

不同形态硒对韭菜吸收富集及土壤累积硒的影响

万亚男, 王晓芳, 罗章, 余垚, 王琪, 郭岩彬, 李花粉*

(农田土壤污染防治与修复北京市重点实验室, 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要: 采用塑料大棚试验, 研究了施用硒酸钠和亚硒酸钠对韭菜富集硒以及土壤累积硒的影响, 旨在为富硒蔬菜的生产提供理论依据。本试验结果表明, 在韭菜出苗前向土壤中分别施加亚硒酸钠为 Se 100、200 和 400 g · hm⁻² 时, 韭菜可食部位硒含量为 0.008 ~ 0.128 mg · kg⁻¹ FW; 分别施加硒酸钠为 Se 100 和 200 g · hm⁻² 时, 韭菜可食部位硒含量为 0.067 ~ 0.441 mg · kg⁻¹ FW。按照陕西富硒食品标准(DB61/T556-2012) 中新鲜蔬菜硒的含量指标(0.02 ~ 0.1 mg · kg⁻¹), 亚硒酸钠施用量为 Se 200 g · hm⁻² 或硒酸钠施用量为 Se 100 g · hm⁻² 时可满足韭菜 1 个生产季的富硒生产需求。施入土壤中的硒酸钠通过韭菜吸收的回收率约为 10%, 而亚硒酸钠的吸收回收率不足 3%。对韭菜施用硒酸钠的富硒效果比亚硒酸钠的好, 亚硒酸钠在土壤中的移动性较差, 绝大部分残留于较浅的表层土壤中, 而硒酸钠移动性较强, 更容易在土壤中发生迁移。

关键词: 韭菜; 硒; 硒酸盐; 亚硒酸盐; 土壤残留

中图分类号: S 633.3

文献标志码: A

文章编号: 0513-353X (2017) 04-0703-09

Effects of Soil-applied Selenite and Selenate on Accumulation in Chinese Leek and Retention in Soil of Selenium

WAN Yanan, WANG Xiaofang, LUO Zhang, YU Yao, WANG Qi, GUO Yanbin, and LI Huaifen*

(Beijing Key Laboratory of Farmland Soil Pollution Prevention and Remediation, College Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: A greenhouse experiment of Chinese leek was conducted to study the effects of selenium application (selenate and selenite) to soil on Se accumulation in the edible part of the vegetable and its fate in soil. Selenite and selenate were top-applied between sowing and germination. The edible part of Chinese leek would accumulate 0.008 – 0.128 mg · kg⁻¹ FW of Se, as affected by selenite of 100, 200 and 400 g · hm⁻², and 0.067 – 0.441 mg · kg⁻¹ FW of Se for that affected by 100 and 200 g · hm⁻² of selenate. Se content in the edible part of Chinese leek affected by selenite of 200 g · hm⁻² or selenate of 100 g · hm⁻² could meet the standard for Se-enriched food products proposed by Shaanxi Province (0.02 – 0.1 mg · kg⁻¹) for a single farming season. The recovery of selenate (the amount of Se accumulated in the vegetable against that added to soil) was about 10% while that of selenite was below 3%. Selenate was more effective in enhancing Se accumulation in Chinese leek than selenite, because selenite was less mobile and could not move as deeply as selenate, which made selenite retained in the surface of soil as

收稿日期: 2016-12-21; 修回日期: 2017-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41073094, 41471271); 公益性行业(农业)科研专项(201303106)

* 通信作者 Author for correspondence (E-mail: lihuaifen@cau.edu.cn)

selenate could move down and be taken up by the vegetable.

Keywords: Chinese leek; Se; selenate; selenite; soil residual

硒是人和动物生命活动过程中必需的微量元素，对人体健康有着至关重要的作用。硒是谷胱甘肽过氧化物酶 (Rotruck et al., 1973)、甲状腺激素脱碘酶 (Berry et al., 1991; Ramaugue et al., 1996; Pallud et al., 1997) 和硫氧还蛋白还原酶 (Tamura & Stadtman, 1996) 的必需元素，同时硒广泛参与人体内抗氧化、甲状腺激素代谢和免疫反应等诸多生理活动过程，摄取适量的硒对保持人体健康非常有益 (Rayman, 2012)。而土壤缺硒及硒的有效性低是造成植物硒含量偏低的主要原因，通过向土壤施用硒肥来提高作物中的硒含量是低硒地区补硒的有效途径 (Lyons et al., 2015)。

