

石灰性土壤有效硒浸提剂和浸提条件研究

吴雄平, 鲍俊丹, 伊 田, 薛瑞玲, 梁东丽

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

摘 要: 采用外源硒加入土壤中得到硒污染土壤, 6 种有效硒的浸提剂 NaHCO_3 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、EDTA、AB-DTPA 和 DTPA+TEA+ CaCl_2 的最佳浸提时间和土液比进行了筛选, 并通过盆栽试验对所选择的土壤有效硒浸提剂进行生物学校验, 以找出石灰性土壤有效硒提取适宜的浸提剂及其浸提条件。结果表明, NaHCO_3 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、EDTA、AB-DTPA 和 DTPA+TEA+ CaCl_2 6 种浸提剂有效硒浸提量都随着浸提土液比的减小而增大, 且随浸提时间的增长而增大。其中 NaHCO_3 和 KH_2PO_4 最佳土液比为 1/15, 振荡时间 90 min; K_2SO_4 和 AB-DTPA 的最佳土液比为 1/15, 振荡时间 60 min; EDTA 和 DTPA+TEA+ CaCl_2 的最佳土液比则为 1/20, 振荡时间 30 min。6 种浸提剂在各自最佳的提取条件下提取的土壤有效硒量与白菜地上部分硒含量达极显著正相关, 但土壤有效硒的提取量以 DTPA+TEA+ CaCl_2 及 K_2SO_4 最少, 只占 KH_2PO_4 、AB-DTPA 及 EDTA 提取量的 14%~48%, 故不适用于作为石灰性土壤有效硒的提取剂。 NaHCO_3 适用于土壤硒含量高于 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的石灰性土壤有效硒提取。 KH_2PO_4 、AB-DTPA 及 EDTA 3 种浸提剂既可提取土壤中水溶态硒, 亦可提取部分的吸附态硒, 提取硒数量较多, 过程简单, 重复性好, 都可作为石灰性土壤有效硒提取的浸提剂。

关键词: 石灰性土壤; 有效硒; 浸提条件

中图分类号: X830.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2009)05-0931-06

Extractants and Optimum Extracting Conditions of Soil Available Selenium in Calcareous Soil

WU Xiong-ping, BAO Jun-dan, YI Tian, XUE Rui-ling, LIANG Dong-li

(College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The batch lab experiments were carried out to select optimum extractants and the corresponding extraction conditions for available selenium in calcareous soil. The pot trial was done by adding different amounts and types of selenium (selenate and selenite) to calcareous soil, and the correlation of extracted available selenium content in soils and total selenium content in plants were studied to further verify the selection. The results indicated that the extractable selenium amounts which extracted by six extractants (NaHCO_3 , KH_2PO_4 , K_2SO_4 , EDTA, AB-DTPA and DTPA+TEA+ CaCl_2) were all increased with the ratio of soil to solution decreased from 1/5 to 1/20, and they also increased with the shaking time elongated from 30 min to 120 min. The optimum ratio of soil to solution and shaking time were 1/15 and 90 min for NaHCO_3 and KH_2PO_4 ; 1/15 and 60 min for K_2SO_4 and AB-DTPA; 1/20 and 30 min for EDTA and DTPA+TEA+ CaCl_2 , respectively. There was a significant correlation between available selenium contents in soil extracted by the six extractants under selected optimum extraction conditions and selenium absorption of plant. Selenium amounts that extracted by DTPA+TEA+ CaCl_2 and K_2SO_4 were minimum, which were only 14% to 48% amount of selenium were extracted by KH_2PO_4 , AB-DTPA and EDTA. Among six tested extractants, DTPA+TEA+ CaCl_2 and K_2SO_4 were not suitable for available selenium extracting of calcareous soil, on the contrary, KH_2PO_4 , EDTA and AB-DTPA were all good for available selenium extraction. NaHCO_3 could be used as extractant for available selenium only if selenium amount was above $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in calcareous soil.

