

地质因素影响下的硒在土壤—水稻系统中的迁移转化

郇逸根¹, 董岩翔², 郑洁², 解怀生², 宋明义²

(1. 上海申丰地质新技术应用研究所有限公司, 上海 201107; 2. 浙江省地质调查院, 浙江 杭州 311203)

摘要: 硒在土壤—水稻系统中的迁移转化, 受其在水稻土中的形态分布、土壤理化性质和微量或大量元素的交互作用影响。硒在水稻植株中的分布、迁移和总量传输, 是一个动态过程。从土壤和根部传输上来的硒会逐渐在各器官内积累, 表现出 $w_{\text{根}}(\text{Se}) > w_{\text{叶}}(\text{Se}) > w_{\text{茎}}(\text{Se}) > w_{\text{穗}}(\text{Se})$ 的特点。水稻地以上部分的硒量仅占植株总硒量的 42% ~ 50%。进入稻穗中的硒量仅为水稻植株总硒量的 2.31% ~ 4.31%, 且 $w_{\text{稻谷}}(\text{Se}) > w_{\text{糙米}}(\text{Se}) > w_{\text{精米}}(\text{Se})$ 。高硒区土壤总硒与土壤有机态硒和残渣态硒有关, 与离子交换态、碳酸盐态和铁锰氧化态硒关系不大。

关键词: 硒; 土壤-水稻系统; 迁移转化; 地质因素

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2007)01-0077-4

硒是一种稀有分散元素, 在自然环境中广泛分布。通常, 低硒土壤指含硒量小于 0.131 mg/kg 的土壤; 当土壤中硒量大于 0.4 mg/kg 时, 称其为富(高)硒土壤, 大于(等于)3.0 mg/kg 时则属于硒过剩土壤^[1-3]。适当浓度的硒是人体和动物生长的必需微量元素, 当浓度太高时又会对人畜产生毒害作用。最新的研究表明, 硒能提高动物机体的免疫功能; 硒的代谢产物(如甲基化产物)具有抗癌作用, 可抑制癌的发生; 含硒的抗氧化酶或蛋白可阻断活性氧和自由基的致病作用; 硒还能预防和抑制镉、砷、汞、银等有毒元素对机体的伤害。在食物链中, 由于硒主要来源于植物并最终来源于土壤, 土壤中硒的含量、形态和作物对硒的吸收转化等都直接影响着食物链中硒的水平, 因此, 土壤中的硒一直是研究热点。

1 硒在水稻土中的分布分配

1.1 在水稻土中的分布

水稻是浙江的大宗作物之一, 硒在水稻土中的分布分配自然令人关注。水稻土由各种起源土壤或其他母质经平整、造田和淹水种稻, 进行周期性灌排、施肥、耕耘、轮作逐步形成。

耕作层强烈的氧化还原交替所显示的“假潜育过程”, 使土壤经历着电化学过程, 导致元素地球化学学习性发生变化和演化, 在规律性水肥运动中引发了土壤物质的转化和迁移。据李家熙等给出的不同类型土壤硒含量范围^[2], 浙江水稻土总体呈中硒土壤(表1)。3个区的水稻土硒含量变化不大, 可能与经基本相同的成土作用后, 水稻土组分趋于稳定, 有机质含量变化不大, 酸碱逐渐趋于适度等有关。

表1 浙江水稻土硒和有机质含量及 pH 值

地区 参数	浙北平原			浙东沿海丘陵平原			浙中盆地丘陵			全区		
	$w_{\text{Se}}/10^{-6}$	$w_{\text{有机质}}/\%$	pH									
平均值	0.32	2.4	6.0	0.26	2.6	5.7	0.27	2.2	5.5	0.29	2.4	5.8
标准离差	0.062	1.31		0.062	0.52		0.059	0.24		0.061	0.96	
样本/件	1943	2098	2424	913	914	1079	952	1050	1050	3808	4062	4553

1.2 在土壤剖面中的分布

土壤均具有特有的剖面形态, 即土体构型, 总体反映了土壤形成过程中的物质迁移、转化和积聚的结果。土壤剖面硒含量分布研究(表2)表明:

(1) 硒多富集在表土层中, 向深部至母质层有

迅速降低的趋势。这是因为成土过程中硒趋向于在高铁铝、富泥炭和腐殖质的土壤中富集^[2]。土壤溶液呈酸性反应时, 硒易被结合于(或吸附于)土壤腐殖质物质中, 不利于溶解迁移, 降低了硒的淋溶流失。表3中显示出硒在表土层以腐殖酸结合态、强

收稿日期: 2005-05-17

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(200214200013)资助

表 2 浙江典型土壤剖面硒含量分布

10⁻⁶

成土母质	滨湖相	湖相	湖沼相	泻湖相	河口相		滨海相		中更新统红土	全新统洪冲积物
					粉砂	泥	粉砂	粉砂淤泥		
耕作层	0.429	0.344	0.327	0.340	0.240	0.311	0.230	0.237	0.420	0.300
淋溶层					0.150		0.110	0.115	0.310	
犁底层	0.333	0.210	0.251		0.110		0.120	0.119		
潜育层		0.176					0.090	0.151		
潜育层			0.309	0.140						
母质层	0.248		0.139		0.070	0.099	0.083	0.130	0.400	0.350

表 3 土壤剖面硒形态分析结果

10⁻⁶

土层	全量	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸结合态	强有机态	铁锰氧化态	残渣态
耕作层	1.04	0.022	0.008	0.21	0.44	0.019	0.33
潜育层	1.07	0.014	0.003	0.21	0.42	0.016	0.36
母质层	0.56	0.012	0.005	0.14	0.18	0.012	0.19
耕作层	0.73	0.001	0.003	0.26	0.29	0.010	0.12
潜育层	0.77	0.001	0.003	0.26	0.28	0.010	0.20
母质层	0.38	0.002	0.001	0.05	0.11	0.007	0.19

有机态和铁锰氧化态的形式聚集,佐证了这一认识。

(2)表层土壤硒含量略高于成土母质,不仅表明成土过程中硒在表土层中有富集现象,还表明可能有硒的外源输入(如大气降尘)。刘英俊等和李家熙等认为,大气中硒的主要来源是火山爆发释放的挥发性硒,尘土、动植物、土壤及沉积物中微生物代谢释放出的挥发性硒和由人类燃煤、燃油释放的硒^[2-3]。空气中的硒主要以气溶胶状态和气态存在;燃煤过程所释放的硒主要以气溶胶形式存在;排放的粉煤灰中,硒以4价硒形式存在;生物甲基化过程所排放的硒主要是气态硒。

2 硒在水稻土中的形态分布和转化

2.1 在水稻土中的形态分布

由表4可见,用不同连续分级法浸提取的有机结合态硒是土壤硒的主要结合态(占全量的50%以上,最高可达80%以上),与Mao J D和Sharmasarkar S等的认识相符^[4-5]。其次是残渣态以及铁锰氧化态,离子交换态和碳酸盐态属最少。其中,弱有机态硒多高于强有机态,表明富啡酸结合态硒多于胡敏酸,因为土壤有机硒主要由胡敏酸和富里酸结合态组成,且有机态硒主要赋存于富啡酸中^[6];残渣态硒低于有机态,离子交换态硒低于碳酸盐态。

由表4还可见,土壤中的有机态-残渣态加和超过全量的85%,最高达94.74%。陈铭等对云南、四川和浙江14个剖面42个土层中硒的结合形态的分析结果认为,硒主要赋存在腐殖质和残余晶格中。深入的研究^[6]表明,胡敏酸组分的硒以蛋白或多肽中硒氨基酸的形式出现;而富里酸中,高分子量的有机硒化合物可能类似于胡敏酸组分中的硒,低分子

