

# 影响土壤中硒有效性的若干因子\*

赵美芝

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文以砖红壤、红壤和黄棕壤为供试土样,研究了它们的氧化还原状况、酸度以及氧化铁的含量对亚硒酸盐有效性的影响。结果表明:(1)土壤对亚硒酸盐的吸附量以还原态高于氧化态,但速效态Se是氧化态高于还原态,而潜在有效态Se则是还原态高于氧化态;(2)随土壤pH升高,土壤对亚硒酸盐吸附量降低,水溶性Se增加,交换态Se降低,而潜在有效态Se变化则不明显;(3)土壤中氧化铁对亚硒酸盐的吸附及其有效性有着重要的影响。

土壤中硒的有效性,主要取决于降雨、pH、土壤胶体的含量及组成、氧化还原条件和淋溶作用等因素<sup>[1,2]</sup>。

Geering等(1968)<sup>[3]</sup>认为,土壤酸度直接影响硒的溶解度。他们的结果表明,硒在微酸或中性的土壤溶液中溶解度最低,在酸性或碱性溶液中硒的溶解度均较大。另外,Davies(1980)<sup>[4]</sup>也指出,土壤中的氧化铁与亚硒酸盐形成的亚硒酸盐—氢氧化铁复合物,在碱性条件下,复合物的稳定性降低,有利于亚硒酸盐氧化成可溶性的硒酸盐,因而许多产生硒毒的土壤大都呈碱性反应。而在酸性还原条件下,硒主要呈复合物形态,它既可以为植物提供硒而又不致累积中毒。因此,研究上述诸因子对硒有效性的影响,从而有效地加以控制,其重要性是显而易见的。

本文选用砖红壤、红壤和黄棕壤为供试土样,并予以不同的处理,借以研究土壤酸度、氧化还原条件和土壤中氧化铁的含量对亚硒酸盐硒有效性的影响,旨在创造一个既有利植物吸收而又不致累积中毒的土壤环境条件,为合理施用硒肥和防治硒对土壤的污染提供依据。

## 一、材料和方法

(一)供试样品的制备 供试土样分别采自广东省徐闻县,发育于玄武岩母质上的砖红壤;江西省进贤县,发育于第四纪红色粘土上的红壤和江苏省江宁县发育于下蜀系黄土上的黄棕壤。土样均为底土层土。其基本性质见表1。供试土样分别作如下处理:

1. 原土。过60孔筛的风干土样。
2. 制备砖红壤的去铁土样。用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—重碳酸钠法<sup>[6]</sup>去除游离氧化铁后,在红外灯下烘干并通过60孔筛备用;
3. 制备还原态土样。将风干并通过60孔筛的砖红壤、红壤和黄棕壤,分别称取2.5克土样

\* 本工作是中国科学院科学基金资助的课题。

表1

供试样品的基本性质

样 品	pH (H <sub>2</sub> O)	有 机 质 gkg <sup>-1</sup>	粘 粒 ( $<0.001\text{mm}$ ) %	游离氧化铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , gkg <sup>-1</sup> )	氧化铁 的活化度	主要粘土矿物*
砖 红 壤	6.02	8.6	43.7	126	0.025	高岭石, 三水铝石
红 壤	4.66	3.8	43.5	46.4	0.041	高岭石, 水化云母
黄 棕 壤	6.40	6.6	21.9	27.1	0.144	水化云母

\* 引自“中国土壤”[5]

各7份, 每份样品加入0.025克葡萄糖, 混匀后一起放入指形管内, 然后加入蒸馏水至一定高度, 并塞上橡皮塞, 置于20℃条件下培育约1个月, 待气温上升后转入室温下培育。前后培育共历时半年(从1987年3月20日—9月21日)。

## (二) 实验方法

实验1: 氧化还原条件下硒的有效性。将制备的还原态土样, 用蒸馏水洗入25毫升离心管中, 离心后弃去上层清水, 然后按2.5g/25ml的比率加入0.01molL<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>和0.01molL<sup>-1</sup>NaCl(作支持电介质)溶液, 制成0、5、10、25、50、75和100μmol Se/g系列。同时, 将风干的原土样品, 按上述要求制成相同的系列, 作为氧化态土样。作等温吸附后, 以增重法计算出离心管中残留的Se量, 再按2.5g/25ml的比率, 分别以H<sub>2</sub>O、0.2molL<sup>-1</sup>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH6.6)和0.05molL<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>OH作连续解吸实验<sup>[7]</sup>——在25℃下振荡1小时, 放入25℃恒温箱内平衡24小时并不时摇动, 然后离心分离, 用等离子光谱仪测定上层溶液中Se的含量(每次解吸以后, 都需以增重法求出残留于管中的Se量), 分别计算出每种解吸剂所解吸的Se量。

