

吴超, 孙彬彬, 陈海杰, 等. 应用梯度扩散薄膜技术评价天然富硒土壤中硒的生物有效性[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 66 - 79.

WU Chao, SUN Bin - bin, CHEN Hai - jie, et al. Assessment of Selenium Bioavailability in Natural Selenium - rich Soil Based on Diffusive Gradients in Thin Films[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 66 - 79.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202109290134】

应用梯度扩散薄膜技术评价天然富硒土壤中硒的生物有效性

吴超<sup>1,2</sup>, 孙彬彬<sup>1,2\*</sup>, 陈海杰<sup>1</sup>, 成晓梦<sup>1,2</sup>, 贺灵<sup>1,2</sup>, 曾道明<sup>1,2</sup>

(1. 自然资源部地球化学探测重点实验室, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;  
2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000)

**摘要:**有效硒是评价土壤中硒对植物供给能力的重要指标,中国目前尚无测定土壤有效硒的统一方法。化学提取法、土壤溶液法常用于测定土壤有效硒含量,但存在缺乏普遍适用提取剂类型、目标态提取不完全和对非目标态溶解等问题。梯度扩散薄膜(DGT)技术是一种基于解离、扩散动力学的有效态测定方法,已有学者将其应用于土壤有效硒的测定并取得良好效果,但是否适用于天然富硒土壤中硒生物有效性评价尚不明确。为探明梯度扩散薄膜技术评价天然富硒土壤中硒生物有效性的可行性,本文以浙江省上墅乡和汾口镇分布的天然富硒土壤为研究对象,实验应用化学提取法、土壤溶液法和DGT技术[包括Fe-oxide(水铁矿型)DGT、Zr-oxide(水合氢氧化锆型)DGT]评价土壤中硒的生物有效性。结果表明:①Fe-oxide DGT测得的有效硒平均含量为 $0.17 \pm 0.076 \mu\text{g/L}$ ,Zr-oxide DGT测得的有效硒平均含量为 $0.20 \pm 0.13 \mu\text{g/L}$ 。两种类型DGT测得有效硒含量差异不大,但由于Zr-oxide DGT对 $\text{Se}^{4+}$ 具有专性吸附特征,导致Zr-oxide DGT无法有效反映植物体内硒含量水平。对于检测土壤硒生物有效量,Fe-oxide DGT要优于Zr-oxide DGT;②植物体内硒含量 $C_{\text{plant-Se}}$ 与三种方法测定的有效硒含量均呈显著正相关,但 $C_{\text{plant-Se}}$ 与Fe-oxide DGT测定的有效硒含量相关系数( $r=0.705$ )大于其他两种方法;③基于DGT技术计算得出的 $R$ 值(土壤颗粒向土壤溶液补充硒的能力)和 $K_d$ 值(土壤固相与液相之间的分配系数)表明上墅研究区相较于汾口研究区土壤中硒具有更强的迁移性,但其土壤固相向土壤溶液补充硒离子的速率小于汾口研究区。综上所述,对于评价天然富硒土壤中硒生物有效性而言,DGT方法优于化学提取法和土壤溶液法,在测试性能和反映土壤动力学过程信息方面更具优势。

**关键词:**化学提取法; DGT技术; 土壤溶液法; 硒; 生物有效性; 天然富硒土壤

**要点:**

(1) 明确了梯度扩散薄膜(DGT)技术可以有效评价天然富硒土壤中硒生物有效性。

(2) DGT技术测定土壤有效硒的效果优于化学提取法和土壤溶液法。

(3) DGT技术相较于化学提取法和土壤溶液法能够反映土壤动力学过程信息。

中图分类号: S151.93      文献标识码: A

富硒土地资源调查评价、天然富硒农产品开发已成为中国地质调查工作服务于脱贫攻坚、新农村建设的切入点,成为提高农业生产效

益、增加农民收入、促进农村经济发展的重要举措<sup>[1]</sup>。土壤是作物硒的主要来源,土壤-作物系统硒吸收、运移、累积是富硒土地资源利用与富硒农产

收稿日期: 2021-09-29; 修回日期: 2021-11-02; 接受日期: 2021-11-11

基金项目: 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中央财政科研项目结余资金项目(JY201905)

第一作者: 吴超, 硕士, 工程师, 主要研究方向为土地质量地球化学调查。E-mail: wuchao@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 孙彬彬, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为土地质量地球化学调查。E-mail: sbinbin@mail.cgs.gov.cn。

品开发的核心问题。多数情况下作物与土壤硒含量具有较好的正消长关系,但在部分富硒土地开发利用中发现农作物富硒比例存在较大变化。土壤富硒但农作物不富硒是常态,个别地区土壤硒含量介于  $0.20 \sim 0.40 \mu\text{g/g}$  的耕地也存在高比例的富硒农作物<sup>[2]</sup>。研究发现土壤-作物系统中硒含量情况受到采集样品代表性、分析测试误差以及作物品种等众多因素的干扰和影响,但土壤硒生物有效性起决定性作用,作物硒吸收量直接取决于土壤硒有效量的高低。科学评价土壤硒生物有效性,对于富硒土壤资源的圈定、开发利用和保护及发展富硒特色农业有着重要的指导意义。

