

土壤中砷和硒生物有效态的联合提取

吴梅, 赵家宇, 刘怡, 田兴磊, 倪润祥, 刘永林

引用本文:

吴梅, 赵家宇, 刘怡, 田兴磊, 倪润祥, 刘永林. 土壤中砷和硒生物有效态的联合提取[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(6): 1414–1422.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0981>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

茶园土壤有效态镉的提取方法

李海涛, 杨柳, 方丽, 倪康, 石元值

农业环境科学学报. 2022, 41(1): 75–83 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0652>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子暘, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

外源硒和耐硒细菌对镉胁迫下水稻生长、生理和硒镉积累的影响

王波, 张然然, 杨如意, 石晓菁, 苏楠楠, 朱濛, 咎树婷

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2710–2718 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0437>

镉砷在线蚓中的毒物-毒效动力学过程及定量模拟

李敏, 龚冰, 黄雪莹, 肖雪, 何尔凯, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1451–1459 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0209>

玉米幼苗根系对 Cr(III) 的吸收动力学特征及途径探讨

居静, 王欣, 陈永林, 盛海君, 汪晓丽, 赵海涛

农业环境科学学报. 2023, 42(4): 754–760 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0857>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

吴梅, 赵家宇, 刘怡, 等. 土壤中砷和硒生物有效态的联合提取[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(6): 1414-1422.

WU M, ZHAO J Y, LIU Y, et al. Combined extraction of bioavailability of arsenic and selenium in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(6): 1414-1422.

土壤中砷和硒生物有效态的联合提取

吴梅^{1,2}, 赵家宇^{1,2}, 刘怡^{1,2}, 田兴磊³, 倪润祥⁴, 刘永林^{1,2*}

(1. 重庆师范大学GIS应用研究重点实验室, 重庆 401331; 2. 重庆师范大学地理与旅游学院, 重庆 401331; 3. 山东省地质科学研究院, 济南 250013; 4. 农业农村部农业生态与资源保护总站, 北京 100125)

摘要: 为了快速、准确和有效地联合提取土壤中生物有效态砷和硒, 以减少实验成本和提高实验效率, 本研究在长期实验摸索及前人工作基础上, 研究 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 4种浸提剂对土壤中生物有效态砷和硒的联合提取实验效果。4种浸提剂所得浸提液经 HNO_3 和 HClO_4 消煮, 用氢化物发生原子荧光光度计(HG-AFS)测定浸提液中砷与硒的浓度。土壤总砷和总硒的测定中使用两组土壤标准物质控制, 玉米标准物质控制玉米根和玉米籽实验质量, 相对标准偏差均小于10%, 砷和硒的检测限分别为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果表明: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 提取的土壤生物有效态砷、硒含量与土壤总砷($r=0.788, P<0.01$; $r=0.794, P<0.01$)和总硒($r=0.707, P<0.05$; $r=0.648, P<0.05$)均呈显著性正相关, 其余两种浸提剂提取效果较差。植物指标法显示, 仅 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 提取的土壤生物有效态砷、硒含量与玉米根砷($r=0.848, P<0.01$)和硒($r=0.822, P<0.01$)呈极显著正相关。研究表明, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 作为浸提剂可快速、准确、有效地联合提取土壤中砷和硒的生物有效态。

关键词: 土壤; 砷; 硒; 生物有效性; 联合提取

中图分类号: S153.6 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)06-1414-09 doi:10.11654/jaes.2022-0981

Combined extraction of bioavailability of arsenic and selenium in soils

WU Mei^{1,2}, ZHAO Jiayu^{1,2}, LIU Yi^{1,2}, TIAN Xinglei³, NI Runxiang⁴, LIU Yonglin^{1,2*}

(1. Key Laboratory of GIS Application Research, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China; 2. School of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China; 3. Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China; 4. Rural Energy and Environment Agency, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: In this study, to improve experimental efficiency by reducing the number of experimental steps, a rapid, accurate, and effective method for extracting bioavailable As and Se in soils was designed, produced, and evaluated. The experimental effects of four extractants ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$) in extracting bioavailable As and Se in soils were compared. Following the mixture and extraction process, the resultant solutions were added to a mixed acid solution of HNO_3 and HClO_4 and further digested. Subsequently, a hydride generation atomic fluorescence spectrometer (HG-AFS) was used to determine the content of As and Se. Additionally, soil reference materials were used as controls for determining total As and total Se in soils. The experimental quality of corn root and corn seed was controlled using the corn reference material. The relative standard deviation was within

收稿日期: 2022-10-05 录用日期: 2022-12-16

作者简介: 吴梅(1996—), 女, 四川宜宾人, 硕士研究生, 从事环境地球化学研究。E-mail: wm1614110233@163.com

*通信作者: 刘永林 E-mail: liu3986130@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41502329); 重庆市教育委员会科学技术计划项目(KJZDK202100504); 重庆市研究生科研创新项目(CYS22560)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41502329); Science and Technology Program of Chongqing Municipal Education Commission(KJZDK202100504); Chongqing Postgraduate Scientific Research Innovation Project(CYS22560)

10%, and the detection limits for Se and As were $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. We found that the contents of soil bioavailable As and Se extracted using $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ buffer solutions were positively correlated with the total As ($r=0.788$, $P<0.01$; $r=0.794$, $P<0.01$) and total Se ($r=0.707$, $P<0.05$; $r=0.648$, $P<0.05$) in soils, whereas the other two extracts were ineffective. The plant index method showed that the content of soil bioavailable As and Se extracted using $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ buffer solution had a significant positive relationship only with that of corn root ($r=0.848$ for As, $P<0.01$ and $r=0.822$ for Se, $P<0.01$). In conclusion, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ buffer solution could be used as an extractant to rapidly, accurately, and effectively extract bioavailable As and Se in soils.