实验2: 不同pH条件下硒的有效性。供试样品为砖红壤。将pH分别为3、5、7、9和10的0.01molL<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>和NaCl溶液, 按2.5g/25ml的比率制成25μmolSe/g的悬液, 然后按实验1作等温吸附和解吸实验, 分别求出各种解吸剂解吸的Se量。

实验3: 砖红壤去氧化铁前后硒的有效性。以实验1中氧化态砖红壤的吸附和解吸结果作为去铁土样之对照。将砖红壤已去除氧化铁的土样, 按实验1的条件, 作等温吸附和解吸实验, 分别求出每种解吸剂解吸的硒量。

## 二、结果和讨论

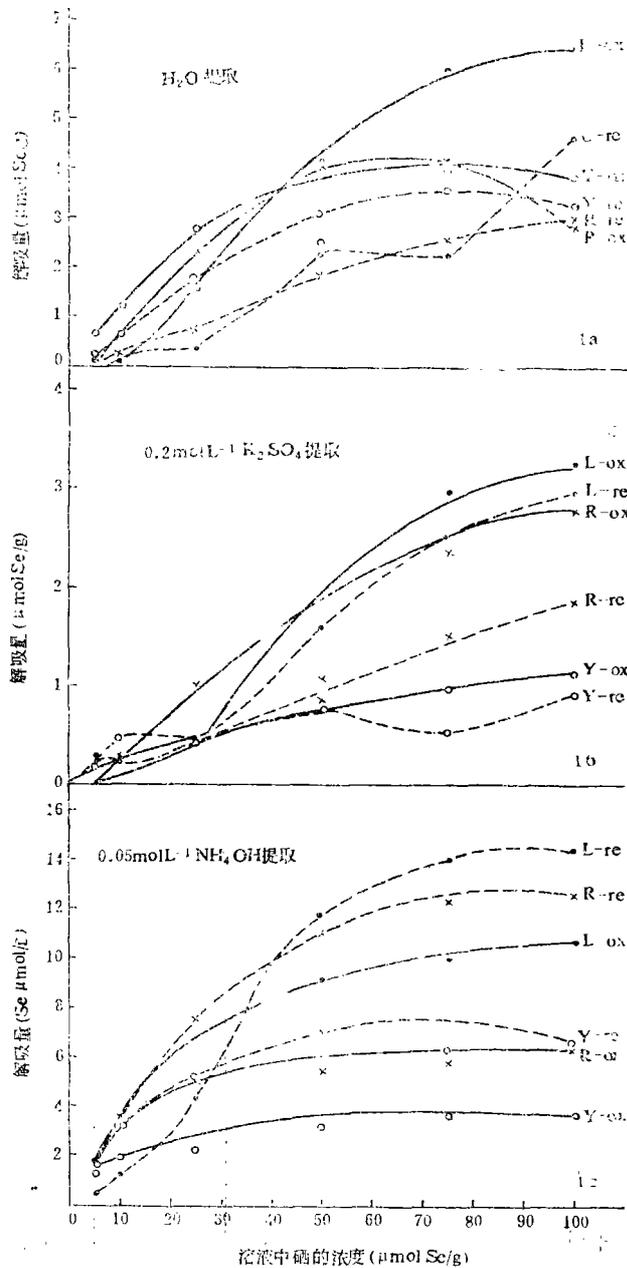
### (一) 氧化还原条件对硒有效性的影响

土壤的氧化还原状况, 直接影响到硒的价态

表2 氧化还原状况对土壤吸附Se的影响

土 样	加 入 量 (μmolSe/g)	吸附Se量(μmolSe/g)		净增率(%) ( $\frac{Y_2 - Y_1}{Y_1} \times 100$ )
		氧化态 (Y <sub>1</sub> )	还原态 (Y <sub>2</sub> )	
砖 红 壤	0	0	0	0
	5	4.97	4.86	-2.21
	10	9.76	9.40	-3.69
	25	19.9	23.4	17.6
	50	24.4	35.5	46.7
	75	27.9	56.3	102
红 壤	100	31.9	49.1	53.9
	0	0	0	0
	5	4.99	4.95	-0.80
	10	9.10	9.76	7.25
	25	14.3	20.6	44.1
	50	15.4	28.5	85.1
黄 棕 壤	75	16.6	37.1	123
	100	16.7	41.1	146
	0	0	0	0
	5	3.43	4.26	24.2
	10	4.71	7.52	59.7
	25	6.89	12.7	84.3
壤	50	8.21	16.1	96.1
	75	11.6	19.0	39.0
	100	13.4	24.0	79.0