有效、可靠的土壤有效硒分析测试实验技术是富硒土地资源评价研究的重要技术支撑,基于不同原理的土壤有效硒测试方法可分为化学提取法、土壤溶液法和梯度扩散薄膜(DGT)技术。化学提取法是目前检测土壤硒生物有效量的常用方法,包括单步提取和连续提取<sup>[3]</sup>。其中单步提取法采用特定提取剂活化释放出土壤中的活动态或潜在活动态硒,按提取剂种类可分为水、盐溶液、稀酸、络合剂等<sup>[4]</sup>。连续提取法则是通过各种提取剂的组合应用,进一步增强提取的针对性。化学提取法虽然应用广泛但有明显的局限性。单步提取法在评价不同地区不同物理化学性质土壤硒生物有效量时缺乏普遍适用的提取剂类型<sup>[5]</sup>,基于不同固液比、提取时间和提取剂浓度得到的结果缺乏可比性<sup>[6]</sup>。连续提取法则不可避免地受到各级提取过程中不同种类元素残留和重叠的影响,并且可能发生一些吸附和再吸收现象<sup>[7]</sup>。土壤溶液法是一种传统的有效态测定方法,土壤溶液虽能反映出土壤中可以被植物吸收的部分,但由于可被植物吸收利用的 Se 离子只是土壤溶液中的一部分,其中还含有不能被植物利用的惰性形态<sup>[8]</sup>,因此可能会高估硒的生物有效性。此外,由于土壤溶液的分离需要在高转速下离心,这会破坏元素在土壤固相与土壤溶液间的原始平衡而影响测定结果<sup>[9]</sup>。梯度扩散薄膜技术(DGT)是近年来广泛应用于土壤、水体、沉积物等多种环境介质中磷和金属(类金属)生物有效性研究的一种仿生原位取样技术。与基于分配平衡原理的有效性评估方法不同,DGT 技术是一种基于解离、扩散动力学的方法,该技术测定的有效态浓度包括溶液中的离子态物质、络合态物质中的可解离部分以及固相向液相的补给部分,该浓度反映了环境介质对目标元素的再补给能力以及对补给过程有所贡献的形态<sup>[10]</sup>。大量

研究发现,DGT 技术与其他传统的生物有效量评价技术相比,能更好地反映植物对磷和金属(类金属)的吸收<sup>[11]</sup>。Luo 等<sup>[9]</sup>首次证实了 DGT 技术可以用来评价已知浓度的溶液中砷、硒、氟和锑等阴离子的有效性。随后也有一些学者将 DGT 技术应用于土壤中硒的生物有效性评价,并且都较好地反映了作物的硒含量水平<sup>[12-14]</sup>。然而,现有的研究案例均以外源添加硒的土壤为研究对象,其元素形态和有效性与天然富硒土壤有显著差异,目前 DGT 技术是否适用于天然富硒土壤中硒生物有效性评价尚不明确。

为探明 DGT 技术应用于评价天然富硒土壤中硒生物有效性的可行性,本文在土地质量地球化学调查基础上分别选取浙江省安吉县上墅乡和淳安县汾口镇作为研究区,均为典型的天然富硒土壤区。以区内主要粮食作物——水稻及其对应根系土为研究对象,分析硒在土壤-作物系统中的迁移富集特征,并分别试验应用化学提取法、土壤溶液法、DGT 技术(包括 Zr-oxide DGT 和 Fe-oxide DGT)三种方法开展土壤硒生物有效性评价研究,结合 DGT 技术特点分析研究区土壤动力学特征,探讨 DGT 技术相较于化学提取法和土壤溶液法的优缺点。以期明确 DGT 技术应用于评价天然富硒土壤中硒生物有效性的可行性,扩展土壤有效硒分析测试实验技术方法。

## 1 研究区概况

研究区分别位于浙江省安吉县上墅乡和淳安县汾口镇,属于亚热带南缘季风气候,年平均气温约  $17^{\circ}\text{C}$ ,日照充足,雨量充沛,地貌以丘陵、平原为主。研究区富硒土壤主要由黑色岩系风化成土形成,为典型的天然富硒土壤区,区内富硒土地资源开发成熟,富硒水稻、富硒蔬菜及富硒茶等产品畅销省内外。上墅研究区富硒土壤的成因主要与区内分布的黑色页岩有关,汾口研究区富硒土壤的成因主要与区内分布的黑色碳酸盐岩有关。其中上墅研究区黑色页岩发育于寒武系下统荷塘组,该组为一套含煤硅质岩建造,主要岩性是深灰、灰黑色薄层碳质硅质岩、泥质硅质岩、硅质泥岩,底部为  $0.5 \sim 1.5 \text{ m}$  厚的石煤层;汾口研究区黑色碳酸盐岩发育于寒武系中统杨柳岗组,该组主要岩性为深灰、灰色中厚层状透镜状灰岩夹泥质灰岩、白云质灰岩<sup>[15-16]</sup>。两地区农田土壤质地均为黏壤土,土壤呈酸性( $\text{pH} < 7.0$ ),区内无发达工业,未见显著的区域性人为污染,成土母质带来的地质高背景是土壤富硒的主要成因。

2 实验部分

2.1 样品采集与预处理

样品的采集和加工严格按照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)的要求进行。在水稻收获期采集水稻和对应的根系土样品,在选定的田块内布设 3 个以上采样小区,每个小区采集水稻穗 10~20 株,组合成一件水稻籽实样品,每件水稻样品质量大于 0.5kg。在采集水稻样品的根系处,对应采集耕层土壤(0~20cm),等量组合成一件土壤样品,每件土壤样品原始质量大于 1kg。共计采集土壤-农作物样品 45 套。采集的土壤样品悬挂于室内自然阴干,阴干后用木锤碾细,过 10 目(孔径为 2mm)的尼龙筛,全部过筛后的土样混合均匀。留取 100g 土壤样品用于 DGT 方法测定,剩余样品装入聚乙烯样品瓶中送至实验室。实验室进一步将土壤样品用无污染碾磨设备将样品粉碎至 60 目、100 目和 200 目,分别用于土壤有效硒(单步提取法)、硒形态(七步法)和硒全量分析。

采集的水稻穗样品,晒干后送至实验室,实验室将水稻穗脱粒,用纯净水清洗干净后,烘干脱壳去皮,粉碎至 40 目,用于测定硒全量。

2.2 土壤有效硒提取实验

2.2.1 化学提取法

参照《土壤有效硒的测定 氢化物发生原子荧光光谱法》(NY/T 3420—2019),称取预处理好的土样 1g(精确至 0.001g)于 15mL 离心管中,加入 0.1 mol/L 磷酸二氢钾溶液 10mL,于恒温混匀仪 30℃、1500r/min 条件下振荡 80min,离心机 3000r/min 离心 15min,取上清液 5mL 于消解罐中,加入硝酸 7mL 和双氧水 1mL 进行消解。试样消解完毕后,取下消解罐,在电热板上 160℃ 加热至近干,冷却后加入 6mol/L 盐酸 5mL,继续加热至溶液变为清亮无色伴有白烟出现,冷却,转移至 10mL 容量瓶中,加入 100g/L 铁氰化钾溶液 1mL,用盐酸定容,同时做空白试验。

