

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

薛瑞玲, 梁东丽*, 王松山, 付冬冬, 段曼莉, 徐梦

(西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100)

摘要: 采用土培盆栽试验和化学分析方法相结合的方法, 研究了外源亚硒酸盐和硒酸盐态硒在土壤中的价态转化及其生物有效性, 旨在为富硒蔬菜的开发和硒污染土壤的生物修复提供依据. 结果表明, 当土壤中外源施入亚硒酸盐时, 小白菜不同生长期土壤总硒、 Se(IV) 和 Se(0) 含量均随外源硒浓度的增加显著升高 ($p < 0.05$); 而当土壤外源施入硒酸盐时, 小白菜不同生长期土壤总硒、 Se(IV) 、 Se(VI) 和 Se(0) 含量均随外源硒浓度的增大显著升高 ($p < 0.05$). 土壤中外源添加亚硒酸盐 (Se(IV)) 或硒酸盐 (Se(VI)) 后, 土壤不同价态硒发生了相互转化, 部分施入的 Se(IV) 和 Se(VI) 转化为 Se(0) . 当施入外源亚硒酸盐态硒浓度 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时小白菜的生长无显著影响, 而外源硒酸盐态硒浓度 $\geq 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 小白菜根部生物量即显著下降, 当硒浓度 $\geq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 显著抑制了小白菜根的伸长及地上部的生长 ($p < 0.05$), 而高浓度硒酸盐对小白菜生长的毒害作用大于亚硒酸盐. 土壤外源添加亚硒酸盐时, 小白菜根部为硒的主要累积部位; 而外源添加硒酸盐时, 小白菜地上部更易累积硒. 硒酸盐态硒的生物有效性及其在小白菜体内的迁移能力大于亚硒酸盐态硒, 因此硒酸盐处理的小白菜地上部和根部硒含量均显著高于亚硒酸盐处理 ($p < 0.05$). 在土壤中硒的各种价态中以 Se(VI) 对小白菜硒含量的贡献最大. 高浓度硒酸盐和亚硒酸盐对小白菜生长的影响不同, 源于小白菜对不同形态硒吸收、转运和累积的差异, 而不同形态硒在土壤中的价态转化又反过来进一步影响到小白菜对硒的吸收及转运.

关键词: 亚硒酸盐; 硒酸盐; 小白菜 (*Brassica rapa* L. Chinensis Group); 硒价态; 生物有效性

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2011)06-1726-08

Valence State Changes and Bioavailability of Selenium in Soil Treated with Selenite and Selenate

XUE Rui-ling, LIANG Dong-li, WANG Song-shan, FU Dong-dong, DUAN Man-li, XU Meng

(College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Pot experiments were conducted to study valence state changes and bioavailability of selenium in soil treated with selenite and selenate. The objective of the study was to provide information for bioavailability, biogeochemical cycling and environmental action of selenium in soil. The results showed that the total selenium, Se(IV) and Se(0) concentration of the soil treated with selenite increased significantly with the increase of selenium concentration at different growth stages of pakchoi. In different growth phases, soil total selenium, Se(IV) , Se(VI) and Se(0) concentration increased remarkably when selenate concentration increased. The valence state changes of selenium were observed in soil treated with selenite and selenate. Se(IV) and Se(VI) were transformed into Se(0) with the growth of pakchoi. Roots were the dominant sites for selenium accumulation in selenite-supplied pakchoi, whereas shoots were the major sinks for selenate accumulation. Shoots and roots selenium content in selenate-treated pakchoi were significantly higher than that in selenite-treated pakchoi. The bioavailability and mobility efficiency of selenate in pakchoi were greater than selenite. Selenium accumulation in pakchoi was more contributed to soil Se(VI) concentration than other valence selenium.

Key words: selenite; selenate; pakchoi (*Brassica rapa* L. Chinensis Group); selenium valence state; bioavailability

硒是环境中重要的生命元素, 是人体和动物必需的微量元素, 硒过量或缺乏均会导致人和动物产生疾病^[1,2]. 适量硒能提高动物机体的免疫机能、抗癌、保护心脏, 还能预防和抑制镉、砷、汞、银等有毒元素对机体的伤害^[3], 但硒缺乏、适量和毒害剂量间的差异很小^[1,4], 因此, 有关硒的研究受到多学科的關注.

硒在土壤中以多种价态存在, 可分为亚硒酸盐 Se(IV) 、硒酸盐 Se(VI) 、元素硒 Se(0) 和硒化物

Se(II) ^[5,6]. 其中, 土壤中的 Se(IV) 和 Se(VI) 是自然条件下作物吸收硒的主要形式^[7,8], 但植物对二者的利用能力却有很大差别. 试验证明, 土施或叶面喷施六价硒的植物中硒含量显著高于施用四价

收稿日期: 2010-06-24; 修订日期: 2010-09-28

基金项目: 公益性行业 (农业) 科研专项经费 (200903015-05); 西北农林科技大学“创新团队建设计划”项目

作者简介: 薛瑞玲 (1986), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: xueruiling1985@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dongliliang2005@yahoo.com