尽管目前并没有研究表明硒是植物生长的必需元素，但适量的硒可以促进植物生长，提高作物产量和质量 (Lyons et al., 2015; Nawaz et al., 2015)。对小麦、玉米、叶类蔬菜等的研究表明，向土壤中施加外源硒可以有效提高作物中的硒含量 (Ducsay & Lozek, 2006; 段曼莉 等, 2011; Chilimba et al., 2012)。然而受土壤性质、气候和灌溉等因素的综合影响，长期施用硒肥的土壤中，只有 5% ~ 30% 的硒被植物吸收利用，大量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，对水体和人体健康造成潜在的风险 (Eich-Greatorex et al., 2007)。同时，硒从有益作用到有害作用的浓度范围非常窄，因此，研究并利用不同植物及其不同器官对不同形态硒的富集特点，科学调控作物可食部位硒的含量，有助于指导人们进行富硒作物的安全生产，另外，任何富硒措施在进行规模化应用之前有必要进行针对性地详细研究。本试验旨在研究添加两种外源无机硒对韭菜可食部位硒含量的影响，并对外源硒在土壤中的残留进行分析。

1 材料与方法

1.1 试验设置

供试韭菜 (*Allium tuberosum*) 品种为‘独根红’。田间试验于 2013 年 9 月至 2015 年 4 月在山东省淄博市博山区上瓦泉村有机富硒蔬菜园区进行。属淄博倾斜盆地，海拔高度 400 m 以上，褐土，表土质地为中壤和轻壤，土层深度厚，通透性好，保肥、保水能力强，酸碱度为中性。选择了 A、B 两个韭菜大棚进行试验，土壤基本理化性质的测定 (鲍士旦, 2005) 值见表 1。土壤硒背景值参照《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法》(HJ680-2013) 测定。

表 1 韭菜大棚土壤基本理化性质
Table 1 Basic soil properties of experimental greenhouses

试验地 Code	pH	有机质/ (g · kg ⁻¹) Organic matter	全氮/ (g · kg ⁻¹) Total N	速效磷/ (mg · kg ⁻¹) Available P	速效钾/ (mg · kg ⁻¹) Available K	全硒/ (mg · kg ⁻¹) Total Se
A	6.90	25.14	1.54	58.56	62.81	0.28
B	6.91	8.73	0.99	34.41	87.20	0.10

深秋割掉老韭菜，使其回根休眠，在 12 月上旬进行扣棚。供试硒源为亚硒酸钠 (Na₂SeO₃) 和硒酸钠 (Na₂SeO₄)，土壤施硒处理于扣棚前 2 ~ 3 d 进行。将配制好的亚硒酸钠和硒酸钠溶液随水均匀喷施到相应试验小区的土壤中，同时设置清水喷施作为对照。2013 年 9 月在 A 棚设置亚硒酸钠和硒酸钠均为两个 Se 处理水平：100 和 200 g · hm⁻²；2014 年根据 A 棚的结果调整处理水平，在 B 棚设置亚硒酸钠两个处理水平为 Se 200 和 400 g · hm⁻²，硒酸钠两个处理水平为 Se 100 和 200 g · hm⁻²。

每个处理设置 3 个重复小区 (小区面积为 $1.3 \text{ m} \times 9 \text{ m}$), 完全随机排列。正常栽培管理, 棚温保持在白天 $20 \sim 24 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 夜间 $12 \sim 14 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 待韭菜生长至株高超过 10 cm 时, 保持白天温度 $16 \sim 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 夜间温度 $8 \sim 12 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度保持在 $60\% \sim 70\%$ 。

1.2 样品采集与分析

施硒约 40 d 后开始分批采收韭菜样品, 每次采样间隔 40 d 左右, 共采样 3 批。于早上露水干后收割, 刀口距地面 $2 \sim 4 \text{ cm}$ 。各处理随机取个体均匀, 无病虫害, 无机械伤害的韭菜 20 株, 洗净, 晾干, 称质量后用液氮速冻, 磨碎, 保存待测。B 棚土壤取样于基施外源硒 133 d 后进行, 用土钻采集 $0 \sim 5$ 、 $5 \sim 15$ 、 $15 \sim 30 \text{ cm}$ 深度的土壤样品, 晾干, 研磨, 过 20 目和 100 目筛后保存待测。

用万分之一天平称取 0.5000 g 韭菜鲜样于微波消解管中, 加 8 mL HNO_3 (优级纯), 遮盖冷消化过夜。第 2 天用微波消解仪 (CEM, MARS-5) 进行消解, 之后将消解液转移至 50 mL 容量瓶中, 用高纯水定容, 定量滤纸过滤。取 4 mL 滤液, 加入 $1 \text{ mL } 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$, 沸水浴 2 h , 将试样中的六价硒还原成四价硒, 用 AFS-920 型双道原子荧光光谱仪测定溶液中 Se 含量 (北京吉天仪器有限公司)。在整个样品的测定过程中, 采用含硒量质量分数为 $0.20 \pm 0.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的甘蓝标准物质 [GBW10014 (GSB-5)] (陕西省质量技术监督局, 2012) 和空白样品进行分析质量控制, 回收率为 $85\% \sim 90\%$ 。

1.3 数据处理与分析

试验数据为 3 次重复的平均值和标准误差, 采用 SPSS 软件进行方差分析, 应用 Excel 软件进行图表制作。

一种物质在环境中的净累积量为各输入项带入量减去各输出项的带出量 (王婷 等, 2014)。土壤中硒的净累积量是通过土壤喷施硒带入量 (I) 减去韭菜收割带出量 (O) 得到, 即 $Q = I - O$, 韭菜收割带出量由各批次收割的韭菜生物量 (M_i) 乘以相应的硒含量 (C_i) 浓度得到。

