

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

**2014**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析 ..... 刘晓慧,朱彬,高晋徽,张恩红,王红磊,陈焯鑫,王姝 (3239)

1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析 ..... 刘端阳,魏建苏,严文莲,吕军,孙燕 (3247)

瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征 ..... 刘鹏,张国庆,王剑琼,吴昊,李宝鑫,王宁章 (3256)

上海城区PM<sub>2.5</sub>中有机碳和元素碳变化特征及来源分析 ..... 张懿华,王东方,赵倩彪,崔虎雄,李娟,段玉森,伏晴艳 (3263)

亚青会期间南京市气溶胶中OC和EC的粒径分布 ..... 王红磊,朱彬,安俊琳,段卿,邹嘉南,沈利娟 (3271)

无锡市冬季典型天气PM<sub>2.5</sub>中碳组分的污染特征 ..... 云龙龙,陆钊,张天舒,伍德侠,盛世杰,陆亦怀,刘建国 (3280)

高炉炼铁工艺细颗粒物PM<sub>2.5</sub>排放特性分析 ..... 范真真,赵亚丽,赵浩宁,梁兴印,孙静雯,王保贵,王亚军 (3287)

重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究 ..... 祁心,郝庆菊,吉东生,张军科,刘子锐,胡波,王跃思,江长胜 (3293)

双组分VOCs的催化氧化及动力学分析 ..... 卜龙利,杨力,孙剑宇,梁欣欣,虎雪姣,孟海龙 (3302)

汽车排放超细颗粒物浓度及粒径谱特征的研究 ..... 陆叶强,陈秋方,孙在,蔡志良,杨文俊 (3309)

疏勒河上游地表水水化学主离子特征及其控制因素 ..... 周嘉欣,丁永建,曾国雄,吴锦奎,秦甲 (3315)

河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量 ..... 陈朱虹,陈能汪,吴殷琪,莫琼利,周兴鹏,鲁婷,田蕴 (3325)

大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价 ..... 张雷,秦延文,马迎群,赵艳民,时瑶 (3336)

雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价 ..... 柏建坤,李潮流,康世昌,陈鹏飞,王建力 (3346)

北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析 ..... 李海燕,石安邦,瞿杨晨,岳靖淋 (3352)

黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布 ..... 李光耀,金军,何畅,王英,马召辉,李明园 (3358)

合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征 ..... 李如忠,杨继伟,钱靖,董玉红,唐文坤 (3365)

基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究 ..... 刘波,盛明,朱强,杨霜,檀炳超,范冉,南旭军,何茂阳,王国祥 (3373)

杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态 ..... 邵学新,梁新强,吴明,叶小齐,蒋科毅 (3381)

基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演 ..... 李渊,李云梅,吕恒,朱利,吴传庆,杜成功,王帅 (3389)

天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程:以涪江-嘉陵江为例 ..... 高洁,江韬,闫金龙,魏世强,王定勇,卢松,李璐璐 (3397)

利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质(DOM)浓度 ..... 李璐璐,江韬,卢松,闫金龙,高洁,魏世强,王定勇,郭念,赵铮 (3408)

Cu<sub>2</sub>O-Ag-AgBr/MA可见光催化剂的制备及其降解2-氯苯酚的研究 ..... 王冉,周雪峰,胡学香,胡春 (3417)

不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究 ..... 李欢旋,王金泉,马邕文,黄明智,王艳,陈杨梅 (3422)

还原脱氯-生物联合降解2,4-二氯苯氧乙酸 ..... 周红艺,曾思思,梁思,韩鉴 (3430)

多介质土壤滤层系统(MSL)与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较 ..... 宋颖,黄玉婷,葛川,张浩,陈昕,张志剑,罗安程 (3436)

不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究 ..... 金鹏康,常晋,王先宝,刘柯君,王晓昌 (3443)

气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响 ..... 李祥,张大林,黄勇,陈宗炬,袁怡 (3449)

微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究 ..... 刘吉宝,倪晓棠,魏源送,佟娟,王亚炜 (3455)

“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究 ..... 吴静,王广启,曹知平,李中华,胡玉瑛,王凯军,左剑恶 (3461)

温度对ABR-MBR复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析 ..... 吴鹏,陆爽君,徐乐中,刘捷,沈耀良 (3466)

污水处理厂尾水细菌群落结构分析 ..... 徐爱玲,任杰,宋志文,吴等等,夏岩 (3473)

沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究 ..... 国青青,刘锐,罗金飞,王根荣,陈吕军,刘笑 (3480)

内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析 ..... 李志华,张芹,白旭丽,刘毅 (3487)

基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析 ..... 李志华,白旭丽,张芹,刘毅,贺春博 (3492)

S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响 ..... 陈彩东,胡晓娜,章小强,刘惠君 (3498)

影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析 ..... 李艳利,李艳粉,徐宗学 (3504)

河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系 ..... 马文华,张玮,顾琬雯,张瑞雷,王丽卿 (3513)

*Fontibacter* sp. SgZ-2厌氧腐殖质/Fe(III)还原特性及电子传递机制研究 ..... 马晨,杨贵芹,陆琴,周顺桂 (3522)

基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析 ..... 艾建超,王宁,杨净 (3530)

石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究 ..... 杨涵,熊黑钢,陈学刚 (3537)

不同施磷量(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化 ..... 郭亮,李忠武,黄斌,王艳,张艳 (3546)

硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中的形态影响 ..... 杨世杰,唐冰培,王代长,饶伟,张亚楠,王丹,朱云集 (3553)

硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响 ..... 刘新伟,段碧辉,夏全杰,矫威,郭再华,胡承孝,赵竹青 (3564)

再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响 ..... 龚雪,王继华,关键飞,杨雪辰,陈黛慈 (3572)

西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征 ..... 秦华军,何丙辉,赵旋池,李源,毛文韬,曾清平 (3580)

黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片δ<sup>13</sup>C值的影响 ..... 杜雪莲,王世杰,罗绪强 (3587)

碳底物含量对厌氧条件下水稻土N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO、CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>排放的影响 ..... 陈诺,廖婷婷,王睿,郑循华,胡荣桂, Klaus Butterbach-Bahl (3595)

北京市典型绿化灌木阻滞吸附PM<sub>2.5</sub>能力研究 ..... 梁丹,王彬,王云琦,张会兰,杨松楠,李昂 (3605)

污泥焚烧过程中氯化物对Cd迁移行为的影响 ..... 刘敬勇,卓钟旭,孙水裕,罗光前,李晓明,谢武明,王玉洁,杨佐毅,赵素莹 (3612)

京津冀区域生产和消费CO<sub>2</sub>排放的时空特点分析 ..... 汪浩,陈操操,潘涛,刘春兰,陈龙,孙莉 (3619)

水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究 ..... 任春,江梅,邹兰,李晓倩,魏玉霞,赵国华,张国宁 (3632)

《环境科学》征稿简则(3279) 《环境科学》征订启事(3545) 信息(3364,3486,3552,3563)

