壤中施加高浓度磷酸盐降低了植物对硒元素的吸收,这与其他研究结果不同。造成这种差异的原因可能是由于土壤性质以及硒元素含量等不同。以往对于普通土壤中Se(IV)的吸附过程已有一定研究,而对富硒土壤和非富硒土壤之间Se(IV)的吸附特征差异缺乏深入探讨。酸性富硒土壤的组成及其性质对硒元素吸附解吸的影响至关重要。因此,本研究以贵州遵义凤冈县富硒茶园土壤为研究对象,与非富硒土壤进行对比,

探究不同硒含量背景下酸性土壤对Se(IV)的吸附行为及主要影响因素,并分析常见肥料中含氧阴离子对两种土壤Se(IV)吸附特征的影响,为富硒土壤资源的开发和利用提供数据支撑与理论参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

遵义市凤冈县地处贵州省东北部,接近北纬30°的茶黄金纬度带,适合茶树生长,目前全县茶园面积近50万亩(15亩=1 hm²)。凤冈县域内土壤中锌、硒含量相对较高(硒含量为1.38~3.75 mg/kg),为典型的富硒地区,凤冈锌硒茶是当地的特色农产品。本研究供试富硒土壤采集于凤冈县金鸡村(107°44'40.812E, 28°4'45.691N)的典型富硒茶园,该茶园常年种植生产锌硒茶,土壤硒含量均值为1.56 mg/kg,属于高硒地区;非富硒土壤采自于贵州大学西校区(106°39'29.974"E, 26°26'36.676"N)的低硒区域;两个土壤样品均为酸性黄壤。为保证样品的代表性,采用多点混合取样法对0~20 cm的耕层土壤进行采样,去除大块杂物后,装入干净布袋。土壤样品带回实验室自然风干、研磨过0.25 mm筛后,置于自封袋,用于后续指标的测定。

1.2 样品分析方法

土壤基本理化指标:土壤pH的测定参考NY/T1377—2007《土壤中pH的测定》^[18];土壤有机质、全氮以及速效钾的测定参照《土壤农化分析》^[19]。

铁、铝氧化物:参考Sufardi等人^[20]的方法测定。即用0.1 mol/L连二亚硫酸钠-柠檬酸盐溶液提取土壤中铝、铁游离部分的含量,使用0.2 mol/L草酸铵溶液(pH 3.8)提取土壤铝、铁无定形部分的含量。氧化铁的活化度为无定形铁在游离态铁中所占的百分比。

土壤全硒:参考NY/T1104—2006《土壤中全硒的测定》^[21],即称取2 g土壤,使用15 mL混合酸($V_{\text{盐酸}}:V_{\text{高氯酸}}=3:2$)消解,并采用电感耦合等离子体发射光谱(ICAP 7400, Thermo Scientific公司,美国)测定消解液中的硒含量。

1.3 吸附试验

吸附动力学试验:取0.4 g富硒与非富硒土壤至50 mL离心管,加入40 mL含硒量25 mg/L的亚硒酸钠溶液,设置3个平行试验组。在25 °C、250 r/min条件下振荡,设定不同时间(1、3、5、10、20、40、60、120、240、360、720和1 440 min)取样。过滤上清液(0.22 μm),以进行后续测定程序。

等温吸附试验:取0.2 g富硒与非富硒土壤至50 mL

离心管, 加入 20 mL 不同硒浓度(0、2.5、5、10、20、30 及 50 mg/L) 亚硒酸钠溶液, pH=6, 设置 3 个平行, 在 25 °C 下振荡 24 h, 9 000 r/min 离心。过滤上清液(0.22 μm)。使用 ICP-OES 测定滤液中硒含量。

为了探究竞争性离子对富硒与非富硒土壤中 Se(IV) 吸附的影响, 试验选择常见的含氧阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 进行研究。采用硝酸钠、磷酸钠和硫酸钠作为盐溶液, 并配置了含不同浓度含氧阴离子(1、10、100 mmol/L) 的含硒量 5 mg/L 的亚硒酸钠溶液。将 0.2 g 土壤加入含 20 mL 上述溶液的离心管中, 设置 3 组平行, 振荡 24 h, 离心过滤。滤液中硒的浓度测定与上述试验一致。根据滤液中硒含量计算吸附量与去除率。

$$\text{吸附量: } q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{M} \quad (1)$$

$$\text{去除率: } R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: q_e 表示土壤对 Se(IV) 的吸附量(mg/g); c_0 表示 Se(IV) 的初始浓度(mg/L); c_e 表示测定 Se(IV) 的浓度(mg/L); V 表示溶液体积(L); M 为吸附质的质量(g); R 为去除率(%)。

1.4 吸附动力学与等温线模型

吸附是吸附剂表面和扩散颗粒的复杂组合。为了探究 Se(IV) 在土壤中的吸附过程, 本研究使用伪一阶、伪二阶和 Elovich 模型从物理吸附、化学吸附和非均相表面过程的角度分别进行试验数据的动力学拟合。

$$\text{伪一阶动力学模型: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\text{伪二阶动力学模型: } q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$\text{Elovich 模型: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (5)$$