Keywords: soil; arsenic; selenium; bioavailability; combined extraction

硒(Se)是人与动物生长发育所必需的微量元素,其摄入过少或过量均会危害健康^[1]。砷(As)是被国际癌症研究机构划分为一类致癌物的类重金属^[2-4]。人体主要通过食物链摄取硒和砷,而农作物是食物链的重要组成部分^[1,5-6]。农作物中硒和砷的含量既受到土壤中硒和砷总量影响,更受到土壤中硒和砷的生物有效性的制约^[7-8]。有研究表明,硒与砷的化学性质近似,且土壤中硒与砷的伴生关系明显^[9]。植物中硒与砷之间存在拮抗作用,即硒能缓解砷对植物的毒害作用^[10]。目前,农作物中硒与砷的交互和拮抗作用已被广泛关注^[10-12]。若能同时提取土壤中生物有效态硒与砷,将对进一步研究土壤中硒与砷的迁移转化、交互关系以及对植物中硒和砷含量的交互影响具有重要价值。除此之外,联合提取实验可以减少实验步骤,节约时间与物质成本,具有较好的实际意义。

目前,关于联合消煮测定土壤中砷、硒全量的研究较多^[13-15],但对联合提取测定土壤中生物有效态砷与硒的研究较少。在前人研究工作中,提取土壤生物有效态硒时多采用 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 和 NaHCO_3 等作为浸提剂^[16-17];提取土壤生物有效态砷时多采用 NaHCO_3 、 HCl 和 NaH_2PO_4 作为浸提剂^[7,18-19]。但以上浸提剂均为分开提取土壤生物有效态硒与砷,以致实验步骤多,效率较低。因此,需找到一种化学浸提剂,用以联合提取土壤中生物有效态硒和砷,以提高实验效率。前人研究表明,硒与砷在化学性质上具有相似的原子数和电子层数,常以含氧酸根(SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-})形式存在^[20]。因此,理论上可以找到一种化学浸提剂将土壤中生物有效态硒与砷同时提取。

在土壤生物有效态硒的常用浸提剂中, NaHCO_3 和 K_2HPO_4 的水溶液呈碱性, KH_2PO_4 的水溶液呈酸性。前人研究表明,这3种浸提剂不仅能提取土壤水溶态硒和可交换态硒(这两种形态硒合称生物有效态硒),还能提取其他形态硒,如酸性的 KH_2PO_4 提取剂也可将土壤中少量的碳酸盐结合态硒提取出来。

$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液呈中性,可以有效提取土壤中有有效态硒,同时也可避免对其他形态硒的提取^[16],因此,使用 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液提取土壤中的生物有效态硒效果最好^[21-23]。张传琦等^[24]、张克斌等^[25]认为, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀 HCl 对土壤生物有效态砷的提取效果较好。黄瑞卿等^[18]对比研究了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 提取土壤生物有效态砷,结果显示3种浸提剂都能较好地提取土壤中的生物有效态砷。肖玲等^[26]认为, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 是提取土壤生物有效态砷最适宜的浸提剂。基于此,本研究将综合对比 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 4种化学浸提剂对土壤中生物有效态硒与砷的联合提取实验效果,旨在达到以下研究目的:①阐述4种化学浸提剂所提取的土壤生物有效态硒和砷与土壤总硒和总砷的相互关系;②用植物指示法验证4种浸提剂联合提取土壤生物有效态硒与砷的实验效果,以确定最佳浸提剂。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

万分之一分析天平:BSA124S-CW型[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司];调速多用振荡器:HY-4型(常州天瑞仪器有限公司);电动离心机:LD-5型(金坛区西城新瑞仪器有限公司);电热板:DS24-45F型(莱玻特瑞科技有限公司);氢化物发生原子荧光光度计(HG-AFS):AFS-9700型(北京海光仪器有限公司);硒与砷空心阴极灯:HAF-2型(北京海光仪器有限公司)。

1.2 实验试剂

实验所需试剂: NaHCO_3 、 HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、硫脲、抗坏血酸和氢氧化钠均为优级纯,硼氢化钠为分析纯,以上样品均购买于重庆川东化工有限公司;砷标准溶液(GNM-SAS-002-2013)

和硒标准溶液(GNM-SSE-003-2013)采购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。实验所需混合溶液: HNO_3 和 HClO_4 混合溶液, $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ (体积比)=5:1;硫脲+抗坏血酸溶液,2.5 g硫脲和2.5 g抗坏血酸溶于100 mL超纯水; $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 砷和硒的标准储备液,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 将 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 砷、硒标准溶液稀释至 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;还原剂(现配现用),2.5 g氢氧化钠和7 g硼氢化钠溶于500 mL超纯水。