# 硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响

刘新伟<sup>1,2</sup>, 段碧辉<sup>1,2</sup>, 夏全杰<sup>1,2</sup>, 矫威<sup>1,2</sup>, 郭再华<sup>1,2</sup>, 胡承孝<sup>1,2</sup>, 赵竹青<sup>1,2\*</sup>

(1. 华中农业大学资源与环境学院, 微量元素研究中心, 武汉 430070; 2. 新型肥料湖北省工程实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 本研究以优质高产甘蓝型油菜(湘农油 571)为试验材料,通过苗期土培和溶液培养试验,分析了硫肥对外源施硒条件下土壤硒赋存形态和硒价态变化的影响,旨在揭示硫调控油菜硒吸收的作用机制。结果表明,5 mg·kg<sup>-1</sup> 硫和 150 mg·kg<sup>-1</sup> 硫对油菜生长都有一定的促进作用,但这种促进都没有达到显著水平;施硫可以显著降低油菜地上部和根的硒含量,最高降幅分别为 64.0% 和 39.1%;施硫可以显著降低土壤 pH 值,最高可降低 0.65 个单位,显著增加土壤有机质含量,最高可增加 1.76 g·kg<sup>-1</sup>;施硫可以显著降低水溶态硒和铁锰氧化物结合态硒含量并显著增加有机结合态硒含量,而对交换态和残渣态硒含量的影响不显著;施硫可以显著降低水溶态并显著增加交换态中四价硒的含量,对这两种形态中的六价硒含量都表现为显著的降低作用,对负二价硒含量没有显著的影响;油菜对两种硒价态的吸收差异与硫密切相关,无硫时,六价硒处理的苗期油菜地上部和根的硒含量为四价硒处理的 7.3 倍和 3.2 倍,而硫浓度为 2 mmol·L<sup>-1</sup> 时,其硒含量却不及四价硒处理的 32.6% 和 8.7%。总体上,施用适量硫肥在改善作物生长的同时可以通过降低土壤 pH 值和增加有机质含量促使水溶态硒在土壤向铁锰氧化物结合态和有机结合态的钝化并抑制硒向六价态的转化来降低油菜对硒的吸收,对合理调控富硒地区作物硒含量,保证我国居民饮食质量和安全、土壤硒资源长效利用及区域经济发展具有重要意义。

**关键词:** 油菜(*Brassica napus* L.); 硒; 硫; 硒组分; 硒价态

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3564-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.09.044

## Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape

LIU Xin-wei<sup>1,2</sup>, DUAN Bi-hui<sup>1,2</sup>, XIA Quan-jie<sup>1,2</sup>, JIAO Wei<sup>1,2</sup>, GUO Zai-hua<sup>1,2</sup>, HU Cheng-xiao<sup>1,2</sup>, ZHAO Zhu-qing<sup>1,2</sup>

(1. Microelement Research Center, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Provincial Engineering Laboratory for New-Type Fertilizer, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The high-quality, high-yield rape (*Brassica napus* L. cv. Xiangnongyou 571) was chosen as the experimental material to undergo seedling stage soil cultivation and solution cultivation. This study was aimed to investigate the effects of sulfur (S) on the fraction and species of amend selenium (Se) in soil by applying S fertilizer, and to reveal the mechanism through which S controls the Se uptake of rape. The results showed that applications of both Se at 5 mg·kg<sup>-1</sup> and S at 150 mg·kg<sup>-1</sup> could provide some boost to rape growth, however such boost was unremarkable; S application could significantly reduce Se content in shoots and roots by as much as 64.0% and 39.1%, respectively; S application could significantly decrease the pH value and increase the organic matter content by as much as 0.65 units and 1.76 g·kg<sup>-1</sup>, respectively; S application could significantly decrease soluble Se and Fe/Mn oxide-bound Se, and significantly increase organic matter-bound Se, however, there was no remarkable effect on exchangeable and residual Se. S could significantly decrease the content of Se(IV) in the soluble Se and significantly increase the content of Se(IV) in the exchangeable Se, with remarkable decrease in Se(VI) content in both fractions, and no remarkable effect on Se(II). S had a profound effect on the uptake of Se by rape seedlings when Se(IV) and Se(VI) were applied. The Se contents in shoot and root of the Se(VI)-treated rape were 7.3 and 3.2 times respectively as high as that of the Se(IV)-treated rape, while with a S rate of 2 mmol·L<sup>-1</sup>, their Se contents were lower than 32.6% and 8.7% of that of the Se(IV)-treated rape. In conclusion, in addition to improving crop growth, appropriate amount of S fertilizer could also reduce soil pH and increase organic content, causing available Se in soil to be Fe/Mn oxide-bound and organic matter-bound, and retarding its transformation to Se(VI), thus reducing Se uptake by rape. This has significant value for regulation of Se content in crops from Se-rich regions, ensuring food quality and safety, benefiting the long-term use of soil Se resources and regional economic development.

**Key words:** rape (*Brassica napus* L.); selenium; sulfur; selenium fraction; selenium species

硒作为人和动物的必须微量元素,缺乏或过量都会造成不利影响<sup>[1]</sup>。人体硒的安全日摄入量为 50~400 μg<sup>[2]</sup>。土壤硒含量显著影响植物对硒的吸收和累积<sup>[3,4]</sup>,在我国湖北、陕西、云南、四川和湖南存在多个明显的富硒带<sup>[5,6]</sup>,土壤含硒量平均变

幅在 10~40 mg·kg<sup>-1</sup> 之间<sup>[5,7]</sup>,这些地区生产的富

收稿日期: 2014-02-26; 修订日期: 2014-03-28

基金项目: 湖北省产业规划支持项目

作者简介: 刘新伟(1988~),男,博士,主要研究方向为植物硒营养机制, E-mail: jiangcunzhen@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: zzzq@mail.hzau.edu.cn

硒农产品在市场上受到热捧,但 Hawkesford 等<sup>[8]</sup>认为土壤含硒量超过  $3.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  就存在硒过剩风险,特别是对于这些地区广泛种植的富硒能力突出的十字花科类的油菜,其很容易累积过量的硒而对人体产生危害,因此采取有效的农艺措施合理调控油菜硒含量具有重要现实意义. 硫和硒作为同族元素,物理化学性质相似,硫可以通过改善土壤理化性质和竞争吸附减少作物对硒的吸收<sup>[9,10]</sup>,而且硫是油菜的第四大营养元素,对于提高其产量和改善品质有着重要的作用<sup>[11]</sup>. 孟赐福等<sup>[12]</sup>对土壤有效硫与油菜相对产量进行相关分析,得出油菜缺硫的土壤有效硫临界指标为  $22.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 近年来随着大量不含硫的高浓度化肥施用的增加以及有机肥施用的减少,油菜缺硫已多有报道<sup>[12]</sup>,而且我国富硒地带多处在南方高温多雨区,硫缺乏现象就更为严重和普遍. 所以,通过施用硫酸来调控富硒地区油菜对硒的吸收可行性强.