假设残留于土壤中的硒全部均匀分布于一定厚度的土层, 可通过土壤硒的净累积量 (Q) 与土壤质量 (M_{\pm}) 的比值计算出理论上不同厚度土层的硒含量 (C_{\pm}), 即 $C_i = Q/M_{\pm}$ 。

2 结果与分析

2.1 不同硒处理对韭菜可食部位硒含量的影响

韭菜扣棚前向土壤中施加亚硒酸钠和硒酸钠均可显著提高韭菜可食部位的硒含量, 硒施量越大, 韭菜中硒含量越高 (图 1)。2013 年 A 棚中施硒水平为 $\text{Se } 100 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 亚硒酸钠和硒酸钠处理的 3 批韭菜中硒含量分别是对照的 $0.6 \sim 1.9$ 倍和 $4.4 \sim 7.1$ 倍; 施硒水平为 $\text{Se } 200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 分别是对照的 $2.0 \sim 2.1$ 倍和 $7.8 \sim 12$ 倍。2014 年 B 棚中, 硒施用量 $200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 亚硒酸钠和硒酸盐处理前两批韭菜硒含量分别为对照的 3 倍、6.6 倍和 15.6 倍、25 倍。亚硒酸钠施用量为 $\text{Se } 400 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 前两批韭菜样品硒含量分别是对照的 4.5 倍和 9 倍。硒酸钠施用量为 $\text{Se } 100 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 前两批韭菜样品硒含量分别为对照组的 9.8 倍和 18 倍。

硒施用量相同时, 硒酸钠提高韭菜可食部位硒含量的效果优于亚硒酸钠。硒施用量为 $\text{Se } 100 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 2013 年硒酸钠处理韭菜样品硒含量是亚硒酸钠的 $2.4 \sim 12.3$ 倍; 硒施用量为 $\text{Se } 200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 为 $3.9 \sim 5.7$ 倍。2014 年 B 棚中硒酸钠处理韭菜样品硒含量是亚硒酸钠处理的 $3.8 \sim 6.2$ 倍。对于硒酸钠处理, 当施硒量增加 1 倍时, 两棚的韭菜硒含量都有显著增加, A 棚 3 批韭菜样品硒含量

分别增加 69%、143%和 69%，2014 年 B 棚中 3 批韭菜样品硒含量分别增加了 59%、38%和 117%。对于亚硒酸钠处理，当施硒量增加 1 倍时，2013 年 A 棚中 3 批韭菜样品硒含量分别增加 6.4%、72%和 161%，B 棚中 3 批韭菜样品硒含量分别增加了 55%、37%和 92%。

参照陕西省富硒食品标准 (DB61/T556-2012) 中新鲜蔬菜的硒含量 $0.02 \sim 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的要求，对于亚硒酸钠处理而言，施硒量为 $\text{Se } 100 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时，只有第 1 批韭菜样品硒含量达到富硒标准，随着时间延长，第 2 批和第 3 批样品中硒含量逐渐下降，低于标准下限；施硒量为 $\text{Se } 200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时，各批次韭菜样品硒含量均达到上述标准；施硒量为 $\text{Se } 400 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时，各批次韭菜样品硒含量基本上述标准要求，个别批次略高于富硒蔬菜硒含量指标上限。对于硒酸钠处理而言，施硒量为 $\text{Se } 100 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时，2013 年 A 棚中各批次韭菜样品中硒含量基本满足标准，2014 年 B 棚中各批次韭菜样品硒含量均高于富硒蔬菜硒含量指标上限；硒施量为 $\text{Se } 200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时，A、B 两棚中各批次韭菜样品硒含量同样偏高。

整体上看两个大棚 3 批韭菜样品中硒含量变化不大，基本稳定，说明对于韭菜采用一次性土壤基施硒酸钠和亚硒酸钠的方法进行硒强化处理，其持续供硒能力基本可以满足韭菜一个生产季富硒生产的要求。但对于外源硒用量要根据试验地硒背景值和种植作物对硒的吸收响应特性进行适当调整。

