

谢薇, 杨耀栋, 菅桂芹, 等. 四种浸提剂对果园与菜地土壤有效硒浸提效果的对比研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 434 - 441.
XIE Wei, YANG Yao - dong, JIAN Gui - qin, et al. A Comparative Study of Four Extractants on the Extraction of Available Selenium in Vegetable and Orchard Soils[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3): 434 - 441.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201905150063】

四种浸提剂对果园与菜地土壤有效硒浸提效果的对比研究

谢薇¹, 杨耀栋^{1*}, 菅桂芹¹, 李国成¹, 赵新华¹, 侯佳渝²

(1. 天津市地质矿产测试中心, 天津 300191;

2. 天津市规划和自然资源局地质事务中心, 天津 300042)

摘要:有效硒是评价土壤中硒对植物供给能力的重要指标,我国目前尚无测试有效硒的国家标准方法。浸提剂的选择对于准确测定有效硒的含量至关重要,本文根据浸提的有效硒与硒形态的关联性来确定最优浸提剂种类。实验中选取了碳酸氢钠、磷酸二氢钾、硝酸和盐酸四种浸提剂,对天津果园和菜地的土壤进行有效硒浸提,采用原子荧光光谱法测定各形态硒的含量,并分别对浸提的有效硒与水溶态+离子交换态+碳酸盐结合态硒的最小值、25%处数据值、中位数、75%处数据值和最大值进行比较分析和差异性检验。结果表明:采用碳酸氢钠和磷酸二氢钾提取菜地土壤有效硒的平均含量均约为0.039mg/kg,高于硝酸和盐酸的提取量;采用碳酸氢钠、磷酸二氢钾、硝酸和盐酸提取果园土壤有效硒的含量依次降低。两种土壤中,磷酸二氢钾浸提有效硒的最小值、25%处数据值、中位数、75%处数据值和最大值与水溶态+离子交换态+碳酸盐结合态硒的含量最为接近,而且无显著差异性。研究认为,0.1mol/L磷酸二氢钾适合作为天津果园和菜地土壤有效硒的浸提剂。

关键词:土壤; 硒; 有效态; 形态分析; 浸提剂; 磷酸二氢钾; 原子荧光光谱法

要点:

- (1) 根据有效硒与各类硒形态之间的关联性确定最优浸提剂。
- (2) 磷酸二氢钾为天津菜地与果园土壤有效硒的最优浸提剂。
- (3) 本研究使有效硒浸提剂的选取依据多元化。

中图分类号: S151.93; O657.31 文献标识码: A

硒是人和动物所必需的微量元素之一,摄取硒不足或过量都会引起疾病^[1-5]。土壤是植物获取硒元素的直接来源,然而土壤中的硒全量只能作为土壤中硒含量多少的容量指标,而不能直接反映土壤中硒的生物有效性,用有效硒含量大小来评价土壤中硒对植物的供给能力更加准确^[6-7]。然而,关于土壤有效硒的测定还没有统一的测定方法。到目前为止,已有较多学者开展了对土壤中有效硒测定方法的研究工作,多种浸提剂被应用到土壤有效硒的测定中,如 Keskinen 等^[8]的研究成果表明磷酸盐溶

液更适合作为芬兰土壤中有效硒的浸提剂; Peng 等^[9]研究结果表明磷酸盐是有效的浸提剂; 赵成义^[10]和李辉勇等^[11]的研究成果均表明磷酸二氢钾适用于酸性土壤有效硒的浸提; 耿建梅等^[12]研究认为磷酸二氢钾适合海南稻田土壤有效硒的浸提; 汤志云等^[13]研究表明,碳酸氢钠对于酸性与碱性土壤有效硒的浸提均适用; 宋晓珂等^[7]则认为磷酸二氢钾和碳酸氢钠均可作为石灰性土壤有效硒的浸提剂。对于浸提剂的选取依据,大多数研究均以线性模型来研究植物体硒含量与土壤中有效硒含量的关

收稿日期: 2019-05-15; 修回日期: 2019-09-30; 接受日期: 2020-04-16

基金项目: 天津市财政资金项目“富硒土地地球化学特征及开发潜力研究”

作者简介: 谢薇, 硕士, 高级工程师, 地球化学专业。E-mail: chinav2012@163.com。

通讯作者: 杨耀栋, 硕士, 高级工程师, 水工环地质专业。E-mail: fivess@139.com。

系,并以线性相关关系是否显著来作为评判标准^[10-15]。然而,植物对土壤中硒的吸收往往受作物类型的影响,而且,有效硒与作物吸收性的良好关系常出现在盆栽试验中,在大田试验中则屡有异常。