式中: K_1 (h⁻¹)、 K_2 (g/(mg·h))、 α (mg/g) 和 β (g/mg) 分

别为伪一阶、伪二阶和 Elovich 模型的相关参数; q_t 表示 t 时的吸附量(mg/g); q_e 为平衡吸附量(mg/g)。

Langmuir 模型适用于单层化学吸附的均相体系, 提供最大吸附容量和亲和力参数; Freundlich 模型常描述多层物理吸附的非均相过程, 反映表面异质性。本研究通过 Langmuir 和 Freundlich 模型对等温吸附实验数据进行拟合, 通过拟合结果探究吸附过程类型。

$$\text{Langmuir 模型: } q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$\text{Freundlich 模型: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: Q_m 为通过 Langmuir 模型拟合计算的最大吸附量(mg/g); C_e 为吸附平衡浓度(mg/L); K_L 、 K_F 和 n 分别为模型的拟合参数。

1.5 傅里叶红外光谱分析

将吸附前后的土壤样品冷冻干燥后与 KBr 共研磨, 使用傅里叶红外光谱仪(港东 FTIR-850, 天津, 中国)测定样品的红外光谱。波数范围设定为 400 ~ 4 000 cm⁻¹, 每个样品经过 32 次扫描获得光谱, 并进行背景矫正。

1.6 数据分析与作图

所有数据采用 SPSS 21.0 和 Excel 2019 进行统计分析, 使用 Origin 2021 作图和对数据进行等温吸附、动力学模型以及红外光谱分峰拟合。

2 结果与讨论

2.1 土壤基本化学性质

两种土壤基本化学性质见表 1。由表可知, 富硒土壤与非富硒土壤的 pH 均接近中性偏微酸, 分别为 6.27 和 6.30, 均适合大多数植物生长。富硒土壤的有机质、全氮、速效钾及全硒含量均高于非富硒土壤。其中富硒土壤的速效钾含量为 155.47 mg/kg, 相较于非富硒土壤高出了约 34%。富硒土壤的全硒含量达到了 3.14 mg/kg, 远超富硒土壤标准的 0.40 mg/kg。

表 1 土壤基本化学性质
Table 1 Basic chemical properties of tested soils

土壤	pH	有机质 (g/kg)	全氮 (g/kg)	速效钾 (mg/kg)	全硒 (mg/kg)	游离态 氧化铝(g/kg)	无定形 氧化铝(g/kg)	游离态 氧化铁(g/kg)	无定形 氧化铁(g/kg)	氧化铁 活化度(%)
富硒土壤	6.27±0.12	50.71±0.82	5.72±0.37	155.47±7.43	3.14±0.16	15.23±0.61	4.31±0.61	55.36±2.89	17.17±0.46	31.05±1.24
非富硒土壤	6.30±0.06	33.13±1.93	4.23±0.21	115.64±5.23	0.22±0.10	12.09±0.55	3.31±0.11	47.76±4.05	13.70±0.22	29.43±1.08

注: 表中数据为平均值±标准误差。

土壤硒含量的区别主要源于成土母质以及人为活动^[7]。土壤的理化特性, 特别是铁铝氧化物的含量, 对硒和重金属的存在形态及其生物可利用性起着决

定性作用^[14]。研究区富硒土壤与非富硒土壤的游离态氧化铁含量分别为 55.36 g/kg 和 47.76 g/kg, 与吴蝶等^[22]对黄壤中氧化铁含量的测定结果相近。非富硒

土壤的游离态氧化铁含量稍低,但两者均处于较高水平,表明这两种土壤都富含铁元素。富硒土壤的无定形氧化铁含量(17.17 g/kg)要高于非富硒土壤(13.70 g/kg)。氧化铁活化度反映了土壤中氧化铁的活跃程度,黄壤中铁活化度可达 20%~30%以上^[23~24],本研究中富硒土壤中氧化铁的活化度为 31.05%,略高于非富硒土壤。

2.2 土壤对 Se(IV) 的吸附动力学特征

从图 1 的吸附动力学曲线来看,Se(IV) 在两种土壤上的吸附过程遵循典型的动力学模式。初期,两种土壤的吸附速率都呈现较快的吸附过程,尤其是在富硒土壤中,这可能是由于富硒土壤中较高的铁、铝和有机质促进了 Se(IV) 与土壤表面的相互作用。随着时间的推移,吸附量逐渐趋于平稳,表明大部分 Se(IV) 已被土壤吸附。并且两种土壤都在 6 h 左右达到吸附平衡,这与 Fan 和 Zhao^[25]的研究结果类似。