1.3 实验样品处理与测试

1.3.1 土壤与玉米样品采集和前处理

随机采集成土母岩和土壤类型相同的9件玉米根系土壤,并采集对应成熟的玉米根和玉米籽。土壤样品在室内自然风干后剔除其中的瓦块、碎石、植物根系,过2 mm孔径的尼龙筛(10目),采用四分法取10目土样,用玛瑙研钵充分研磨后过0.15 mm孔径的尼龙筛(100目),保存在塑料瓶中,待测。玉米籽与玉米根的处理参考《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)进行。将采集的玉米根与土壤剥离,玉米脱粒后保留玉米籽,用超纯水将玉米根和玉米籽反复清洗干净后按编号顺序放置在实验台面上,将剪成0.5~1.0 cm的玉米根系和玉米籽一起放置在85~90 ℃烘箱中烘烤1 h,再在70 ℃条件下烘干至质量恒定。用不锈钢粉碎机将其粉碎后过60目尼龙筛,保存在塑料瓶中,待测。

1.3.2 土壤生物有效态砷与硒的提取过程

4种浸提剂提取土壤生物有效态砷与硒的详细步骤见表1。其中 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 提取时振荡和离心分两次进行,第一次振荡240 min后离心10 min,将上清液倒入聚乙烯瓶中。在离心管剩余样品中加入10 mL超纯水继续振荡240 min后离心10 min,将上清液倒入聚乙烯瓶中与上一步的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 溶液混合均匀。

提取液中砷和硒的测试步骤:①分别取5 mL 4种提取剂所得浸提液至100 mL烧杯,加入2 mL HNO_3 和 HClO_4 混合溶液,在180 ℃的电热板上消煮至冒出

大量浓白烟,取下,冷却至室温;②加入2 mL $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$,继续消煮至冒出大量浓白烟,取下,冷却至室温。③用超纯水少量多次冲洗烧杯内壁和表面皿内侧,将所得溶液转移至20 mL试管,加入1 mL $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$,定容,摇匀,上机测定提取液中硒浓度。④准确吸取测定硒浓度后的消解溶液3 mL,加入2 mL硫脲+抗坏血酸和HCl混合液(硫脲+抗坏血酸和HCl的体积比为1:1),定容至15 mL,静置40 min,测定提取液中砷浓度。称取0.5 g左右玉米籽和玉米根测定其总硒和总砷,称取0.1 g土壤样品,测定其总硒和总砷,具体消煮和测定方法见文献[27]。

1.3.3 硒、砷标准溶液配制和标准曲线标定

分别取0.5 mL $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的硒或砷标准储备液,加入5 mL $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$,定容至50 mL,摇匀,此时标准液中硒、砷的浓度为 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以5%(体积比)的HCl溶液为载流,氢氧化钠和硼氢化钠混合溶液为还原剂。待仪器稳定后用标准曲线测量法测定样品中硒、砷含量。

1.3.4 实验质量控制与检出限

实验过程中所用烧杯、试管等均在20% HNO_3 中浸泡超过24 h。土壤总硒和总砷测定中使用两组土壤标准物质(GBW07404a和GBW07406a)控制;土壤生物有效态硒与砷测定中使用两组平行样品以确保实验操作可靠。玉米标准物质(GBW10012)用于控制玉米根和玉米籽中总硒和总砷的实验质量。实验中所有标准物质的硒、砷的测定含量相对标准偏差均小于10%。硒标准曲线: $c=0.012I_f+0.023$, $r=0.999\ 9$ (c 为浓度, I_f 为荧光强度);砷标准曲线: $c=0.039I_f+0.129$, $r=0.999\ 4$ 。硒和砷的检测限分别为 $0.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。土壤总砷、总硒与玉米根和玉米籽砷、硒的加标回收率均在93%~106%之间。

1.4 仪器工作条件

实验仪器工作参数:振荡器 $250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,离心机 $4\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,电热板180 ℃。HG-AFS工作条件见表2。

表1 4种提取剂分别提取土壤生物有效态砷与硒的步骤^[13-14]

Table 1 Steps of extracting bioavailable arsenic and bioavailable selenium with four extractants respectively in soils^[13-14]

提取剂 Extractant	土水比 Soil liquid ratio	振荡时间 Oscillation time/min	振荡速度 Shaking velocity/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	离心时间 Centrifugal time/min	离心速度 Centrifugal speed/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
$0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$	1:15	120	250	10	4 000
$0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4$	1:15	120	250	10	4 000
$0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$	1:15	120	250	10	4 000
$0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$	1:5	240+240	250	10+10	4 000

表2 仪器工作条件
Table 2 Instrument operating conditions

HG-AFS参数Parameters of HG-AFS	硒(参数值)Setting values of Se	砷(参数值)Setting values of As
光电倍增管负高压 Voltage of photomultiplier tube/V	280	280
灯电流 Lamp current/mA	80	60
载气 Carrier gas/(mL·min ⁻¹)	400	400
屏蔽气 Shielding gas/(mL·min ⁻¹)	1 000	1 000