一般认为,农业生产中低浓度硒可以改善作物的生长,提高作物的产量及品质,其促进作用多表现为提高作物的叶绿素含量,促进植物的光合作用,增强作物的抗氧化作用<sup>[13-15]</sup>. 植物吸收和累积硒的总量虽受土壤总硒影响,但其与土壤中硒的形态和价态更为相关<sup>[16]</sup>,根据与土壤结合成分的不同,一般将硒分为 5 种赋存形态,即:水溶态、可交换态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,因水溶态和交换态硒易被植物吸收利用而被称之为有效态硒,

与植物硒含量的相关性最好. 硒在土壤中按价态可划分为  $\text{Se}^0$  (元素态硒)、 $\text{Se}^{2-}$  (硒化物)、 $\text{Se}^{4+}$  (亚硒酸盐)和  $\text{Se}^{6+}$  (硒酸盐)等 4 种价态<sup>[17]</sup>,其中四价和六价硒是植物吸收硒的主要价态,但植物对这两种价态的吸收效率差异巨大,多项研究表明植物对土壤中六价硒的吸收效率显著大于四价硒<sup>[18-20]</sup>. 土壤中硒形态和价态的转化受土壤酸碱度、氧化还原电位、有机质和微生物种类等多种因素的影响,其中土壤酸碱度和氧化还原电位是影响土壤硒有效性的关键因素<sup>[21,22]</sup>. Elrashidi 等<sup>[23]</sup>认为  $\text{pE} + \text{pH} > 15$  时,六价硒为硒的稳定价态;  $7.5 < \text{pE} + \text{pH} < 15$  时,四价硒是硒的稳定价态.

目前对硫和硒的关系的研究多集中在六价硒方面<sup>[9,24-26]</sup>,相对于六价硒,四价硒具有毒性低,不易淋失,环境风险小等优点,在生产实践上也多选用四价硒作为硒肥肥源,而目前关于硫对两种硒形态吸收影响的比较以及对硒在土壤中赋存形态和价态的变化之间的关系缺乏系统性研究,本研究以此为切入点,旨在揭示硫调控油菜硒吸收的作用机制,对合理调控富硒地区作物硒含量,保证我国居民饮食质量和安全、土壤硒资源长效利用及区域经济发展具有重要意义.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤为灰潮土,其基本理化性质见表 1. 供试作物为油菜,品种为湘农油 571.

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the test soil

pH (土:水=1:2.5)	有机质 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	碱解氮 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效磷 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有效钾 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有效硫 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全硒 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
7.83	18.42	54.92	4.61	113.00	17.82	0.28

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 土培试验

将过 2 mm 筛的 8 kg 土装入直径 25 cm,高 27 cm 的钵中,设 3 个硫水平,施入量分别为 0、150、300  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,硫源为硫磺(文中分别用  $\text{S}_0$ 、 $\text{S}_{150}$  和  $\text{S}_{300}$  表示); 2 个硒水平,施入量分别为 0 和 5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  硒,硒源为亚硒酸钠(文中分别用  $\text{Se}_0$  和  $\text{Se}_5$  表示). 采用完全试验设计,每个处理重复 4 次. 其它肥料每盆施用量为: N 2.4 g,  $\text{P}_2\text{O}_5$  1.6 g,  $\text{K}_2\text{O}$  2.0 g, Mg 1.6 g, 8 mL 浓缩 1 000 倍 Arnon 营养液. 土壤先与硫磺拌匀,然后加水将土壤泡软,之后将其其他肥料配成溶液浇入土壤,充分搅拌均匀,平衡一周,待土壤成半湿润状态,将其捣匀. 油菜籽用

0.5% (体积比) NaOCl 表面灭菌消毒 15 min,用去离子水冲洗和浸泡,然后在 25℃ 的黑暗环境中用 0.5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  溶液进行催芽. 选取饱满度一致、出芽整齐的种子进行直播,每钵播种 20 粒,各钵随机摆放,期间统一管理,每钵定苗 4 株. 播种至第 74 d 收获,用直径约 3 cm 的打孔器每钵随机取 5 个点的土样进行混合.

#### 1.2.2 水培试验

催芽前处理同土培,露白后在纱布上用 0.5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液育苗,待根长为 2~3 cm 时移栽至 10 L 营养液的聚乙烯盆中培养,各株系材料随机排列种植. 植物生长在一个受控的室内环境中,条件如下:光子流量密度 (PFD) 为 240

$\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ ,光照周期  $14\text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$ ,温度为  $25^\circ\text{C}/18^\circ\text{C}$ (昼/夜)和  $65\% \sim 75\%$ 的相对湿度.标准营养液采用 Hogland-Arnon 配方,构成为: $5.04\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3$ ,  $5.00\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $1.99\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $1.03\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $9.14\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $46.26\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $0.38\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.77\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.32\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和  $50.00\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}(\text{III})\text{-EDTA}$ .该溶液 pH 值在  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MES}$ 缓冲液中用 KOH 调整到 6.0.营养液每天通气 2 次,每 3 d 更换一次,1/4 和 1/2 标准浓度先后各培养 6 d,选取生长一致的幼苗 6 株移入盛有 1.5 L 营养液的聚乙烯盆中标准浓度培养至 30 d 开始进行处理,试验设 3 个硫水平,分别为 0、2 和  $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,硒水平均为  $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,4 次重复,培养 24 h 后收获.硒、硫分别以亚硒酸钠( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ )、硒酸钠( $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )和硫酸镁( $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )的形式供应给植物,缺硫处理将硫酸盐更换为对应的氯化物,采用氯化镁( $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )来保证  $\text{Mg}^{2+}$ 离子浓度的一致.

### 1.3 样品制备

油菜幼苗分为地上部和根,  $105^\circ\text{C}$ 杀青 30 min,于  $65^\circ\text{C}$ 烘干至恒重,称重,磨碎存于自封袋密封待用.

土样自然风干后,过 20 和 100 目筛,采用连续浸提法提取各含硒组分<sup>[27~29]</sup>,具体步骤如下.

(1)水溶态 称取  $2.0000\text{ g}$ 过 100 目筛土壤样品于干净的 50 mL 聚丙烯离心管中,加入去离子水 20 mL,在  $25^\circ\text{C}$ 下以转速  $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 1 h,然后以  $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心 10 min,倾出上清液,过滤,待测.

(2)交换态 在(1)沉淀中加入  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 溶液 20 mL,在  $25^\circ\text{C}$ 下以转速  $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 2 h,离心及待测步骤同(1).

(3)铁锰氧化物结合态 在(2)沉淀中加入  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  20 mL,置于  $90^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热 50 min,期间以转速  $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 间歇振荡,离心及待测步骤同(1).

(4)有机结合态 在(3)沉淀中加入  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  20 mL,置于  $90^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热 2 h,期间以转速  $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 间歇振荡,离心及待测步骤同(1).

(5)残渣态 将(4)沉淀烘干,取出残渣,重新

研磨,称取  $1.0000\text{ g}$ 左右,以下操作同土壤总 Se 的测定.

每个提取态前后都将离心管称重用以扣除残留在沉淀中未被倾出出的硒.

### 1.4 样品测定

土壤基础五项采用常规方法测定,土壤有效硫采用  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-T}$ 比浊法进行测定.