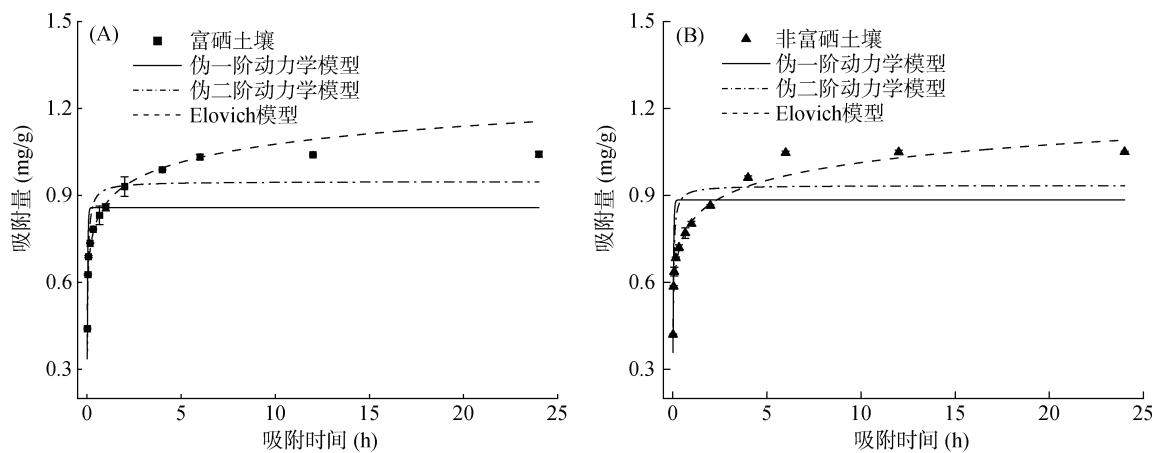


图 1 Se(IV) 在富硒土壤(A)和非富硒土壤(B)上的吸附动力学曲线
Fig. 1 Adsorption kinetics of Se(IV) on Se-enriched (A) and non-Se-enriched (B) soils

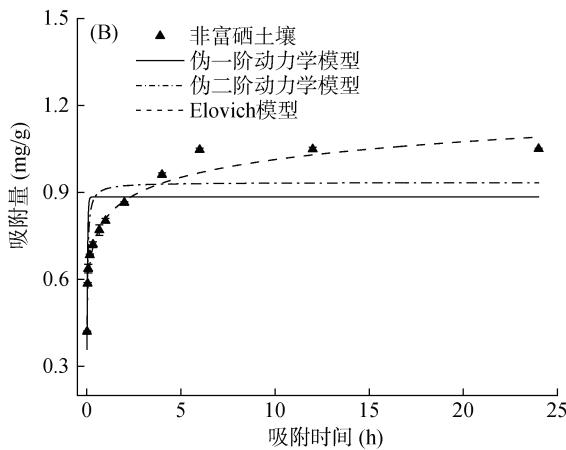
表 2 富硒与非富硒土壤对 Se(IV) 的吸附动力学拟合参数
Table 2 Fitting parameters of adsorption kinetics of Se(IV) on Se-enriched and non-Se-enriched soils

土壤	伪一阶动力学模型			伪二阶动力学模型			Elovich 模型		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	α	β	R^2
富硒土壤	0.56	0.86	0.59	0.72	0.95	0.87	25.40	11.19	0.97
非富硒土壤	0.52	0.88	0.76	0.58	0.93	0.88	13.68	11.29	0.98

2.3 土壤对 Se(IV) 的等温吸附特征

根据 Se(IV) 在两种土壤上的吸附等温线(图 2),富硒土壤对 Se(IV) 的吸附能力优于非富硒土壤。在低浓度 Se(IV) 时,富硒土壤的吸附量显著高于非富硒土壤。如硒浓度为 5 mg/L 的处理组中,Se(IV) 在富硒土壤上的吸附量为 0.488 mg/g,而在非富硒土壤上为 0.458 mg/g。随着 Se(IV) 浓度的

表 2 为富硒土壤和非富硒土壤对 Se(IV) 吸附的动力学拟合参数。从伪一阶和伪二阶动力学模型的拟合结果来看,伪二阶动力学模型的拟合度(R^2)在两种土壤中均较高(富硒土壤 R^2 为 0.87, 非富硒土壤 R^2 为 0.88),显著优于伪一阶动力学模型(富硒土壤 R^2 为 0.59, 非富硒土壤 R^2 为 0.76),这表明伪二阶模型更适合描述 Se(IV) 在两种土壤中的吸附过程。此外,Elovich 模型的拟合度在富硒土壤和非富硒土壤中分别为 0.97 和 0.98,均较高,表明该模型也能够很好地描述 Se(IV) 的吸附动力学行为。Elovich 模型中富硒土壤的初始吸附速率($\alpha=25.40$)显著高于非富硒土壤($\alpha=13.68$),富硒土壤在初期对 Se(IV) 的吸附速率更快,这可能与其丰富的活性位点有关。因此,伪二阶动力学模型和 Elovich 模型均在描述 Se(IV) 吸附过程中具有良好的拟合效果,Se(IV) 在两种土壤中的吸附主要为不均匀表面化学吸附,而不是简单的物理吸附。



增加,两种土壤的吸附量均逐渐增加,但增速逐渐减缓,最终趋于饱和,达到吸附平衡。富硒土壤的最终平衡吸附量饱和值(1.11 mg/g)明显高于非富硒土壤(0.89 mg/g)。

富硒土壤和非富硒土壤对 Se(IV) 的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果如表 3 所示。从 Langmuir 模型来看,富硒土壤和非富硒土壤的 R^2 分别为 0.998