在两个研究区内各随机抽取 10 件土壤样品用连续提取法分析 Se 的形态分布特征。土壤 Se 形态测试参照《生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005-03)采用“七步法”顺序提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐植酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态和残渣态。

2.2.2 DGT 技术

DGT 装置由滤膜、扩散膜、吸附膜以及固定三层膜的塑料外套组合而成。滤膜主要是保护外界对

扩散膜的机械破坏和污染,扩散膜主要是控制待测离子到固定膜的扩散通量,吸附膜则是用来吸收富集目标离子。其中吸附膜是 DGT 装置的核心组成部分,决定了 DGT 装置可检测的目标离子类型和应用条件,需要根据待测离子类型选择相应的吸附材料。由于 Se 属于氧化性阴离子,应用 DGT 评价土壤 Se 生物有效性时需要选择特异性吸附氧化性阴离子材料。本次实验选择目前发展较为成熟的氧化性阴离子固定材料水铁矿(Fe-oxide DGT)<sup>[9]</sup>和水合氢氧化锆(Zr-oxide DGT)<sup>[17]</sup>。

DGT 装置规格参数详见表 1。

表 1 DGT 装置规格参数  
Table 1 Specifications of DGT equipment

| DGT 参数                | Fe-oxide DGT                             | Zr-oxide DGT                                           |
|-----------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 吸附膜                   | 厚度 0.6mm                                 | 厚度 0.4mm                                               |
| 应用条件                  | pH:3.0~7.0                               | pH:3~10; 离子强度:<br>10 <sup>-5</sup> ~0.75mol/L<br>硝酸钠溶液 |
| 扩散膜                   | 聚丙烯酰胺:<br>厚度 0.8mm                       | 聚丙烯酰胺:<br>厚度 0.8mm                                     |
| 滤膜                    | PES(聚醚砜):<br>厚度 0.14mm,<br>孔径 0.45μm     | PES(聚醚砜):<br>厚度 0.14mm,<br>孔径 0.45μm                   |
| 采样面积                  | 3.14cm <sup>2</sup>                      | 2.54cm <sup>2</sup>                                    |
| D <sub>0</sub> (扩散系数) | 7.44(E <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s) | 7.44(E <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s)               |

具体的操作步骤参照 Luo 等<sup>[9]</sup>的方法,称取 60g 土样放入塑料烧杯中,按照其 WHC(田间持水量)的 60% 加去离子水搅拌均匀,于 20±2℃ 下放置 48h。然后继续添加去离子水至 WHC 的 100%,直至土壤表面有均匀的光泽且搅拌不费力,再于 20±2℃ 下放置 24h。取适量培养后的土壤填入两个玻璃培养皿,每个培养皿中土壤的量应保证 DGT 放入后采样窗口表面(白色滤膜处)至培养皿底部有至少 1cm 的空间。分别将 Fe-oxide 和 Zr-oxide DGT 轻压至土壤,使滤膜与土壤完全紧密接触,盖上盖子(需留缝隙)于 25℃ 下静置,准确记录时间。

24h 后取出装置,先用去离子水冲洗表面直至清洁,拆开 DGT 装置,用洁净的塑料镊子将滤膜和扩散膜移除后,取出底部的吸附膜,放入 PCR 离心管中并加入洗脱液于 25℃ 下洗脱 24h,然后用氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)测定洗脱液中 Se 含量。其中 Fe-oxide 吸附膜采用的洗脱液为

1 mL 1 mol/L 硝酸(针对 Se 的洗脱效率  $f_e$  为 0.8); Zr-oxide 吸附膜采用的洗脱液为 10 mL 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液(针对 Se 的洗脱效率  $f_e$  为 1)。由于 Fe-oxide 采用的洗脱液硝酸会对 HG-AFS 的测定造成干扰,因此需将硝酸除尽。考虑到洗脱液中的 Se 含量很低( $10^{-6}$  级),为防止 Se 在消解过程中挥发损失,在消解过程中参考陈海杰等<sup>[18]</sup>的方法加入  $\text{Ca}^{2+}$  以抑制 Se 的挥发。

2.2.3 土壤溶液法

DGT 法是在模拟土壤 WHC 的 100% 基础上进行测试,其测试后的黏浆土壤被广泛用于离心获取相应含水量的土壤溶液<sup>[8]</sup>。待 DGT 实验结束后将培养皿中剩余的土壤全部转移到 50 mL 离心管中,在 3000 r/min 下离心 30 min,将上清液用 0.45  $\mu\text{m}$  聚醚砜滤膜过滤。

2.3 硒含量分析测试

水稻 Se 含量、化学提取法提取的有效 Se 及 Se 七步形态的分析测试工作由河南省岩石矿物测试中心完成。水稻样品中的 Se 含量采用 iCAP-RQ 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 ThermoFisher 公司)测定。其余类型样品的 Se 含量采用 BAF-2000 型氢化物发生原子荧光光谱仪(北京宝德仪器有限公司)测定。

DGT 提取有效 Se 和土壤溶液提取有效 Se 的分析测试工作由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所完成,采用 XGY-1011A 型氢化物发生原子荧光光谱仪(河北廊坊开元高技术开发公司)测定。

分析质量控制严格执行《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)和《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)。样品分析过程中,按照规范插入国家一级标准物质(GBW07401a~GBW07408a、GBW10010、GBW10011 和 GBW07442~GBW07445)用于检测分析测试的准确度和精密度。分析检出限、准确度和精密度均达到或优于《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)的要求,分析数据质量可靠。

2.4 数据处理

(1)  $C_{\text{DGT}}$

DGT 技术以菲克(Fick)扩散第一定律为理论基础,通过对特定时间内穿过特定厚度扩散膜的目标元素进行定量化测量计算,从而获得准确的目标元素浓度值,其测定结果  $C_{\text{DGT}}$ <sup>[9]</sup>所表达的浓度是测量期间内目标元素在 DGT 与土壤界面的平均浓度。