目前对于土壤中硒的形态分析技术已相当成熟,通常采用连续提取法^[16-17]逐级提取,可以将土壤中硒分为水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐植酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态和残渣态,其被植物利用的难易程度也依次增加。瞿建国等^[14]研究认为利用水溶态硒、交换态硒和碳酸盐结合态硒来衡量作物从土壤中吸收硒的情况更为合理;王松山^[18]通过路径分析方法研究土壤中不同形态硒与植物吸收硒的关系,得出水溶态硒、离子交换态硒和碳酸盐结合态硒是植物吸收硒的直接来源;王兆双^[19]的研究结果也表明交换态硒和碳酸盐结合态硒易于被植物吸收和累积。

因此,本文借鉴前人研究成果并结合对检测实验室的调研结果,拟选取碳酸氢钠、磷酸二氢钾、硝酸和盐酸四种浸提剂对天津果园和菜地土壤中的有效硒进行浸提,对四种浸提剂提取有效硒的含量进行比较,并希望根据浸提的硒与水溶态硒(SOL-Se)、离子交换态硒(EX-Se)和碳酸盐结合态硒(CA-Se)之间关系的统计分析,确定最优浸提剂种类。以期能准确测定土壤中硒元素的有效态含量,更好地服务于富硒土地资源的开发利用及生态农业的发展。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-3100 双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司)。仪器工作条件为:光电倍增管负高压 300V,原子化器高度 8mm, A 道总灯电流 80mA, A 道辅助灯电流 40mA,载气流量 400mL/min,屏蔽气流量 900mL/min。pHS-3C 型酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司),SHZ-88 型水浴恒温振荡器(江苏金怡仪器科技有限公司),电热板。

1.2 标准溶液和主要试剂

1.2.1 标准溶液

硒标准储备溶液(100.0 μ g/mL)配制:称取 0.1000g 高纯硒粉,加入 20mL 硝酸,在电热板上低温加热至溶解完全。取下冷却,移入 1000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。硒标准溶液由此标准储备溶液稀释配制。

碳酸氢钠(0.5mol/L)配制:称取 42.0g 碳酸氢

钠,加水溶解后,稀释至 1000mL。如果 pH 偏低,则用 4mol/L 氢氧化钠溶液调至 8.5,然后加水稀释至刻度,摇匀。

磷酸二氢钾(0.1mol/L)配制:称取 13.6g 磷酸二氢钾溶于少量水中,将溶液转移至 1000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。

硝酸(0.4mol/L)配制:量取 27.2mL 浓硝酸 1000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。

盐酸(0.1mol/L)配制:量取 8.2mL 浓盐酸于 1000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。

1.2.2 主要试剂

碳酸氢钠、磷酸二氢钾、氯化镁、醋酸钠、焦磷酸钠、硼氢化钾、硼氢化钠。

硝酸、盐酸、铁盐、王水、高氯酸、氢氟酸、盐酸羟胺-盐酸混合液、过氧化氢、醋酸铵-硝酸混合液:所有试剂均为分析纯。实验用水为一级水。

1.3 样品采集与加工

天津地形以山地和平原为主,仅蓟州北部为山地,其余均属冲积平原。本次供试土壤采集自天津市西青区和蓟州区北部。西青区位于天津中心城区周边,是天津市主要的蔬菜生产基地,本次采样点主要分布于菜地,采样深度为 0~20cm,在西青区采集土壤样品 40 件;蓟州区北部的采样点主要分布于果园,采样深度为 0~40cm,如土层厚度不足 40cm,按实际厚度采集,采集土壤样品 60 件。采样时避开沟渠、林带、田埂、路边、旧房基、粪堆及微地形高低不平无代表性地段。每个点位样品均由 3~5 个子样混合而成,样品量至少 1kg,带回实验室,自然风干,去除植物根系,然后全部通过 20 目的尼龙筛。过筛后土壤样品经混匀后分取 200g,采用玛瑙无污染制备机将样品粉碎至 200 目,装入牛皮纸袋作为分析样品。