硒^[9-12];这可能与土壤对亚硒酸盐的特殊吸附造成Se(IV)的有效性降低有关,也可能是Se(IV)被还原为植物难以利用的元素态硒Se(0)或硒化物所致^[13]. 硒在土壤的迁移转化规律、生物有效性不仅取决于其总浓度,还依赖于其存在的化学形态和价态^[14,15]. 此外,同种土壤上不同种类或基因型作物对硒的吸收、累积各异^[16-18]. 在一般的农作物中,十字花科植物积累的硒量最高,其次是豆科植物,谷类植物最低^[19,20]. 小白菜是常见的十字花科植物,近年来被广泛用于富硒蔬菜的开发及重金属污染修复的研究中^[21,22]. 关于不同形态硒的生物有效性的研究多集中在硒与土壤其它组分结合形态方面^[23,24],对于土壤硒价态转化与生物有效性方面的研究鲜有报道. 本研究采用土培盆栽试验,以小白菜为供试作物,分析了土壤中添加不同浓度的外源亚硒酸盐和硒酸盐后,土壤硒价态转化及其对小白菜硒有效性的影响,旨在为富硒蔬菜的开发和硒污染土壤的生物修复提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料

土样采自西北农林科技大学南校区试验田,为红油土,采用多点取样法采集表层0~20 cm土壤. 土壤的基本理化性状为:pH 7.75, CEC 23.34 cmol·kg⁻¹,黏粒 39.5%, 碳酸钙 55.00 g·kg⁻¹;有机质 16.33 g·kg⁻¹,全氮 1.112 6 g·kg⁻¹,全硒 0.235 mg·kg⁻¹, Se(IV) 0.089 mg·kg⁻¹, Se(VI) 0.123 mg·kg⁻¹, Se(0) 0.023 mg·kg⁻¹.

供试硒为亚硒酸钠和硒酸钠试剂,均为天津化学试剂厂生产的分析纯试剂. 小白菜(*Brassica chinensis*)品种为秦白2号,由西北农林科技大学园艺学院种子公司提供.

1.2 试验设计

考虑到低浓度的硒促进小白菜的生长,而高浓度的硒抑制小白菜的生长^[25],兼顾营养和污染修复2个方面考虑. 本试验共设13个处理,分别为对照CK,亚硒酸盐和硒酸盐按硒浓度各设0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、20.0 mg·kg⁻¹ 6个浓度水平,每个处理重复12次. 具体方法为:选择内径8 cm、深度10 cm的塑料盆,每盆装风干土2.3 kg,每kg土施入0.15 g N和0.1 g P₂O₅,硒盐按盆配制成溶液后,用小型喷雾器喷入土样充分混匀,装盆. 平衡10 d后播种,2009年6月26日播种,待小白菜出苗后每盆定植6株,于7月12日(15 d)、7月27日(30 d)、8月12日(45 d)每个处理分别取4盆植物样和土样,测定小白菜地上部、根部生物量及其硒含量,并测定土壤中不同价态硒含量. 植株在温室中生长,定期浇水,保持土壤湿度为田间持水量的70%.

1.3 测定指标和方法

在小白菜出苗后15、30和45 d时,收获植物,方法是将小白菜连根取出,去除根上土壤,用水冲洗,并经蒸馏水洗涤,吸水纸吸干,将植株地上和根部分开后,于105℃下杀青30 min后在70℃下烘至恒重,称取地上部和根部干重. 小白菜地上部和根部硒含量采用硝酸:高氯酸(4:1)消解,6 mol/L盐酸还原,氢化物发生原子荧光光谱法测定(GB/T 5009.93-2003). 与此同时采集土样,测定土壤总硒、4价硒Se(IV)、6价硒Se(VI)、0价硒Se(0)含量. 土壤不同价态硒含量测定采用逐步提取-氢化物发生原子荧光光谱法^[26],具体操作步骤见图1.

按图1步骤提取、测定每步提取液的硒含量后,土壤中不同价态硒含量计算方法如下:Se(IV) = Se^{1.1} + Se^{2.1}, Se(VI) = Se^{1.2} - Se^{1.1}, Se(0) = Se³, Se(II) = (Se^{1.3} - Se^{1.2}) + (Se^{2.2} - Se^{2.1}). 试验测定

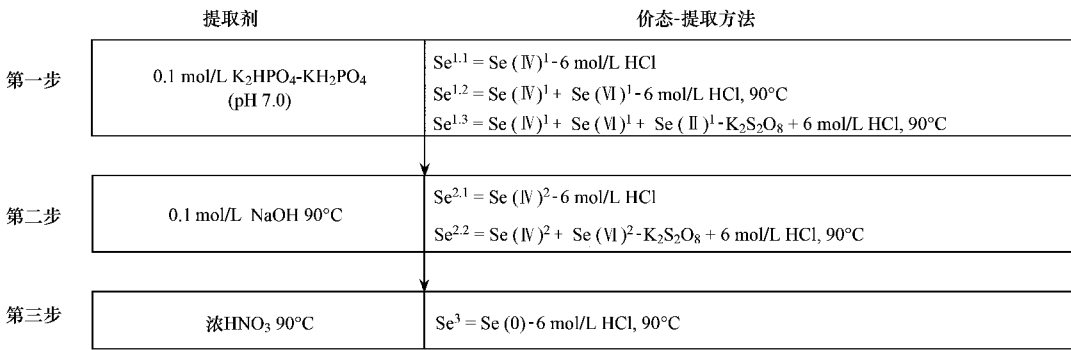


图1 逐步提取-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤不同价态硒

Fig. 1 Selenium speciation of soil determined with sequential extractions and hydride generation atomic fluorecence spectrometry

结果中Se(Ⅱ)含量多为负值或0,因此结果分析中去除对Se(Ⅱ)含量的分析.

土壤理化性质用常规分析方法^[27]. 同时用石灰岩土(GBW 07404)和圆白菜样(GBW 10014)作为质量控制样品,实测质控样值石灰岩土(0.61±0.13) mg·kg⁻¹ [标准值为(0.63±0.18) mg·kg⁻¹],圆白菜为(0.21±0.01) mg·kg⁻¹ [标准值为(0.20±0.03) mg·kg⁻¹].