Keywords: calcareous soil; available selenium; extractive condition

硒位于第ⅥA族, 为准金属元素。土壤硒在地壳表面的含量分布不均匀, 呈明显的地带性分布。世界范围内绝大多数土壤硒含量为 $0.1 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平

均 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

硒在土壤中按价态可划分为硒酸盐、亚硒酸盐、元素态硒、硒化物、有机硒和挥发态硒。土壤中硒以不同形态存在, 而植物能够吸收利用的硒, 包括部分有机硒、硒酸盐和亚硒酸盐。土壤全硒不能很好地反映土壤对植物的供硒水平, 只能作为土壤硒的容量指标, 应该用有效态硒来衡量土壤的供硒能力^[2-3]。Olson等利用盆栽试验证实了土壤中硒的有效度决定于土

收稿日期: 2008-08-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (30230230)

作者简介: 吴雄平 (1984—), 女, 广西灵山人, 在读硕士, 主要从事土壤环境化学转化的研究。E-mail: feifeiwuxiongping@163.com

通讯作者: 梁东丽 E-mail: dongliliang2005@yahoo.com

壤中水溶硒的数量^[4]。目前众多研究者亦把水溶性硒视为土壤中有效硒含量,但用不同浸提方法研究土壤硒和植株吸收硒的关系时发现,水溶性硒并不能很好地反映各类土壤的有效态硒含量。有机质含量高的土壤,水溶性硒与植物吸收的硒相关显著,而有机质含量低的土壤中相关性很差。因此找到适宜的土壤有效硒的浸提剂和浸提方法对于硒的研究十分必要。

关于土壤有效硒的提取已有一些研究,侯军宁等^[1,4,6]指出 pH 8.5 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 适用于石灰性土壤有效硒的提取。赵成义等^[7]和李辉勇等^[8]研究表明, KH_2PO_4 适合于酸性土壤有效硒的浸提。汤志云等^[9]则证明 NaH_2PO_4 及 NaHCO_3 两者均适用于土壤有效硒的提取。刘军鸽等^[10]认为在淹水土壤中,除 K_2SO_4 不适合提取土壤中的有效硒外,其他的浸提剂均可, AB-DTPA 适于各种土壤有效态硒的浸提。肖灵等^[11]采用正交试验法优化 AB-DTPA 对 Se 的浸提条件,结果表明 Se 的浸提量与标准法有很高的相关性,其浸提的优化条件为:土液比 1/5,浸提时间 15 min。温国灿等^[12]对酸性土壤有效硒提取条件优化进行研究并提出 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 为酸性土壤的最佳浸提剂,而其最优浸提条件为:土液比 1/15,振荡速度 $210 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、振荡时间 90 min 及振荡温度 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

综上所述,土壤有效硒浸提方面虽有一些研究,但对于石灰性土壤中土壤有效硒浸提剂的优化条件选择方面鲜有报道,且研究结果不尽一致。基于这一点,本文以外源加入硒至 4 种石灰性土壤,用 6 种浸提剂系统研究了石灰性土壤有效硒浸提剂及其最佳浸提条件,并用生物试验的方法对所选择的浸提剂进行了验证,旨在为合理评价石灰性土壤中硒的生物有效性及其环境风险奠定基础。

1 试验材料和方法

1.1 材料

1.1.1 供试土壤

土样分别采自陕西杨凌塬土、宁夏淤灌土、新疆灰褐土和陕西米脂黄绵土,采用多点取样法采集农田表层 0~20 cm 土壤。自然风干,全部过 2 mm 筛。供试土壤的基本理化性质见表 1。

1.1.2 土壤硒处理

$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 处理土壤,Se 的用量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,方法是将 $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制成溶液然后均匀喷入土壤,尽力拌匀,处理后的土壤平衡 4 周后做为研究对象进行浸提剂最佳浸提条件的选择。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Basic chemical and physical properties of studied soil

采样地点	pH/H ₂ O	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	土壤 CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	黏粒 含量/%	CaCO_3 含量/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
陕西塬土	7.75	16.33	23.34	39.5	54.99
宁夏淤灌土	8.25	8.08	26.53	42.56	114.05
新疆灰褐土	7.68	13.20	34.74	29.66	37.03
陕北黄绵土	7.37	6.79	12.15	23.40	81.37

1.1.3 浸提剂

根据已有的研究结果和石灰性土壤的性质,本研究共选择了 6 种浸提剂,分别是:① $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ (pH8.5),以下简称为 NaHCO_3 ;② $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$,以下简称为 KH_2PO_4 ;③ $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$,以下简称为 K_2SO_4 ;④ $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA-2Na}$,以下简称为 EDTA;⑤ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3-0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DTPA}$ (pH7.6),以下简称为 AB-DTPA;⑥ $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DTPA}+0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{TEA}+0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ (pH7.3),以下简称为 DTPA。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤有效硒浸提剂最佳浸提条件的选择方法