1.4 样品测试分析与质量控制

目前土壤有效硒测定方法较多,本研究参照报道较多且被众多学者广泛采用的浸提方法^[10-15]测试有效硒含量。

参照李辉勇等^[11]的方法:称取 5g 土壤样品,加入 0.5mol/L 碳酸氢钠(pH=8.5)25mL,振荡 2h,离心;参考赵成义^[10]的方法:称取 5g 土壤样品,加入 0.1mol/L 磷酸二氢钾 25mL,振荡 2h,离心;参考国土资源部合肥矿产资源监督检测中心测试方法^[20]:称取 5g 土壤样品,加入 0.4mol/L 硝酸 50mL,振荡 1h,离心;参考国土资源部天津矿产资源监督检测中心测试方法^[21]:称取 5g 土壤样品,加入 0.1mol/L

盐酸 25mL,振荡 1.5h,离心。分别分取上述上清液 10mL 于小烧杯中,加入王水和高氯酸进行消化,消化后滤液依次加入 4mL 浓盐酸和 1mL 铁盐,定容至 10mL,用原子荧光光度计进行测定。硒的形态分析方法参照《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005-03),全量硒的分析方法参照《土壤中全硒的测定》(NY/T 1104—2006),pH 值测定参照《森林土壤 pH 值的测定》(LY/T 1239—1999)。

全量硒分析中插入国家标准物质 GBW07425、GBW07428、GBW07453 和 GBW07456 来控制准确度;硒的形态分析中插入国家标准物质 GBW07442 和 GBW07443 同时以土壤中元素全量分析作为标准,与各形态之和进行比较来控制测试分析的准确度;全量硒、有效硒和硒的形态分析均采用对同一件样品重复分析 12 次的方法控制样品分析的精密密度。本次样品分析均满足《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005-03)和《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)中的质量要求。

2 结果与讨论

2.1 四种浸提剂的提取量对比

在菜地土壤中,碳酸氢钠和磷酸二氢钾提取有效硒的平均含量均为 0.039mg/kg(表 1),显著高于硝酸和盐酸的提取量,两者提取有效硒的平均含量分别为 0.028mg/kg 和 0.027mg/kg,硝酸和盐酸在提取有效硒含量方面没有差异性。在果园土壤中,碳酸氢钠、磷酸二氢钾、硝酸和盐酸提取有效硒的平均含量依次降低,分别为 0.038mg/kg、0.021mg/kg、0.012mg/kg 和 0.005mg/kg,四种浸提剂提取有效硒的含量存在显著的差异性。在菜地和果园土壤中,用碳酸氢钠提取的有效硒含量几乎一致,但是在菜地用磷酸二氢钾、硝酸和盐酸提取的有效硒含量分别高于果园同种浸提剂的提取量。

碳酸氢钠属于碱性浸提剂,可溶解某些铁、铝、钙的含硒化合物,而且碳酸氢根在振荡过程中可以转化成碳酸根,并且可与土壤溶液中的铁、铝、钙结合成沉淀,从而可以释放出吸附态的亚硒酸根和硒酸根,所以碳酸氢钠提取的有效硒含量较高^[22-24]。磷酸二氢钾属于酸性溶液,除了能够浸提土壤中可交换态硒外,还可以提取部分与土壤结合的无定形硒和有机硒^[25],所以磷酸二氢钾提取的有效硒含量也很高。Keskinen 等^[8]的研究成果表明在土壤中竞争结合点位时,磷酸根离子有较强的结合能力;李辉

勇等^[11]和吴雄平等^[15]的研究成果也均证实磷酸二氢钾作为浸提剂,不仅提取量高,而且操作简便,重复性好。硝酸和盐酸对有效硒的浸提主要是依靠酸溶作用,因此其提取能力较弱。

表 1 四种浸提剂提取有效硒含量

Table 1 Available Se contents extracted by four extractants including NaHCO₃, KH₂PO₄, HNO₃ and HCl

土壤类型	提取的硒含量(mg/kg)				样本量(件)
	碳酸氢钠	磷酸二氢钾	硝酸	盐酸	
菜地	0.039±0.010	0.039±0.012	0.028±0.013	0.027±0.016	40
果园	0.038±0.009	0.021±0.006	0.012±0.005	0.005±0.002	60

2.2 四种浸提剂提取有效硒的相关性

菜地土壤四种浸提剂提取有效硒的含量均表现出较好的相关性(表 2),其中碳酸氢钠和磷酸二氢钾、硝酸和盐酸的相关系数分别高达 0.900 和 0.885。同样,果园土壤也表现出相同的相关性趋势(表 3),但对应的相关系数分别小于菜地土壤。两类土壤用四种浸提剂提取的有效硒含量与土壤全量

表 2 菜地土壤四种浸提剂提取有效硒含量及土壤全量硒的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between available Se extracted by NaHCO₃, KH₂PO₄, HNO₃, HCl and total Se in vegetable soils