2 结果与讨论

2.1 土壤生物有效态砷含量

Kruskal-Wallis 非参数检验结果显示,4种提取剂所提取的土壤生物有效态砷含量具有显著差异($P<0.05$)。0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃、0.5 mol·L⁻¹ KH₂PO₄、0.1 mol·L⁻¹ HCl和0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄-K₂HPO₄提取的土壤生物有效态砷含量均值分别为0.119、0.478、0.548 mg·kg⁻¹和0.343 mg·kg⁻¹(表3)。0.5 mol·L⁻¹ KH₂PO₄和0.1 mol·L⁻¹ HCl提取的土壤生物有效态砷含量与土壤总砷含量无显著相关性。0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃($r=0.794$, $P<0.01$)和0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄-K₂HPO₄($r=0.788$, $P<0.01$)提取的土壤生物有效态砷含量与土壤总砷含量均呈显著正相关。

4种提取剂中仅0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄-K₂HPO₄所提取的土壤生物有效态砷含量与玉米籽($r=0.901\ 8$, $P<0.01$)和玉米根($r=0.848\ 1$, $P<0.01$)总砷呈显著正相关,其余均无显著相关性(图1)。虽然同为磷酸根的0.5 mol·L⁻¹ KH₂PO₄所提取土壤生物有效态砷含量高

于0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄-K₂HPO₄所提取的生物有效态砷含量,但其提取量与玉米籽和玉米根总砷无显著相关性,因此相对来说0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄-K₂HPO₄更适用于土壤生物有效态砷的提取。

2.2 土壤生物有效态硒含量

Kruskal-Wallis非参数检验结果显示,4种提取剂所提取的土壤生物有效态硒含量具有显著差异($P<0.05$),0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃、0.5 mol·L⁻¹ KH₂PO₄、0.1 mol·L⁻¹ HCl和0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄-K₂HPO₄提取的土壤生物有效态硒含量均值分别为0.023、0.015、0.009、0.023 mg·kg⁻¹(表4)。除0.1 mol·L⁻¹ HCl外,0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃($r=0.648$, $P<0.05$)、0.5 mol·L⁻¹ KH₂PO₄($r=0.627$, $P<0.05$)和0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄-K₂HPO₄($r=0.707$, $P<0.05$)提取的土壤生物有效态硒含量均与土壤总硒含量呈显著正相关。

4种提取剂提取的土壤生物有效态硒含量与玉米籽总硒含量均无显著相关性,但与玉米根总硒含量均呈显著正相关(图2), r 分别为0.818 3($P<0.01$, 0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃)、0.717 5($P<0.05$, 0.5 mol·L⁻¹

表3 4种提取剂分别提取的土壤生物有效态砷含量和土壤、玉米总砷含量(mg·kg⁻¹)

Table 3 Four extractants extract the bioavailable arsenic content in soil and total arsenic content in soils and corns(mg·kg⁻¹)

样号 Sample number	有效态砷 Bioavailable arsenic				土壤总砷 Total arsenic in soil	玉米籽总砷 Total arsenic in corn seed	玉米根总砷 Total arsenic in corn root
	0.5 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃	0.5 mol·L ⁻¹ KH ₂ PO ₄	0.1 mol·L ⁻¹ HCl	0.1 mol·L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ -K ₂ HPO ₄			
1	0.009	0.158	1.025	0.207	14.01	0.052	0.756
2	0.076	0.373	0.379	0.299	8.41	0.078	0.628
3	0.099	0.417	0.549	0.334	11.16	0.044	1.163
4	0.105	0.696	0.190	0.266	10.50	0.075	0.989
5	0.132	0.486	1.260	0.345	23.12	0.121	1.151
6	0.127	0.789	0.250	0.296	17.47	0.092	0.865
7	0.104	0.542	0.367	0.152	15.74	0.051	0.494
8	0.171	0.322	0.235	0.744	36.41	0.391	1.627
9	0.246	0.519	0.678	0.444	34.47	0.078	0.889
最大值	0.246	0.789	1.260	0.744	36.41	0.391	1.627
最小值	0.009	0.158	0.190	0.152	8.41	0.044	0.494
平均值	0.119	0.478	0.548	0.343	19.03	0.109	0.951