(1) 土液比的选择

准确称取 5.00 g 过 0.147 mm 筛的硒污染土壤于 150 mL 塑料瓶中,分别按土液比 1/5、1/10、1/15、1/20 加入所选用的 6 种不同的浸提剂,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度下振荡 60 min。测定滤液中硒含量并以此确定每个浸提剂的最佳土液比。每个处理设 4 个重复。

(2) 浸提时间的选择

准确称取 5.00 g 过 0.147 mm 筛的硒污染土壤于 150 mL 塑料瓶中,根据上述步骤确定的每个浸提剂的最佳浸提土液比加入浸提剂,在温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 速度 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下分别振荡 30、60、90、120 min。测定滤液硒含量并依次确定每个浸提剂在最佳土液比下的最佳浸提时间。每个处理设 4 个重复。

1.2.2 土壤有效硒最佳浸提剂的生物学校验研究

选择陕西杨凌的塬土,通过种植盆栽试验,研究两种不同硒形态:硒酸钠及亚硒酸钠不同的施入水平(其中硒酸钠为 0、1.0、2.5、5.0、10.0、20.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,亚硒酸钠为 0、2.5、5.0、10.0、20.0、40.0、60.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)下所选浸提剂的浸提量与小白菜生物吸收量间的关系。每个处理重复 4 次。

方法是:选择内径为 30 cm、深度为 30 cm 的塑料盆,每盆装土 14 kg,每盆施入 $0.15 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土壤、 $0.033 \text{ g P} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土壤。播种小白菜(秦白二号),出苗 2 周后定苗,每盆留 10 株。定苗 3 周后采集地上部分。

将新鲜植株于 90 ℃ 下杀青 30 min, 再于 60 ℃ 烘干, 称重。植株粉碎后, 用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(4:1)$ 消解后测定植株全硒含量。同时采集各个硒处理上层 10 cm 土壤, 用已经选择好的各个浸提剂的最佳条件测定土壤有效硒含量。

1.2.3 土壤和植物中硒的测定方法

土壤有效硒浸提液的处理方法参照瞿建国^[13]土壤有效态硒的消化预处理法, 土壤有效硒及植物全硒采用氢化物发生-原子荧光光谱法进行测定, 所用仪器为 AFS-930 双道原子荧光光度计, 测定的仪器条件为: 负高压 280 V, 原子化器高度 8 mm, 灯电流 80 mA, 载气和屏蔽气流量分别为 400 和 800 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2.4 数据统计分析

所有数据通过软件 SPSS for Windows 13.0 统计处理。

2 结果及讨论

2.1 各浸提剂最佳浸提条件的筛选

2.1.1 土液比的选择

6 种浸提剂对 4 种供试土壤硒提取的最佳土液比选择测定结果见图 1(A、B、C、D)。由图可见, 虽然

由于土壤性质的差异, 各个土壤硒的浸提量的绝对值稍有差异, 但是 6 种浸提剂对供试的 4 种土壤硒浸提量都随着浸提土液比的减小而增大。这与温国灿、黄艳等^[12]对酸性土壤有效硒提取条件优化的研究结果即硒浸提量随着液土比的升高而升高一致。

经 SPSS 统计分析, 浸提时间 60 min 时, 4 种土壤 NaHCO_3 各土液比硒浸提量间无显著性差异, 仅灰褐土(C)在土液比 1/15 时浸提量最大外, 其余 3 个土样均以土液比 1/20 时为最高, 其提取量较 1/15 时分别提高了 0.7%(A)、5.4%(B)及 1.2%(D), 即两个土液比的提取硒量相差无几, 故将土液比 1/15 定为 NaHCO_3 的最佳浸提条件。对浸提剂 KH_2PO_4 及 AB-DTPA, 4 种土壤土液比 1/15 硒浸提量与土液比 1/10 和 1/20 硒浸提量间无显著性差异, 只是提取绝对量土液比 1/15 时比 1/10 分别提高了 7%~16% 及 1%~15%, 说明土液比达 1/15 时 KH_2PO_4 及 AB-DTPA 浸提硒量已平衡, 故将 1/15 定为 KH_2PO_4 及 AB-DTPA 的最佳土液比。对于 K_2SO_4 , 土液比 1/20 时的提取量仅比当土液比降 1/15 提高 3.8%~8.8%, 说明土液比为 1/15 时 K_2SO_4 浸提硒量已达平衡, 故将 1/15 定为 K_2SO_4 的最佳土液比。对 EDTA 及 DTPA 而言, 土液比 1/20 时