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M\Delta g}{D_dAT}$$

式中: $M$  为 DGT 装置放置时间段吸附膜对 Se 的累积量(ng); $\Delta g$  为扩散层厚度(cm); $D_d$  为 Se 的扩散系数( $\text{cm}^2/\text{s}$ ); $A$  为 DGT 装置暴露窗口面积( $\text{cm}^2$ ); $T$  为 DGT 装置放置时间(s)。

(2)  $R$  值

$R$  值即  $C_{\text{DGT}}$  与土壤溶液总浓度( $C_{\text{soln}}$ )之间的比值,可以用来描述当土壤溶液中的 Se 被消耗时土壤颗粒向土壤溶液补充 Se 的能力。 $R$  值介于 0 和 1 之间。 $R$  值越接近 0 表明土壤颗粒向土壤溶液中补给 Se 的速率越慢;越接近 1 表明土壤颗粒能迅速释放补充溶液中被消耗的 Se<sup>[19]</sup>。

$$R = \frac{C_{\text{DGT}}}{C_{\text{soln}}} \quad (0 < R < 1)$$

(3) 活动系数(MF)

通常认为水溶态( $F_1$ )、离子交换态( $F_2$ )和碳酸盐结合态( $F_3$ )是生物有效组分,可被植物利用。生物有效组分占全部形态的相对比例即为活动系数(mobility factor, MF)<sup>[20]</sup>,可以反映土壤中 Se 的活动性强弱。

$$MF = (F_1 + F_2 + F_3) / \sum_{i=1}^7 F_i$$

(4) 生物富集因子(BAF)

生物富集因子(bioaccumulation factors, BAF)可以定量分析作物对某元素的生物富集效应<sup>[21]</sup>,反映 Se 在土壤-作物系统中的迁移富集情况。计算公式如下:

$$BAF = \frac{C_{\text{plant}}}{C_{\text{soil}}}$$

式中: $C_{\text{plant}}$  为作物中 Se 的含量,本研究为水稻籽实中 Se 的含量; $C_{\text{soil}}$  为土壤中 Se 的含量。 $BAF$  值越大,表明 Se 在土壤-作物系统中的迁移富集能力越强。

(5)  $K_d$

$K_d$  为元素在土壤固相与液相之间的分配系数,可以反映元素在土壤环境中的迁移能力<sup>[3]</sup>。计算公式如下:

$$K_d = \frac{C_{\text{soil}}}{C_{\text{soln}}}$$

式中: $C_{\text{soil}}$  为土壤中 Se 的含量; $C_{\text{soln}}$  土壤溶液中 Se 的含量。

本研究中用 SPSS20.0 和 Excel2013 进行描述统计和相关性分析;用 CorelDRAW X8 进行图形处理。整个研究中所有的相关性分析结果均以 Pearson 相关系数表示。

3 结果与讨论

3.1 土壤硒生物有效性评价方法对比

在土壤-作物系统中,土壤有效 Se 是植物吸收的主体,土壤中有有效 Se 含量与作物体内 Se 含量之间是否存在良好的线性相关性是筛选生物有效性评价方法优劣的主要检测手段<sup>[22]</sup>。本研究分别应用了水铁矿型 DGT(Fe-oxide DGT)、水合氢氧化锆型 DGT(Zr-oxide DGT)、单步提取法、连续提取法和土壤溶液法测定了土壤中有有效 Se 含量,测定结果分别记为  $C_{DGT-Fe-oxide}-Se$ 、 $C_{DGT-Zr-oxide}-Se$ 、 $C_{soln}-Se$ 、 $C_{KH_2PO_4}-Se$ 、 $C_{(F1+F2+F3)}-Se$ 。各

方法测定有效 Se 与水稻籽实 Se 含量( $C_{plant}-Se$ ) Pearson 相关系数见表 2。上墅地区  $C_{plant}-Se$  与  $C_{DGT-Fe-oxide}-Se$ 、 $C_{soln}-Se$  与  $C_{(F1+F2+F3)}-Se$  呈显著正相关;汾口地区  $C_{plant}-Se$  与  $C_{DGT-Fe-oxide}-Se$ 、 $C_{soln}-Se$  与  $C_{KH_2PO_4}-Se$  呈显著正相关, $C_{DGT-Zr-oxide}-Se$  与两个地区均无显著相关性。以有效 Se 为自变量,水稻籽实中 Se 含量为因变量进行一元线性回归,结果见图 1。上墅地区  $C_{plant}-Se$  与有效 Se 回归方程的决定系数( $R^2$ )大小顺序为: $C_{(F1+F2+F3)}-Se > C_{DGT-Fe-oxide}-Se > C_{soln}-Se > C_{DGT-Zr-oxide}-Se$