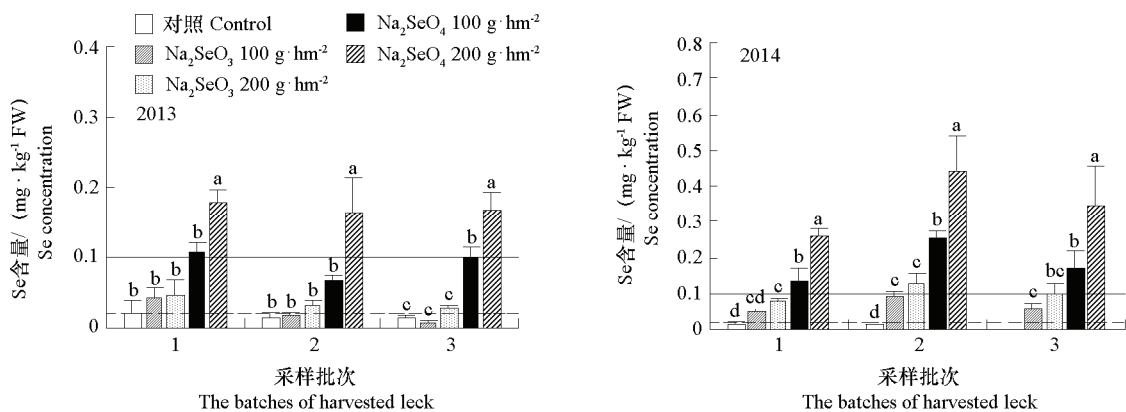


图 1 大棚试验 1、2、3 批次韭菜样品中硒含量

图中虚线和实线分别表示陕西省新鲜蔬菜富硒标准下限 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和上限 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (DB61/T556-2012)。

同一批次不同字母表示不同硒处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

Fig. 1 Se content in different batches of Chinese leek

The dotted line represents concentration of $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the solid line represents concentration of $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (DB61/T556-2012).

The different letters indicate the significant difference among different Se treatments ($P < 0.05$).

2.2 基施外源硒后韭菜大棚不同深度土壤硒含量

2014 年 B 棚基施外源硒 133 d 后，采集 $0 \sim 5 \text{ cm}$ 、 $5 \sim 15 \text{ cm}$ 、 $15 \sim 30 \text{ cm}$ 深度的土壤，测定土壤中总硒含量和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 浸提有效态硒含量 (图 2)。各处理不同深度的土壤硒含量均高于对照，亚硒酸钠处理的表层土壤 ($0 \sim 5 \text{ cm}$) 硒含量显著高于中层 ($5 \sim 15 \text{ cm}$) 和深层 ($15 \sim 30 \text{ cm}$) 土壤，而中层土壤和深层土壤没有显著差异；硒酸钠处理不同深度的土壤硒含量没有显著差异。外源硒施入量均为 $\text{Se } 200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时，亚硒酸钠处理各层土壤硒含量均高于硒酸钠处理。

用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 浸提，测定各处理不同深度土壤中有效态硒含量，其结果和各试验处理不同深度土壤中总硒含量结果相似，亚硒酸钠处理表层土壤有效态硒含量显著高于中层和深层土壤，

硒酸钠处理不同深度土壤中有效态硒含量无显著差异。比较 KH_2PO_4 浸提有效态硒与总硒含量的关系, 发现各处理不同深度土壤中有效态硒占总硒百分比均不足 5%, 即向土壤中施加外源硒——亚硒酸钠和硒酸钠后, 95%以上的硒最终以较稳定的形态存在, 不易被 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 浸提出来。

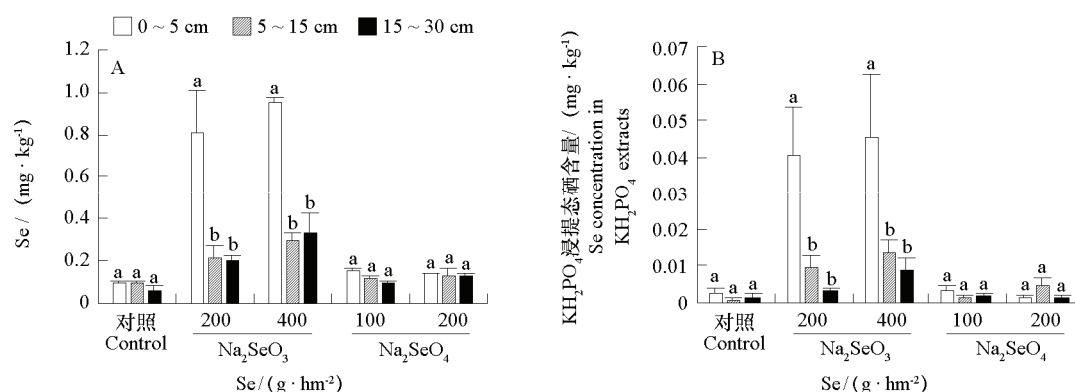


图 2 不同硒处理对土壤中残留硒的影响

A: 不同深度土壤总硒含量; B: $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 浸提有效态硒含量。

同一处理不同字母表示不同深度土层差异显著 ($P < 0.05$)。

Fig. 2 Effect of Se treatment on Se residual in soil

A: Se content in soil of different depth; B: Available Se content in soil of different depth extracted by $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$.

The different letters indicate the significant difference among different depth ($P < 0.05$).