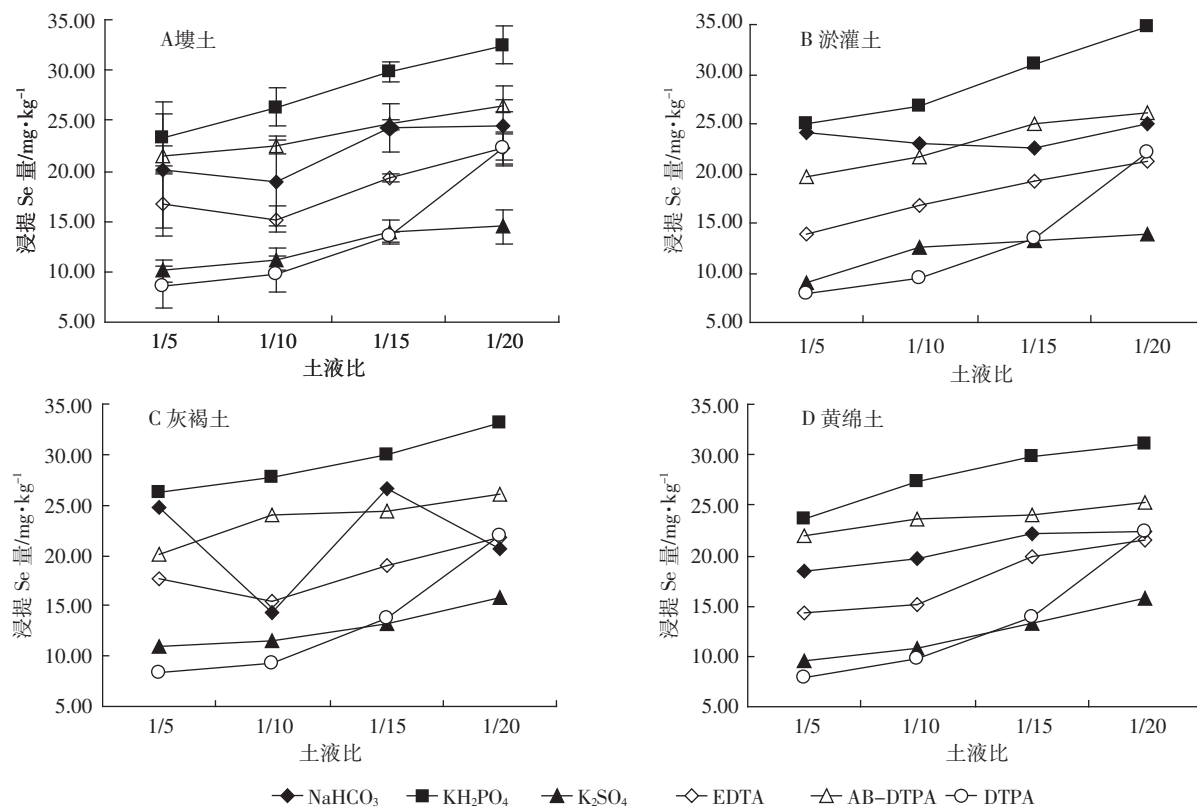


图1 各浸提剂浸提 60 min 下不同土液比提取 Se 量

Figure 1 The extracted content of selenium in different ratios of soil to solution

硒浸提量与 1/15 相比有显著性差异,且此时两者的硒浸提量均在 $22\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,提取率较高,故将 1/20 定为 EDTA 及 DTPA 最佳土液比。

2.1.2 浸提时间的选择

6 种浸提剂对 4 个土样在其各自最佳土液比下最佳浸提时间选择的测定结果如图 2 (A、B、C、D)所示。

从图 2 可见,4 种土样的浸提量随浸提时间的变化趋势基本一致,当浸提时间从 30 min 增至 60 min 时,6 种浸提剂的硒浸提量均随之增加,而当浸提时间从 60 min 增至 120 min 后,除了 DTPA 浸提剂硒浸提量稍有降低外,其余 5 种浸提剂均呈增加趋势。这与温国灿、黄艳等^[12]对酸性土壤有效硒提取条件优化的研究结果相一致,即有效硒浸提量随着振荡时间增加而增大,但当振荡时间增至一定程度后有效硒的浸提量随浸提时间变化幅度不大或有下降趋势。