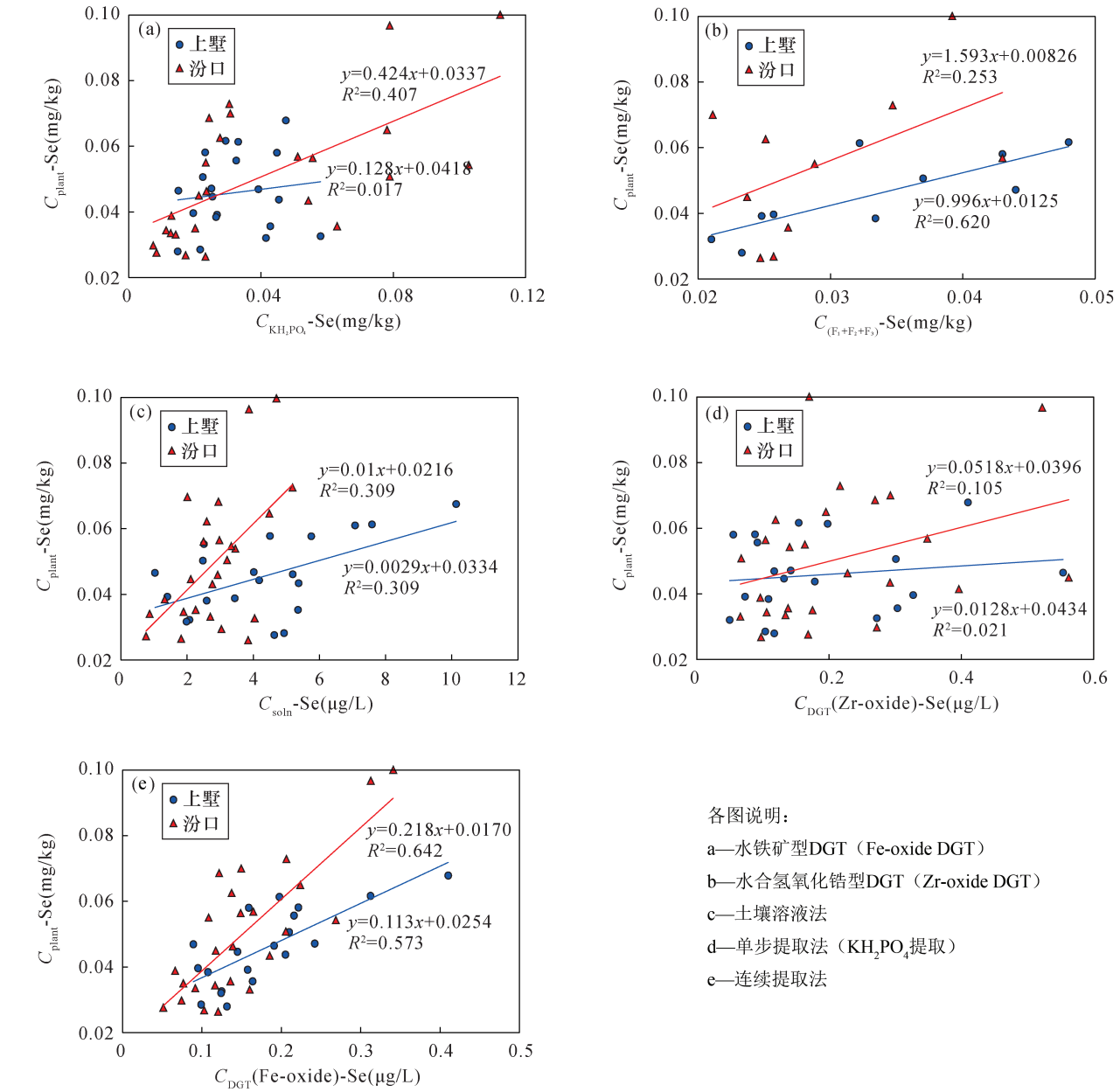


图 1 不同方法测得的土壤有效 Se 与作物 Se 含量之间相关关系  
Fig. 1 Correlation between available Se in soil by different methods and Se concentration in plant

oxide) - Se >  $C_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$  - Se; 汾口地区  $C_{\text{plant}}$  - Se 与有效 Se 回归方程的决定系数 ( $R^2$ ) 大小顺序为:  $C_{\text{DGT}}(\text{Fe} - \text{oxide}) - \text{Se} > C_{\text{KH}_2\text{PO}_4} - \text{Se} > C_{\text{soln}} - \text{Se} > C_{(\text{F1} + \text{F2} + \text{F3})} - \text{Se} > C_{\text{DGT}}(\text{Zr} - \text{oxide}) - \text{Se}$ 。

表 2 不同方法测得土壤有效 Se 与作物 Se 含量相关系数  
Table 2 Correlation coefficient between available Se in soil by different methods and Se concentration in plants

| 参数                                                     | 上墅       | 汾口       | 全部       |
|--------------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| $C_{\text{DGT}}(\text{Fe} - \text{oxide}) - \text{Se}$ | 0.757 ** | 0.790 ** | 0.705 ** |
| $C_{\text{DGT}}(\text{Zr} - \text{oxide}) - \text{Se}$ | 0.144    | 0.324    | 0.263    |
| $C_{\text{soln}} - \text{Se}$                          | 0.556 *  | 0.556 ** | 0.369 *  |
| $C_{\text{KH}_2\text{PO}_4} - \text{Se}$               | 0.130    | 0.638 ** | 0.565 ** |
| $C_{(\text{F1} + \text{F2} + \text{F3})} - \text{Se}$  | 0.787 ** | 0.503    | 0.465 *  |

注: “\*”表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关;“\*\*”表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

3.1.1 化学提取法

对于化学提取法,  $C_{\text{KH}_2\text{PO}_4} - \text{Se}$  和  $C_{(\text{F1} + \text{F2} + \text{F3})} - \text{Se}$  与全部水稻籽实样品的相关性仅次于  $C_{\text{DGT}}(\text{Fe} - \text{oxide}) - \text{Se}$ 。但针对不同地区进行 Se 有效性评价时显示出较大差异性,  $C_{\text{KH}_2\text{PO}_4} - \text{Se}$  仅与汾口地区水稻籽实呈显著相关(图 1a),  $C_{(\text{F1} + \text{F2} + \text{F3})} - \text{Se}$  则仅与上墅地区水稻籽实呈显著相关(图 1b), 本实验结果佐证了化学提取法缺乏普遍适用提取剂的问题。  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  是目前应用较普遍的有效 Se 提取剂之一, 吴雄平等<sup>[23]</sup>研究表明  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  适用于石灰性土壤有效 Se 提取; 耿建梅等<sup>[24]</sup>研究认为  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  适用于海南稻田土壤有效 Se 的提取; 谢薇等<sup>[25]</sup>研究表明  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  适用于果园和菜地土壤有效硒的提取。然而张艳玲等<sup>[26]</sup>的研究成果表明  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  不适用于长江沉积物发育的低 Se 砂土; Dhillon 等<sup>[27]</sup>通过使用热水、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{AB} - \text{DTPA}$  与有机络合剂提取印度天然富硒土壤中有效 Se, 得出热水提取的有效 Se 与  $C_{\text{plant}} - \text{Se}$  相关性最强。由本次实验结果和前人研究成果可见, 化学提取结果之间的差异与土壤理化性质有密切关系, 化学提取法不具备普遍适用性<sup>[28]</sup>。