浸提剂	碳酸氢钠	磷酸二氢钾	硝酸	盐酸	全量硒
碳酸氢钠	1	-	-	-	-
磷酸二氢钾	0.900 ^Δ	1	-	-	-
硝酸	0.811 ^Δ	0.761 ^Δ	1	-	-
盐酸	0.791 ^Δ	0.837 ^Δ	0.885 ^Δ	1	-
全量硒	0.777 ^Δ	0.726 ^Δ	0.903 ^Δ	0.786 ^Δ	1

注:Δ表示相关性达极显著($p < 0.01$)水平,样本量 $n = 40$ 。

表 3 果园土壤四种浸提剂提取有效硒含量及土壤全量硒的相关系数

Table 3 Correlation coefficients between available Se extracted by NaHCO₃, KH₂PO₄, HNO₃, HCl and total Se in orchard soils

浸提剂	碳酸氢钠	磷酸二氢钾	硝酸	盐酸	全量硒
碳酸氢钠	1	-	-	-	-
磷酸二氢钾	0.681 ^Δ	1	-	-	-
硝酸	0.425 ^Δ	0.313 *	1	-	-
盐酸	0.461 ^Δ	0.418 ^Δ	0.700 ^Δ	1	-
全量硒	0.806 ^Δ	0.707 ^Δ	0.402 ^Δ	0.397 ^Δ	1

注:Δ表示相关性达极显著($p < 0.01$)水平,*表示相关性达显著($p < 0.05$)水平,样本量 $n = 60$ 。

硒均呈现显著的相关性,说明无论哪种浸提剂提取的有效硒含量,均受控于土壤中的全量硒^[26-29]。土壤全量硒代表土壤硒水平的高低,虽然不能反映土壤对作物提供可吸收利用的硒量,然而作为土壤有效硒的来源,对有效硒具有基本的调节作用。而且,在土壤硒有效性一定的条件下,全量含量较高的土壤能够向作物提供较多的有效硒^[30]。

2.3 硒的形态分析

菜地土壤中强有机结合态、残渣态、腐植酸结合态、水溶态、铁锰氧化物结合态、离子交换态和碳酸盐结合态硒的含量依次降低(表 4)。其中强有机结合态和残渣态是土壤中硒的主要赋存形态,占总硒的百分比分别为 42.5% 和 37.4%,水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态硒之和占总硒的百分比为 8.0%(图 1)。果园土壤也同样是以强有机结合态硒和残渣态硒为主,两者占总硒的百分含量分别为 43.9% 和 34.6%,水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态硒之和占总硒的百分比为 7.2%(图 1)。青海平安地区超过 87% 的土壤硒以有机结合态和残渣态为主^[31];王松山等^[32]对我国 16 种典型农田土壤硒的形态分析表明,江西红壤和黑龙江黑土中的硒主要以残渣态存在,其余土壤中硒主要以有机结合态存在。土壤中各形态硒含量受控于土壤中的总硒含量,由高含硒母岩发育而成的土壤中,残渣态硒的含量较高,在岩石风化过程中,硒可向风化程度高的土壤中富集,这种土壤多含有丰富的土壤胶体和有机质组分,因此强有机结合态硒的含量较高^[18,33]。

2.4 最优浸提剂

菜地土壤中水溶态 + 离子交换态 + 碳酸盐结合态(以下简称“三形态硒”)的最小值、25% 处数据值、中位数、75% 处数据值以及最大值均明显高于硝酸和盐酸提取有效硒的对应值(图 2a),与碳酸氢钠和磷酸二氢钾提取有效硒含量的对应值较为接近,三形态硒、碳酸氢钠和磷酸二氢钾提取有效硒的最小值分别为 0.026mg/kg、0.027mg/kg 和 0.027mg/kg;中位数分别为 0.035mg/kg、0.035mg/kg 和

