

大庆龙凤湿地土壤理化性质与硒元素分布关系研究

陈雪龙¹, 王晓龙², 齐艳萍^{1,3}

(1. 黑龙江八一农垦大学 动物科技学院, 黑龙江 大庆 163319; 2. 东北林业大学

野生动物资源学院, 哈尔滨 150040; 3. 农业部农产加工品质量监督检验测试中心(大庆), 黑龙江 大庆 163319)

摘要: 为了解大庆龙凤湿地土壤理化性质对硒的含量、形态与分布的影响, 对大庆龙凤湿地保护区 4 个样区 20 个样点 4 个不同层次土样中硒的含量、形态、分布以及部分理化性质进行了研究。结果表明: 大庆龙凤湿地土壤全硒含量为 121~150 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 由于硒淋溶流失的影响, 随土壤深度的增加, 全硒含量无明显变化; 有效硒总量为 22~28 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 包括水溶态硒、交换态硒与富啡酸态硒三种形态。影响土壤硒的主要因素包括土壤有机质、土壤黏粒含量及 pH 值, 其中土壤有机质、黏粒含量与硒含量之间存在正相关关系, 土壤 pH 值与硒含量存在极显著的负相关关系。

关键词: 龙凤湿地; 土壤理化性质; 全硒; 有效硒

中图分类号: S153.61; X142

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2012)04-0159-04

Correlation between Soil Properties and Distribution of Selenium in Soil in Longfeng Wetland of Daqing

CHEN Xue-long¹, WANG Xiao-long², QI Yan-ping^{1,3}

(1. College of Animal Science and Technology, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing,

Heilongjiang 163319, China; 2. College of Wildlife Resources, Northeast Forestry University, Harbin

150040, China; 3. Agricultural Product Testing Centre of Ministry of Agriculture, Daqing, Heilongjiang 163319, China)

Abstract: In order to understand the effect soil properties on the contents, species and distribution of selenium (Se) in soil in Longfeng wetland of Daqing, the contents of Se were measured by a method of successive extraction, physical and chemical properties of soil affecting the deposition of Se were determined. The results showed that Se contents in the profile distribution present no obvious pattern by dissolving, amplitude between the 121~150 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The contents of available Se including water soluble Se, exchangeable Se, and acid soluble Se, were 22~28 $\mu\text{g}/\text{kg}$. There were a multiplicity factors that affect the distribution of Se, including organic matter, clay fraction and soil pH. The contents of Se had a positive correlation with organic matter, clay fraction, and had a negative correlation with soil pH.

Key words: Longfeng wetland; soil properties; total Se; available Se

硒在自然界中的循环,使土壤硒与动植物硒紧密相连,并且通过食物链与人类健康有密切关系,比如在土壤硒背景值异常区域,人容易发生相应的病症,克山病就是与硒吸收有关的疾病之一^[1]。在硒的循环过程中土壤是最基本的环节。土壤中可供利用的有效硒含量对其上赖以生存的生物至关重要,并且直接影响它们对硒的利用状况,而有效硒含量又与土壤理化特性直接相关。大庆龙凤湿地保护区是缺硒地带中生物多样性极其丰富的地区,由于地处城区,对城市影响比较明显,但目前对龙凤湿地土壤硒的系统

研究,尤其有关土壤理化性质(如有机质、pH 值、土壤黏粒等)对硒有效性影响方面研究鲜见报道。为此,本研究针对该湿地保护区的土壤有机质、pH 值、黏粒含量等对硒有效性的影响进行研究,以期为大庆地区硒缺乏症的研究提供科学依据。

1 研究区概况

大庆龙凤湿地自然保护区位于大庆龙凤区境内,是一处位于城区中的湿地,距离市中心仅 8 km,属于扎龙湿地边缘地区。地理坐标为东经 125°07'—125°

15', 北纬 46°28'—46°32', 总面积 5 050.39 hm², 地处中纬度地带, 属温带大陆性季风气候区, 四季分明, 温差较大。年平均气温 4.5℃, 极端最高气温 39.8℃, 极端最低气温 -39.2℃。年均 4 月中下旬解冻开泡, 11 月上旬结冰, 无霜期 149 d, 结冰期 176 d。年平均降水量为 435 mm。保护区内地势低洼平坦, 泡沼相间, 自然坡降小于 1‰。土壤由草甸土和沼泽土组成, 以沼泽土为主, 其分布面积约占保护区总面积的 80% 左右。