1.4 数据分析

采用 SPSS 数据统计软件对数据进行统计分析.

2 结果与分析

2.1 外源亚硒酸盐和硒酸盐对土壤硒价态转化的影响

由表1可知,土壤中添加亚硒酸盐时,小白菜不同生长期土壤总硒、Se(Ⅳ)和Se(0)含量均随外源硒浓度的增加显著升高($p < 0.05$),说明施入土

壤的部分Se(Ⅳ)还原为Se(0). 小白菜各生长期各亚硒酸盐浓度处理土壤中以Se(Ⅳ)为主,少部分以Se(0)形态存在. 各个处理土壤的总硒、Se(Ⅳ)、Se(0)和Se(Ⅵ)浓度均随小白菜生长对硒的吸收增加而逐渐下降,以Se(Ⅵ)含量下降最为显著,在种植30 d和45 d后土壤中均未检测出Se(Ⅵ),其次是土壤中的Se(Ⅳ),变化幅度最小的是土壤中的Se(0).

此外,土壤中不同价态硒浓度占总硒的百分数随着小白菜的生长也发生了变化. Se(Ⅳ)占总硒的百分数随小白菜的生长有逐渐增大的趋势,以生长45 d时百分数最高;小白菜生长15 d时,各处理土壤中Se(Ⅵ)占总硒的百分数随外源硒浓度的增加呈逐渐下降趋势,CK处理的Se(Ⅵ)占总硒的百分数最高为22.04%,其余各浓度处理均低于9%;除CK外,各浓度亚硒酸盐处理土壤Se(0)占总硒的百分数均小于20%,且随外源硒浓度的增加无显著变化.

表1 亚硒酸盐处理土壤中硒的价态转化¹⁾
Table 1 Valence state changes of selenium in soil treated with selenite

采样时间 /d	硒浓度 /mg·kg ⁻¹	总 Se /mg·kg ⁻¹	Se(Ⅳ)		Se(Ⅵ)		Se(0)	
			含量/mg·kg ⁻¹	占总硒/%	含量/mg·kg ⁻¹	占总硒/%	含量/mg·kg ⁻¹	占总硒/%
15	0(CK)	0.123±0.014g	0.032±0.001g	26.45	0.027±0.005c	22.04	0.063±0.014e	51.50
	0.5	0.479±0.011f	0.336±0.06f	70.11	0.037±0.008c	7.82	0.077±0.004e	16.05
	1	0.913±0.045e	0.624±0.019e	68.40	0.081±0.016b	8.92	0.146±0.020d	16.04
	2.5	1.616±0.067d	1.252±0.048d	77.48	0.036±0.007c	2.21	0.196±0.023d	12.10
	5	3.911±0.042c	3.071±0.055c	78.53	0.136±0.023a	3.48	0.437±0.035c	11.18
	10	7.183±0.078b	5.939±0.074b	82.68	0.054±0.012bc	0.75	0.884±0.045b	12.31
30	20	14.380±0.202a	12.472±0.090a	86.73	0.128±0.040a	0.89	1.517±0.100a	10.55
	0(CK)	0.050±0.001g	0.033±0.001g	66.30	—	—	0.017±0.002e	33.70
	0.5	0.372±0.018f	0.294±0.009f	79.11	—	—	0.078±0.010de	20.80
	1	0.637±0.017e	0.572±0.013e	89.68	—	—	0.066±0.005de	10.32
	2.5	1.322±0.044d	1.181±0.024d	89.36	—	—	0.105±0.012d	7.91
	5	3.330±0.120c	3.043±0.048c	91.38	—	—	0.240±0.044c	7.22
45	10	6.324±0.286b	5.667±0.291b	89.61	—	—	0.547±0.051b	8.64
	20	12.236±0.335a	10.743±0.315a	87.79	—	—	1.043±0.089a	8.53
	0(CK)	0.050±0.005e	0.033±0.002f	65.78	—	—	0.017±0.005d	34.22
	0.5	0.323±0.026ef	0.290±0.025ef	89.75	—	—	0.033±0.004d	10.25
	1	0.654±0.026de	0.597±0.014e	91.28	—	—	0.057±0.012d	8.72
	2.5	1.316±0.050d	1.234±0.043d	93.72	—	—	0.083±0.008d	6.28
	5	3.416±0.171c	3.092±0.096c	90.50	—	—	0.324±0.109c	9.50
	10	6.382±0.748b	5.571±0.699b	87.29	—	—	0.515±0.123d	8.07
	20	12.874±0.556a	11.427±0.532a	88.77	—	—	1.115±0.018a	8.66

1) 不同小写字母表示在0.05水平上差异显著(LSD检验);“—”表示未检测出Se(Ⅵ);“占总硒%”代表不同价态硒占土壤总硒的百分数(%),下同

由表2可知,土壤中添加硒酸盐时,小白菜各生长期土壤总硒、Se(Ⅳ)、Se(Ⅵ)和Se(0)含量均随外源硒浓度的增加显著升高($p < 0.05$),说明施入土壤的部分Se(Ⅵ)还原为Se(Ⅳ)和Se(0).在施入土壤15、30和45 d后各硒酸盐浓度处理土壤总硒、

Se(Ⅳ)、Se(0)含量间差异不显著;与此不同,除最高浓度处理(20 mg·kg⁻¹)外,其它硒酸盐处理土壤Se(Ⅵ)含量均随硒施入时间的延长和小白菜的生长显著下降.当硒施入30 d和45 d时,当外源硒浓度<1 mg·kg⁻¹时,土壤中未检测出Se(Ⅵ),且低浓

度硒酸盐处理土壤中硒主要以 Se(Ⅳ) 形态为主(66% ~80%),高浓度硒酸盐处理土壤Se(Ⅵ)含量显著高于Se(Ⅳ)含量,且在小白菜生长的 15、30 和 45 d 引起土壤中Se(Ⅵ)高于Se(Ⅳ)的硒浓度分别为 5、10 和 20 mg·kg⁻¹,有逐渐增高的趋势.