2.3 基施外源硒对土壤硒含量的影响与评价

根据各批次收割韭菜样品中的硒含量和韭菜产量计算韭菜收割所带走的硒, 即施入硒的回收率发现: 亚硒酸钠处理为 $\text{Se } 200$ 和 $400 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的硒回收率分别为 2%和 1%; 硒酸钠处理为 $\text{Se } 100$ 和 $200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的硒回收率分别为 10%和 9%。施入土壤中的硒被韭菜吸收累积并通过收获韭菜地上部回收的部分不超过 10%, 90%以上的外源硒施入后都残留于土壤中。若假设残留于土壤中的硒全部均匀分布于一定厚度的土层, 可计算出基施外源硒理论上对不同土层硒含量的影响 (表 2)。

就 2014 年 B 试验大棚而言, 若土壤残留硒全部均匀分布于 $0 \sim 5 \text{ cm}$ 厚的表土层, Na_2SeO_3 为 $\text{Se } 200$ 和 $400 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 、 Na_2SeO_4 为 $\text{Se } 100$ 和 $200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 4 个处理分别可使表层土壤硒含量增加 0.2584 、 0.5190 、 0.1186 和 $0.2389 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 若土壤残留硒全部均匀分布于 $0 \sim 15 \text{ cm}$ 厚的土层, 分别可使表层土壤硒含量增加 0.0861 、 0.1730 、 0.0395 和 $0.0796 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 若土壤残留硒全部均匀分布于 $0 \sim 30 \text{ cm}$ 厚的土层, 则分别可使表层土壤硒含量增加 0.0431 、 0.0865 、 0.0198 和 $0.0398 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由于土壤残留的硒在土壤中的纵向迁移深度大于 30 cm , 不同形态硒在土壤中纵向迁移速率也有差异, 导致土壤残留硒的实际分布更加复杂。

对比不同深度土壤中实测硒含量和理论值, 可以发现施加亚硒酸钠的处理组表层土壤中实际硒含量显著高于理论计算值; 施加硒酸钠为 $\text{Se } 100 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 表层土壤中实际硒含量略高于理论值, 而硒酸钠为 $\text{Se } 200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 处理实际硒含量低于理论值。说明施入土壤中的亚硒酸钠和硒酸钠在土壤中并不是均匀分布的, 亚硒酸钠主要残留于较浅的表层土壤中, 而硒酸钠只有少部分残留于表层土壤中, 大部分在土壤中发生了迁移。

表 2 基施外源硒对不同土层硒含量影响理论计算值

Table 2 Theoretic calculation of Se content in different depth of soil affected by the applications of Se

硒肥 Se fertile	施加量/ (g · hm ⁻²) Application	不同厚度土层残留外源硒的理论含量/ (mg · kg ⁻¹) Theoretical soil Se content in different depth		
		0 ~ 5 cm	0 ~ 15 cm	0 ~ 30 cm
Na ₂ SeO ₃	200	0.2584 ± 0.0005 b	0.0861 ± 0.0002 b	0.0431 ± 0.0001 b
	400	0.5190 ± 0.0012 a	0.1730 ± 0.0004 a	0.0865 ± 0.0002 a
Na ₂ SeO ₄	100	0.1186 ± 0.0020 d	0.0395 ± 0.0007 d	0.0198 ± 0.0003 d
	200	0.2389 ± 0.0052 c	0.0796 ± 0.0017 c	0.0398 ± 0.0009 c

注：同一列不同字母表示不同硒处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: The different letters within the same column indicate the significant difference among different treatments ($P < 0.05$).

3 讨论

本试验亚硒酸钠施用量为 Se 200 g · hm⁻² 或硒酸钠施用量为 Se 100 g · hm⁻² 时可使韭菜硒含量基本达到富硒标准，且一次土壤基施的持续供硒能力基本可以满足韭菜一个生产季富硒生产的需求。有研究发现，葱蒜类蔬菜对硒的累积能力明显高于其他类型蔬菜，且韭菜的累积量最高(张喜琦 等，2009)。对市售蔬菜的调查也发现，韭菜在葱蒜类中硒含量最高，且高于叶菜类、根茎类和茄果类等(余光辉 等，2007)，说明韭菜对硒的富集能力较强。葱蒜类蔬菜将土壤中的无机硒吸收后可迅速转化为有机硒(Michalska-Kacymirow et al., 2014)，因此通过人工措施使韭菜富硒对于研发富硒产品实现缺硒人群的健康补硒具有一定的指导意义。