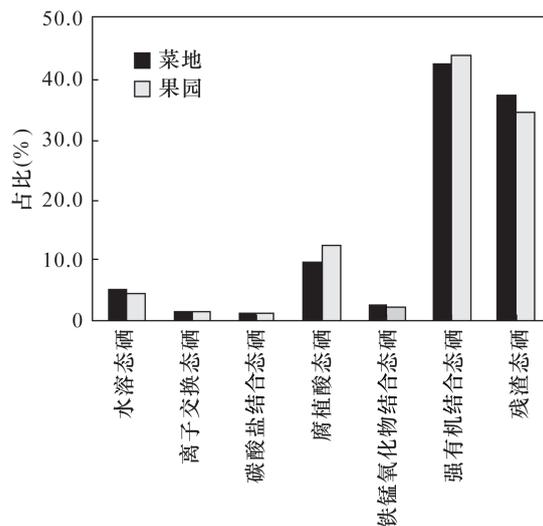


图 1 各形态硒在总硒中的占比

Fig. 1 Percentage of different combined form Se in vegetable and orchard soils

0.031mg/kg; 最大值分别为 0.050mg/kg、0.057mg/kg 和 0.058mg/kg。分别对三形态硒与碳酸氢钠、三形态硒与磷酸二氢钾进行独立样本的 *T* 检验,结果显示三种形态的含量之和与上述两种浸提剂提取的有效硒含量没有显著差异($p > 0.05$, $n = 10$)。

果园土壤中三形态硒的最小值、25% 处数据值、中位数、75% 处数据值以及最大值与磷酸二氢钾提取有效硒的对应值几乎一致(图 2b),三形态硒和磷酸二氢钾提取有效硒的最小值分别为 0.011mg/kg 和 0.014mg/kg,中位数分别为 0.023mg/kg 和 0.022mg/kg,最大值分别为 0.035mg/kg 和 0.031mg/kg,而且独立样本的 *T* 检验结果显示两者没有明显差异性($p > 0.05$, $n = 9$)。综合上述分析结果,碳酸氢钠和磷酸二氢钾均适合作为天津菜地土壤有效硒的浸提剂,以磷酸二氢钾为优,且磷酸二氢钾也适合作为天津果园土壤有效硒的浸提剂。周越等^[24]的研究也认为在众多浸提剂中,碳酸氢钠和磷酸二氢钾对有效硒的提纯效果最好。姚欢等^[34]和谢珊妮

表 4 菜地和果园土壤各形态的硒含量

Table 4 Content of different combined form Se in vegetable and orchard soils

土壤类型	水溶态硒 (mg/kg)	离子交换态硒 (mg/kg)	碳酸盐结合态硒 (mg/kg)	腐植酸结合 态硒(mg/kg)	铁锰氧化物结合 态硒(mg/kg)	强有机结合 态硒(mg/kg)	残渣态硒 (mg/kg)	全量硒 (mg/kg)
菜地	0.022 ± 0.008	0.007 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.042 ± 0.014	0.010 ± 0.005	0.182 ± 0.062	0.160 ± 0.094	0.644 ± 0.259
果园	0.015 ± 0.003	0.005 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.039 ± 0.011	0.007 ± 0.002	0.140 ± 0.043	0.110 ± 0.029	0.370 ± 0.100

注:形态分析中菜地和果园的样本量 n 分别为 10 和 9;全量硒分析中菜地和果园的样本量 n 分别为 40 和 60。

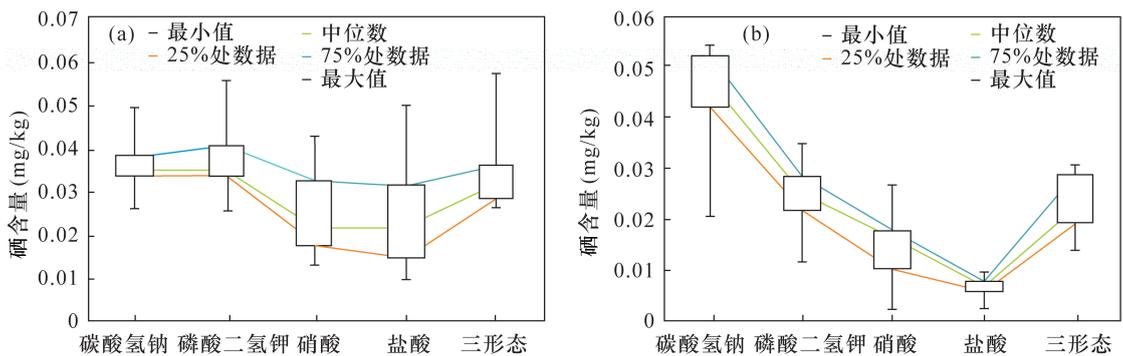


图2 菜地(a)和果园(b)土壤中有效硒与水溶态硒、离子交换态硒、碳酸盐结合态硒之和的含量对比

Fig. 2 Comparison of available Se and the sum of SOL-Se, EX-Se and CA-Se in (a) vegetable and (b) orchard soils