土壤施入硒酸盐后,不同价态硒浓度占总硒的百分数发生了变化.土壤Se(Ⅳ)含量随外源硒浓度的增加呈先增大,在硒浓度 2.5 mg·kg⁻¹达到最大,而后随外源硒浓度的增加而下降,各生长期均以最高浓度处理(20 mg·kg⁻¹)处理土壤Se(Ⅳ)占总硒的百分数为最小,仅为 12.74% ~14.57%.相反,土壤Se(Ⅵ)含量占总硒的百分数随外源硒浓度的增加而增大,在最高浓度(20 mg·kg⁻¹)处理时达到最

大,均在 74% 以上. Se(0) 占总硒的百分数随外源硒浓度的增大而减少,且随施入时间的延长而下降,即 15 d>30 d>45 d.

亚硒酸盐和硒酸盐处理土壤中不同价态硒含量比较可知,亚硒酸盐各处理土壤中Se(Ⅳ)浓度随着小白菜生长下降的幅度显著低于同一浓度硒酸盐处理土壤中Se(Ⅵ)含量的下降幅度,而Se(0)的变化不显著,这与小白菜对 Se(Ⅵ) 的吸收能力强于 Se(Ⅳ) 有关.此外,亚硒酸盐处理土壤Se(0)含量显著高于硒酸盐处理,说明亚硒酸盐处理土壤Se(Ⅳ)还原为Se(0)的量显著高于硒酸盐处理土壤Se(Ⅵ)还原为Se(0)的量(表 1 及表 2).

2.2 外源亚硒酸盐和硒酸盐对小白菜生长的影响

表 2 硒酸盐处理土壤中硒的价态转化

Table 2 Valence state changes of selenium in soil treated with selenate								
采样时间 /d	硒浓度 /mg·kg ⁻¹	总硒 /mg·kg ⁻¹	Se(Ⅳ)		Se(Ⅵ)		Se(0)	
			含量/mg·kg ⁻¹	占总硒/%	含量/mg·kg ⁻¹	占总硒/%	含量/mg·kg ⁻¹	占总硒/%
15	0(CK)	0.123 ± 0.014f	0.032 ± 0.001f	26.45	0.027 ± 0.005d	22.04	0.063 ± 0.014d	51.50
	0.5	0.311 ± 0.045e	0.122 ± 0.005e	39.24	0.042 ± 0.001d	13.53	0.133 ± 0.047bc	42.72
	1	0.303 ± 0.025e	0.122 ± 0.004e	40.25	0.027 ± 0.007d	8.98	0.136 ± 0.024bc	44.90
	2.5	0.589 ± 0.015d	0.339 ± 0.013d	57.66	0.114 ± 0.017d	19.40	0.106 ± 0.011c	17.92
	5	1.097 ± 0.035c	0.417 ± 0.004c	38.04	0.472 ± 0.022c	43.06	0.116 ± 0.015c	10.59
	10	3.160 ± 0.053b	0.862 ± 0.004b	27.20	1.851 ± 0.091b	58.57	0.156 ± 0.003b	4.94
	20	10.777 ± 0.113a	1.373 ± 0.053a	12.74	8.127 ± 0.631a	75.40	0.326 ± 0.030a	3.03
30	0(CK)	0.050 ± 0.001d	0.033 ± 0.001f	66.30	—	—	0.017 ± 0.002d	33.70
	0.5	0.125 ± 0.004 d	0.096 ± 0.005e	76.42	—	—	0.030 ± 0.005d	23.58
	1	0.167 ± 0.004 d	0.133 ± 0.004e	79.34	—	—	0.035 ± 0.002d	20.66
	2.5	0.314 ± 0.012cd	0.254 ± 0.008d	80.77	0.013 ± 0.003c	4.18	0.047 ± 0.003d	15.05
	5	0.794 ± 0.028c	0.486 ± 0.005c	61.20	0.214 ± 0.003c	26.98	0.094 ± 0.028c	11.83
	10	3.689 ± 0.273b	0.923 ± 0.014b	25.02	1.823 ± 0.328b	49.40	0.127 ± 0.045b	3.43
	20	10.632 ± 1.076a	1.515 ± 0.066a	14.25	7.893 ± 0.670a	74.24	0.216 ± 0.017a	2.03
45	0(CK)	0.050 ± 0.005e	0.033 ± 0.002f	65.78	—	—	0.017 ± 0.005c	34.22
	0.5	0.142 ± 0.009de	0.106 ± 0.004e	74.68	—	—	0.036 ± 0.006c	25.32
	1	0.182 ± 0.008de	0.140 ± 0.004e	76.70	—	—	0.042 ± 0.005c	23.30
	2.5	0.291 ± 0.026d	0.213 ± 0.020d	73.39	0.022 ± 0.012c	7.69	0.055 ± 0.004c	18.92
	5	0.718 ± 0.046c	0.479 ± 0.034c	66.69	0.101 ± 0.059c	14.13	0.138 ± 0.042b	19.17
	10	2.204 ± 0.292b	0.939 ± 0.059b	42.59	0.897 ± 0.340b	40.69	0.116 ± 0.028b	5.28
	20	10.996 ± 0.294a	1.602 ± 0.062a	14.57	8.624 ± 0.195a	78.43	0.197 ± 0.047a	1.80