植物总硒:采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (体积比为 4:1)消解,消解过程温度始终控制在  $180^\circ\text{C}$ 左右,消解液在  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 介质中进行还原,冷却后,定容过滤,采用北京吉天仪器有限公司生产的氢化物发生原子荧光光谱仪(HG-AFS-8220)测定硒.

土壤总硒:采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (3:2)消解,后续步骤同植物样硒测定.

硒形态及价态测定<sup>[28,29]</sup>:水溶态和交换态硒分为 3 种价态,①取部分滤液上机测定即为  $\text{Se}^{4+}$ 含量;②取部分滤液在  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 介质中  $100^\circ\text{C}$ 还原 15 min 后上机测定减去①即为  $\text{Se}^{6+}$ 含量;③取部分滤液先在  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中  $90^\circ\text{C}$ 氧化 1 h,然后在  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 介质中  $100^\circ\text{C}$ 还原 15 min 后上机测定减去①和②即为  $\text{Se}^{2-}$ 含量.铁锰氧化物结合态和有机结合态分别采用③和②方法测定,残渣态同土壤总硒测定.

### 1.5 数据分析

试验数据取 4 次重复的平均值和标准误差,采用 SPSS 17.0 软件进行方差分析,用 LSD 法检验差异的显著性,Excel 2013 和 Sigmaplot 进行制表绘图.

## 2 结果与分析

### 2.1 硫硒互作对苗期油菜生物量的影响

从表 2 可以看出,相比不施硒,施硒  $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 可以略微增加油菜地上部和根的生物量;相比不施硫,施硫  $150\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 对油菜地上部和根的生物量都表现为较明显的促进作用,  $300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 硫对油菜

表 2 硫硒互作对油菜生物量的影响<sup>1)</sup>

施硒量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	施硫量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	地上部干重 / $\text{g}\cdot\text{pot}^{-1}$	根干重 / $\text{g}\cdot\text{pot}^{-1}$
	0	$16.82 \pm 0.83\text{a}$	$4.82 \pm 0.37\text{a}$
0	150	$17.44 \pm 0.54\text{a}$	$5.36 \pm 0.32\text{a}$
	300	$16.54 \pm 0.77\text{a}$	$4.74 \pm 0.39\text{a}$
5	0	$16.96 \pm 0.38\text{a}$	$4.94 \pm 0.21\text{a}$
	150	$17.66 \pm 0.54\text{a}$	$5.50 \pm 0.23\text{a}$
	300	$16.80 \pm 0.74\text{a}$	$4.94 \pm 0.27\text{a}$

1) 同列之间小写字母不同表示差异达到 5% 的显著水平,下同

的生物量有略微的抑制作用,而施硒  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  可以减轻这种抑制. 总的来说,施硫和施硒对油菜生物量的影响都没有达到显著水平,油菜的生长处在一个相对正常的范围.

## 2.2 硫硒互作对苗期油菜各部位硒含量的影响

施硫显著 ( $P < 0.05$ ) 降低了施硒处理下油菜地上部和根中含硒量,  $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  硫对其降幅分别为  $62.9\%$ 、 $37.0\%$  和  $64.0\%$ 、 $39.1\%$ , 两个施硫处理之间的降幅没有显著差异 (图 1), 因此表明适量硫水平 ( $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 对油菜的硒吸收就可以达到一个最大的抑制效果. 不施硫时, 无论施硒与否, 根中含硒量都为地上部的 2 倍左右, 而施硫可以明显抑制硒由根向地上部的转移, 将其倍数提高为 3 倍左右.

## 2.3 硫对苗期油菜土壤中不同组分硒含量及土壤理化性质的影响

土壤水溶态和交换态硒作为易被油菜吸收利用的有效组分, 含量只占总量的  $12.9\%$  左右, 铁锰氧化物结合态和有机结合态硒作为低效态占总量的  $28.9\%$ , 而残渣态硒作为无效态占到了总量的  $58.2\%$  (表 3), 表明土壤施硒后, 短时间内就可以被吸附或固定, 从而转化为难以被油菜吸收利用的形态. 施硫显著 ( $P < 0.05$ ) 降低了土壤中的水溶态硒含量, 对交换态的硒含量影响不大, 显著 ( $P < 0.05$ ) 的增加了铁锰氧化物结合态和有机结合态的硒含量, 对残渣态硒含量也有一定的增幅, 表明硫促使硒在土壤中向难利用组分的转化.

为了进一步说明土壤硒组分变化与硫的关系, 本研究通过对土壤 pH 值和有机质含量这两项与硒在土壤中化学行为密切相关的指标进行了测定, 发现随着施硫量的增加, 土壤 pH 值显著 ( $P < 0.05$ ) 降

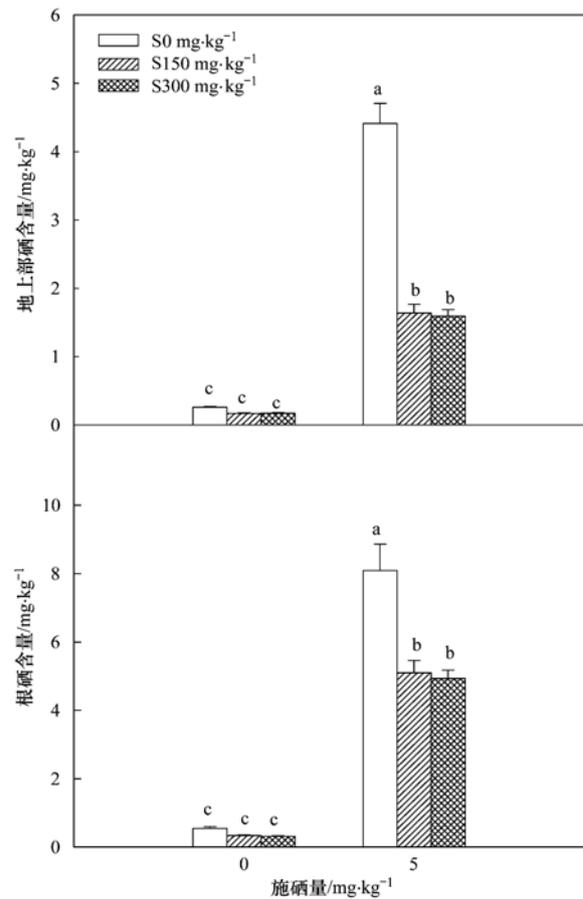


图 1 硫硒互作对油菜地上部和根中硒含量的影响

Fig. 1 Effects of different S and Se additions to soil on the Se concentrations in shoot and root of rape

低, 分别降低了  $0.27$  和  $0.65$  个单位 (图 2), 并且 3 个硫水平之间都达到了显著 ( $P < 0.05$ ) 差异; 施硫也显著 ( $P < 0.05$ ) 增加了土壤的有机质含量, 使有机质分别提升了  $1.46 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $1.76 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (图 2), 但两个施硫水平之间没有显著差异.