分布从而影响到硒的有效性,一般来说,硒在土壤中占优势而又最重要的形态是 $\text{SeO}_4^{2-}$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$ 和 $\text{HSeO}_3^-$ ,在高度还原的条件下,元素 $\text{Se}(0)$ 是最稳定的,而最常见的还原形态的 $\text{Se}$ 是 $(-II)$ ,这种形态的 $\text{Se}$ 可以形成稳定的金属硒化物[8,9]。实验结果表明,硒的吸附量是还原态高于氧化态(表2)。其中砖红壤随 $\text{Se}$ 的加入量的逐步增加,还原态的吸附量的净增率( $Y_2 - Y_1 / Y_1 \times 100$ )为18—54%。在 $\text{Se}$ 加入量低( $5 \mu\text{mol Se/g}$ )时,氧化及还原态红壤对 $\text{Se}$ 的吸附量相差无几,在加入量增大时,还原态土样的吸附量的净增率为7—146%。而黄棕壤还原条件下,对



L: 砖红壤; R: 红壤; Y: 黄棕壤 —表示氧化态ox .....表示还原态re

图1 土壤的氧化还原状况对亚硒酸盐有效性的影响

Se的吸附量都有增加,其净增率为24—96%(表2)。其次,氧化还原状态对硒有效性的影响也是很明显的。3个供试土样的水溶性Se,无论是Se的含量还是水溶率(水提取量/吸附量×100),氧化态均比还原态高(图1a),其中砖红壤高0.3—21%;红壤和黄棕壤分别高出0.5—25%和20—40%。而交换性Se(0.2molL<sup>-1</sup>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>提取)也是氧化态高于还原态(图1b),其中砖红壤高2—9%;红壤和黄棕壤高6—15%和3—6%。若将水溶态Se和交换态Se视为速效性Se<sup>[1,7]</sup>,则砖红壤、红壤和黄棕壤3个土样的氧化态和还原态相比,则分别高出1—26%、11—29%和14—30%。至于潜在有效态Se(0.05molL<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>OH提取),除加入量低者外(砖红壤在25μmolSe/g以下;红壤在10μmolSe/g以下;而黄棕壤在5μmolSe/g以下),都以还原态高于氧化态(1c)。因此,若要提高土壤中Se的有效性,则设法使土壤处于氧化状态,反之,若要降低土壤溶液中硒的含量,则需要采取措施使土壤处于还原状态,增加其吸附量,降低速效性硒的含量。

**(二)土壤酸度对硒有效性的影响** 通常,土壤对阴离子的吸附量是随土壤pH的降低而增加的。就亚硒酸盐来说,pH对吸附量的影响却是可逆的<sup>[8]</sup>。本实验的结果表明,随着体系pH的增高,土壤对亚硒酸盐的吸附量降低;但随着体系中OH<sup>-</sup>数量的增加,亚硒酸盐的可溶性增加,因而水溶性Se增加,水溶率提高<sup>[10,11]</sup>,水溶率与pH呈显著的正相关( $r = 0.983^{**}$ ,  $n = 3$ );而交换性Se,则随着pH的升高和正电荷的减少而降低,其含量与pH呈极显著的负相关( $r = -0.990^{***}$ ,  $n = 3$ );至于潜在有效态Se,受pH的影响不明显(图2)。这与Neal等(1980)<sup>[9]</sup>的结果相类似,他们的结果表明,在pH 6以下,土壤对亚硒酸盐的吸附随pH而变化,但在碱性条件下,供试土壤的吸附包络(adsorption envelope)都没有差异。

### (三)土壤中氧化铁对硒有效性的影响

土壤中的氧化铁能与Se形成氢氧化铁复合物或有机质铁复合物<sup>[11,12]</sup>,从而影响其溶解度,降低其有效性。本实验的结果也说明了这一点,由于供试土样为氧化铁含量较高的砖红壤( $Fe_2O_3 = 126gkg^{-1}$ ),因此,去除氧化铁以后,吸附量下降了97—77%,说明氧化铁在对亚硒酸盐的吸附中起着重要的作用<sup>[7,12]</sup>。另外,砖红壤在去除氧化铁以后,剩余吸附量中77—45%的Se为水溶性的,比去除氧化铁之前提高了72—23%(图3a)。而交换性Se,在去除氧化铁以后,由于失去了正电荷,故而有所降低,尤其是在Se加入量大(50μmolSe/g以上)时,则降低了7%左右(3b)。如上述一样,将水溶性Se和交换性Se归为速效性Se,则去除氧化铁前后,速效性Se分别为2—33%和86—50%,去除氧化铁以后提高了84—17%。而潜在有效态Se,有人认为是吸附在有机化合物上的亚硒酸盐<sup>[1]</sup>由于在去除氧化铁的同时,也去掉了部分有机质,因而在去除氧化铁以后亦有所下降,尤其是在高浓度时更为明显(3c)。总之,砖红壤在去除氧化铁以后,对Se的吸附量大幅度下降,速效性Se中,水溶性Se的比率大大增加,而潜在有效性Se明显下降。因此,测定土壤中氧化铁的含量,对掌握Se肥的施用量,提高Se肥的有效性,了解土壤对Se肥的保蓄性能,以及有效地防治Se的污染方面,都是十分重要的指标。