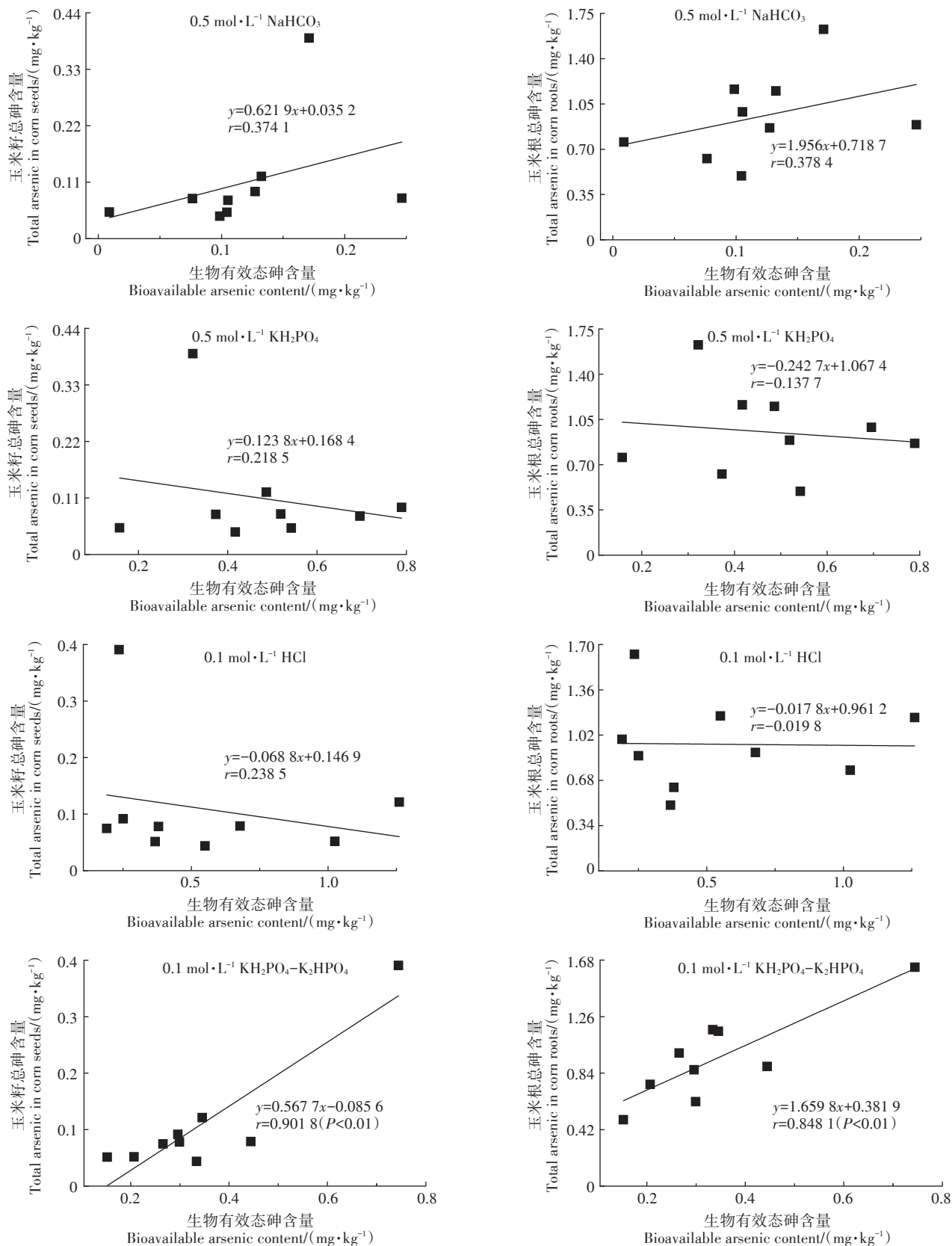


图1 4种提取剂提取的土壤生物有效态砷含量与玉米籽、玉米根中总砷含量相关性

Figure 1 Correlation between bioavailable arsenic content extracted by four extractants in soils and total arsenic content in corn seeds and roots

KH_2PO_4)、0.731 3 ($P<0.05$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$)、0.822 1 ($P<0.01$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$)。综合来看, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 都能有效将土壤中的生物有效态硒提取出来,这与周菲等^[28]和周越等^[29]的研究结果一致。

2.3 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 对土壤生物有效态砷与硒的联合提取

4种提取剂中 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 提取土壤生物有效态砷的效果最佳(表3和图1)。原因是磷与砷的电子排布相似,且均形成三元酸,但磷酸根半径较砷酸根和亚砷酸根小,具有更强的电荷密度,因此,磷酸根易将吸附在土壤颗粒表面的砷替换下来^[30-31]。在化学性质上,磷酸盐与砷酸盐也具有许多相似性,磷酸盐缓冲溶液不仅可以提取土壤吸附的砷,而且对于部分存在于土壤颗粒晶格中的砷也可提取,从而增加了提取量^[32-33]。通气性良好的土壤中,砷主要以砷酸根(AsO_4^{3-})和亚砷酸根(AsO_3^{3-})形态存在,它和磷酸根(HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-)有很大的相似性。在大多数自然土壤中,As(V)可以被氧化铁、氧化铝和氧化钙吸附固定,与As(V)相似,磷酸盐在土壤中也就会被上述物质强烈地吸附固定^[34]。Alam等^[35]比较了磷酸钾、硫酸钾、氯化钾、硝酸钾和高氯酸钾对土壤砷的提取率,发现磷酸钾的提取率比其他几种盐的提取率高得多,土壤对磷酸根的吸附选择性高于砷酸根,因此,磷酸根可以有效地将土壤吸持的砷酸根和亚砷酸根提取出来。

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$

提取土壤中生物有效态硒的效果均较好(表4和图2),但由于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 对土壤生物有效态砷的提取效果较差,因此 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 更适合于联合提取土壤生物有效态砷与硒。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 可以提取土壤中的水溶态、可交换态及部分有机结合态的硒^[21],以上3种赋存形态的硒是评价土壤中硒生物有效性的适宜指标^[22-23]。吴少尉等^[16]试验了不同提取剂对于土壤中有效态硒的提取效果,其中 NaHCO_3 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 的浸提率均较高。由于 NaHCO_3 、 K_2HPO_4 的水溶液呈碱性, KH_2PO_4 的水溶液呈酸性,都使提取液中不仅只含有有效态硒,而使用呈中性的 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液提取可避免对其他形态硒的提取^[36]。