表 3 不同硫浓度下不同组分含硒量

Table 3 Se concentrations in different fractions of soil at increasing rates of S application to soil

处理	不同组分含硒量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$					总硒含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
	水溶态	交换态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	
$\text{Se}_5\text{S}_0$	$235.50 \pm 20.10\text{a}$	$528.39 \pm 38.45\text{a}$	$673.88 \pm 43.40\text{b}$	$705.65 \pm 23.23\text{b}$	$3008.59 \pm 332.78\text{a}$	$5152.01 \pm 339.59\text{a}$
$\text{Se}_5\text{S}_{150}$	$159.39 \pm 19.76\text{b}$	$532.44 \pm 46.00\text{a}$	$829.78 \pm 69.72\text{ab}$	$828.16 \pm 52.03\text{ab}$	$3223.91 \pm 359.34\text{a}$	$5573.68 \pm 382.90\text{a}$
$\text{Se}_5\text{S}_{300}$	$143.44 \pm 19.76\text{b}$	$549.50 \pm 25.49\text{a}$	$871.50 \pm 45.89\text{a}$	$939.28 \pm 79.82\text{a}$	$3416.10 \pm 262.44\text{a}$	$5919.82 \pm 229.38\text{a}$

## 2.4 硫对苗期油菜土壤有效态硒中各价态硒含量的影响

由于植物对四价和六价硒的吸收能力差异巨大, 所以本试验对有效态硒组分中的不同价态硒含量进行了测定 (表 4). 结果表明, 施硫明显降低了水溶态中各种价态硒含量, 其中对四价和六价硒的

降低均达到显著 ( $P < 0.05$ ) 水平, 并且对六价硒的降幅程度高于四价硒; 施硫虽然显著 ( $P < 0.05$ ) 增加了交换态中四价态硒含量, 但却显著 ( $P < 0.05$ ) 降低了六价硒含量; 负二价硒多以有机态结合存在, 含量较少, 基本不能被植物吸收利用<sup>[30]</sup>, 而且施硫对水溶态和交换态中的负二价硒含量均没有显著

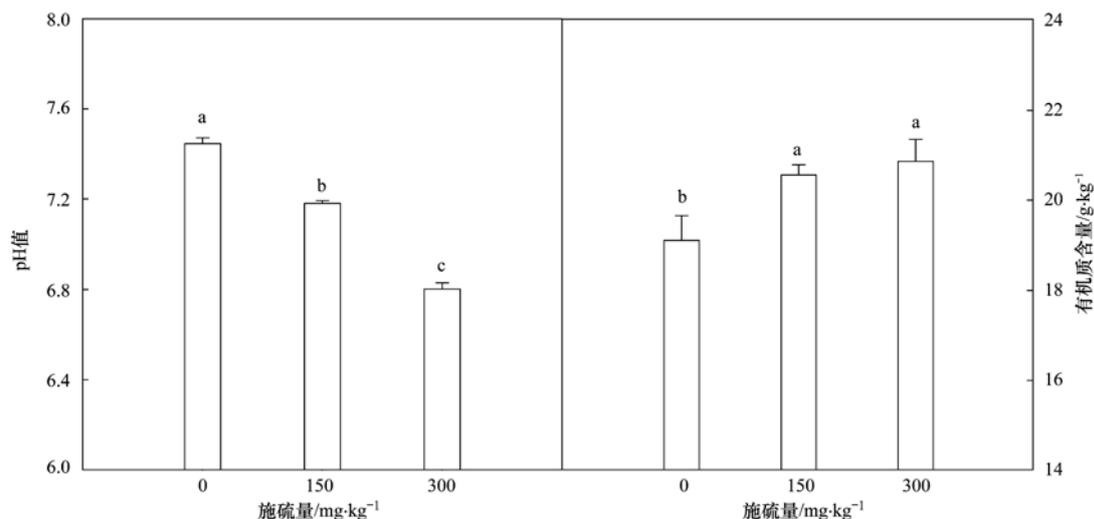


图2 不同硫浓度对土壤 pH 值和有机质含量的影响

Fig. 2 Effects of increasing concentrations of sulfur on the pH value and organic matter content of soil

表4 有效态硒组分中不同价态硒含量

Table 4 Se concentrations of different species in Soluble Se and Exchangeable Se fraction of soil at increasing rates of S application to soil

处理	水溶态硒/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$			交换态硒/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		
	$\text{Se}^{4+}$	$\text{Se}^{6+}$	$\text{Se}^{2-}$	$\text{Se}^{4+}$	$\text{Se}^{6+}$	$\text{Se}^{2-}$
$\text{Se}_5\text{S}_0$	$176.98 \pm 15.11\text{a}$	$33.98 \pm 2.24\text{a}$	$24.53 \pm 2.60\text{a}$	$345.86 \pm 25.17\text{b}$	$140.26 \pm 10.21\text{a}$	$42.26 \pm 4.72\text{a}$
$\text{Se}_5\text{S}_{150}$	$118.46 \pm 13.94\text{b}$	$21.51 \pm 1.78\text{b}$	$19.42 \pm 2.41\text{a}$	$396.95 \pm 25.61\text{ab}$	$81.24 \pm 3.85\text{b}$	$54.26 \pm 4.69\text{a}$
$\text{Se}_5\text{S}_{300}$	$107.34 \pm 13.96\text{b}$	$18.24 \pm 3.34\text{b}$	$17.87 \pm 1.54\text{a}$	$423.83 \pm 16.69\text{a}$	$69.01 \pm 4.00\text{b}$	$56.67 \pm 4.40\text{a}$

影响. 综合说明, 施硫抑制了土壤有效态硒组分中四价硒向六价硒的转化.

### 2.5 不同硒价态处理下油菜幼苗硒吸收与硫的关系

由于四价硒施入土壤后会有少量转化为六价硒, 而且硫磺在土壤中也会逐渐被氧化为硫酸根离子, 那么通过水培试验直观的明确硫酸盐与两种价态硒的吸收关系就显得很有必要. 笔者发现四价硒处理时, 无论何种硫水平对油菜地上部和根中硒含量均没有显著影响(图3); 六价硒处理时, 施硫显著( $P < 0.05$ )降低了油菜地上部和根中硒含量, 降幅可达96.2%和98.0%, 而且两个施硫水平降幅没有显著差异; 不施硫时, 六价硒处理下油菜地上部和根中硒含量为四价硒处理的7.3倍和3.2倍, 而施硫 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其硒含量均不及四价硒处理的32.6%和8.7%. 由此说明, 油菜对两种硒价态的吸收差异主要取决于溶液中硫酸根离子的多少.

## 3 讨论

### 3.1 硫对油菜硒吸收的影响

一般来说, 硒对于植物表现为低浓度促进, 高浓度抑制的生物学特性<sup>[31]</sup>, 前人研究发现, 土壤施硫

小于 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 对小白菜和小麦等多种作物具有促进作用<sup>[32,33]</sup>, 本试验也证明土壤施硫 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 对油菜的生物量有一定的促进效应, 袁光咏等<sup>[34]</sup>认为土壤施硫的临界值为 $15\sim 20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 一旦过量, 油菜产量会显著下降, 此时通过施硫可以竞争减少植物对硒的吸收和降低过量硒毒性并显著影响硒的累积和分配<sup>[9,10]</sup>, 本研究发现硫在显著抑制油菜硒吸收的同时促进了硒向地上部的转运(图1).