等^[35]在研究土壤硒的有效性时直接选用磷酸二氢钾作为浸提剂,可见,磷酸二氢钾作为有效硒的浸提剂已被众多学者所接受。磷酸根比亚硒酸根离子具有更强的交换能力,因此,磷酸根可迅速取代吸附在矿物上的亚硒酸根,同时,磷酸二氢钾的水溶液呈微酸性,能溶解与碳酸盐结合态共存的硒酸盐和亚硒酸盐^[36-38],也进一步说明了水溶态硒、离子交换态硒和碳酸盐结合态硒是能够被植物吸收的形态。

3 结论

本研究根据浸提的有效硒与水溶态硒、离子交换态硒和碳酸盐结合态硒之间的关联性,确定了磷酸二氢钾适合作为天津果园和菜地土壤有效硒的浸提剂。本研究工作不同于以往采取室内盆栽试验的方式确定最优浸提剂种类,而是以野外采集的土壤样品为分析对象进行统计分析,既减小了植物对有效硒浸提剂选取的影响,又使有效硒浸提剂的选取依据多元化。

本研究工作在最优浸提剂的选取方面作了有益的尝试,但是还需要大量样本的支持;同时,彻底解决有效硒的测试方法问题还需要进一步深入研究。

4 参考文献

- [1] 戴慧敏,宫传东,董北,等.东北平原土壤硒分布特征及影响因素[J].土壤学报,2015,52(6):1356-1364. Dai H M, Gong C D, Dong B, et al. Distribution of soil selenium in the northeast China plain and its influencing factors [J]. Acta Pedologica Sinica, 2015, 52 (6): 1356-1364.
- [2] 迟凤琴,徐强,匡恩俊,等.黑龙江省土壤硒分布及其影响因素研究[J].土壤学报,2016,53(5):

1262-1273.

Chi F Q, Xu Q, Kuang E J, et al. Distribution of selenium and its influencing factors in soils of Heilongjiang Province, China [J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53 (5): 1262-1273.

- [3] 秦冲,施畅,万秋月,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用检测土壤中的无机硒形态[J].岩矿测试,2018,37(6):664-670.

Qin C, Shi C, Wan Q Y, et al. Speciation analysis of inorganic selenium in soil by high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (6): 664-670.

- [4] 曹容浩.福建省龙海市表层土壤硒含量及影响因素研究[J].岩矿测试,2017,36(3):282-288.

Cao R H. Study on selenium content of surface soils in Longhai, Fujian and its influencing factors [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3): 282-288.

- [5] 李杰,刘久臣,汤奇峰,等.川西高原地区水体中硒含量及分布特征研究[J].岩矿测试,2018,37(2):183-192.

Li J, Liu J C, Tang Q F, et al. Study of the contents and distribution of selenium in water samples from the western Sichuan plateau and the incidence of Kaschin beck disease [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (2): 183-192.

- [6] 谢薇,杨耀栋,侯佳渝.天津某菜地土壤-蔬菜中硒与重金属含量特征及绿色富硒蔬菜筛选[J].环境化学,2018,37(12):2790-2799.

Xie W, Yang Y D, Hou J Y. Characteristics of selenium and heavy metals concentrations in soils and vegetables and screening of green selenium-enriched vegetables in a base of Tianjin [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37 (12): 2790-2799.