和 0.999, 均接近 1, 说明 Langmuir 模型适合描述两种土壤的吸附行为。Langmuir 模型中的参数 Q_m 表示理论单层最大吸附量, 富硒土壤的 Q_m 为 1.53 mg/g, 高于非富硒土壤的 1.18 mg/g, 说明富硒土壤具有更

高的吸附容量。两种土壤 Freundlich 模型的拟合度 R^2 分别为 0.965 和 0.969, 略低于 Langmuir 模型, 但依然显示出较好的拟合效果。Se(IV) 的吸附过程在两种土壤中更符合单分子层吸附模式。

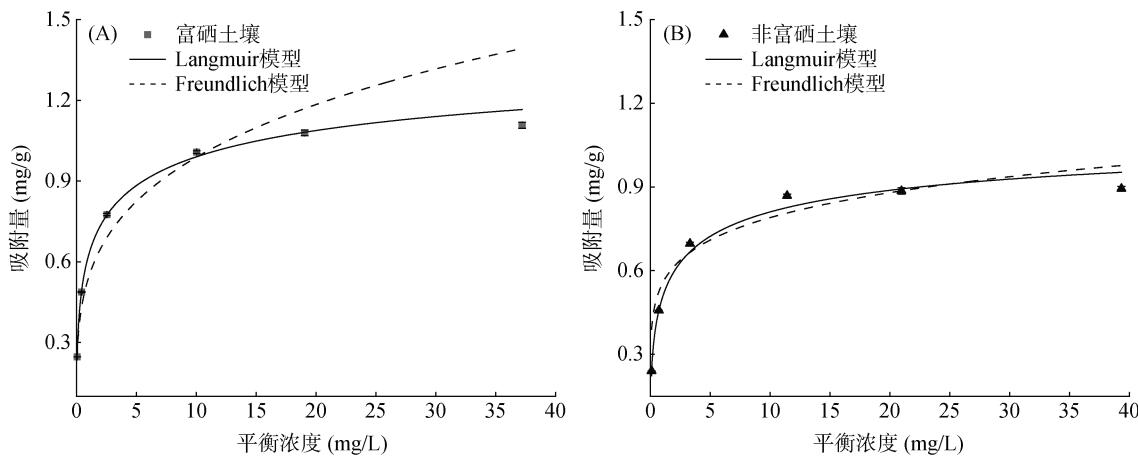


图 2 Se(IV) 在富硒土壤(A)和非富硒土壤(B)上的等温吸附曲线

Fig. 2 Isothermal adsorption curves of Se(IV) on Se-enriched (A) and non-Se-enriched (B) soils

表 3 富硒与非富硒土壤对 Se(IV) 的吸附等温线模型拟合参数

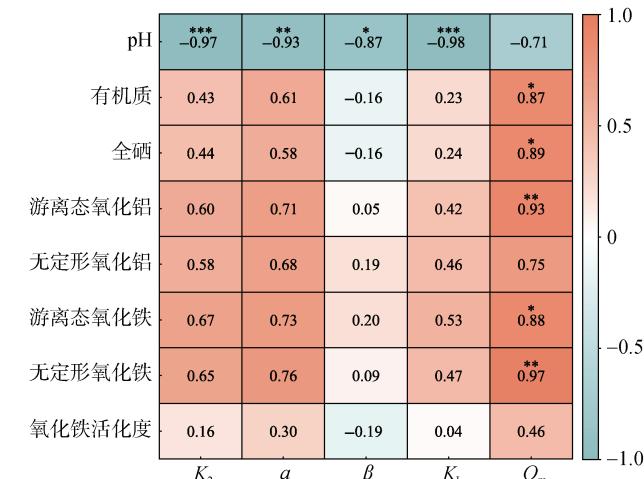
Table 3 Fitting parameters of Se(IV) adsorption isotherm models in Se-enriched and non-Se-enriched soils

土壤	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	R^2	K_L	Q_m (mg/g)	R^2	K_F	n
富硒土壤	0.998	0.74	1.53	0.965	0.55	0.26
非富硒土壤	0.999	0.69	1.18	0.969	0.54	0.16

2.4 吸附参数与土壤化学性质的相关性

通过吸附拟合参数与土壤化学性质的相关性分析, 可确定影响土壤吸附 Se(IV) 的关键指标。由图 3 可知, 土壤 pH 与吸附速率常数(K_2)和初始吸附速率(α)均呈显著负相关, 相关系数分别为 -0.97 和 -0.93。在较高 pH 下, 土壤表面负电荷增加, 导致负离子形式存在的 Se(IV) 受到的静电排斥增强, 从而抑制了吸附过程。

土壤有机质含量与 Q_m 之间存在显著正相关关系 ($P<0.05$), 相关系数为 0.87。土壤中施用外源硒会迅速与有机质结合并被固定, 这一过程可能与硒、有机质和土壤矿物(特别是铁和铝的羟基氧化物)之间形成三元络合物有关^[26]。此外, 土壤有机质富含羧基、羟基和酚基等官能团, 为硒提供了额外的吸附位点, 促进了其与有机质的直接络合。富硒土壤的有机质含量要高于非富硒土壤(表 1), 为硒提供了更高的吸附容量。相关研究表明, 高土壤有机质含量会抑制水稻、玉米对土壤硒的吸收^[27]。覃惠松等^[13]和钟信林^[26]的研究结果也表示, 有机质的存在提升酸性富硒土壤对于 Se(IV) 的吸附容量和强度, 造成富硒土壤生物可利用硒含量较低。