土壤中硒对植物的生物有效性不仅取决于硒的总量，还依赖于硒的存在形态和价态。根据与土壤结合成分的不同，一般将硒分为 5 种形态：可溶态、可交换态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态，它们对植物的有效性也依次降低(兰叶青 等，1994；瞿建国 等，1997；Martens & Suarez, 1997)。根据硒的价态土壤中的硒可分为 Se (-II)、Se (0)、Se (+IV) 和 Se (+VI)，其中，四价硒和六价硒是自然条件下作物吸收硒的主要形式(Fio et al., 1991)。研究表明，在土壤中，硒酸盐比亚硒酸盐更易溶于水，且在土壤中迁移转化能力强(Neal & Sposito, 1989)，很容易发生淋滤和迁移(Barrow & Whelan, 1989)，亚硒酸盐则易与土壤中的铁形成水溶性极低的氧化物和水合氧化物，不易被植物吸收利用(Hamdy & Gissel-Nielsen, 1977)。Goh 和 Lim (2004) 研究发现土壤对四价硒的吸附能力高于硒酸盐，土壤对四价硒的吸附特性基本符合 Langmuir 吸附模型，而对六价硒的吸附特性更符合 Freundlich 吸附模型，表明四价硒和六价硒在土壤中的活动确有差异。王松山等(2010)研究亚硒酸盐和硒酸盐在土壤中的形态转化发现，施入土壤的硒酸盐主要以可溶态形式存在，在土壤中的移动性相对较大；而亚硒酸盐主要以可交换态和碳酸盐结合态形式存在，并可由可溶态转化为其他土壤形态。本试验结果也表明施硒约 3 个月后，在 0 ~ 30 cm 土层中亚硒酸钠试验组土壤的总硒含量高于相同施硒水平下的硒酸钠试验组，其中 0 ~ 5 cm 表层土壤中差异最为明显。

本试验中，当硒施用量相同时，硒酸钠处理下韭菜的硒含量显著大于亚硒酸钠处理。一般而言，植物对硒酸盐的吸收能力更强。乔斌(2013)研究发现，施硒水平为 2、4、6 和 8 mg · kg⁻¹ 土时，在相同浓度处理下，硒酸钠处理的黄芪地上部、根部硒含量显著高于亚硒酸钠处理。其他作物如小麦、油菜、白菜对硒酸钠的吸收能力也强于亚硒酸钠(付小丽，2013；郭璐 等，2013)，本试验结果与之一致，即在增加植物硒含量上，外源施入硒酸盐比亚硒酸盐更有效。一方面可能与硒在土壤中的生物有效性有关。另一方面，这也与植物对硒酸盐和亚硒酸盐的吸收转运机制的差异有关，多

数研究表明植物对硒酸盐的吸收时通过高亲和力的硫酸盐转运子进行的 (Terry et al., 2000; White et al., 2004; Sors et al., 2005), 而亚硒酸盐的吸收可能是由磷的转运子调控的 (Li et al., 2008)。且植物吸收的硒酸盐很容易通过木质部从根部转移到地上部, 而当亚硒酸盐被植物根系吸收后, 亚硒酸盐能够很快地在根系中通过硫的代谢途径转化为其他形态的硒, 亚硒酸盐和其代谢产物主要累积在根部, 只要极少一部分转移至植物地上部 (Arvy, 1993; De Souza et al., 1998; Zayed et al., 1998)。如印度芥菜吸收的亚硒酸盐只有 10% 从根部转运到地上部, 硒酸盐在植物体内的迁移速率是亚硒酸盐的 2 倍 (De Souza et al., 1998), 在白菜、青菜花、紫甘蓝和小麦等上的研究也发现, 土培条件下硒酸盐态的硒的生物有效性及其在植物体内的迁移能力大于亚硒酸盐态的 (薛瑞玲 等, 2011; 彭琴 等, 2016)。

土壤中不同形态硒之间也存在着相互转化作用, 被土壤固定的亚硒酸盐也是土壤中潜在的硒源且其对环境的潜在危害较小。实际中要综合考虑富硒效果和环境风险, 根据实际需求、土壤类型和作物对不同价态外源硒的响应选择合适的外源硒进行富硒生产。

4 结论

(1) 在试验施硒量下, 对韭菜基施亚硒酸钠和硒酸钠均可显著提高韭菜可食部位硒含量, 且硒酸钠的效果要优于亚硒酸钠。随着硒施用量的增加, 韭菜可食部位的硒含量显著提高。基施外源硒的持续供硒能力较强, 亚硒酸钠施用量为 $\text{Se } 200 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 或硒酸钠施用量为 $\text{Se } 100 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时基本可以满足韭菜一个生产季的富硒生产需求。