经 SPSS 统计分析,在各自最佳土液比下,4 个供试土壤相比较,不同的浸提剂效果不同。对于 NaHCO_3 及 KH_2PO_4 ,当浸提时间从 60 min 增至 90 min 时硒提取绝对量分别增加了 9%~12%及 14%~21%,而与浸提时间为 120 min 相比无显著性差异,故将 90 min 定

为 NaHCO_3 和 KH_2PO_4 的最佳振荡时间。对 K_2SO_4 及 AB-DTPA,当浸提时间增至 60 min 后,硒浸提量与浸提时间的延长间无显著性差异,故将 60 min 定为 K_2SO_4 及 AB-DTPA 的最佳振荡时间。同样,对于 EDTA 及 DTPA,两者的各个浸提时间在提取硒量间均无显著性差异,故将 30 min 定为 EDTA 及 DTPA 的最佳振荡时间。

2.2 最佳浸提剂的筛选

2.2.1 植株硒吸收与不同提取剂提取硒量间的关系

浸提剂提取的土壤硒的量与植物吸收硒的量之间的相关性是检验土壤浸提硒有效度的一项重要指

表 2 各浸提剂提取的土壤 Se 与白菜地上部分 Se 累积量间的相关系数

Table 2 The correlation coefficients between extracts Se of soil and Se content of cabbage

外源 Se 形态	NaHCO_3	KH_2PO_4	K_2SO_4	EDTA	AB-DTPA	DTPA
Na_2SeO_3	0.921**	0.962**	0.953**	0.965**	0.958**	0.744**
Na_2SeO_4	0.930**	0.894**	0.927**	0.931**	0.929**	0.855**

注: Na_2SeO_3 ; $n=28$; Na_2SeO_4 ; $n=24$; **表示 $P<0.01$, 即差异达极显著水平。下同。
Note: Na_2SeO_3 ; $n=28$; Na_2SeO_4 ; $n=24$; ** means reaches at 99% significance. The same bellow.