3.1.2 土壤溶液法

土壤溶液法测得的  $C_{\text{soln}} - \text{Se}$  与全部水稻籽实样品的相关性低于  $\text{Fe} - \text{oxide}$  DGT 和化学提取法, 但其评价不同地区土壤 Se 生物有效性时效果比较稳定,  $C_{\text{soln}} - \text{Se}$  与上墅和汾口地区水稻籽实样品均呈显著正相关(图 1c), 表明土壤溶液法的普适性要强于化学提取法。作为一种传统方法, 土壤溶液法

虽然可以反映出土壤中可被植物吸收的部分, 但却无法反映土壤固相向液相动力学补给过程<sup>[29]</sup>。而且由于可被植物吸收利用的 Se 离子只是土壤溶液中的一部分, 其中还含有不能被植物利用的惰性形态<sup>[8]</sup>, 可能会高估 Se 的生物有效性。此外, 由于土壤溶液的分离需要在高速下进行离心, 这会破坏元素在土壤固相与土壤溶液间的原始平衡而影响测定结果<sup>[9]</sup>。因此, 土壤溶液法也不能视为一种合适的方法。

3.1.3 DGT 技术

本研究分别应用水铁矿型 DGT ( $\text{Fe} - \text{oxide}$  DGT) 和水合氢氧化锆型 DGT ( $\text{Zr} - \text{oxide}$  DGT) 评价土壤中 Se 的生物有效性。  $C_{\text{DGT}}(\text{Zr} - \text{oxide}) - \text{Se}$  与两个地区水稻籽实均无显著相关性(图 1d), 这可能与  $\text{Zr} - \text{oxide}$  吸附膜对  $\text{Se}^{4+}$  的专性吸附有关。彭琴<sup>[30]</sup>研究发现  $\text{Zr} - \text{oxide}$  吸附膜对亚硒酸盐( $\text{Se}^{4+}$ ) 的吸附效率为 99%, 但对硒酸盐( $\text{Se}^{6+}$ ) 的吸附效率仅为 4.4%。现有的研究结果一致表明土壤中亚硒酸盐的有效性显著低于硒酸盐, 这是由于亚硒酸盐溶解度低, 且易与铁氧化物、黏土矿物结合<sup>[1, 31]</sup>。Cartes 等<sup>[32]</sup>研究了黑麦草幼苗对硒酸盐和亚硒酸盐吸收量的差异, 发现黑麦草对硒酸盐的吸收能力是亚硒酸盐的 20 ~ 60 倍。Zhao 等<sup>[33]</sup>对云蓴属植物和 Pezzarossa 等<sup>[34]</sup>对茼蒿的研究也得到了一致结果。由于  $\text{Zr} - \text{oxide}$  DGT 测定的有效 Se 主要来源于亚硒酸盐, 并不是植物吸收利用的主要部分, 因此  $\text{Zr} - \text{oxide}$  DGT 无法用于土壤中 Se 的生物有效性评价。  $C_{\text{DGT}}(\text{Fe} - \text{oxide}) - \text{Se}$  与水稻籽实的相关性达到 0.705, 大于化学提取法和土壤溶液法, 且针对不同地区进行 Se 有效性评价时均表现出较好的相关性水平(图 1e)。Wang 等<sup>[28]</sup>和 Mason 等<sup>[35]</sup>的研究成果也表明 DGT 测定的有效 As 和有效 P 与植物相应元素含量的相关性高于化学提取法。对于金属元素, 如 Cu、Cd、Pb 和 Zn 等也有类似报道<sup>[7, 36]</sup>。DGT 法可识别待测元素在土壤微环境中的变化, 测定的有效态浓度包括土壤溶液中的离子态物质, 络合态物质中的可解离部分以及固相向液相的补给部分, 其吸收待测物质的过程机理与植物吸收消耗作用引起的目标物质从环境介质到植物体表面的动力学过程机理类似, 并且多因子分析结果显示, DGT 方法不受土壤基本理化性质(如 pH、水溶性有机物含量、CEC、土壤质地等)的影响<sup>[37]</sup>。因此, 对于评价天然富硒土壤中 Se 生物有效性而言, DGT 方法优于传统的化学提取法和土壤溶液法, 其能够从动

力学角度探讨土壤中 Se 的释放过程,从而可以更好地研究 Se 的生物有效性。

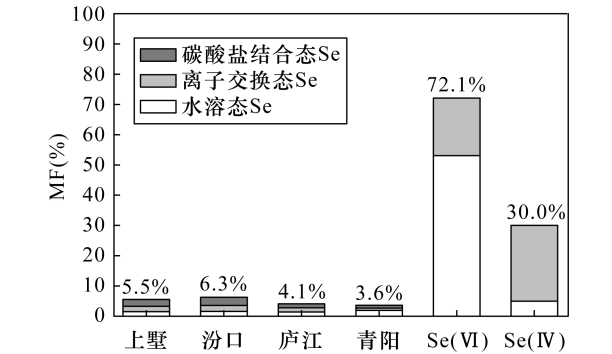
3.2 研究区土壤硒含量及赋存形态特征

土壤中 Se 的含量特征是判别富硒土壤的主要依据,上墅研究区土壤 Se 含量范围为 0.33 ~ 1.47 mg/kg,平均含量为 0.75 ± 0.28mg/kg,变异系数为 37%,其中 95% 的土壤样品符合富硒土壤标准(0.4 ~ 3mg/kg);汾口研究区土壤 Se 含量范围为 0.15 ~ 2.16mg/kg,平均含量为 0.65 ± 0.42mg/kg,变异系数为 65%,其中 72% 的土壤样品符合富硒土壤标准。两个研究区土壤 Se 的含量水平差异不大,均显著高于浙江省表层土壤 Se 平均含量(0.32 mg/kg)<sup>[38]</sup>,是典型的地质高背景区域。变异系数(CV)的大小可以反映元素在土壤中的均匀性和变异性,CV 值小于 15% 为轻度变异,CV 值在 15% ~ 35% 为中度变异,CV 值大于 35% 为高度变异<sup>[39]</sup>。两个研究区均位于山地丘陵区地势差异较大,可能受基岩风化过程中 Se 的相对富集和地形等因素的影响,土壤中 Se 均为高度变异。