由表 3 可知,土壤中施入亚硒酸盐时,生长 45 d 后小白菜根长随外源硒浓度的增加,呈先增大,在硒 0.5 mg·kg⁻¹时达到最大,而后随外源硒浓度的增大而减小,而地上部和根部干重均随外源硒浓度的增大而下降,且所有施硒处理均低于 CK 处理,但各浓度处理小白菜地上和地下干重间差异不显著,各个生长指标与外源硒浓度间无显著相关,说明外源亚硒酸盐在试验范围内(0 ~20 mg·kg⁻¹)对小白菜的生长无显著影响.

土壤中施入硒酸盐时,生长 45 d 后小白菜根长、地上部干重和根部干重均与外源硒浓度显著负

相关($p < 0.01$),最高浓度硒酸盐处理(20 mg·kg⁻¹)对小白菜生长产生严重的毒害作用,致其死亡.施硒 10 mg·kg⁻¹处理的小白菜根长、地上部干重和根部干重分别较 CK 处理下降了 42.73%、86.42% 和 80.93%,说明外源硒浓度 ≥10 mg·kg⁻¹ 时能显著抑制了小白菜的生长.

同等硒浓度处理条件下,低浓度亚硒酸盐处理的小白菜根长(≤5 mg·kg⁻¹)、地上部干重和根部干重(≤2.5 mg·kg⁻¹)与硒酸盐处理无显著差异,高浓度亚硒酸盐处理(≥10 mg·kg⁻¹)的小白菜各生长指标均显著高于硒酸盐处理,说明高浓度硒酸

表3 外源亚硒酸盐和硒酸盐对小白菜生长的影响¹⁾

Table 3 Effects of selenite and selenate on growth of pakchoi

硒处理浓度 /mg·kg ⁻¹	根长/mm		地上部干重/g·盆 ⁻¹		根部干重/g·盆 ⁻¹	
	亚硒酸盐	硒酸盐	亚硒酸盐	硒酸盐	亚硒酸盐	硒酸盐
0(CK)	41.70 ± 4.37ab	41.70 ± 4.37abc	10.618 ± 3.075a	10.618 ± 3.075a	0.419 9 ± 0.099 1a	0.419 9 ± 0.099 1a
0.5	49.06 ± 9.83a	46.42 ± 4.60a	9.261 ± 1.027a	9.042 ± 1.269a	0.394 3 ± 0.058 2ab	0.350 8 ± 0.080 4ab
1	37.38 ± 5.21b	44.78 ± 4.77ab	7.325 ± 1.999a	8.204 ± 1.118a	0.293 3 ± 0.109 6b	0.300 6 ± 0.124 8b
2.5	38.20 ± 7.53b	40.29 ± 0.35bc	7.599 ± 2.327a	8.240 ± 1.903a	0.327 8 ± 0.055 7ab	0.302 6 ± 0.050 5b
5	37.88 ± 5.15b	38.31 ± 1.53c	8.687 ± 0.975a	3.510 ± 0.409b	0.288 2 ± 0.056 0b	0.154 1 ± 0.021 3c
10	39.58 ± 1.93b	23.88 ± 2.66d	9.195 ± 3.849a	1.441 ± 0.480b	0.315 9 ± 0.042 0ab	0.080 1 ± 0.011 7c
20	38.86 ± 4.14b	—	7.689 ± 1.238a	—	0.289 4 ± 0.058 4b	—
相关系数	-0.310	-0.952 **	-0.317	-0.957 **	-0.550	-0.949 **

1)表中数据为收获小白菜时(45 d)生长指标(n = 28)

盐对小白菜生长的抑制或毒害作用大于亚硒酸盐处理.

2.3 外源亚硒酸盐和硒酸盐对小白菜硒吸收的影响

2.3.1 小白菜地上部硒含量

土壤中外源施入亚硒酸盐时,小白菜各生长时期地上部硒含量均随外源硒浓度的增加显著升高($p < 0.05$).除CK处理外,各个亚硒酸盐处理小白菜地上部硒含量均随小白菜生育时期的延长逐渐升高,在45 d时达到峰值.最高浓度处理(20 mg·kg⁻¹)小白菜地上部硒含量在生长30 d和45 d后分别较15 d提高了53.21%和82.98%[图2(a)].

土壤中添加硒酸盐,小白菜各生长时期地上部硒含量随外源硒浓度的增加也显著升高($p < 0.05$),但与亚硒酸盐处理相反,除最高浓度处理

(20 mg·kg⁻¹)的小白菜在生长30 d时地上部硒含量高于15 d外,其余硒酸盐处理小白菜地上部硒含量均随着小白菜的生长呈下降趋势,但生长15 d和30 d的小白菜地上部硒含量间无显著差异,但生长45 d时却显著下降($p < 0.05$)[图2(b)].

亚硒酸盐和硒酸盐处理小白菜地上部硒含量相比可知,同浓度硒酸盐处理小白菜地上部硒含量均显著高于亚硒酸盐处理($p < 0.05$),但随着小白菜的生长,二者间的差异逐渐减小,小白菜生长15、30和45 d时同浓度硒酸盐处理地上部硒含量分别为对应亚硒酸盐处理的63~174倍、29~121倍和22~69倍.这与施入的硒酸盐绝大部分以Se(VI)存在(表2),其水溶性高,易于被植物体吸收;施入亚硒酸盐多以Se(IV)存在(表1),易被土壤吸附,生物有效性降低有关.