(*、**和***分别表示相关性达 $P<0.05$ 、 $P<0.01$ 和 $P<0.001$ 显著水平(基于皮尔逊相关性分析))

图 3 吸附拟合参数与土壤化学性质相关性热图

Fig. 3 Heat map of correlation between adsorption fitting parameters and soil chemical properties

铁和铝组分中的游离态及无定形氧化铁和氧化铝对最大吸附量(Q_m)表现出显著的正相关关系, 其中游离态氧化铝(相关系数为 0.93)和无定形氧化铁(相关系数为 0.97)的影响尤为显著($P<0.01$)。这一结

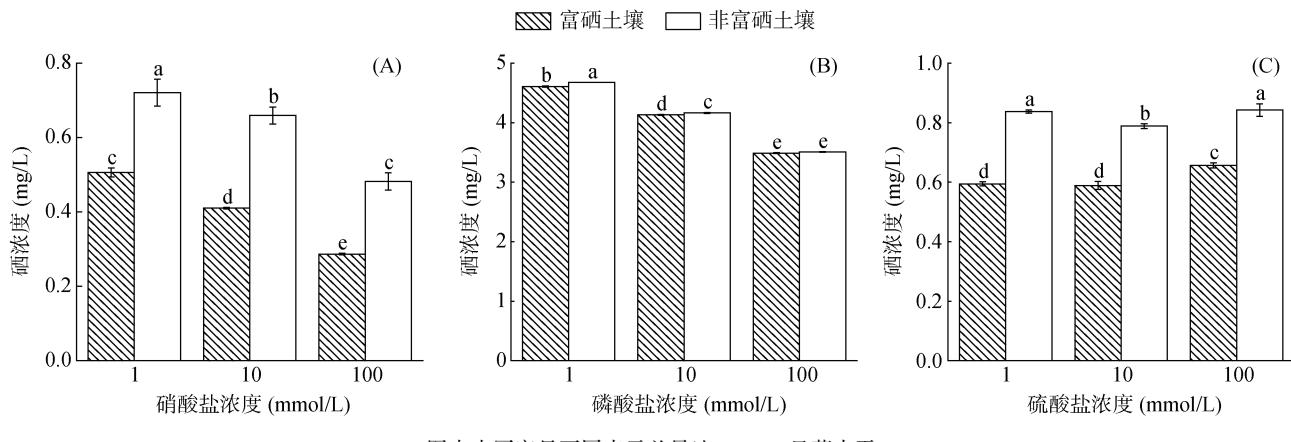
果与关于广西富硒土壤中氧化铁对 Se(IV) 吸附的研究相符, 该研究表明氧化铁的存在显著影响土壤对 Se(IV) 的吸附过程。游离氧化铁通过其理化特性及表面官能团(如-OH、Fe-O、C=O 等含氧基团)显著增强了土壤对 Se(IV) 的吸附能力^[14]。铁、铝氧化物显著增强了土壤对 Se(IV) 的最大吸附容量(表 3)。此外, 相关性分析显示, 吸附速率(α)与铁、铝氧化物之间也存在正相关关系, 表明 Se(IV) 在接触两种土壤时会被铁和铝氧化物迅速且大量地吸附。

2.5 共存含氧阴离子对土壤吸附 Se(IV) 的影响

如图 4 所示, 磷酸盐(PO_4^{3-})对 Se(IV) 的吸附抑制作用最为显著, 随着磷酸盐浓度从 1 mmol/L 增加到 100 mmol/L, 溶液中的硒浓度逐渐降低。其中, 富硒土壤溶液中硒浓度从 4.61 mg/L 降至 3.49 mg/L, 非富硒土具有同样的趋势。硒和磷均能与土壤中的铁素体基团反应形成含铁络合物^[28], 并且可以从固定位点取代 Se(IV), 增加土壤溶液中的硒浓度, 而土壤溶液中的硒很容易被植物吸收。有研究认为硒与其他土壤含氧阴离子之间的竞争会影响植物对硒的吸收和积累增施, 磷肥处理能显著提高强酸性高硒茶园土壤中硒的有效性^[29]。但本研究结果表明, 过高的磷酸盐会减少溶液中的硒含量, 这可能是由于高浓度磷酸盐提高了土壤 pH。因此在富硒农产品实际施加含

磷肥料时, 要注意磷元素的总量不宜过多。而在高浓度(100 mmol/L)硫酸盐(SO_4^{2-})下, 溶液的硒浓度略有增加, 分别为 0.66 mg/L 和 0.84 mg/L。随着硝酸盐(NO_3^-)浓度增加, 溶液中硒浓度出现一定的下降。以往研究显示, 在高剂量的氮肥处理下甜瓜总硒含量呈现负相关^[30]; 高剂量氮肥不利于青稞对于硒元素的富集^[31]。这与高浓度硝酸盐影响了硒在土壤中的吸附有关。组间比较结果可知, 在 3 种含氧阴离子影响下, 非富硒土壤对于 Se(IV) 的吸附能力都要弱于富硒土壤, 这与非富硒土壤中较低的有机质以及铁、铝氧化物含量有关(表 1)。