土壤中 Se 的赋存形态可为研究其生物有效性提供重要信息,通过对土壤样品进行连续化学提取分析,获得 Se 的 7 种赋存形态,其中水溶态(F<sub>1</sub>)、离子交换态(F<sub>2</sub>)和碳酸盐结合态(F<sub>3</sub>)被认为是生物有效组分,可被植物利用;腐植酸结合态(F<sub>4</sub>)、铁锰氧化物结合态(F<sub>5</sub>)和强有机结合态(F<sub>6</sub>)被认为是潜在生物有效组分;残渣态(F<sub>7</sub>)亦称为稳定态,存在于矿物晶格中,难以释放不能被植物利用。结果显示,上墅研究区土壤 Se 中 F<sub>1</sub>至 F<sub>7</sub>各形态比例变化范围依次为:0.7% ~ 2.3%、0.9% ~ 2.9%、1.5% ~ 3.8%、10.9% ~ 17.8%、0.7% ~ 1.5%、41.4% ~ 67.4%、15.1% ~ 30.5%,各形态 Se 含量平均比例排序依次为:F<sub>6</sub> - Se(57.0%) > F<sub>7</sub> - Se(22.1%) > F<sub>4</sub> - Se(14.5%) > F<sub>3</sub> - Se(2.3%) > F<sub>2</sub> - Se(1.7%) > F<sub>1</sub> - Se(1.5%) > F<sub>5</sub> - Se(1.1%)。汾口研究区土壤 Se 中 F<sub>1</sub>至 F<sub>7</sub>各形态比例变化范围依次为:0.5% ~ 2.6%、1.2% ~ 3.0%、1.8% ~ 4.0%、13.1% ~ 21.7%、0.7% ~ 1.4%、39.1% ~ 58.2%、19.4% ~ 37.5,各形态 Se 含量平均比例排序依次为:F<sub>6</sub> - Se(47.1%) > F<sub>7</sub> - Se(27.7%) > F<sub>4</sub> - Se(17.9%) > F<sub>3</sub> - Se(2.7%) > F<sub>2</sub> - Se(2.0%) > F<sub>1</sub> - Se(1.6%) > F<sub>5</sub> - Se(1.1%)。

活动系数(MF)可以定量反映土壤中 Se 的生物有效性,上墅和汾口研究区 MF 平均值分别为 5.5 ± 1.1% 和 6.3 ± 1.9%。本次研究结果与安徽庐江

地区<sup>[40]</sup>和青阳地区<sup>[41]</sup>天然富硒土壤中 Se 形态分析结果相似,MF 值均在 5% 左右。樊俊等<sup>[42]</sup>研究发现将自然土壤按 1mg/kg 分别添加 Se(IV)和 Se(VI)处理后,土壤中水溶态 Se 和离子交换态 Se 比例均有大幅提升(图 2)。土壤 Se 的 BCR 浸提分析表明,地质成因来源的埃及尼罗河泛滥平原土壤中的 Se 以残渣态为主,而人为来源的德国武佩尔河泛滥平原土壤 Se 则以可氧化态硒为主,武佩尔河土壤中潜在活动态(酸溶态 + 可还原态 + 可氧化态)Se 含量高于尼罗河土壤<sup>[43]</sup>。可见天然富硒土壤和人为来源的土壤形态组成有显著差异,人为来源土壤中 Se 的活动性组分占比高,但研究发现外源 Se 进入土壤后在土壤组分间进行重分配,通常很快与有机质结合而失去活性,可溶态与离子交换态 Se 随时间的增加而下降<sup>[44-45]</sup>。在天然富硒土壤中 Se 主要以相对稳定的状态存在,可被植物吸收利用的有效 Se 仅占总量的一小部分,但相较于人为来源土壤,其形态组成比较稳定。



其他数据来源于文献[40-42],Se(VI)指土壤按 1mg/kg 添加 Se(VI)处理,Se(IV)指土壤按 1mg/kg 添加 Se(IV)处理。

图2 天然与外源添加土壤 Se 活动态分布特征对比  
Fig. 2 Comparison of selenium activity fractions between natural and external added soil

3.3 研究区作物硒含量特征

富硒土壤区内作物的 Se 含量特征是衡量富硒土壤开发潜力的重要指标,其中上墅研究区水稻籽实 Se 含量为 0.028 ~ 0.068mg/kg,平均含量为 0.046 ± 0.018mg/kg,中值为 0.046mg/kg;汾口研究区水稻籽实 Se 含量为 0.026 ~ 0.1mg/kg,平均含量为 0.05 ± 0.02mg/kg,中值为 0.046mg/kg。根据《富硒稻谷》(GB/T 22499—2008)中对大米中 Se 含量的规定(0.04 ~ 0.30mg/kg),两个研究区水稻籽实样品达到富硒标准的比例分别为 65% 和 60%。而在 3.2 节提到上墅研究区按土壤 Se 全量划分出

的富硒土壤比例高达 95%,与其区域内生长的水稻的富硒比例显示出较大差异性。这说明只根据土壤 Se 含量而不考虑其生物有效性来划分富硒土壤是不科学的,需要对依据全量标准圈定的富硒土壤中硒的生物有效性进行研判,或进一步直接测定硒有效量,才能科学评价富硒土壤的可利用性。

*BAF* 是一个无量纲的数值,可以定量分析作物对土壤中 Se 的生物富集效应,*BAF* 值越大,表明作物对 Se 的吸收累积程度高。上墅研究区水稻籽实 Se 的 *BAF* 值变化范围为 0.040 ~ 0.14,中值为 0.058,平均值为 0.065;汾口研究区水稻籽实 Se 的 *BAF* 值变化范围为 0.030 ~ 0.19,中值为 0.091,平均值为 0.090。两个研究区水稻籽实中 Se 的平均含量相差不大,但汾口研究区的 *BAF* 平均值相较于上墅研究区高出 38%。这与土壤中 Se 的形态分析结果一致,汾口研究区土壤 Se 的活动系数(*MF*)高于上墅研究区,表明在 Se 含量相同情况下,土壤中具有迁移能力和生物可利用性的部分占比更高,因此对应作物中 Se 的吸收累积程度也越高。