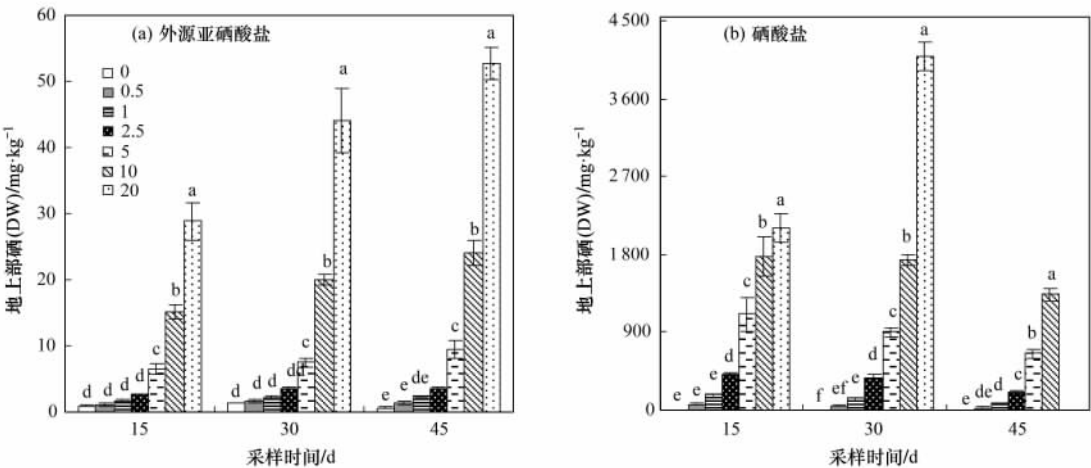


图2 外源亚硒酸盐和硒酸盐对小白菜地上部硒含量的影响

Fig. 2 Effects of selenite and selenate on shoot selenium concentration of pakchoi

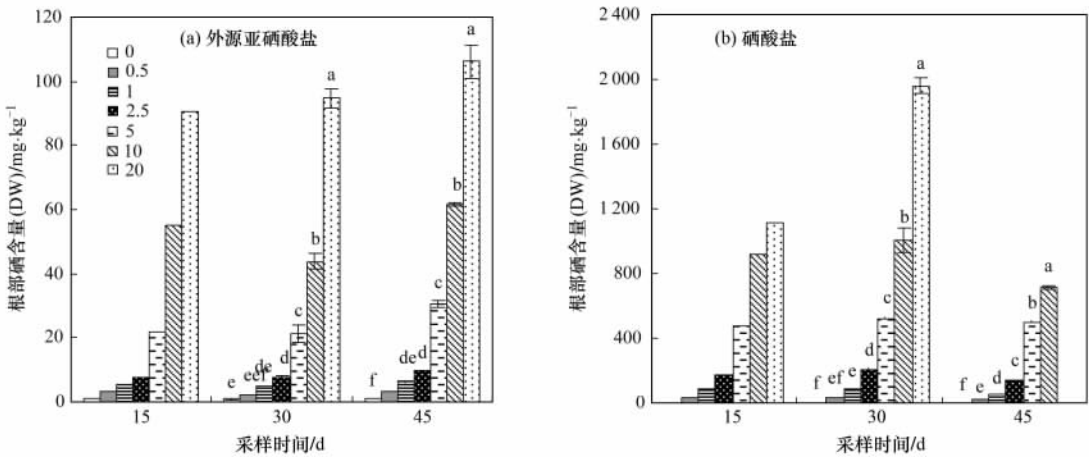
2.3.2 小白菜根部硒含量

当土壤中施入亚硒酸盐时,小白菜各生长时期根部硒含量随外源硒浓度的增加显著升高($p <$

0.05).除最高浓度处理(20 mg·kg⁻¹)小白菜根部硒含量随着生长期的延长逐渐升高外,其余各浓度处理小白菜根部硒含量间无显著变化[图3(a)].

土壤外源添加硒酸盐时,小白菜各生长时期根部硒含量随硒浓度的增大也显著升高($p < 0.05$). 当外源硒浓度 $< 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,各硒浓度处理小白菜根部硒含量随着生长期的延长无显著变化,而当硒浓度 $\geq$

$10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,小白菜根部硒含量随着小白菜的生长期的延长呈先升高后下降的趋势,以 30 d 时小白菜根部硒含量最高,且显著高于 15 d 时,但是生长 45 d 时由于毒害作用导致小白菜死亡[图 3(b)].



小白菜生长 15 d 时,因根部生物量太小,根部硒含量测定无重复,无法进行多重比较,因此图中无显著性检验字母

图 3 外源亚硒酸盐和硒酸盐对小白菜根部硒含量的影响

Fig. 3 Effects of selenite and selenate on root selenium concentration of pakchoi

亚硒酸盐和硒酸盐处理小白菜根部硒含量相比可知,小白菜生长 15、30 和 45 d 各浓度硒酸盐处理的小白菜根部硒含量显著高于亚硒酸盐处理,分别为同浓度亚硒酸盐处理的 10 ~ 22 倍、15 ~ 27 倍和 8 ~ 16 倍。

值得指出的是,当土壤中外源施入亚硒酸盐时,小白菜根部硒含量显著高于地上部,根部为硒的主要累积部位;而当土壤中施入硒酸盐时,小白菜地上部含量却显著高于根部,地上部为硒的主要累积部位。