表 4 富硒水稻土硒形态分析结果

10⁻⁶

参数	全量		离子交换态	碳酸盐态	铁锰氧化物	弱有机态	离子交换态-碳酸盐态-铁锰氧化物	
	3项和						%	
变化范围	0.47 ~ 1.28		0.0021 ~ 0.0025	0.0016 ~ 0.0071	0.0071 ~ 0.020	0.16 ~ 0.56	0.0114 ~ 0.0362	2.33 ~ 5.11
平均值	0.75		0.0021	0.0036	0.017	0.30	0.0226	3.13
参数	弱有机态-强有机态		残渣态	有机态-残渣态		强有机态	相态	
	2项和			%			相态加和	
变化范围	0.31 ~ 1.05	63.26 ~ 82.98	0.06 ~ 0.15	0.42 ~ 1.20	85.19 ~ 94.74	0.14 ~ 0.49	0.4314 ~ 1.2362	88.04 ~ 100.85
平均值	0.55	72.73	0.11	0.68	89.60	0.26	0.6989	92.73

量的有机硒则主要是硒氨基酸,也有谷胱甘肽存在。在土壤提取液中,硒主要以Se⁶⁺和有机硒的形态存在。土壤中离子交换态、碳酸盐态和铁锰氧化态硒的加和多为2%~3%,偶见超过5%,对全硒的影响很小。综上所述,高硒区土壤总硒量只与土壤有机态硒和残渣态硒含量有关,而很少与离子交换态、碳酸盐态和铁锰氧化物态硒发生关系。土壤中与铁锰氧化物有关的硒,包括了氧化物结合态硒和被铁锰氧化物吸附的交换硒。

土壤总硒与土壤有机质(硒)确定的正相关关系,使有机态硒在土壤硒状态中起重要影响。由于有机硒中存在着可溶性的或者可被作物吸收的有效硒,当土壤中水溶性硒的可交换态和可交换态硒对作物有效性影响很小时,有机硒的有效部分将起重要作用。

2.2 土壤中硒的转化

土壤中各种形态的硒通过氧化作用、还原作用、

生化作用和甲基作用可以相互转化。已有研究成果^[2]表明,元素态硒在土壤中存在较少,不溶于水,作物不能直接吸收利用,在一定条件下,可以氧化成为有效态硒酸盐和亚硒酸盐。硒化物存在于还原的酸性富有机质环境中,不易溶解于水且极难被氧化,其低溶解度有利于保留在土壤中,使作物不能直接吸收,在风化过程中可释放出一些可溶性硒(如亚硒酸盐)。亚硒酸盐是水溶性的,是作物重要的硒源,在酸性土壤中及还原条件下是土壤中硒的主要形态,与铁、铝氧化物形成难溶性复合体存在于土壤中,化学作用和生物作用可使其还原为单质元素态硒。硒酸盐为水溶性硒,容易从碱性土壤中淋滤出来被植物吸收,酸性土壤中则较少,是植物最易吸收的形式。在土壤、作物中易被还原为亚硒酸盐,也可在适宜条件下还原成元素硒。有机态硒是富硒植物腐解的产物,并非都能被作物吸收利用,部分易被微生物分解呈气态烷基硒化物而挥发,碱土中硒的挥发作用比酸土大。作物易吸收的有效硒,是可溶性有机硒化合物和硒酸盐类物质。

硒的各种形态具有上述物理学、化学和生物化学特点,综合前人研究成果,可以认为:①在碱性氧化土壤环境中,以 Se^{4+} 亚硒酸盐和 Se^{6+} 硒酸盐为主,有效水溶性硒含量较高;②在弱碱-弱酸性土壤环境中,主要为亚硒酸盐,易被作物吸收的水溶性硒含量甚低,大部分无机硒被土壤吸附;③在酸性土壤环境中,除亚硒酸盐外,元素硒和硒化物占重要地位。

3 硒在水稻植株的积累分布

作物对土壤中硒的吸收、积累及耐性的问题,一直是土壤-作物生态系统中硒的化学行为研究的重要内容。影响土壤-作物生态系统中硒的化学行为的因素,除作物的种类(是否为聚硒作物)、作物根系的吸收机制(硒的存在形态)外,还有硫素对硒的协同和拮抗作用。研究^[2]表明,碱性土壤中硒主要以硒酸盐形态存在,有效性很高;在中性和酸性土壤中硒与铁形成溶解性极低的氧化物和水合氧化物,有效性大大降低。研究还表明,有机质一方面通过降解作用释放出硒,使硒进入土壤-作物生态循环系统,另一方面与金属形成复合体,使提供的吸硒基因能够固定土壤中的硒^[2]。