硒与砷具有相似的原子数和电子层数,在化学结构上相似,常以含氧酸根形式存在^[9,20]。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 提取土壤生物有效态砷与硒的原理是阴离子交换作用,磷酸根能将土壤中被其他化合物,例如氧化铁、氧化铝所吸附的砷酸根(AsO_4^{3-})、亚砷酸根(AsO_3^{3-})、硒酸根(SeO_4^{2-})、亚硒酸根(SeO_3^{2-})提取出来^[16,18]。因此,从化学理论和实验结果均可得出, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 可作为土壤中生物有效态砷与硒联合提取的浸提剂,此浸提剂即可简化实验操作步骤、节约化学试剂,也对综合评价土壤中砷与硒的生物有效性具有重要意义。

3 结论

(1)4种提取剂中仅 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$

表4 4种提取剂分别提取的土壤生物有效态硒含量和土壤、玉米总硒含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 4 Four content extractants extract the bioavailable selenium and total selenium content in soils and corns ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

样号 Sample number	有效态硒 Bioavailable selenium				土壤总硒 Total selenium in soil	玉米籽总硒 Total selenium in corn seed	玉米根总硒 Total selenium in corn root
	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$			
1	0.016	0.004	0.012	0.013	0.089	0.018	0.036
2	0.013	0.007	0.005	0.012	0.189	0.017	0.028
3	0.041	0.031	0.013	0.040	0.352	0.018	0.057
4	0.010	0.010	0.006	0.015	0.210	0.025	0.034
5	0.029	0.016	0.016	0.028	0.185	0.008	0.061
6	0.023	0.018	0.008	0.022	0.152	0.004	0.044
7	0.024	0.018	0.009	0.023	0.136	0.014	0.039
8	0.018	0.017	0.004	0.024	0.147	0.007	0.043
9	0.029	0.016	0.011	0.029	0.323	0.011	0.041
最大值	0.041	0.031	0.016	0.040	0.352	0.025	0.061
最小值	0.010	0.004	0.004	0.012	0.089	0.004	0.028
平均值	0.023	0.015	0.009	0.023	0.198	0.013	0.042