2 研究方法

2.1 土壤样品采集

2011 年春季于龙凤湿地采集土壤样品, 此时土壤处于半冻结状态, 所采土样属于季节性冻土。根据实际地形, 将其划分为四个样区, 每个样区随机选择 5 个采样点, 每个样点均按照 0—10, 10—20, 20—40, 40—60 cm 分层采集土样, 5 个样点相同层次的土样混合作为一个样品。将土壤样品自然风干后, 磨碎、过筛, 用于土壤各个指标测定。

2.2 土壤样品的处理

2.2.1 土壤总硒的提取 土样用 HNO₃—HClO₄ 消煮, HCl 还原, 制备待测液。

2.2.2 土壤有效硒提取方法 土壤有效硒的提取与硒含量测定方法参照朱英等^[2]的方法, 具体如下:

(1) 水溶态硒提取。准确称取 1 g 土壤样品于 50 ml 离心管中, 加入 20 ml 去离子水浸泡, 并置于水浴恒温 28℃ 振荡器上振荡 30 min, 高速离心 15 min, 倾出上清液于 50 ml 烧杯中, 加热浓缩至约 1 ml, 加入 1 ml 浓盐酸, 加热至近沸提取, 移至 10 ml 比色管中, 用水稀释至刻度, 待测。

(2) 交换态硒提取。向提取水溶态硒后盛有残渣的离心管中加入 20 ml 的 0.1 mol/L 的 KH₂PO₄ 溶液, 于水浴恒温 28℃ 振荡器上振荡 30 min, 高速离心 15 min, 倾出上清液于 50 ml 烧杯中, 加热浓缩至约 1 ml 左右, 加入 2 ml 浓盐酸, 加温至近沸提取, 移至 10 ml 比色管中, 用水稀释至刻度, 待测。

(3) 富啡酸态硒提取。向提取可交换态硒后盛有残渣的离心管中加入 20 ml 的 0.1 mol/L 的 Na₄P₂O₇ 溶液, 于水浴恒温 28℃ 振荡器上振荡 4 h, 高速离心 15 min, 倾出上清液, 加入 5 ml 去离子水洗滌残渣, 振荡 15 min, 高速离心 15 min, 倾出清液合并两次清液, 于 50 ml 烧杯中, 加入 5 ml 的 HNO₃ 在电热板上加热浓缩至 5 ml, 再加入 5 ml 硝酸和 2 ml 高氯酸消化有机质直至溶液清亮有白烟冒出, 控制体积约 1 ml, 取下冷却, 加入 2 ml 盐酸, 在电热板上加

热至近沸并保持 10 min, 用水冲入 10 ml 比色管中, 稀释至刻度, 待测。

2.3 土壤全硒含量的测定

采用氢化物发生—原子吸收光谱法(HGAAS)测定上述各种待测液中的硒, 检出限 < 0.5 μg/kg, 精密度(RSD) < 5%, 标准回收率 > 95%。土壤中有效态硒的量为水溶态硒、交换态硒和富啡酸态硒量之和。

2.4 土壤理化性质测定

土壤全盐采用浸出液烘干的方法测定; 土壤有机质采用重铬酸钾氧化测定方法; 小于 0.002 mm 黏粒含量用比重法测定; pH 值采用电位法, 利用 pH 计测定^[3]。

3 结果与分析

3.1 不同层次土壤的理化性质

土壤的理化性质在一定程度上决定了土壤中的养分含量及供应状态, 是反映土壤健康状态的指标。本研究通过对湿地不同剖面土壤有机质、pH 值及黏粒含量的研究, 发现不同深度的土壤理化性质差别较大。pH 值是土壤的基本性质之一, 主要取决于成土母质, 是影响肥力的重要因素。它直接影响土壤中养分存在的状态、转化和有效性。由表 1 可见, 土壤表层(0—10 cm)(pH = 6.85)和亚表层(10—20 cm)(pH = 6.79)pH 值接近中性, 其余土壤 pH 值均值都在 8.4 以上, 表明土壤中的 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 较多, 导致土壤呈碱性, 这符合盐碱土的特点。随着土壤深度增加, pH 值也逐渐增加, 同时土壤中养分的有效性逐渐降低, 这说明在湿地中, 植物从深层土壤吸取养分的效率很低。