3.1 在水稻植株中的富集与分布

水稻植株不同器官硒量测定成果(表5)表明,由于水稻土(潴育型)的成土母质为湖沼相沉积物和冲湖相沉积物,pH值多变化于5~6之间(属酸性土壤环境),水稻土中的硒量低于(等于)0.4 mg/

kg。水稻根系硒量达0.400~0.525 mg/kg,高于土壤值,且表现出根系硒不仅与土壤中的硒量有关,还与土壤酸碱度有关。硒在根和土壤之间的分配系数,通常用根中硒和土壤硒的浓度之比来表示。如表5所示,分配系数数值在1.00~1.45之间,表明水稻根系能从土壤中浓集硒。水稻地上部各器官硒量低于根系值,呈现根>叶>茎>穗的特点,地上部硒量仅占植株总硒量的42%~50%。这种特点与郑达贤(1988)利用水稗进行盆栽试验中的旱地栽培方式结果一样,但与李书鼎的小麦试验结果不完全一样,硒在小麦各器官中累积浓度呈现根>叶>籽实>颖壳>叶鞘>茎^[1]。硒进入水稻植株后,由于各器官的截留和累积,进入稻穗中的硒量仅为水稻植株总硒量的2.31%~4.31%,远不足1/10,且表现出稻谷硒量与土壤酸碱度呈正比,即籽实中的硒含量随水稻土pH值的升提而增加。

表5 水稻硒量分配值 10^{-6}

样品编号	土	根	$\frac{w_{\text{根}}(\text{Se})}{w_{\text{土}}(\text{Se})}$	茎	叶	穗	pH值	成土母质
SYZW-5	0.28	0.406	1.15	0.039	0.333	0.035	5.94	湖泥相
SYZW-23	0.37	0.525	1.42	0.060	0.305	0.021	5.29	湖泥相
SYZW-30	0.40	0.399	1.00	0.053	0.228	0.021	5.36	冲湖相

由于稻谷由米糠、麸皮和精米构成,硒进入稻谷后遭受米糠和麸皮的截留和累积,精米中的硒量必定减少。稻谷、糙米和精米的硒测定成果(表6)表明,Se 稻谷>Se 糙米>Se 精米,且硒量主要累积于精米(糙米)中,超过稻谷中总量的50%(76.92%);米糠中的硒量不高(仅为0.03 mg/kg),占稻谷中总量的23.08%。浙江不少地区的稻米硒测定成果也显现出这一特点,即糙米硒量高于精米。

表6 稻谷硒量分配平均值

样品名称	样本数	采样地点	$w(\text{Se})/10^{-6}$
稻谷	3	志棠	0.13
糙米	3	志棠	0.10
精米	5	志棠	0.07

3.2 过量微量元素胁迫下水稻的硒吸收

在过量微量元素胁迫下形成的毒性环境中,作物生长受微量元素离子和许多矿质养分离子之间的交互作用的影响,造成植株体内对硒吸收利用和分配的不平衡。由表7可见,水稻植株体内的硒量一方面与种植土壤中的硒量有关,即土壤硒含量高时,水稻硒量亦高(如诸暨样本),反之则低(如平湖样本);另一方面受种植土壤中Cd、Zn、Pb等重金属含量影响,即当土壤这些重金属含量高时,水稻硒量较

低(如上虞样本),表现出一种拮抗关系。尚不清楚其内在的生物化学机理和机制,研究^[2]表明,在土壤高硫的硒浓度条件下, SO_4^{2-} 比 SeO_4^{2-} 先进入作物体内,而抑制作物对 SeO_4^{2-} 的吸收;当土壤硫和硒浓度低时, SO_4^{2-} 和 SeO_4^{2-} 可同时被作物吸收。

表 7 土壤重金属含量与水稻硒含量的关系 10^{-6}

产地	样本数	Cd _±	Pb _±	Zn _±	Se _±	Se _谷
平湖	30	0.192	33.0	91.9	0.299	0.027
诸暨	34	0.228	40.7	89	0.453	0.108
上虞	11	0.291	93.2	110	0.476	0.026