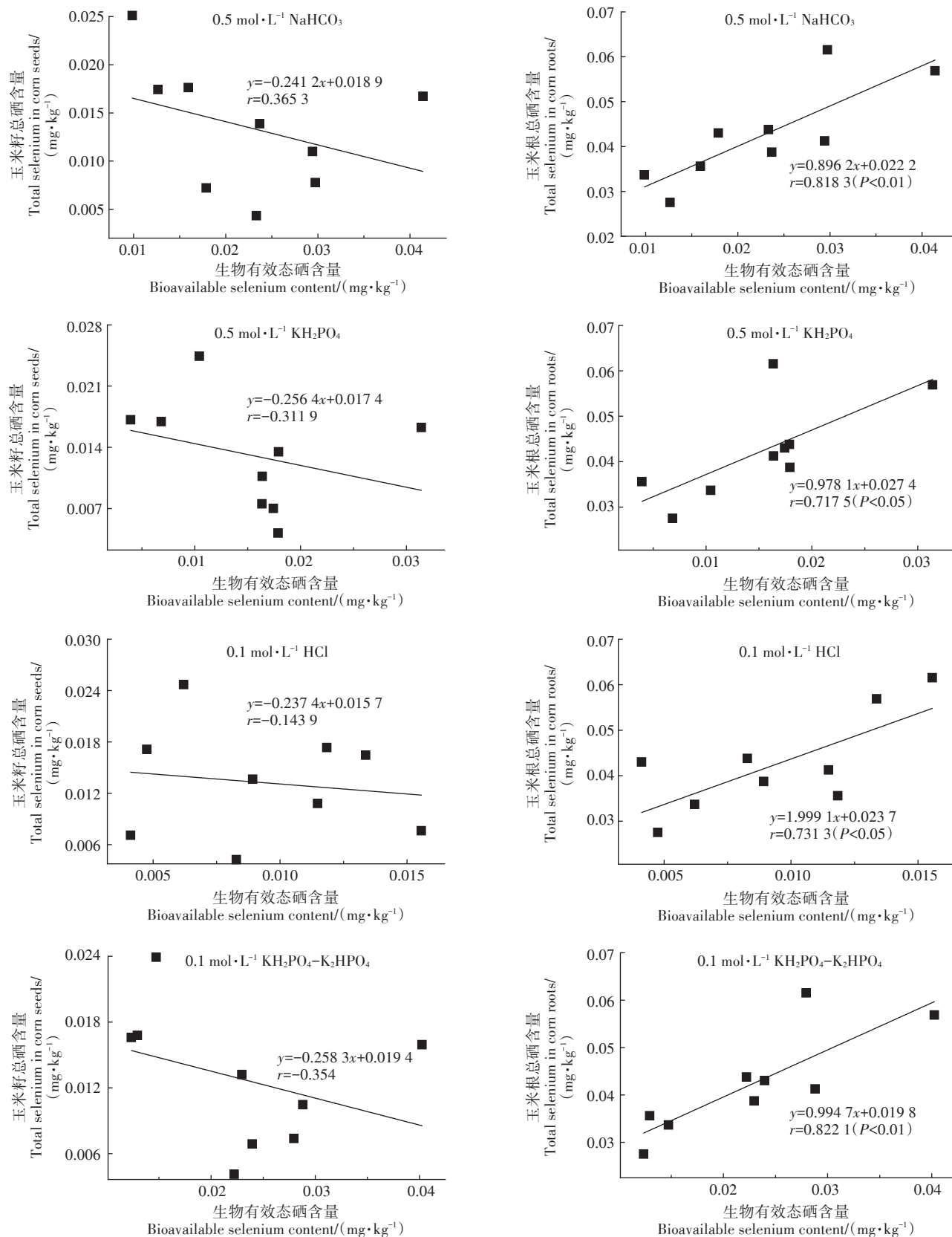


图2 4种提取剂提取土壤生物有效态硒含量与玉米籽、玉米根总硒含量相关性

Figure 2 Correlation between bioavailable selenium content extracted by four extractants in soils and total selenium content in corn seeds and roots

提取的土壤生物有效态砷与土壤总砷($r=0.788, P<0.01$)、玉米籽砷($r=0.902, P<0.01$)和玉米根砷($r=0.848, P<0.01$)呈显著正相关,因此 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 对土壤生物有效态砷提取效果最好。

(2) 4种提取剂中 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 提取的生物有效态硒含量与土壤总硒($r=0.707, P<0.05; r=0.648, P<0.05$)、玉米根硒($r=0.822, P<0.01; r=0.818, P<0.01$)呈显著正相关,但 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 对土壤生物有效态砷的提取效果较差。

(3) 本研究建立了土壤中生物有效态砷与硒联合提取的实验方法—— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{HPO}_4$ 联合提取法。

参考文献:

- [1] LIU Y L, TIAN X L, LIU R, et al. Key driving factors of selenium-enriched soil in the low-Se geological belt: a case study in red beds of Sichuan Basin, China[J]. *Catena*, 2021, 196: 104926
- [2] 宋梦萍, 杨常亮, 张璟, 等. 食物相暴露条件下尼罗罗非鱼对砷的累积与转化[J]. *环境化学*, 2022, 41(6): 1897–1904. SONG M P, YANG C L, ZHANG J, et al. Accumulation and transformation of arsenic in *Oreochromis niloticus* under food phase exposure[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(6): 1897–1904.
- [3] CHEN M, LIU Y, ZHANG D, et al. Remediation of arsenic-contaminated paddy soil by iron oxyhydroxide and iron oxyhydroxide sulfate-modified coal gangue under flooded condition[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 804: 150199.
- [4] ZHANG P, QIN C, HONG X, et al. Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution from lower reaches of Yellow River irrigation in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 1136–1147.
- [5] LOEWENBERG S. In Bangladesh, arsenic poisoning is a neglected issue[J]. *Lancet*, 2016, 388(10058): 2336–2337.
- [6] 董飞, 卢瑛, 王兴祥, 等. 华南地区不同品系水稻积累砷特征及其影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(2): 214–219. DONG F, LU Y, WANG X X, et al. Characteristics of arsenic accumulation in different rice (*Oryza sativa* L.) cultivars and its influencing factors in south China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2): 214–219.
- [7] WOOLSON E A, AXLEY J H, KEARNEY P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea mays* L.) [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1971, 35(1): 101–105.
- [8] 魏益华, 黄青青, 张金艳, 等. 离子对反相液相色谱-原子荧光光谱法测定畜禽肉中5种硒形态含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(12): 3822–3827. WEI Y H, HUANG Q Q, ZHANG J Y, et al. Determination of 5 kinds of selenium species in livestock and poultry meat with ion pair reversed phase liquid chromatography: atomic fluorescence spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(12): 3822–3827.
- [9] TOLU J, BOUCHET S, HELFENSTEIN J, et al. Understanding soil selenium accumulation and bioavailability through size resolved and elemental characterization of soil extracts[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1–16.
- [10] 陈成. 硒对胁迫水稻生长及砷、硒积累的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016: 16–27. CHEN C. The influence of selenium on rice growth and the accumulation of arsenic and selenium under arsenic stress[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016: 16–27.
- [11] 刘锦嫦, 熊双莲, 马烁, 等. 硒砷交互作用对水稻幼苗生理特性及砷硒累积的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(3): 423–430. LIU J C, XIONG S L, MA S, et al. Interactive effects of selenite and arsenite on physiological characteristics and accumulation of arsenic and selenium in rice seedlings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 423–430.
- [12] BHADWAL S, SHARMA S. Selenium alleviates carbohydrate metabolism and nutrient composition in arsenic stressed rice plants[J]. *Rice Science*, 2022, 29(4): 385–396.
- [13] 陈磊磊, 余长合, 袁锡泰. 湿法消解-氢化物原子荧光光谱法同时测定土壤中砷和硒[J]. *河南化工*, 2016, 33(6): 50–53. CHEN L L, YU C H, YUAN X T. Simultaneous determination of arsenic and selenium in soil by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with wet digestion[J]. *Henan Chemical Industry*, 2016, 33(6): 50–53.
- [14] 林海兰, 朱日龙, 于磊, 等. 水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(5): 1528–1533. LIN H L, ZHU R L, YU L, et al. Determination of arsenic, mercury, selenium, antimony and bismuth in soil and sediments by water bath digestion-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(5): 1528–1533.
- [15] 钱薇, 唐昊治, 王如海, 等. 一次消解土壤样品测定汞、砷和硒[J]. *分析化学*, 2017, 45(8): 1215–1221. QIAN W, TANG H Y, WANG R H, et al. Determination of mercury, arsenic and selenium in soils by one-time digestion[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(8): 1215–1221.
- [16] 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. WU S W, CHI Q, CHEN W W, et al. Sequential extraction: a new procedure for selenium of different forms in soil[J]. *Soils*, 2004, 36(1): 92–95.
- [17] XU Y, LI Y, LI H, et al. Effects of topography and soil properties on soil selenium distribution and bioavailability (phosphate extraction): a case study in Yongjia County, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633(15): 240–248.
- [18] 黄瑞卿, 王果, 汤榕雁, 等. 酸性土壤有效砷提取方法研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(3): 610–615. HUANG R Q, WANG G, TANG R Y, et al. Extraction method for available in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(3): 610–615.
- [19] 程素敏, 王娟, 张岩, 等. 土壤样品中砷的形态分析方法研究[J]. *中国无机分析化学*, 2016, 6(1): 17–21. CHENG S M, WANG J, ZHANG Y, et al. Study on speciation analysis of arsenic in soil samples[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(1): 17–21.
- [20] 王爱国, 陈学敏. 硒与镉、锰、汞、砷、钼等微量元素关系的研究进