Mackowiak 等<sup>[35]</sup>通过大田试验发现, 在富硒土壤上施用 $1\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $2\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 单质硫或者硫酸钙都会显著抑制苜蓿和麦草对硒的吸收, 平均最大降幅均可达到60%以上, 而且两个硫浓度之间没有显著差异, 但其中单质硫的抑制效果更为明显, 而且单质硫能防止引入其他离子而产生干扰, 这也是本试验在土培中选用硫磺的主要原因; Cartes 等<sup>[36]</sup>研究得出硫肥可使 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土壤四价硒含量下黑麦草地上部硒含量至少降低33.0%, 但 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 硫的降低效果没有显著差异, 本研究也发现适量硫就可以显著降低施硫水平下油菜地上部和根的含硒量, 对其最大降幅分别可达64.0%和39.1%(图2), 而且这种降低也不会随着施硫量的

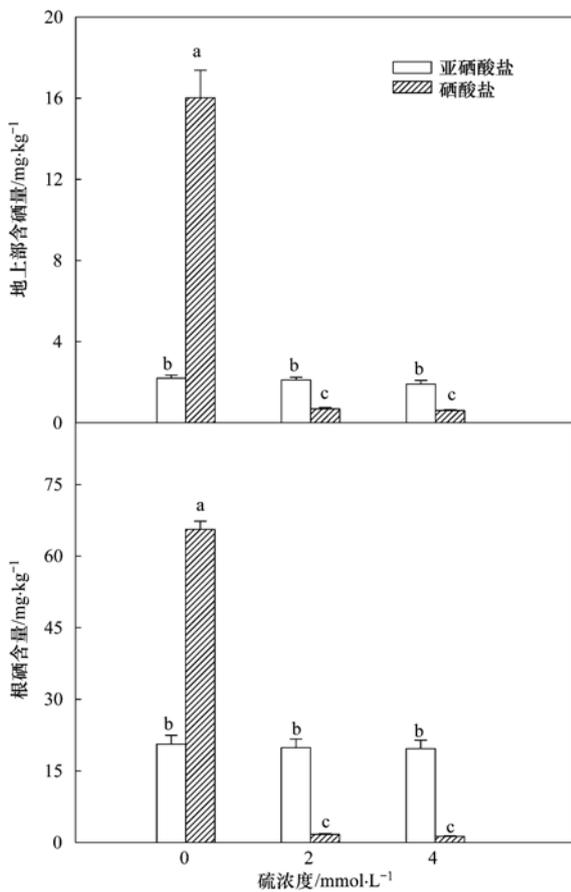


图3 硫对亚硒酸盐和硒酸盐处理下油菜地上部和根中硒含量的影响

Fig. 3 Effects of sulphate on the Se concentrations in shoot and root of rape seedlings supplied with selenite or selenate

增加而显著变化,表明硫对作物硒吸收的抑制存在一定的饱和浓度,通过水培试验我们也做出了进一步的验证,无论何种硒价态,2 mmol·L<sup>-1</sup>和4 mmol·L<sup>-1</sup>硫酸盐对油菜地上部和根硒吸收的抑制并没有显著差异,由此说明适量硫就能最大程度的抑制油菜对硒的吸收。

### 3.2 硫对土壤中硒赋存形态的影响

虽有研究认为作物对四价硒的吸收几乎不受硫酸盐的影响<sup>[37,38]</sup>,但多集中在溶液培养研究中,对于生产实践中田间复杂多变的环境并不是很适应。硒肥施入土壤后,短时间内会被土壤吸附和固定,80%~90%的硒或转化为低效或无效态(表3),Eich-Greatorex等<sup>[39]</sup>研究也表明施用硒肥的土壤中,只有5%~30%的硒被植物吸收利用,70%~90%的硒会残留在土壤中并随土壤环境的变化而发生迁移转化,从而对水体及人类健康造成潜在的危害。

土壤理化性质影响着硒在土壤中的存在形态,硒在有机质黏土矿物铁锰氧化物等土壤组分间不断

发生着吸附/解吸、沉淀/溶解、(生物)氧化/还原等过程,而这些过程均受到土壤酸碱性等因素的控制<sup>[40]</sup>。吴曦等<sup>[41]</sup>研究表明碱性土壤施用硫磺160 mg·kg<sup>-1</sup>时就可使土壤pH值降低0.5个单位,本研究发现硫磺最大可使土壤pH降低0.65个单位(图2),低pH值有利于铁的活化,四价硒与土壤中铁的氧化物和氢氧化物有极高亲和性,形成了溶解性极低亚硒酸铁,有效性大大降低<sup>[42~44]</sup>;微碱性土壤pH值的降低有利于提高土壤微生物活性,微生物的活动可加大土壤固定的四价硒的量和强度<sup>[45]</sup>;硫磺在土壤中的生物氧化过程能使土壤中磷细菌活性增强,促进土壤中难溶性磷溶解<sup>[41]</sup>,pH的降低有利于铁磷、钙磷和铝磷的溶解<sup>[46]</sup>,从而产生的磷酸根离子会抑制作物对四价硒的吸收<sup>[38,47]</sup>;有机硫作为有机质的组成成分,其含量与有机质呈显著正相关<sup>[48]</sup>,pH的降低可能会促使一些根际残渣物的腐熟,增加有机质含量<sup>[46]</sup>,有机质在腐殖化过程中产生的腐殖酸具有很强的络合能力,从而增加了对硒的固定<sup>[49]</sup>。瞿建国等<sup>[49]</sup>将各组分硒含量与土壤pH、有机质含量分别进行回归分析,得出可溶态硒含量与土壤pH呈正相关,与有机质含量呈负相关;而可交换态、有机物结合态和残渣态硒含量与土壤pH呈负相关,与有机质含量呈正相关;张艳玲等<sup>[50]</sup>认为有机结合态硒与土壤有机质含量呈显著正相关而与pH值呈显著负相关,可交换态硒含量与土壤pH和有机质含量无显著相关,这些结论与本研究都高度一致,综合说明了施硫促使了土壤中硒由有效态向低效或无效态的转化。

### 3.3 硫对土壤有效硒组分中硒价态的影响

不同土壤pH值和氧化还原条件下,硒的热力学稳定价态各异,一般认为中性或偏碱性土壤溶液中硒以六价硒为主,偏酸性土壤以四价硒为主,因此,土壤中四价硒会因为根际环境变化而发生价态转换<sup>[51]</sup>。油菜对四价硒和六价硒的吸收差异巨大,虽然施硫150 mg·kg<sup>-1</sup>和300 mg·kg<sup>-1</sup>对土壤交换态硒中的四价态硒提高量和六价态硒的降低量基本一致,均为65 μg·kg<sup>-1</sup>左右(表4),但是由于无硫情况下,油菜对六价硒的吸收远远大于四价硒,这一点在溶液培养中得到了很好的验证,六价硒处理的油菜地上部和根的硒含量为四价硒处理的7.3倍和3.2倍(图3),因此就解释了虽然施硫对土壤中交换态硒的总量影响不大,但可以通过影响价态变化降低其生物有效性。Shinmachi等<sup>[10]</sup>研究表明,在小麦种植过程中如果施硫不足,其根部硫酸盐转运蛋