- [7] 宋晓珂,王金贵,李宗仁,等.富硒土壤中有效硒浸提剂和浸提条件研究[J].中国农学通报,2018,34(3):152-157.
Song X K, Wang J G, Li Z R, et al. Extractants and extraction conditions of soil available selenium in selenium-enriched soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2018, 34(3):152-157.
- [8] Keskinen R, Ekholm P, Yli-Halla M, et al. Efficiency of different methods in extracting selenium from agricultural soils of Finland [J]. Geoderma, 2009, 153:87-93.
- [9] Peng Q, Wang D, Wang M K, et al. Prediction of selenium uptake by pak choi in several agricultural soils based on diffusive gradients in thin-films technique and single extraction [J]. Environmental Pollution, 2020, 256:1-10.
- [10] 赵成义.酸性土壤有效态硒浸提方法的研究[J].干旱环境监测,1991,5(1):38-41.
Zhao C Y. Studies on the method of the extracted selenium from the acid soil [J]. Arid Environmental Monitoring, 1991, 5(1):38-41.
- [11] 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 H Y, Liu P, Liu J G, et al. Comparative studies on available Se extractants for acid paddy soils [J]. Ecology and Environment, 2003, 12(1):12-14.
- [12] 耿建梅,王文斌,罗丹,等.不同浸提剂对海南稻田土壤有效硒浸提效果比较[J].土壤,2010,42(4):624-629.
Geng J M, Wang W B, Luo D, et al. Comparative studies on effects of several extractants on available selenium of paddy soils in Hainan [J]. Soils, 2010, 42(4):624-629.
- [13] 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 Z Y, Xiao L, Zhang P X, 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.
- [14] 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 J G, Xu B X, Gong S C. Study on speciation distribution and availability of selenium in different soils of Shanghai [J]. Acta Pedologica Sinica, 1998, 35(3):398-403.
- [15] 吴雄平,鲍俊丹,伊田,等.石灰性土壤有效硒浸提剂和浸提条件研究[J].农业环境科学学报,2009,28(5):931-936.
Wu X P, Bao J D, Yi T, et al. Extractants and optimum extracting conditions of soil available selenium in calcareous soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(5):931-936.
- [16] 《岩石矿物分析》编委会.岩石矿物分析(第四版第四分册)[M].北京:地质出版社,2011:906-908.
The editorial committee of <Rock and mineral analysis>. Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. IV) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011:906-908.
- [17] 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.
- [18] 王松山.土壤中硒形态和价态及生物有效性研究[D].陕西:西北农林科技大学,2012.
Wang S S. Fractionation and speciations of selenium in soil and its bioavailability [D]. Shaanxi: Northwest Agricultural and Forestry University, 2012.
- [19] 王兆双.土壤有效硒提取方法比较及其生物有效性研究[D].武汉:华中农业大学,2014.
Wang Z S. Comparison of soil available selenium extraction methods and its bioavailability [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014.
- [20] 黄春雷,魏迎春,简中华,等.浙中典型富硒区土壤硒含量及形态特征[J].地球与环境,2013,41(2):155-159.
Huang C L, Wei Y C, Jian Z H, et al. Study on selenium contents and combined forms of typical selenium-rich soil in the central part of Zhejiang Province [J]. Earth and Environment, 2013, 41(2):155-159.
- [21] 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所.标准物质证书集[M].2010:45-49.
Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences. Certificate set of reference materials [M]. 2010:45-49.
- [22] 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 J G, Liu P, Ge D Z, et al. Comparative studies of available Se extracts in flooding soil [J]. Journal of Hunan Agricultural University, 2000, 26(1):5-8.
- [23] 汤丽玲,范辉,马生明,等. AB-DTPA 通用提取剂法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.
Tang L L, Fan H, Ma S M, et al. A feasibility study of determining elements in geochemical soil samples by