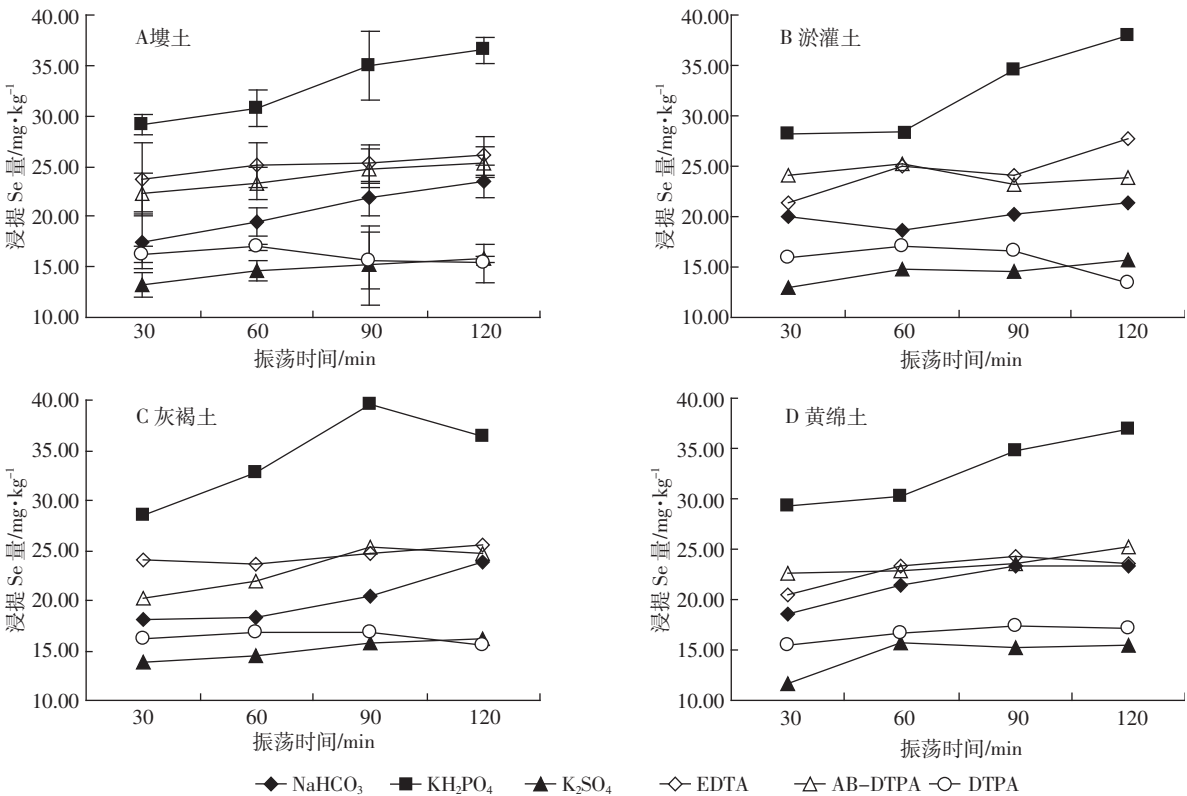


图 2 各浸提剂最佳土液比下不同振荡时间提取 Se 量

Figure 2 The extracted content of selenium in different shaking time

标。表 2 是以壤土作为供试土壤,各浸提剂提取的土壤有效硒的含量与小白菜地上部分硒的累积量之间的关系。由表 2 可见,6 种浸提剂在各自的最佳浸提条件下,提取的盆栽土壤中硒量与白菜地上部分硒含量的相关系数都达到了极显著水平;理论上,这些浸提剂浸提的硒量都可视为土壤中有有效硒的量。

2.2.2 各浸提剂提取的盆栽土壤硒及其浸提机理

各个浸提剂因为浸提量上的差异,所以各浸提剂是否适用于石灰性土壤有效硒提取还需要根据不同硒含量条件下提取的土壤硒含量的高低以及与外源加入硒量的多少做进一步的验证。6 种浸提剂在各自最佳浸提条件下提取的盆栽土壤中的有效硒数量列于表 3。

表 3 盆栽土壤 6 种浸提剂浸提 Se 的含量

Table 3 The extracted content of Se in potted soil with different extractants

外源 Se 形态	外源 Se/ mg·kg ⁻¹ 土	各浸提剂浸提 Se 量/mg·kg ⁻¹					
		NaHCO ₃	KH ₂ PO ₄	K ₂ SO ₄	EDTA	AB-DTPA	DTPA
Na ₂ SeO ₃	0	0.208	0.181	0.196	0.367	0.320	0.453
	2.5	0.746	1.084	0.616	1.133	1.083	0.521
	5.0	1.415	2.090	1.190	2.044	2.060	0.523
	10.0	2.853	4.585	2.297	4.418	4.679	0.768
	20.0	6.171	8.254	3.969	7.468	8.931	1.043
	40.0	14.313	20.471	10.034	18.389	21.918	2.762
	60.0	25.480	29.867	14.269	27.466	29.391	3.722
	浸提量与 Se 加入量 的关系	0.973**	0.996**	0.978**	0.992**	0.985**	0.796**
Na ₂ SeO ₄	0	0.208	0.181	0.196	0.367	0.320	0.453
	1.0	0.758	1.084	0.760	0.763	0.946	0.618
	2.5	0.792	0.800	0.976	0.955	1.119	0.585
	5.0	1.492	1.194	1.711	2.055	2.052	0.634
	10.0	2.425	3.144	3.601	4.461	4.278	1.745
	20.0	5.429	8.008	7.903	10.447	10.192	1.911
	浸提量与 Se 加入量 的关系	0.990**	0.978**	0.993**	0.987**	0.991**	0.842**

从表中可知,6 种浸提剂提取硒量与两种形态硒加入量均达到极显著正相关水平,即硒浸提量随着外源硒浓度的升高而增加,且除 DTPA 增幅较小外,其余 5 种浸提剂增幅较大。各浸提剂在相同外源硒浓度条件下提取硒量排列顺序不尽相同,其中 Na₂SeO₃ 形态的外源硒排列大体顺序为:AB-DTPA>KH₂PO₄>EDTA>NaHCO₃>K₂SO₄>DTPA,而 Na₂SeO₄ 形态的外源硒排列大体顺序为:EDTA>AB-DTPA>

KH₂PO₄>K₂SO₄>NaHCO₃>DTPA。6 种浸提剂,以 KH₂PO₄、AB-DTPA 及 EDTA 浸提的硒量最多,DTPA 及 K₂SO₄ 提取的硒数量最少,后两者分别仅占前三者浸提量的 14%及 48%;两种外源硒无论处于哪个浓度水平,前 3 种浸提剂与后 2 种的硒提取均有显著性差异,由此可得,KH₂PO₄、AB-DTPA 及 EDTA 适合于石灰性土壤有效硒的提取,而 DTPA 及 K₂SO₄ 则不适合。对 NaHCO₃,当土壤两种形态外源硒含量低于 5 mg·kg⁻¹ 时,NaHCO₃ 提取的硒量较少且与 KH₂PO₄、AB-DTPA 及 EDTA 间均有显著性的差异,不适用于石灰性土壤有效硒的提取。而当土壤硒含量高于 5 mg·kg⁻¹ 时,NaHCO₃ 提取的硒量比虽与 KH₂PO₄、AB-DTPA 及 EDTA 相比略少,但无显著性的差异,说明此时 NaHCO₃ 可用于石灰性土壤有效硒的提取。