4 结语

浙江水稻土总体上属中硒土壤,不同区水稻土硒量变化不大,局部有富积。硒多富集在表土层中,向深部至母质层有迅速降低的趋势。土壤溶液呈酸性反应时,硒易被结合于土壤腐殖质物质中,表层土壤硒含量略高于成土母质,表明成土过程中的硒富集作用。土壤中硒的活动性状主要取决于土壤成土过程和成土层的风化淋溶产物,以及腐殖酸对其的控制和影响。

土壤中硒的有效性主要与土壤质地、pH 值、氧化还原电位和有机质含量等因素有关。有机结合态硒是土壤中硒的主要结合态,其次是残渣态以及铁锰氧化态,离子交换态和碳酸盐态最少,表明高硒区土壤总硒量只与土壤有机态硒和残渣态硒含量有关,而很少与离子交换态、碳酸盐态和铁锰氧化态硒发生关系。

水稻根系硒量高于土壤值,根系硒不仅与土壤中的硒量有关,还与土壤酸碱度有关。水稻地上部各器官硒量低于根系值,呈现 $w_{\text{根}}(\text{Se}) > w_{\text{叶}}(\text{Se}) > w_{\text{茎}}(\text{Se}) > w_{\text{穗}}(\text{Se})$ 的特点,地上部硒量仅占植株总硒量的 42% ~ 50%。进入稻穗中的硒量仅为水稻植株总硒量的 2.31% ~ 4.31%,且 $w_{\text{稻谷}}(\text{Se}) > w_{\text{糙米}}(\text{Se}) > w_{\text{精米}}(\text{Se})$ 。稻谷硒量与土壤酸碱度呈正比,稻谷硒量随水稻土 pH 值提高而增加。

水稻植株体内的硒量一方面与种植土壤中的硒量有关,即土壤硒含量高时水稻硒量亦高;另一方面受种植土壤中 Cd、Zn、Pb 等重金属含量影响,表现出一种拮抗作用,抑制对硒的吸收。

参考文献:

- [1] 李书鼎. 污染生态物理化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 李家熙, 张光第, 葛晓云, 等. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测[M]. 北京: 地质出版社, 2000.
- [3] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [4] Mao J D, Xie B S. Fractionation and distribution of Selenium in Soils[J]. Commun Soil Sci. Plant Anal., 1999, 30 (17&18): 2437.
- [5] Sharmasarkar S, Vance G F. Fractional portioning for assessing solid-phase speciation and geochemical transformations of soil selenium[J]. Soil Sci., 1995, 160(1): 43.
- [6] 张艳玲, 潘根兴, 李正文, 等. 土壤-植物系统中硒的迁移转化及低硒地区食物链中硒的调节[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 388.

THE TRANSPORT AND TRANSFORMATION OF SELENIUM IN THE SOIL-PADDY PLANT SYSTEM AFFECTED BY GEOLOGICAL FACTORS

Li Yi-gen¹, DONG Yan-xiang², ZHENG Jie², XIE Huai-sheng², SONG Ming-yi²

(1. Shenfeng Institute of Novel Geological Techniques CO., LTD., Shanghai 201107, China; 2. Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou 311203, China)

Abstract: The root system selenium has relationship not only with the amount of selenium, but also with the acidity and alkalinity of soil. The amount of selenium in surface paddy is lower than that in the root system. The amount of selenium in leaves is lower than that in root but higher than in trunk, with the fringe part having the lowest selenium. 42% ~ 50% of selenium in the plant at surface earth is in the fringe, and only 2.31% ~ 4.31% of selenium is in the plant. Moreover, the amount of selenium in unpolished rice is lower than that in paddy but higher than that in rice. There is a direct proportion between the amount of selenium in paddy and the acidity and alkalinity of soil, which means the stronger the alkali in soil is, the higher the amount of selenium in paddy becomes. The amount of selenium in the body of paddy has something to do with that in the paddy soil, which means that there exists a direct proportion between the amount of selenium in soil and that in paddy.

Key words: selenium; soil-paddy plant system; transport and transformation; geological effect

作者简介: 郦逸根(1946 -), 男, 教授级高级工程师, 长期从事区域物化探综合研究与找矿, 以及环境地质与农业地质工作。