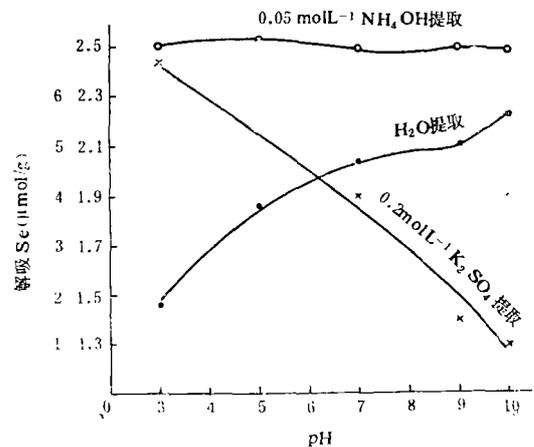


图2 砖红壤pH对亚硒酸盐有效性的影响

## 参 考 文 献

- (1) 邹邦基, 土壤—植物体系中的硒, 土壤学进展, 第3期, 1—10页, 1983.
- [2] Gissel-Nielsen, G., Selenium in soil plant nutrition. *Adv. Agr.* Vol. 37: 397-460, 1984.
- [3] Geering, H. R., et al. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32:35-40, 1968.
- [4] Davies, B. E., Applied soil trace element 215-234, JOHN WILEY & SONS Chichester New York. Brisbane. Toronto. 1980.
- (5) 中国科学院南京土壤研究所主编, 中国土壤, 科学出版社, 1978.
- (6) 熊毅等编著, 土壤胶体(第二册)——土壤胶体研究法, 科学出版社, 1985.
- [7] Carry, E. E., et al., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* Vol. 31: 21-26. 1967.
- [8] Balistreri, L. S. and Chao, T.T., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1145-1151. 1987.
- [9] Neal, R. H. et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1161-1165. 1987.
- [10] Carry, E. E. et al., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 571-574. 1969.
- [11] Hamdy, A. A. and Gissel-Nielsen, G., Fractionation of soil selenium. *Z. pflanzen. Bodenkd. Heft. 6:* 697-03, 1976.
- [12] Hamdy, A. A. and Gissel-Nielsen, G. Fixation of selenium by clay minerals and iron oxides. *Z. pflanzenernaehr. Bodenkd.* 140:63-70, 1977.

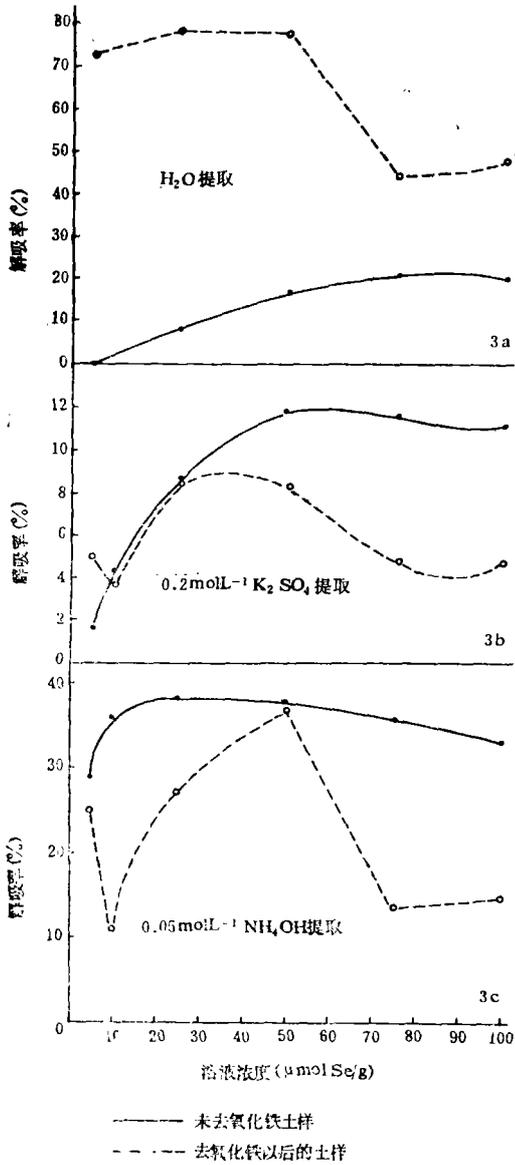


图3 砖红壤中氧化铁对亚硒酸盐有效性的影响