此外,小白菜地上部和根部硒含量与土壤中不同价态硒浓度的相关分析表明,小白菜地上部和根部硒含量均与土壤 Se(VI) 浓度呈显著正相关 ($p < 0.01$),而与 Se(IV) 和 Se(0) 无显著相关。进一步说明土壤中 Se(VI) 对小白菜硒含量的贡献最大。

3 讨论

决定硒在环境中归趋的是硒的氧化态和水溶性的大小^[28], Se(VI) 是硒在土壤中的最高氧化态,其可以通过化学和生物化学过程还原为 Se(IV) , Se(IV) 又可以进一步还原为元素态硒 Se(0) 或者有机硒 $[\text{Se(- II)}]$ ^[29], 本试验表明:土壤中添加亚硒酸盐后,土壤 Se(0) 浓度随外源硒浓度的增加而升高说明部分 Se(IV) 还原为 Se(0) ; 各浓度亚硒酸盐处

理土壤总硒、 Se(IV) 、 Se(VI) 和 Se(0) 浓度均随着小白菜的生长逐渐下降,不同价态硒浓度下降幅度依次为 $\text{Se(VI)} > \text{Se(IV)} > \text{Se(0)}$ 。对硒酸盐处理而言,土壤 Se(IV) 和 Se(0) 浓度随外源硒浓度的增加而升高说明部分 Se(VI) 还原为 Se(VI) 和 Se(0) ; 各浓度硒酸盐处理土壤总硒、 Se(IV) 、 Se(0) 浓度随小白菜生长的变化不显著,而 Se(VI) 浓度均随小白菜的生长过程中对硒的吸收而显著降低[图 3(b)]. 说明小白菜对不同价态硒的吸收能力是 $\text{Se(VI)} > \text{Se(IV)}$, 尽管对于 Se(IV) 的转运机制至今都不清楚,但是很多研究都已经证实 Se(VI) 通过硫转运机制进入细胞质膜,因此 Se(VI) 比 Se(IV) 更易通过木质部转运到植株地上部分^[30,31]。低浓度硒酸盐处理土壤中 $\text{Se(IV)} > \text{Se(VI)}$, 是因为小白菜对硒酸盐的吸收能力强于亚硒酸盐,导致土壤中的 Se(VI) 显著减少的缘故; 而高浓度硒酸盐处理的土壤 Se(VI) 含量本身很高,小白菜的吸收能力有限,因此土壤中硒含量为 $\text{Se(VI)} > \text{Se(IV)}$ 。

本研究发现高浓度硒酸盐对小白菜生长的抑制作用强于亚硒酸盐,这源于小白菜对不同形态吸收、转运、累积硒的差异。亚硒酸盐处理的小白菜地上部和根部硒含量均显著低于硒酸盐处理,此外,亚硒酸盐处理的小白菜根部硒含量显著高于地上部,而硒酸盐处理的小白菜地上部硒含量显著高于根部,这

说明小白菜对硒酸盐的吸收能力强于亚硒酸盐,且硒酸盐在小白菜体内的迁移效率高于亚硒酸盐,这也可以部分地解释同等浓度下硒酸盐对小白菜的影响显著大于亚硒酸盐.在印度芥菜上的研究表明植物吸收的亚硒酸盐只有 10% 从根部转运到了地上部,硒酸盐在植物体中移动性更强,迁移速率是亚硒酸盐的 2 倍^[32].但也有研究在柳树上发现亚硒酸盐在植物体内的移动性更强^[18].印度芥菜和小白菜均属十字花科植物,对硒的吸收转运机制相似,而柳树是木本植物,可见硒在不同种类植物中的迁移转化机制不尽相同.

本试验中土壤中添加亚硒酸盐和硒酸盐后,部分会转化为毒性较小的 Se(IV) 和 Se(0) ,土壤中不同价态硒之间随着小白菜的生长发生了相互转化,且亚硒酸盐处理土壤 Se(IV) 还原为难溶性 Se(0) 的量显著高于硒酸盐处理土壤,这与 Simona 等^[33]的研究结果一致.植物生长过程中根际微环境的变化,包括微生物数量种类、土壤 pH、氧化还原电位等的变化,会影响土壤种不同价态间发生转化^[34],因此对于是否种植作物、作物种类及其微生物在土壤硒价态转化中的作用,需要进一步的试验验证.

4 结论

(1) 土壤中外源添加亚硒酸盐和硒酸盐后,土壤中不同价态硒发生了相互转化,外源施入的部分 Se(IV) 和 Se(VI) 转化为 Se(0) .土壤中添加亚硒酸盐时,小白菜各生长时期土壤 Se(IV) 和 Se(0) 浓度均随外源硒浓度的增大显著升高;而当土壤添加硒酸盐时,小白菜各生长时期 Se(IV) 、 Se(VI) 和 Se(0) 浓度均随外源硒浓度的增大显著升高.

(2) 高浓度外源亚硒酸盐($\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)对小白菜的生长无显著影响;而外源硒酸盐硒浓度 $\geq 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,小白菜根部生物量即显著下降;硒浓度 $\geq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,硒酸盐显著抑制了小白菜根的伸长及地上部的生长;同浓度硒酸盐态硒对小白菜生长的抑制作用显著大于亚硒酸盐.

(3) 土壤中添加亚硒酸盐时,小白菜根部为硒的主要累积部位;而添加硒酸盐时,更多的硒转运到小白菜地上部.硒酸盐态硒的生物有效性及其在小白菜体内的迁移能力强于亚硒酸盐态硒.在土壤中硒的各种价态中以 Se(VI) 对小白菜硒含量的贡献最大.

参考文献:

[1] Ellis D R, Salt D E. Plant, selenium and human health [J].