(2) 基施入土壤中的亚硒酸钠移动性较差, 绝大部分残留于较浅的表层土壤中; 而硒酸钠移动性较强, 更容易在土壤中发生迁移。

References

- Arvy M P. 1993. Selenate and selenite uptake and translocation in bean plants (*Phaseolus vulgaris*). *Journal of Experimental Botany*, 44: 1083 - 1087.
- Bao Shi-dan. 2005. Soil agro-chemical analysis. Beijing: China Agriculture Press. (in Chinese)
- 鲍士旦. 2005. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社.
- Barrow N J, Whelan B R. 1989. Testing a mechanistic model. VII. The effects of pH and of electrolyte on the reaction of selenite and selenate with a soil. *Journal of Soil Science*, 40: 17 - 28.
- Berry M J, Banu L, Chen Y Y, Mandel S J, Kieffer J D, Harney J W. 1991. Recognition of UGA as a selenocysteine codon in type 1 deiodinase requires sequences in the 3' untranslated region. *Nature*, 353 (6341): 273 - 276.
- Chilimba A D C, Young S D, Black C R, Meacham M C, Lammel J, Broadley M R. 2012. Agronomic biofortification of maize with selenium (Se) in Malawi. *Field Crops Research*, 125 (1): 118 - 128.
- De Souza M P, PilonSmits E A H, Lytle C M, Hwang S, Tai J, Honma T S. 1998. Rate limiting steps in selenium assimilation and volatilization by Indian mustard. *Plant Physiology*, 117: 1487 - 1494.
- Duan Man-li, Hu Bin, Liang Dong-li, Zhao Wen-long, Fu Dong-dong, Bi Wen-yang. 2011. Absorption, bioaccumulation and translocation of selenium in four different vegetables by applying selenate. *Journal of Agro-Environment Science*, 30 (3): 422 - 428. (in Chinese)
- 段曼莉, 胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 付冬冬, 毕文扬. 2011. 4 种蔬菜对硒酸盐的吸收、富集与转运特征的研究. *农业环境科学学报*, 30 (3): 422 - 428.
- Ducsay L, Lozek O. 2006. Effect of selenium foliar application on its content in winter wheat grain. *Plant Soil & Environment*, 52 (2): 78 - 82.
- Eich-Greatorex S, Sogn T A, Øgaard A F, Aasen I. 2007. Plant availability of inorganic and organic selenium fertiliser as influenced by soil organic

- matter content and pH. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 79 (3): 221 – 231.
- Fio J L, Fujii R, Deverel S J. 1991. Selenium mobility and distribution in irrigated and nonirrigated alluvial soils. Soil Science Society of America Journal, 55 (5): 1313 – 1320.
- Fu Xiao-li. 2013. The influence of different selenium sources on the grown and selenium accumulation of wheat and oil seed rape[M. D. Dissertation] Wuhan: Huazhong Agricultural University. (in Chinese)
- 付小丽. 2013. 不同硒源对小麦和油菜生长及硒累积的影响[硕士论文]. 武汉: 华中农业大学.
- Goh K H, Lim T T. 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. Chemosphere, 55 (6): 849 – 859.
- Guo Lu, Man Nan, Liang Dong-li, Xie Jun-yu, Liu Juan-juan. 2013. Differences of selenium uptake pattern of pakchoi and the possible mechanism when amended with selenate and selenite. Environmental Science, 34 (8): 3272 – 3279. (in Chinese)
- 郭璐, 满楠, 梁东丽, 谢钧宇, 刘娟娟. 2013. 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. 环境科学, 34 (8): 3272 – 3279.
- Hamdy A A, Gissel-Nielsen G. 1977. Fixation of selenium by clay minerals and iron oxides. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 140 (1): 63 – 70.
- Lan Ye-qing, Mao Jing-dong, Ji Wei-nong. 1994. Speciation of selenium in soils. Environmental Science, 15 (4): 56 – 59. (in Chinese)
- 兰叶青, 毛景东, 计维浓. 1994. 土壤中硒的形态. 环境科学, 15 (4): 56 – 59.
- Li H F, McGrath S P, Zhao F J. 2008. Selenium uptake, translocation and speciation in wheat supplied with selenate or selenite. New Phytologist, 178: 92 – 102.
- Lyons G H, Judson G J, Ortiz-Monasterio I, Genc Y, Stangoulis J C, Graham R D. 2015. Selenium in Australia: selenium status and biofortification of wheat for better health. Journal of Trace Elements in Medicine & Biology, 19 (1): 75 – 82.
- Martens D A, Suarez D L. 1997. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry. Environmental Science & Technology, 31 (1): 133 – 139.
- Michalska-Kacymirow M, Kurek E, Smolis A, Wierzbicka M, Bulska E. 2014. Biological and chemical investigation of *Allium cepa* L. response to selenium inorganic compounds. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 406 (15): 3717 – 3722.
- Nawaz F, Ashraf M Y, Ahmad R, Waraich E A, Shabbir R N, Bukhari M A. 2015. Supplemental selenium improves wheat grain yield and quality through alterations in biochemical processes under normal and water deficit conditions. Food Chemistry, 175: 350 – 357.
- Neal R H, Sposito G. 1989. Selenate adsorption on alluvial soils. Soil Science Society of America Journal, 53: 70 – 74.
- Pallud S, Lennon A M, Ramage M, Gavaret J M, Croteau W, Pierre M. 1997. Expression of the type II iodothyronine deiodinase in cultured rat astrocytes is selenium-dependent. Journal of Biological Chemistry, 272 (29): 18104 – 18110.
- Peng Qin, Li Zhe, Liang Dong-li, Wang Meng-ke, Guo Lu. 2016. Dynamic differences of uptake and translocation of exogenous selenium by different crops and its mechanism. Environmental Science, Doi: 10.13227/j.hjlx.201607205. (in Chinese)
- 彭琴, 李哲, 梁东丽, 王梦柯, 郭璐. 2016. 不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制. 环境科学, Doi: 10.13227/j.hjlx.201607205.
- Qiao Bin. 2013. Study on characteristics of Se accumulation and translocation in *Astragalus membranaceus*[M. D. Dissertation] Baoding: Agricultural University of Hebei. (in Chinese)
- 乔斌. 2013. 黄芪对硒的富集转运特性研究[硕士论文]. 保定: 河北农业大学.
- Qu Jian-guo, Xu Bo-xing, Gong Shu-chun. 1997. Sequential extraction techniques for determination of selenium speciation in soils and sediments. Environmental Chemistry, (3): 277 – 283. (in Chinese)
- 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 1997. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态. 环境化学, (3): 277 – 283.
- Ramage M, Pallud S, Esfandiari A, Gavaret J, Lennon A, Pierre M. 1996. Evidence that type III iodothyronine deiodinase in rat astrocyte is a selenoprotein. Endocrinology, 137 (137): 3021 – 3025.
- Rayman M P. 2012. Selenium and human health. Lancet, 379 (9822): 1256 – 1268.
- Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, Swanson A B, Hafeman D G, Hoekstra W. 1973. Selenium: biochemical role as a component of glutathione