土壤有机质是土壤固相部分的重要组成成分, 尽管其含量只占土壤总量很小的一部分, 但对土壤形成、肥力及环境保护等方面均有极其重要的作用。它可以通过改良土壤结构, 促进团粒结构的形成, 从而增加土壤的疏松性, 使土壤具有通气性和透水性。龙凤湿地有机质的来源主要是动植物和微生物残体, 动植物、微生物排泄物和分泌物。一般情况下, 温度为 20~30℃, 湿度较大, 同时 pH 为中性至碱性条件有利于有机质的转化。本研究涉及地区恰好具备有机质转化的适宜条件。土壤表土层有机质含量高, 最高可达 56.65 g/kg, 而且随着土壤深度增加, 有机质含量逐渐降低, 这一规律完全符合湿地生物对土壤的利用情况。

土壤黏粒含量是又一影响土壤养分利用的因素, 它直接影响土壤水分、空气的运行和存在状态, 以至影响土壤中物质和能量的迁移和转化。由表 1 可见, 表土层(0—10 cm)0.002 mm 黏粒含量平均为 168.26

g/kg,而底层土(40—60 cm)0.002 mm 黏粒含量平均为 112.33 g/kg,随着土壤深度的增加,黏粒含量逐渐降低。该结果与高海峰等^[4]的研究结果一致,土壤黏粒含量越高,越有利于土壤有机质的积累,从而增强了土壤的保水保肥能力。

表1 不同层次土壤的理化性质

深度/ cm	样区 编号	有机质/ (g·kg ⁻¹)	pH	<0.002 mm 黏粒/(g·kg ⁻¹)
0—10	1	45.22	6.55	195.2
	2	42.55	6.88	170.55
	3	32.15	6.95	145.52
	4	43.78	7.02	161.75
平均值		40.93±5.15	6.85±0.18	168.26±17.96
10—20	1	56.65	6.26	185.11
	2	43.5	6.38	158.9
	3	35.28	7.02	125.15
	4	39.56	7.49	142.9
平均值		43.75±7.99	6.79±0.50	153.02±22.04
20—40	1	29.4	8.81	130.25
	2	32.75	8.08	125.33
	3	30.22	8.50	119.92
	4	22.79	8.26	134.78
平均值		28.79±3.68	8.41±0.27	127.57±7.42
40—60	1	26.11	9.34	110.5
	2	30.29	8.02	119.34
	3	22.59	8.57	108.87
	4	20.83	8.93	110.6
平均值		24.96±3.62	8.72±0.49	112.33±4.11

3.2 不同层次土壤的硒含量

我国土壤硒含量变幅大,既有严重缺硒地区,也有如陕西紫阳和湖北恩施地区的硒毒土壤^[5]。基于缺硒病症的研究角度,一般将土壤总硒小于 0.125 mg/kg 定义为缺硒土壤^[6]。根据这一标准,由表 2 可知,大庆龙凤湿地土壤全硒含量总体变化范围不大,介于 121~150 μg/kg,调查的 4 个样区土样中,只有两个土样介于缺硒土壤的临界点。因此,从全硒角度来看,本地区并非是缺硒地区,硒含量水平可以满足其上生物的营养需求。通常情况下,硒多富集于表土层中,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^[7]。在龙凤湿地中,不同层次土壤的全硒水平基本相同,不随深度变化而发生改变,这与湿地的环境条件直接相关,由于土壤常年受水淹,硒淋溶流失较为严重,因此改变了全硒含量随土壤深度增加而逐渐降低的规律。