- using general extractant AB - DEPA [J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2007, 29(Supplement): 238 - 242.
- [24] 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.
- [25] Dean A M, Donald L S. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31: 133 - 139.
- [26] 梁东丽, 彭琴, 崔泽玮, 等. 土壤中硒的形态转化及其对有效性的影响研究进展[J]. *生物技术进展*, 2017, 7(5): 374 - 380.
- Liang D L, Peng Q, Cui Z W, et al. Progress on selenium bioavailability and influential factors in soils [J]. *Current Biotechnology*, 2017, 7(5): 374 - 380.
- [27] 梁若玉, 和娇, 史亚娟, 等. 典型富硒农业基地土壤硒的生物有效性及剖面分布分析[J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1588 - 1595.
- Liang R Y, He J, Shi Y J, et al. Bioavailability and profile distribution of selenium in soils of typical Se - enriched agricultural base [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(7): 1588 - 1595.
- [28] 王锐, 余涛, 杨忠芳, 等. 富硒土壤硒生物有效性及影响因素研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2018, 27(7): 1648 - 1654.
- Wang R, Yu T, Yang Z F, et al. Bioavailability of soil selenium and its influencing factors in selenium - enriched soil [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2018, 27(7): 1648 - 1654.
- [29] 赵妍, 宗良纲, 曹丹, 等. 江苏省典型茶园土壤硒分布特性及其有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2467 - 2474.
- Zhao Y, Zong L G, Cao D, et al. Distribution and availability of selenium in typical tea garden of Jiangsu Province, China [J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2011, 30(12): 2467 - 2474.
- [30] 马迅, 宗良纲, 诸旭东, 等. 江西丰城生态硒谷土壤硒有效性及其影响因素[J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(4): 1588 - 1593.
- Ma X, Zong L G, Zhu X D, et al. Effectiveness and influential factors of soil selenium in selenium valley, Fengcheng, Jiangxi [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(4): 1588 - 1593.
- [31] Yu D S, Liang D L, Lei L M, et al. Selenium geochemical distribution in the environment and predicted human daily dietary intake in northeastern Qinghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22: 11224 - 11235.
- [32] 王松山, 梁东丽, 魏威, 等. 基于路径分析的土壤硒形态与土壤性质的关系[J]. *土壤学报*, 2011, 48(4): 823 - 830.
- Wang S S, Liang D L, Wei W, et al. Relationship between soil physico - chemical properties and selenium species based on path analysis [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(4): 823 - 830.
- [33] Malisa E P. The behavior of selenium in geological processes [J]. *Environment Geochemistry and Health*, 2001, 23: 137 - 158.
- [34] 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): 287 - 292.
- Yao H, Zong L G, Meng D, et al. Effect of enhancing availability of selenium by increasing phosphate fertilizer in highly acidic Se - rich soil in tea plantations [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(4): 287 - 292.
- [35] 谢珊妮, 宗良纲, 张琪惠, 等. 3种改良剂对强酸性高硒茶园土壤硒有效性调控效果与机理[J]. *茶叶科学*, 2017, 37(3): 299 - 307.
- Xie S N, Zong L G, Zhang Q H, et al. Effects of three amendments on selenium availability of highly acidic and Se - rich soil in tea garden and their relative mechanisms [J]. *Journal of Tea Science*, 2017, 37(3): 299 - 307.
- [36] 赵婉彤. 重庆市江津区土壤硒含量分布及影响因素[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- Zhao W T. Study on the distribution and influencing factors of soil Se of Jiangjin district, Chongqing Municipality [D]. Chongqing: Southwest University, 2015.
- [37] 郦逸根, 徐静, 李琰, 等. 浙江富硒土壤中硒赋存形态特征[J]. *物探与化探*, 2007, 31(2): 95 - 98.
- Li Y G, Xu J, Li Y, et al. The modes of occurrence of selenium in selenium - rich soil of Zhejiang Province [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2007, 31(2): 95 - 98.
- [38] 罗倩. 名山河流域不同土地利用方式土壤硒的形态及其有效性研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2014.
- Luo Q. Study on soil selenium species and availability of soil under different land uses in Mingshan River watershed [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2014.

A Comparative Study of Four Extractants on the Extraction of Available Selenium in Vegetable and Orchard Soils

XIE Wei¹, YANG Yao-dong^{1*}, JIAN Gui-qin¹, LI Guo-cheng¹, ZHAO Xin-hua¹, HOU Jia-yu²

(1. Tianjin Geological and Mineral Testing Center, Tianjin 300191, China;

2. Geological Center of Tianjin Planning and Natural Resources Bureau, Tianjin 300042, China)

HIGHLIGHTS

- (1) According to the correlation between available selenium and selenium species, the optimum extractant were determined.
- (2) Potassium dihydrogen phosphate was the best extractants of available selenium in vegetable and orchard soils of Tianjin.
- (3) The selection basis of effective selenium extractants was diversified.

ABSTRACT

BACKGROUND: Available selenium is an important index to evaluate the supply capacity of selenium from soil to plants. However, there is no national standard method to test available selenium in China. The selection of extractants is very important for the accurate determination of available selenium.

OBJECTIVES: To determine the optimum extractant based on the correlation between available selenium and selenium species.

METHODS: Four extractants, sodium bicarbonate, potassium dihydrogen phosphate, nitric acid and hydrochloric acid, were selected to extract the available selenium from vegetable and orchard soils in Tianjin. Atomic fluorescence spectrometry was used to determine the content of various forms of selenium, and the minimum, 25 percentile, median, 75 percentile, maximum value of the effective selenium and water-soluble + ion-exchange + carbonate-combined selenium were used for comparative analysis and the difference.

RESULTS: The average content of available selenium extracted from vegetable soils by sodium bicarbonate and potassium dihydrogen phosphate was 0.039mg/kg, which was higher than that of nitric acid and hydrochloric acid. The contents of available selenium extracted from orchard soils by sodium bicarbonate, potassium dihydrogen phosphate, nitric acid and hydrochloric acid decreased in turn. The minimum, 25 percentile, median, 75 percentile, and maximum values of available selenium extracted by potassium dihydrogen phosphate in the two soils were closer to the content of sum of water-soluble, ion-exchange and carbonate combined selenium.

CONCLUSIONS: Potassium dihydrogen phosphate with a concentration of 0.1mol/L was the optimum extractant of available Se for vegetable and orchard soils in Tianjin.

KEY WORDS: soil; selenium; available form; speciation analysis; extractants; potassium dihydrogen phosphate; atomic fluorescence spectrometry