- 展[J]. 中国地方病学杂志, 1993(3):52-55. WANG A G, CHEN X M. Research progress in the relationship between selenium and trace elements such as cadmium, manganese, mercury, arsenic and molybdenum[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 1993(3):52-55.
- [21] QUANG T D, CUI Z W, HUANG J, et al. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: a review [J]. *Environment International*, 2018, 112:294-309.
- [22] PENG Q, WANG M, CUI Z W, et al. Assessment of bioavailability of selenium in different plant-soil systems by diffusive gradients in thin-films(DGT)[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225:637-643.
- [23] WANG D, ZHOU F, YANG W, et al. Selenate redistribution during aging in different Chinese soils and the dominant influential factors [J]. *Chemosphere*, 2017, 182:284-292.
- [24] 张传琦, 程丽娅, 黄勤, 等. ICP-MS法测定土壤中有效态砷的研究 [J]. 分析实验室, 2011, 30(7):83-86. ZHANG C Q, CHENG L Y, HUANG Q, et al. Study on determination of available arsenic in soil by ICP-MS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2011, 30(7):83-86.
- [25] 张克斌, 崔杰, 刘晓坤. 土壤中总砷与有效态(水溶态)砷的含量关系探讨[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(增刊):107-108. ZHANG K B, CUI J, LIU X K. Discussion on content relationship between total arsenic and effective arsenic in soil[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(Suppl):107-108.
- [26] 肖玲, 赵允格. 石灰性土壤中有效砷提取剂的选择[J]. 陕西环境, 1996(3):17-21. XIAO L, ZHAO Y G. Selection of extractants for effective arsenic in calcareous soil[J]. *Shaanxi Environment*, 1996(3):17-21.
- [27] 倪润祥, 雒昆利. 湿消解-原子荧光法测定煤中硒和砷[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(5):1404-1408. NI R X, LUO K L. Determination of total selenium and arsenic in coal by wet digestion hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(5):1404-1408.
- [28] 周菲, 彭琴, 王敏, 等. 土壤-植物体系中硒生物有效性评价研究进展 [J]. 科学通报, 2022, 67(6):461-472. ZHOU F, PENG Q, WANG M, et al. Advances in the evaluation of selenium bioavailability in soil-plant system[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2022, 67(6):461-472.
- [29] 周越, 吴文良, 孟凡乔, 等. 土壤中硒含量、形态及有效性分析[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(6):527-532. ZHOU Y, WU W L, MENG F Q, et al. Review on the content, specification of selenium and its availability in soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, 31(6):527-532.
- [30] 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 等. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12):2629-2638. LIU G N, CHEN M, LI W Q, et al. A critical review on the speciation and development of sequential extraction procedures for arsenic in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12):2629-2638.
- [31] WENZEL W W, KIRCHBAUMER N, PROHASKA T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2):309-323.
- [32] IMPELLITTERI C A. Effects of pH and phosphate on metal distribution with emphasis on As speciation and mobilization in soils from a lead smelting site[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 345(1/2/3):175-190.
- [33] GEORGIADIS M, CAI Y, SOLO-GABRIELE H M. Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141:22-29.
- [34] 雷梅, 陈同斌, 范稚连, 等. 磷对土壤中砷吸附的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11):1989-1992. LEI M, CHEN T B, FAN Z L, et al. Effect of phosphorus on arsenic adsorption by three different soils [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11):1989-1992.
- [35] ALAM M G, TOKUNAGA S, MAEKAWA T. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8):1035-1041.
- [36] HAGAROVÁ I, ŽEMBERYOVÁ M, BAJČAN D. Sequential and single step extraction procedures used for fractionation of selenium in soil samples[J]. *Chemical Papers-Slovak Academy of Sciences*, 2005, 59(2):93-98.

(责任编辑:李丹)