Current Opinion in Plant Biology,2003,**6**:273-279.

[2] Thomson C D. Assessment of requirements for selenium and adequacy of selenium status: A review [J]. European Journal of Clinical Nutrition,2004,**58**:391-402.

[3] Rayman M P. Selenium in cancer prevention: A review of the evidence and mechanism of action [J]. Proceedings of the Nutrition Society,2005,**64**:527-542.

[4] Sager M. Selenium in agriculture, food and nutrition [J]. Pure and Applied Chemistry,2006,**78**:111-133.

[5] Pyrzyńska K. Determination of selenium species in environmental samples [J]. Microchim Acta,2002,**140**:52-55.

[6] 赵少华,宇万太,张璐,等.环境中硒的生物地球化学循环和营养调控及分异成因[J].生态学杂志,2005,**24**(10):1197-1203.

[7] Fio J L, Fuji R, Deverel S J. Selenium mobility and distribution in irrigated and nonirrigated alluvial soils [J]. Soil Science Society of America Journal,1991,**55**:1313-1320.

[8] Nowak J, Kaklewski K, Ligocki M. Influence of selenium on oxido-reductive enzymes activity in soil and plants [J]. Soil Biology & Biochemistry,2004,**36**:1553-1558.

[9] Anrichs J S, Hossner L R. Selenate and selenite mobility in overburden by saturated flow [J]. Journal of Environmental Quality,1987,**16**(2):95-98.

[10] Cartes P, Gianfreda L, Mora M L. Uptake of selenium and its antioxidant activity in ryegrass when applied as selenate and selenite forms [J]. Plant and Soil,2005,**276**:359-367.

[11] Pezzarossa B, Petruzzelli G, Petacco F, et al. Absorption of selenium by *Lactuca sativa* as affected by carboxymethylcellulose [J]. Chemosphere,2007,**67**:322-329.

[12] 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**:92-102.

[13] Giring C A. Selenium in agriculture and the environment [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment,1984,**11**:37-65.

[14] Hartikainen H. Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health [J]. Journal of Trace Elements in Medicine & Biology,2005,**18**:309-318.

[15] Zhang Y Q, Moore J N. Selenium fractionation and speciation in a wetland system [J]. Environmental Science & Technology,1996,**30**(8):2613-2619.

[16] Dhillon S K, Hundal B K, Dhillon K S. Bioavailability of selenium to forage crops in a sandy loam soil amended with Se-rich plant materials [J]. Chemosphere,2007,**66**:1737-1743.

[17] Zhang L H, Ashley R A, Elizabeth A H, et al. Variation in selenium tolerance and accumulation among 19 Arabidopsis thaliana accessions [J]. Journal of Plant Physiology,2007,**164**:327-336.

[18] Yu X Z, Gu J D. Differences in uptake and translocation of selenate and selenite by the weeping willow and hybrid willow [J]. Environ Science & Pollution Research,2008,**15**:499-508.

[19] Navarro-Alarcón M, Cabrera-Viqué C. Selenium in food and the human body: A review [J]. Science of the Total Environment,

2008,**400**:115-141.

[20] Zhu Y G,Oilon-Smits E A H,Zhao F J,*et al.* Selenium in higher plants: understanding mechanisms for biofortification and phytoremediation[J]. Cell,2009,**14**(8):436-442.

[21] 史衍玺,杜振宇,马丽,等. 不同施硒方式下小白菜对硒的吸收与累积特征[J]. 土壤通报,1998,**29**(5):229-231.

[22] 段云青,雷焕贵. 小白菜富集 Cd 能力及对土壤 Cd 污染修复的能力研究[J]. 农业环境科学学报,2006,**25**(2):476-479.

[23] Shardendu U,Salhani N,Boulyga S F,*et al.* Phytoremediation of selenium by two helophyte species in subsurface flow constructed wetland [J]. Chemosphere,2003,**50**:967-973.

[24] 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.

[25] 吴雄平,梁东丽,鲍俊丹,等. Se(IV) 和Se(VI) 对小白菜生长及生理效应的影响[J]. 环境科学学报,2009,**29**(10):2163-2171.

[26] Martens D A,Suarez D L. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry [J]. Environment Science & Technology,1997,**31**:133-139.

[27] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社,2000. 132-168.

[28] Molnárová M, Farga-Sová A. Se(IV) phytotoxicity for monocotyledonae cereals (*Hordeum vulgare* L. , *Triticum aestivum* L.) and dicotyledonae crops (*Sinapis alba* L. , *Brassica napus* L.) [J]. Journal of Hazardous Materials 2009,**172**:854-861.

[29] Guo L,Jury W A, Frankemburger Jr W T. Coupled production and transport of selenium vapor in unsaturated soil: evaluation by experiments and numerical simulation[J]. Journal of Contaminant Hydrology,2001,**49**:67-85.

[30] Asher C J, Butler G W, Peterson P J. Selenium transport in root systems of tomato[J]. Journal of Experimental Botany,1977,**28**:279-291.

[31] Hopper J L, Parker D R. Plant availability of selenite and selenate as influenced by the competing ions phosphate and sulfate [J]. Plant and Soil,1999,**210**:199-207.

[32] De Souza M P,PilonSmits E A H,Lytle C M,*et al.* Rate limiting steps in selenium assimilation and volatilization by Indian mustard [J]. Plant Physiology,1998,**117**:1487-1494.

[33] Simona D G, Silvia L, Fernando M, *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**:233-244.

[34] Wang Z, Gao Y. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments[J]. Applied Geochemistry,2001,**16**:1345-1351.