硒的存在形式多样,并不是每种形态的硒都可以被利用。前人研究发表表明,水溶态硒、交换态硒和富啡酸态硒可以被植物吸收利用,为有效硒,可作为评

价土壤硒有效态的重要指标^[8]。表 2 中,龙凤湿地土壤表层土可溶态硒含量平均 3.75 μg/kg;亚表层平均 3.25 μg/kg;中层平均 3.5 μg/kg;底层土平均 2.75 μg/kg,其含量随土层深度的增加而降低。由于水溶态硒缺乏的临界值为 3 μg/kg,因此除底层土之外,均不属于缺硒范围。对于交换态硒来说,表层土与亚表层交换态硒含量均值均为 6.50 μg/kg,中层 7.25 μg/kg,底层土 9.25 μg/kg,除底层土外,交换态硒含量变化不大。一般在弱碱性土壤环境下大部分交换态硒均可以解吸出来供植物吸收利用,因此在龙凤湿地弱碱性土壤条件下,交换态硒对动植物生长发育过程的作用不可忽视。富啡酸态硒是有机态硒中的一部分,只有在弱碱性条件下才能被动植物吸收利用,本研究发现随着土壤深度的增加,富啡酸态硒含量有所下降,这可能与土壤 pH 值有关,随着土壤深度增加,pH 值升高,导致富啡酸态硒难以累积。

虽然 3 种有效硒虽然在土壤剖面上变化规律不同,但有效硒总量均随着土壤深度增加逐渐降低,这可能是由于该地区水分充分,植被生长繁茂,到晚秋至冬季冻结时才死亡,死亡植物体不能彻底分解,累积了大量的有机质^[9],从而使有效硒含量的变化符合动植物的利用规律。

3.3 土壤理化性质对硒含量的影响

土壤中全硒、有效硒含量受土壤理化性质的影响,以有机质影响最为显著,此外还与 pH 值及黏粒含量有直接的关系。由表 3 可知,本研究中土壤全硒含量、有效硒含量均与有机质含量呈极显著正相关关系($r=0.614, P<0.01; r=0.513, P<0.01$),这一结果与何振立等^[10]对中国湿润半湿润地区几种土壤的研究结果相似,这充分证实土壤有机质是影响土壤全硒、有效硒含量的重要因素之一。在土壤形成过程中,有机质不仅会增加土壤对硒的吸附,而且由于植物腐殖化和微生物作用可使硒的价态发生变化或形成络合物而富集,从而决定了土壤中硒的存在形态。

土壤 pH 值直接影响硒的存在价态和土壤对硒的吸附固定作用,碱性土壤中硒以迁移性高的六价硒为主,酸性土壤则以四价硒为主^[11]。有研究表明,铁锰铝等氧化物和腐殖质对四价硒的吸附作用大于六价硒,且吸附能力随 pH 升高而降低^[12]。由于龙凤湿地土壤呈弱碱性,且随着土壤深度增加,pH 值逐渐增加,因而土壤中硒含量随土壤 pH 的降低而增加,对土壤全硒、有效硒表现出极显著的负相关关系($r=-0.475, P<0.01; r=-0.580, P<0.01$),降低了硒的生物有效性,从而使得植物硒吸收量也减少。

土壤黏粒对硒有吸附作用,本研究发现,黏粒含

量与土壤全硒、有效硒含量呈正相关关系($r=0.434$, $P>0.05$; $r=0.262$, $P>0.05$),但尚未达到显著水平,这一结果与廖金凤^[13]对海南土壤硒的研究结果一致,即黏粒含量对硒具有显著的富集作用。