两种土壤对 Se(IV) 的吸附量以及去除率结果见表 4。从表中可以看出, 磷酸盐的存在对吸附过程的抑制最为显著。对于富硒土壤, 硝酸盐影响的 Se(IV) 去除率范围为 90.44% ~ 94.59%, 硫酸盐影响的 Se(IV) 去除率范围为 87.60% ~ 88.88%, 而磷酸盐影响的 Se(IV) 去除率降到了 13.00% ~ 34.12%。非富硒土壤吸附体系中也表现出了同样的趋势。磷酸盐浓度在 1 mmol/L 时, 富硒与非富硒土壤对于 Se(IV) 的吸附量分别为 0.07 mg/g 和 0.06 mg/g; 而在相同浓度的硝酸盐与硫酸盐影响下, 两种土壤对于 Se(IV) 的吸附量在 0.45 ~ 0.48 mg/g。结果显示, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对土壤吸附 Se(IV) 的抑制作用相对较弱。



(图中小写字母不同表示差异达 $P < 0.05$ 显著水平)

图 4 硝酸盐(A)、磷酸盐(B)和硫酸盐(C)影响下溶液中的硒浓度

Fig. 4 Se contents in solutions under influences of nitrate (A), phosphate (B) and sulfate (C)

表 4 含氧阴离子影响下两种土壤对 Se(IV) 的去除率与吸附量

Table 4 Removal rates and adsorption capacities of Se(IV) in two soils under influence of oxoanion

土壤	指标	CK	NO_3^-			PO_4^{3-}			SO_4^{2-}		
			1	10	100	1	10	100	1	10	100
富硒土壤	去除率(%)	92.09	90.44	92.26	94.59	13.00	21.99	34.12	88.78	88.88	87.60
	吸附量(mg/g)	0.49	0.48	0.49	0.50	0.07	0.12	0.18	0.47	0.47	0.46
非富硒土壤	去除率(%)	86.42	86.39	87.55	90.90	11.67	21.34	33.79	84.18	85.11	84.10
	吸附量(mg/g)	0.46	0.46	0.46	0.48	0.06	0.11	0.18	0.45	0.45	0.45

注: CK 表示处理溶液为去离子水; 盐溶液浓度单位为 mmol/L。

2.6 富硒土壤吸附 Se(IV) 前后红外光谱特征变化

对吸附前后的富硒土壤进行傅里叶红外光谱扫描, 光谱扫描结果呈现相似的特征(图 5)。因此根据红外光谱, 将吸收带分为羟基吸收带($3600\sim3800\text{ cm}^{-1}$)、含氧基团吸收带($850\sim1200\text{ cm}^{-1}$)以及矿物晶格减振带($400\sim850\text{ cm}^{-1}$), 并进行分峰拟合, 拟合结果见图 6 和表 5。 $3600\sim3800\text{ cm}^{-1}$ 范围出现两个特征峰, 这主要是与羟基拉伸振动产生。其中 3629 cm^{-1} 的峰可能是未形成氢键的自由羟基, 磷酸盐的加入产生了更多的自由羟基。峰面积的变化与 Se(IV) 在富硒土壤上的吸附有关。对 1010 cm^{-1} 处出现的 ν_7 特征峰(C—O—C)进行拟合, 发现磷酸盐导致了土壤中 C—O—C 官能团相对比例的下降(16.29%)。C—O—C 为土壤有机质的主要官能团^[32], 而磷酸盐与土壤有机质的结合抢夺了原本硒元素的吸附位点。 1080 cm^{-1} 对应的 ν_8 特征峰为 C—O, 由于磷酸盐元素的添加, 其强度上升(占比 78.39%), 表明土壤芳香性的上升。这也会促进土壤金属矿物表面与芳香族官能团的相互作用, 导致硒从铁/铝矿物表面释放。 ν_2 与

ν_1 特征峰分别来源于 Si—O—Al 键与 Si—O—Mg 键^[33]。富硒土壤中加入磷酸盐, 导致了 Si—O—Mg 键强度下降, 而 Si—O—Al 键的相对占比上升, 表明吸附体系(Soil+P)中出现了较多的铝氢氧化物, 这可能是由于磷与矿物表面 OH 基团配体交换导致。综上所述, 磷酸盐的加入间接导致了土壤硒元素的释放。