白的表达能力就会增强,硒酸盐吸收因此增加,笔者推测缺硫情况下,六价硒吸收的增加也可能会促进土壤中四价硒向六价硒的转化,而施硫时,这种促进作用就会被抑制,因为本研究发现,施硫时,土壤水溶态硒中四价硒的降幅低于六价硒的降幅,薛瑞玲等<sup>[52]</sup>也认为植物对土壤不同价态硒吸收能力的差异会打破土壤中硒价态平衡,促使土壤中的硒价态发生转化。

#### 4 结 论

施用 150 mg·kg<sup>-1</sup> 硫肥在改善作物生长的同时可以通过降低土壤 pH 值 0.27 个单位和提高有机质含量 1.46 g·kg<sup>-1</sup> 从而促使硒在土壤中由水溶态向铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态等难利用形态的转化,同时抑制土壤有效态硒中四价态向六价态转化来降低油菜地上部和根对硒的吸收,降幅分别为 62.9% 和 37.0%,对合理调控富硒地区作物硒含量,保证我国居民饮食质量和安全、土壤硒资源长效利用及区域经济发展具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] Hamilton S J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **326**(1-3): 1-31.
- [2] Kieliszek M, Blazejak S. Selenium: Significance, and outlook for supplementation[J]. *Nutrition*, 2013, **29**(5): 713-718.
- [3] Navarro-Alarcon M, Cabrera-Vique C. Selenium in food and the human body: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **400**(1-3): 115-141.
- [4] Jardine T D, Kidd K A. Low concentrations of selenium in stream food webs of eastern Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(4): 785-791.
- [5] Luo K L, Xu L R, Tan J A, *et al.* Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China [J]. *Environmental Geology*, 2004, **45**(3): 426-432.
- [6] Zhu J, Wang N, Li S, *et al.* Distribution and transport of selenium in Yutangba, China: impact of human activities [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **392**(2-3): 252-261.
- [7] 张光弟,葛晓立,张琦玲,等. 湖北恩施硒中毒区土壤硒的分布及其控制因素[J]. *中国地质*, 2001, **28**(9): 36-40.
- [8] Hawkesford M J, Zhao F J. Strategies for increasing the selenium content of wheat[J]. *Journal of Cereal Science*, 2007, **46**(3): 282-292.
- [9] Stroud J L, Zhao F J, Buchner P, *et al.* Impacts of sulphur nutrition on selenium and molybdenum concentrations in wheat grain[J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, **52**(1): 111-113.
- [10] Shinmachi F, Buchner P, Stroud J L, *et al.* Influence of sulfur deficiency on the expression of specific sulfate transporters and the distribution of sulfur, selenium, and molybdenum in wheat [J]. *Plant Physiology*, 2010, **153**(5): 327-36.
- [11] 黄启为,杨志辉,胡树林,等. 硫肥对油菜产量及品质的影响[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2001, **27**(4): 276-279.
- [12] 孟赐福,吕晓男,曹志洪,等. 水稻和油菜施硫的增产效应及土壤有效硫临界指标的研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2004, **10**(2): 218-220.
- [13] Yu X Z, Gu J D. Metabolic responses of weeping willows to selenate and selenite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2007, **14**(7): 510-517.
- [14] Lyons G H, Genc Y, Soole K, *et al.* Selenium increases seed production in Brassica [J]. *Plant and Soil*, 2009, **318**(1-2): 73-80.
- [15] Chu J Z, Yao X Q, Yue Z W, *et al.* The effects of selenium on physiological traits, grain selenium content and yield of winter wheat at different development stages [J]. *Biological Trace Element Research*, 2013, **151**(3): 434-440.
- [16] Harada T, Takahashi Y. Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil-water system [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(5): 1281-1294.
- [17] Pyrzyńska K. Determination of selenium species in environmental samples [J]. *Microchimica Acta*, 2002, **140**(1-2): 55-62.
- [18] Seppänen M M, Kontturi J, Heras I L, *et al.* Agronomic biofortification of Brassica with selenium-enrichment of SeMet and its identification in Brassica seeds and meal [J]. *Plant and Soil*, 2010, **337**(1-2): 273-283.
- [19] Kikkert J, Hale B, Berkelaar E. Selenium accumulation in durum wheat and spring canola as a function of amending soils with selenite, selenate and or sulphate [J]. *Plant and Soil*, 2013, **372**(1-2): 629-641.
- [20] Cartes P, Gianfreda L, Mora M. Uptake of selenium and its antioxidant activity in ryegrass when applied as selenate and selenite forms [J]. *Plant and Soil*, 2005, **276**(1-2): 359-367.
- [21] Ashworth D, Moore J, Shaw G. Effects of soil type, moisture content, redox potential and methyl bromide fumigation on  $K_d$  values of radio-selenium in soil [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, **99**(7): 1136-1142.
- [22] Hockin S L, Gadd G M. Linked redox precipitation of sulfur and selenium under anaerobic conditions by sulfate-reducing bacterial biofilms [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, **69**(12): 7063-7072.
- [23] Elrashidi M, Adriano D, Workman S, Lindsay W. Chemical equilibria of selenium in soils: a theoretical development [J]. *Soil Science*, 1987, **144**(2): 141-152.
- [24] Hajiboland R, Amjad L. The effects of selenate and sulphate supply on the accumulation and volatilization of Se by cabbage, kohlrabi and alfalfa plants grown hydroponically [J]. *Agricultural and Food Science*, 2008, **17**(2): 177-190.
- [25] Schiavon M, Pittarello M, Pilon-Smits E A H, *et al.* Selenate and molybdate alter sulfate transport and assimilation in *Brassica juncea* L. Czern. : Implications for phytoremediation [J].