- peroxidase. Science, 179: 588 - 590.
- Shaanxi Bureau of Quality and Technical Supervision. 2012. Provincial standard for selenium-enriched food products, selenium content in foods. DB61/T556-2012. (in Chinese)
- 陕西省质量技术监督局. 2012. 富硒食品与其相关产品硒含量标准. DB61/T556-2012.
- Sors T G, Ellis D R, Salt D E. 2005. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. Photosynthesis Research, 86: 373 - 389.
- Tamura T, Stadtman T C. 1996. A new selenoprotein from human lung adenocarcinoma cells: purification, properties, and thioredoxin reductase activity. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 93 (3): 1006 - 1011.
- Terry N, Zayed A M, De Souza M P, Tarun A S. 2000. Selenium in higher plants. Annual Review of Plant Biology, 51: 401 - 432.
- Wang Song-shan, Wu Xiong-ping, Liang Dong-li, Xue Rui-ling, Bao Jun-dan. 2010. Transformation and bioavailability for pakchoi (*Brassica chinensis*) of different forms of selenium added to calcareous soil. Acta Scientiae Circumstantiae, 30 (12): 2499 - 2505. (in Chinese)
- 王松山, 吴雄平, 梁东丽, 薛瑞玲, 鲍俊丹. 2010. 不同价态外源硒在石灰性土壤中的形态转化及其生物有效性. 环境科学学报, 30 (12): 2499 - 2505.
- Wang Ting, Zhang Qian, Yang Hai-xue, Huang Qing-qing, Li Sheng-nan, Han Li-yuan, Li Hua-fen, Su De-chun, Qiao Yu-hui. 2014. Analysis of copper source in farmland soil and threshold study for soil pollution control. Asian Journal of Ecotoxicology, 9 (4): 774 - 784. (in Chinese)
- 王婷, 张倩, 杨海雪, 黄青青, 李圣男, 韩丽媛, 李花粉, 苏德纯, 乔玉辉. 2014. 农田土壤中铜的来源分析及控制阈值研究. 生态毒理学报, 9 (4): 774 - 784.
- White P J, Bowen H C, Parmaguru P, Fritz M, Spracklen W P, Spiby R E, Meacham M C, Mead A, Harriman M, Trueman L J, Smith B M, Thomas B, Broadley M R. 2004. Interactions between selenium and sulphur nutrition in *Arabidopsis thaliana*. Journal of Experimental Botany, 55: 1927 - 1937.
- Xue Rui-ling, Liang Dong-li, Wang Song-shan, Fu Dong-dong, Duan Man-li, Xu Meng. 2011. Valence state changes and bioavailability of selenium in soil treated with selenite and selenate. Environmental Science, 32 (6): 1726 - 1733. (in Chinese)
- 薛瑞玲, 梁东丽, 王松山, 付冬冬, 段曼莉, 徐梦. 2011. 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. 环境科学, 32 (6): 1726 - 1733.
- Yu Guang-hui, Wen Yan-mao, Zhang Lei, He Shu-you. 2007. Analysis of selenium contents in vegetable in Guangzhou City. Journal of Agro-Environment Science, 26 (3): 1045 - 1048. (in Chinese)
- 余光辉, 温琰茂, 张磊, 何树悠. 2007. 广州市蔬菜中硒含量特征分析. 农业环境科学学报, 26 (3): 1045 - 1048.
- Zayed A M, Lytle C M, Terry N. 1998. Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants. Planta, 206: 284 - 292.
- Zhang Xi-qi, Zhang Hui, Wang Jun, Zhang Juan. 2009. Differences of uptake and bioaccumulation of selenium by different vegetables. Jiangsu Agricultural Sciences, (4): 170 - 171. (in Chinese)
- 张喜琦, 张卉, 王骏, 张娟. 2009. 不同蔬菜中硒累积量及硒生物富集能力差异研究. 江苏农业科学, (4): 170 - 171.