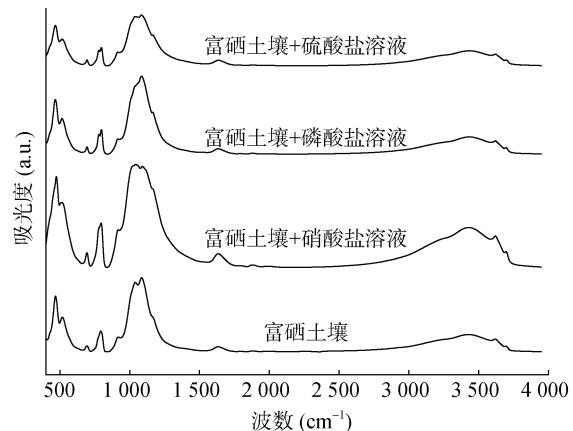


图 5 富硒土壤吸附 Se(IV) 前后傅里叶红外光谱图
Fig. 5 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of Se-rich soil before and after Se(IV) adsorption

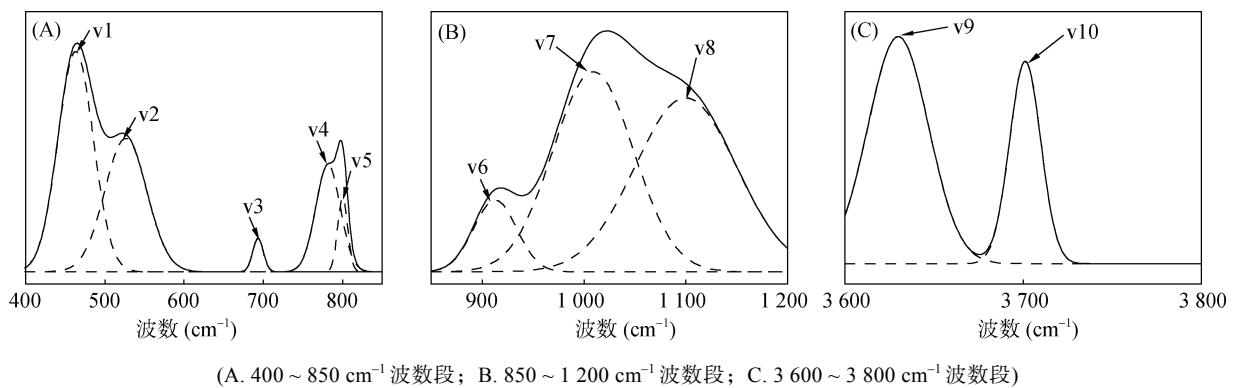


图 6 红外光谱分峰拟合

Fig. 6 FTIR peak fitting analysis

表 5 傅里叶红外光谱峰拟合参数
Table 5 Peak fitting parameters for FTIR spectra

序号	波数(cm^{-1})				积分面积相对值(%)			
	Soil	Soil+N	Soil+P	Soil+S	Soil	Soil+N	Soil+P	Soil+S
v1	465	467	464	463	20.35	24.12	15.34	32.87
v2	534	535	530	535	58.84	51.72	63.18	45.42
v3	694	693	694	693	2.56	2.76	2.10	2.07
v4	789	787	784	782	18.25	21.39	16.18	15.32
v5	—	—	800	800	—	—	3.20	4.33
v6	921	913	919	916	6.07	8.03	5.31	7.25
v7	1 010	1 010	1 006	1 007	22.47	45.81	16.29	25.92
v8	1 082	1 082	1 080	1 082	71.46	46.17	78.39	66.83
v9	3 629	3 630	3 629	3 630	68.11	67.61	70.43	69.33
v10	3 701	3 701	3 700	3 702	31.89	32.39	29.57	30.67

注: 表中 Soil 表示富硒土壤; N 为 1 mmol/L 硝酸盐, P 为 1 mmol/L 磷酸盐, S 为 1 mmol/L 硫酸盐。

3 结论

富硒土壤在有机质、全氮、速效钾及铁铝氧化物含量上高于非富硒土壤, 表现出更强的 Se(IV) 吸附能力。两类土壤的 Se(IV) 吸附动力学均符合 Elovich 模型, 以非均质表面化学吸附为主导; 等温吸附符合 Langmuir 模型, 属单分子层吸附。富硒土壤的理论最大吸附量较非富硒土壤提高 29.2%, 主要归因于其较高的铁铝氧化物含量。在磷酸根存在下, Se(IV) 吸附显著下降, 而硝酸根和硫酸根影响较小。整体来看, 富硒土壤中富集的铁铝氧化物和有机质构成稳定的“硒库”, 显著增强了土壤的硒保持能力。在实际生产中, 可通过精准调控根际环境(如施加适量磷肥)激活固定态硒, 提升作物对生物有效态硒的利用效率, 从而实现优质富硒农产品的可持续生产。

参考文献:

- [1] 袁丽君, 袁林喜, 尹雪斌, 等. 硒的生理功能、摄入现状与对策研究进展[J]. 生物技术进展, 2016, 6(6): 396–405.
- [2] Combs G F Jr. Selenium in global food systems[J]. British Journal of Nutrition, 2001, 85(5): 517–547.
- [3] 周诗悦, 李茉, 周晨霓, 等. 硒在“土壤-作物-食品-人体”食物链中的流动[J]. 食品科学, 2023, 44(9): 231–244.
- [4] Fordyce F. Selenium geochemistry and health[J]. Ambio, 2007, 36(1): 94–97.
- [5] Kalaitzidou K, Nikoletopoulos A A, Tsiftsakis N, et al. Adsorption of Se(IV) and Se(VI) species by iron oxy-hydroxides: Effect of positive surface charge density[J]. Science of The Total Environment, 2019, 687: 1197–1206.
- [6] 王立平, 唐德剑, 沈亚美, 等. 硒的营养缺乏现状及补充方式[J]. 食品工业, 2020, 41(1): 339–343.
- [7] 周国华. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 319–336.
- [8] 陈曦, 孙辉, 李连海, 等. 品牌叠加让农产品“叫得响”——基于对重庆市奉节脐橙、贵州省凤冈锌硒茶的调查[J]. 农村工作通讯, 2024(4): 34–36.
- [9] 杨武红. 凤冈县田坝有机茶叶生产示范园区耕地土壤养分地球化学特征[J]. 冶金管理, 2020(9): 104, 135.
- [10] 陈禄. 论凤冈富锌富硒有机茶与人体健康[J]. 现代农业科技, 2011(6): 367–368.
- [11] 蒲帅, 钱晓莉, 毛旭, 等. 贵州典型富硒区农作物对硒的富集转运特征研究[J]. 地球与环境, 2023, 51(6): 612–619.
- [12] 陈继平, 任蕊, 王晖, 等. 关中壤土地区土壤 pH 变化对硒形态及有效性的影响[J]. 西北地质, 2020, 53(1): 254–260.
- [13] 覃惠松, 蒋代华, 黄雪娇, 等. 有机质对广西酸性富硒土中 Se(IV) 吸附解吸特性的影响[J]. 土壤, 2023, 55(2): 363–371.
- [14] 黄金兰, 蒋代华, 王明释, 等. 广西富硒土壤中氧化铁对 Se(IV) 吸附解吸的影响机制[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 479–490.
- [15] 安军妹, 范晓芳, 侯振安, 等. 施硒及不同形态磷肥对小麦硒吸收和磷肥利用率的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2021(2): 234–239.
- [16] 周鑫斌, 于淑慧, 谢德体. pH 和三种阴离子对紫色土亚硒酸盐吸附-解吸的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(5): 1069–1077.
- [17] Singh M, Kumar N. Selenium toxicity in plants and its detoxification by phosphorus[J]. Soil Science, 1978, 126(5): 255–262.
- [18] 中华人民共和国农业农村部. 土壤中 pH 值的测定: NY/T1377—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [19] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [20] Sufardi, Arabia T, Khairullah, et al. Distribution of Al, Fe, and Si oxides in three soil orders in dryland of Aceh Besar, Indonesia[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 393(1): 012081.
- [21] 中华人民共和国农业农村部. 土壤中全硒的测定: NY/T1104—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [22] 吴蝶, 何腾兵, 杨柳, 等. 不同利用方式下黄壤氧化铁的赋存形态与分异特征[C]//面向未来的土壤科学(上册)——中国土壤学会第十二次全国会员代表大会暨第九届海峡两岸土壤肥料学术交流研讨会论文集. 成都, 2012: 293–298.
- [23] 章明奎. 土壤氧化铁的形态在浙江红壤和黄壤分类中的意义[J]. 浙江农业大学学报, 1990, 16(1): 42–50.
- [24] 徐祖亮, 陆晓辉, 曾海莲, 等. 贵州典型喀斯特流域土壤氧化铁特征分异及其影响因素[J]. 土壤学报, 2024, 61(5): 1284–1298.
- [25] Fan J X, Zhao G L. Sorption characteristics and fraction distribution changes of selenite in soil[J]. Sustainability, 2018, 10(7): 2491.
- [26] 钟信林. 寒区黑土有机质组成与演化过程及其富硒机制研究——以东北海伦为例[D]. 武汉: 中国地质大学, 2022.
- [27] 马婧萱, 崔晓丹, 梁强, 等. 东北典型黑土富硒区土壤与作物硒含量特征及影响因素——以海伦市为例[J]. 土壤, 2024, 56(5): 1101–1110.
- [28] Huang J L, Huang X J, Jiang D H. Phosphorus can effectively reduce selenium adsorption in selenium-rich lateritic red soil[J]. Science of The Total Environment, 2024, 906: 167356.
- [29] 姚欢, 宗良纲, 孟蝶, 等. 增施磷肥对提高强酸性高硒茶园土壤硒有效性的效果[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4): 288–293.
- [30] 张慧娜, 韦康朋, 韦珍艳. 氮肥形态及用量对甜瓜生长、果实品质及硒积累的影响[J]. 广西农学报, 2024, 39(4): 6–14.
- [31] 宋晓珂, 李宗仁, 王金贵. 施氮对青稞硒吸收、转运和分配的影响[J]. 土壤通报, 2019, 50(5): 1196–1202.
- [32] Smažíková P, Praus L, Száková J, et al. Effects of organic matter-rich amendments on selenium mobility in soils[J]. Pedosphere, 2019, 29(6): 740–751.
- [33] de Oliveira Morais P A, de Souza D M, Madari B E, et al. Predicting silicon, aluminum, and iron oxides contents in soil using computer vision and infrared[J]. Microchemical Journal, 2021, 170: 106669.