- Environmental and Experimental Botany, 2012, **75**: 41-51.
- [26] Renkema H, Koopmans A, Kersbergen L, *et al.* The effect of transpiration on selenium uptake and mobility in durum wheat and spring canola[J]. *Plant and Soil*, 2012, **354**(1-2): 239-250.
- [27] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态[J]. *环境化学*, 1997, **16**(3): 277-283.
- [28] Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **31**(5): 133-139.
- [29] 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.
- [30] Canton S P, Van Derveer W D. Selenium toxicity to aquatic life: An argument for sediment-based water quality criteria [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, **16**(1): 1255-1259.
- [31] 王永勤, 曹家树, 李建华, 等. 施硒对大蒜产量和含硒量的影响[J]. *园艺学报*, 2001, **28**(5): 425-429.
- [32] 付冬冬, 王松山, 梁东丽, 等. 不同价态外源硒对冬小麦生长及生理代谢的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, **30**(8): 1500-1507.
- [33] 付冬冬, 段曼莉, 梁东丽, 等. 不同价态外源硒对小白菜生长及养分吸收的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2011, **17**(2): 358-365.
- [34] 袁光咏, 陈仲西, 金河成, 等. 土壤硒对油菜含硒量、生长和产量的影响[J]. *中国油料*, 1992, (1): 39-41.
- [35] Mackowiak C L, Amacher M C. Soil sulfur amendments suppress selenium uptake by alfalfa and Western wheatgrass[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, **37**(3): 772-779.
- [36] Cartes P, Shene C, Mora M L. Selenium distribution in ryegrass and its antioxidant role as affected by sulfur fertilization [J]. *Plant and Soil*, 2006, **285**(1-2): 187-195.
- [37] Zhang L H, Shi W M, Wang X C. Difference in selenite absorption between high-and low-selenium rice cultivars and its mechanism[J]. *Plant and Soil*, 2006, **282**(1-2): 183-193.
- [38] Li H F, McGrath S P, Zhao F J. Selenium uptake, translocation and speciation in wheat supplied with selenate or selenite [J]. *New Phytologist*, 2008, **178**(1): 92-102.
- [39] Eich-Greatorex S, Sogn T A, Øgaard A F, *et al.* Plant availability of inorganic and organic selenium fertiliser as influenced by soil organic matter content and pH [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2007, **79**(3): 221-231.
- [40] 王松山, 梁东丽, 魏威, 等. 基于路径分析的土壤性质与硒形态的关系[J]. *土壤学报*, 2011, **48**(4): 823-830.
- [41] 吴曦, 陈明昌, 杨治平. 碱性土壤施硫磺对油菜生长、土壤 pH 和有效磷含量的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2007, **13**(4): 671-677.
- [42] Øgaard A F, Sogn T A, Eich-Greatorex S. Effect of cattle manure on selenate and selenite retention in soil [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2006, **76**(1): 39-48.
- [43] Vaudel M, Sickmann A, Martens L. Peptide and protein quantification: A map of the minefield [J]. *Proteomics*, 2010, **10**(4): 650-670.
- [44] Wang S, Liang D, Wang D, *et al.* Selenium fractionation and speciation in agriculture soils and accumulation in corn (*Zea mays* L.) under field conditions in Shaanxi Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **427-428**: 159-64.
- [45] Darcheville O, Février L, Haichar F Z, *et al.* Aqueous, solid and gaseous partitioning of selenium in an oxic sandy soil under different microbiological states [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, **99**(6): 981-992.
- [46] 林世玲. 硫肥和 pH 值的变化对土壤有效磷含量和作物产量的影响[D]. 兰州: 兰州大学, 2011, 28-33.
- [47] 郭璐, 满楠, 梁东丽, 等. 小白菜对外源硒酸盐和亚硒酸盐动态吸收的差异及其机制研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3272-3279.
- [48] Wilhelm Scherer H. Sulfur in soils [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2009, **172**(3): 326-335.
- [49] 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): 399-403.
- [50] 张艳玲, 潘根兴, 胡秋辉, 等. 江苏省几种低硒土壤中硒的形态分布及生物有效性[J]. *植物营养与肥料学报*, 2002, **8**(3): 355-359.
- [51] Gregorio S, Lampis S, Malorgio F, *et al.* *Brassica juncea* can improve selenite and selenate abatement in selenium contaminated soils through the aid of its rhizospheric bacterial population [J]. *Plant and Soil*, 2006, **285**(1-2): 233-244.
- [52] 薛瑞玲, 梁东丽, 王松山, 等. 外源亚硒酸盐和硒酸盐在土壤中的价态转化及其生物有效性[J]. *环境科学*, 2011, **32**(6): 1726-1733.

## CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region .....	LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i>	(3239)
Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years .....	LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, <i>et al.</i>	(3247)
Temporal Variation of Background Atmospheric CO <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> at Mount Waliguan, China .....	LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, <i>et al.</i>	(3256)
Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM <sub>2.5</sub> in Shanghai Urban Area .....	ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, <i>et al.</i>	(3263)
Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China .....	WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i>	(3271)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in PM <sub>2.5</sub> During Typical Winter Days in Wuxi City .....	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i>	(3280)
Emission Characteristics of PM <sub>2.5</sub> from Blast Furnace Iron Making .....	FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, <i>et al.</i>	(3287)
Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing .....	QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i>	(3293)
Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis .....	BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, <i>et al.</i>	(3302)
Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles .....	LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, <i>et al.</i>	(3309)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls .....	ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, <i>et al.</i>	(3315)
Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir .....	CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, <i>et al.</i>	(3325)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China .....	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, <i>et al.</i>	(3336)
Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments .....	BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, <i>et al.</i>	(3346)
Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park .....	LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, <i>et al.</i>	(3352)
Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River .....	LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, <i>et al.</i>	(3358)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China .....	LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, <i>et al.</i>	(3365)
Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation .....	LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, <i>et al.</i>	(3373)
Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland .....	SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, <i>et al.</i>	(3381)
Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation .....	LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i>	(3389)
Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation; A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River .....	GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i>	(3397)
Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas .....	LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i>	(3408)
Synthesis of Cu <sub>2</sub> O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol .....	WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, <i>et al.</i>	(3417)
Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7 .....	LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i>	(3422)
Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation .....	ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, <i>et al.</i>	(3430)
Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland .....	SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, <i>et al.</i>	(3436)
Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process .....	JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, <i>et al.</i>	(3443)
Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor .....	LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3449)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes .....	LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i>	(3455)
Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content .....	WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, <i>et al.</i>	(3461)
Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community .....	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i>	(3466)
Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant .....	XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(3473)
Pilot-Scale Cultivation of <i>Spirulina plantensis</i> with Digested Piggery Wastewater .....	GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, <i>et al.</i>	(3480)
Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration .....	LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, <i>et al.</i>	(3487)
Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map .....	LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, <i>et al.</i>	(3492)
Influence of S-Metolachlor and Cd <sup>2+</sup> on Photosynthesis of <i>Scenedesmus obliquus</i> .....	CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, <i>et al.</i>	(3498)
Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales .....	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue, <i>et al.</i>	(3504)
Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai .....	MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, <i>et al.</i>	(3513)
Anaerobic Reduction of Humus/Fe(III) and Electron Transport Mechanism of <i>Fontibacter</i> sp. SgZ-2 .....	MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, <i>et al.</i>	(3522)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model .....	AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing, <i>et al.</i>	(3530)
Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City .....	YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang, <i>et al.</i>	(3537)
Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, <i>et al.</i>	(3546)
Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice ( <i>Oryza sativa</i> L.) and Its Speciation in Soil .....	YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, <i>et al.</i>	(3553)
Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape .....	LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, <i>et al.</i>	(3564)
Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms .....	GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, <i>et al.</i>	(3572)
Influence of Different Slope Position and Profile in <i>Disporopsis pernyi</i> Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China .....	QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, <i>et al.</i>	(3580)
Effects of Different Soil Types on the Foliar δ <sup>13</sup> C Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province .....	DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang, <i>et al.</i>	(3587)
Effect of Carbon Substrate Concentration on N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, NO, CO <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition .....	CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, <i>et al.</i>	(3595)
Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest PM <sub>2.5</sub> .....	LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, <i>et al.</i>	(3605)
Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process .....	LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO <sub>2</sub> Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region; an Economic Input-Output Analysis .....	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i>	(3619)
Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry .....	REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, <i>et al.</i>	(3632)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年9月15日 第35卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 9 Sep. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@reeces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@reeces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行