3 结论及讨论

本试验所用的 DTPA 及 K₂SO₄ 提取的有效硒虽与白菜硒累积量呈极显著相关,但两者提取的硒数量最少,故不能作为石灰性土壤有效硒提取的浸提剂。而 KH₂PO₄、AB-DTPA、EDTA 和 NaHCO₃ 不仅提取的硒数量都较高,且均与白菜中硒含量呈极显著相关,提取过程简单,重复性好,均可作为石灰性土壤有效硒提取的浸提剂,但是各浸提剂最佳浸提条件和适用范围各不相同。浸提的最佳土液比除 EDTA 为 1/20 外,其余 3 种均为 1/15。最佳浸提时间差别较大,EDTA 为 30 min;AB-DTPA 为 60 min;而 NaHCO₃ 和 KH₂PO₄ 则为 90 min。

4 种浸提剂 KH₂PO₄、AB-DTPA、EDTA 和 NaHCO₃ 浸提的机理不尽相同。与 NH₄HCO₃ 结合的 DTPA(AB-DTPA)以及 NaHCO₃ 为碱性提取剂,二者除可提取水溶态的硒外还能溶解少量的腐植酸硒^[10],浸提剂中的 HCO₃⁻在振荡过程中转化为 CO₃²⁻,与土壤溶液中铁、铝、钙形成沉淀并释放出吸附态中的 SeO₃²⁻、SeO₄²⁻,故它们提取的硒量都很高^[15]。EDTA 为螯合剂,其与钙、镁等离子有很强的络合作用^[16],可以与土壤钙、镁等反应置换出吸附态中的 SeO₃²⁻、SeO₄²⁻,故它提取的硒量也很高。K₂SO₄ 和 KH₂PO₄ 同是钾盐提取剂,并利用 SO₄²⁻和 PO₄³⁻对 SeO₃²⁻、SeO₄²⁻的交换作用,浸提土壤吸附态硒和水溶性硒,但 PO₄³⁻的交换力比 SO₄²⁻强,故 KH₂PO₄ 提取的硒量比 K₂SO₄ 的要高^[10]。此外,KH₂PO₄ 为酸性溶液,其除了浸提土壤中可交换态硒,还可溶解部分与土壤结合的无定形硒及有机硒,因此 KH₂PO₄ 提取的硒量也很高^[17]。由此不难看出,石灰性土壤中的有效硒既包括

水溶态硒,也包括部分吸附态硒。

选定一种土壤有效硒的最佳浸提剂,除提取的土壤硒与植物吸收硒之间要有良好的相关性外,还要考虑尽可能操作简便、省时、经济、干扰少等条件。 KH_2PO_4 为钾盐提取剂,亦为酸性土壤有效硒的最佳浸提剂^[12];AB-DTPA是多种微量元素的通用浸提剂^[14],为pH 7.6的近中性溶液,不会明显改变土壤性质及元素存在形态。EDTA可螯合土壤中的铁、镁、铜等金属离子,从而排除了原子荧光法测硒时这些金属离子的干扰^[18]。 NaHCO_3 为土壤速效磷的浸提剂,也为常用的石灰性土壤有效硒的浸提剂,但本文研究结果表明,当土壤硒含量大于 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时 NaHCO_3 可用于石灰性土壤有效硒提取。建议在实际应用中根据实验中所要测定的其他元素或者共存离子的可能影响统一考虑,进行选择。

参考文献:

- [1] 赵少华, 宇万太, 张璐, 等. 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.
ZHAO Shao-hua, YU Wan-tai, ZHANG Lu, et al. Biogeochemical cycling of selenium, nutrition adjustment and differentiation cause in environment[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(10): 1197-1203.
- [2] 杨兰芳. 土壤中的硒[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2000, 18(1): 43-46.
YANG Lan-fang. Selenium in soils[J]. *Journal of Hubei Institute for Nationalities*, 2000, 18(1): 43-46.
- [3] Bujdos M, Mulova A, Kubova J, et al. Selenium fractionation and speciation in rocks, soils, waters and plants in polluted surface mine environment[J]. *Environmental Geology*, 2005, 47: 353-360.
- [4] 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.
DAI Wei, GENG Zeng-chao. Introduction of soil selenium[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 1995, 10(3): 93-97.
- [5] 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.
QU Jian-guo, XU Bo-xing, GONG SHU-chun. Study on speciation distribution and availability of selenium in different soils of Shanghai[J]. *ACTA Pedologica Sinica*, 1998, 35(3): 398-403.
- [6] 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.
WEI Xian-you, LIU Yun-hui, WANG Xiu-min, et al. Study on the form distribution of selenium in soils and its available states[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 1999, 22(1): 20-23.
- [7] 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.
ZHAO Cheng-yi. Studies on the bioavailability of soil selenium[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(2): 184-187.
- [8] 李辉勇, 刘鹏, 刘军鸽, 等. 酸性水稻土有效硒提取剂的比较研究[J]. 生态环境, 2003, 12(1): 12-14.
LI Hui-yong, LIU Peng, LIU Jun-ge, et al. Comparative studies on available Se extractants for acid paddy soils[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(1): 12-14.
- [9] 汤志云, 肖灵, 张培新, 等. 多目标生态地球化学调查土壤样品中砷硒锑有效态分析方法的商榷[J]. 岩矿测试, 2004, 23(3): 173-178.
TANG Zhi-yun, XIAO Ling, ZHANG Pei-xin, et al. Determination of available species of As, Se and Sb in soils by HG-AFS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2004, 23(3): 173-178.
- [10] 刘军鸽, 刘鹏, 葛旦之, 等. 淹水土壤有效硒提取剂的比较研究[J]. 湖南农业大学学报, 2000, 26(1): 5-8.
LIU Jun-ge, LIU Peng, GE Dan-zhi, et al. Comparative studies of available Se extracts in flooding soil[J]. *Journal of Hunan Agricultural University*, 2000, 26(1): 5-8.
- [11] 肖灵, 张培新, 汤志云, 等. 多元素有效态浸提方法的研究[J]. 江苏地质, 2004, 28(2): 120-124.
XIAO Ling, ZHANG Pei-xin, TANG Zhi-yun, et al. Study on multi-element useful state extraction method[J]. *Jiangsu Geology*, 2004, 28(2): 120-124.
- [12] 温国灿, 黄艳, 郭永玲, 等. 酸性土壤有效硒提取条件优化的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1996-2000.
WEN Guo-chan, HUANG Yan, GUO Yong-ling, et al. Optimal conditions of extraction method for available selenium in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5): 1996-2000.
- [13] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 氢化物发生-无色散原子荧光光度法测定土壤有效硒和总硒[J]. 土壤通报, 1998, 29(1): 47-封三.
QU Jian-guo, XU Bo-xing, GONG SHU-chun. Determination of available and total seleniums in soil by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1998, 29(1): 47-cover three.
- [14] 冯两蕊. AB-DTPA通用浸提剂测定石灰性土壤微量元素的可行性研究[J]. 山西农业大学学报, 2004, 24(4): 351-352.
FENG Liang-rui. Research on Determining trace elements in lime soil with common AB-DTPA extractant[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University*, 2004, 24(4): 351-352.
- [15] 汤丽玲, 范辉, 马生明, 等. AB-DTPA通用浸提剂测定土壤地球化学样品元素有效性的可行性研究[J]. 物探化探计算技术, 2007, 29(增刊): 238-242, 291.
TANG Li-ling, FAN Hui, MA Sheng-ming, et al. A feasibility study of determining elements in geochemical soil samples by using general extractant AB-DTPA[J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2007, 29(Suppl): 238-242, 291.
- [16] 季汝泉, 杨明妍. 过磷酸钙中有效磷的提取方法[J]. 磷肥与复肥, 2005, 20(5): 68.
JI Ru-quan, YANG Ming-yan. Study on the method of extraction of available P_2O_5 from SSP[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2005, 20(5): 68.
- [17] Dean A M, Donald L S. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 133-139.
- [18] 刘乐君. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定痕量硒[J]. 企业技术开发, 2003(4): 9-12.
LIU Yue-jun. The determination of trace selenium in samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Technological Development of Enterprise*, 2003(4): 9-12.