表 2 不同层次土壤的有效硒及全硒含量

 $\mu\text{g}/\text{kg}$

深度/cm	样区编号	水溶态硒	交换态硒	富啡酸态硒	有效硒	全硒
0—10	1	3(2.1)	6(4.2)	16(11.3)	25(17.6)	142
	2	4(3.2)	8(6.4)	10(8.0)	22(17.6)	125
	3	5(4.1)	7(5.8)	12(9.9)	24(19.8)	121
	4	3(2.2)	5(3.6)	17(12.3)	25(18.1)	138
	平均值	3.75±0.83	6.50±1.12	13.75±2.86	24.00±1.22	131.50±8.73
10—20	1	3(2.0)	6(4.0)	17(11.3)	26(17.3)	150
	2	3(2.1)	9(6.2)	16(11.0)	28(19.2)	146
	3	3(2.3)	6(4.6)	17(13.1)	26(20.0)	130
	4	4(2.9)	5(3.6)	17(12.1)	26(18.6)	140
	平均值	3.25±0.43	6.50±1.50	16.75±0.43	26.50±0.87	141.50±7.53
20—40	1	4(3.3)	7(5.7)	11(8.9)	22(17.9)	123
	2	3(2.2)	9(6.5)	15(10.9)	27(19.6)	138
	3	3(2.3)	5(3.9)	15(11.6)	23(17.8)	129
	4	4(3.1)	8(6.3)	10(7.9)	22(17.3)	127
	平均值	3.50±0.50	7.25±1.48	12.75±2.28	23.50±2.06	129.25±5.49
40—60	1	2(1.5)	9(6.9)	11(8.5)	22(16.9)	130
	2	2(1.5)	10(7.4)	14(10.3)	26(19.1)	136
	3	4(2.9)	9(6.5)	11(7.9)	24(17.3)	139
	4	3(2.3)	9(7.0)	11(8.6)	23(18.0)	128
	平均值	2.75±0.83	9.25±0.43	11.75±1.29	23.75±1.48	133.25±4.44

注:括号内数据为该项占全硒的百分比。

表 3 土壤硒与理化性质的相关关系

项目	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH 值	<0.002 mm 黏粒/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
全硒	0.614**	-0.475**	0.434
有效硒	0.513**	-0.580**	0.262

注:**表示两者之间差异极显著($P<0.01$)。

4 结论

(1) 大庆龙凤湿地土壤有机质含量较高,最高可达 56.65 g/kg,且随着土壤深度增加而逐渐减少;浅层土壤 pH 呈中性,深层土壤 pH 呈碱性;黏粒含量随着土壤深度逐渐降低;(2) 大庆龙凤湿地土壤全硒含量变幅为 121~150 $\mu\text{g}/\text{kg}$,有效硒总量为 22~28 $\mu\text{g}/\text{kg}$,包括水溶态硒、交换态硒与富啡酸态硒三种形态。由于硒淋溶流失的影响,土壤不同层次的全硒及有效硒含量在土壤剖面上的分布并未有明显规律;(3) 土壤全硒及有效硒含量均与土壤有机质存在极显著正相关关系($P<0.01$)、与黏粒含量存在正相关关系,但未达到显著水平($P>0.05$),而与土壤 pH 值存在极显著的负相关关系($P<0.01$)。

参考文献:

- [1] 梅紫青,屈锡泰,王放虎,等. 硒对人体的生物医学功效[J]. 杨凌职业技术学院学报,2003,2(2):46-49.
[2] 朱英,王得,熊玉祥. 土壤中有效硒的提取和测定方法

[J]. 资源环境与科学,2009,23(6):859-862.

- [3] 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京:中国标准出版社,1996.
[4] 高海峰,白军红,王庆改,等. 霍林河下游典型红泛区湿地土壤 pH 值和土壤含水量分布特征[J]. 水土保持研究,2011,18(1):278-271.
[5] 刘铮. 中国土壤微量元素[M]. 南京:江苏科学出版社,1996.
[6] 章海波,骆永明,吴龙华,等. 香港土壤研究:土壤硒的含量、分布及其影响因素[J]. 土壤学报,2005,42(3):404-410.
[7] 宋萍,封磊,洪伟,等. 闽江口湿地主要土壤—植物系统硒的分配特征[J]. 华侨大学学报,2009,30(6):673-676.
[8] 王云,魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 1 版. 北京:中国环境科学出版社,1995:217-230.
[9] 中国土壤普查办公室. 中国土壤[M]. 北京:中国农业出版社,1995:630-633.
[10] 何振立,杨肖娥,祝军,等. 中国几种土壤中的有机态 Se 及其分布特征[J]. 环境科学学报,1993,13(3):281-287.
[11] Zhang P C, Sparks D L. Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface[J]. Environment Science & Technology, 1990, 24(12):1848-1856.
[12] Kamei-Ishikawa N, Tagami K, Uchida S. Sorption kinetics of selenium on humic acid[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2007,274(3):555-561.
[13] 廖金凤. 海南省土壤中的硒[J]. 地域研究与开发,1998,17(2):65-68.