3.4 基于 DGT 的土壤动力学特征分析

3.4.1 DGT 测定结果

本研究分别应用水铁矿型 DGT (Fe - oxide DGT) 和水合氢氧化锆型 DGT (Zr - oxide DGT) 测定土壤中有效 Se 含量,具体结果见表 3。DGT 方法测得的土壤有效 Se 浓度 ( $C_{DGT}$ ) 含量很低,其中 Fe - oxide DGT 测得的  $C_{DGT}$  平均含量为  $0.17 \pm 0.076 \mu\text{g/L}$ ,Zr - oxide DGT 测得的平均含量为  $0.20 \pm 0.13 \mu\text{g/L}$ 。Zr - oxide DGT 测得有效 Se 含量高于 Fe - oxide DGT,这归因于 Zr - oxide 固定剂对氧化性阴离子的亲和力更强、测定容量大,当同步测定 Se、Cr、Mo、Sb、Se、V、W 和 P 等 8 种阴离子时,其容量是 Fe - oxide 的 7.5 ~ 232 倍<sup>[17]</sup>,因此可以吸附更多的 Se 离子。通过多元回归分析建立了以 Se 各形态含量为自变量、 $C_{DGT}$  为因变量的回归方程,

Fe - oxide DGT 测得的  $C_{DGT}$  值主要来自于离子交换态 Se ( $F_2$ ) 和碳酸盐结合态 Se ( $F_3$ ) 及一小部分水溶态 Se ( $F_1$ ),而腐植酸结合态 Se ( $F_4$ )、铁锰氧化物结合态 Se ( $F_5$ )、强有机结合态 ( $F_6$ ) 和残渣态 Se ( $F_7$ ) 对  $C_{DGT}$  值没有影响 [ $C_{DGT}(\text{Fe - oxide}) = -0.17 + 0.11F_1 + 17.62F_2 + 18.87F_3 - 0.52F_4 - 3.26F_5 - 0.023F_6 - 0.044F_7, R^2 = 0.89$ ]。Zr - oxide DGT 测得的  $C_{DGT}$  主要来自于水溶态 Se ( $F_1$ ) 和碳酸盐结合态 Se ( $F_3$ ),但相关性较弱 [ $C_{DGT}(\text{Zr - oxide}) = 0.36 + 12.96F_1 - 37.61F_2 + 30.00F_3 - 3.95F_4 - 30.53F_5 - 0.18F_6 + 1.83F_7, R^2 = 0.28$ ]。Wang 等<sup>[28]</sup> 和 Peng 等<sup>[46]</sup> 的研究结果也表明水溶态 Se 和可交换态 Se 是 DGT 装置固定 Se 的主要来源,由此可见 DGT 测得的有效 Se 主要来自于 Se 形态组成中的生物有效组分。

3.4.2 土壤动力学特征分析

DGT 技术基于解离、扩散动力学方法,其吸收待测物质的过程机理,与植物吸收消耗作用引起的目标物质从环境介质到植物体表面的动力学过程机理类似,因此可以反映一定的土壤动力学信息。当 DGT 技术应用土壤中有效态溶度分析时,其综合考虑了土壤溶液中目标物质的交换与扩散过程,以及目标物质从土壤固相向液相补给的动态平衡<sup>[47]</sup>。DGT 在测定无机物时,通常认为只有自由离子能被吸附层吸附<sup>[48]</sup>。DGT 装置放置于土壤后,临近 DGT 暴露窗口区域的土壤溶液中 Se 离子浓度开始降低,土壤颗粒与土壤溶液原有的平衡被打破,进而引起土壤固相和液相之间 Se 的动态交换,同时与有机物等配体络合的 Se 会发生解离,以维持土壤溶液中的原有 Se 浓度<sup>[49-50]</sup>,这两种方式供给 Se 离子的能力取决于土壤的解离和解吸速率。通过计算  $C_{DGT}$  与土壤溶液总浓度 ( $C_{\text{soln}}$ ) 之间的比值 (*R*),可以评估土壤固相向土壤溶液补给 Se 离子的能力。Fe - oxide DGT 测得 *R* 的均值为 0.053,Zr - oxide

表 3 DGT 测定土壤有效 Se 含量结果

Table 3 Analytical results of available Se in soil with DGT measurement method

| DGT 类型            | 研究区 | $C_{DGT} (\mu\text{g/L})$ |      |      |      | $R(C_{DGT}/C_{\text{soln}})$ |       |       |       |
|-------------------|-----|---------------------------|------|------|------|------------------------------|-------|-------|-------|
|                   |     | 最小值                       | 最大值  | 平均值  | 中位数  | 最小值                          | 最大值   | 平均值   | 中位数   |
| Fe - oxide<br>DGT | 上墅  | 0.089                     | 0.41 | 0.18 | 0.16 | 0.020                        | 0.087 | 0.049 | 0.041 |
|                   | 汾口  | 0.051                     | 0.34 | 0.15 | 0.14 | 0.024                        | 0.13  | 0.056 | 0.055 |
|                   | 全部  | 0.051                     | 0.41 | 0.17 | 0.15 | 0.020                        | 0.13  | 0.053 | 0.050 |
| Zr - oxide<br>DGT | 上墅  | 0.050                     | 0.55 | 0.19 | 0.14 | 0.0096                       | 0.23  | 0.058 | 0.034 |
|                   | 汾口  | 0.066                     | 0.56 | 0.21 | 0.17 | 0.016                        | 0.27  | 0.085 | 0.073 |
|                   | 全部  | 0.050                     | 0.56 | 0.20 | 0.16 | 0.0096                       | 0.27  | 0.072 | 0.049 |

DGT 测得  $R$  的均值为 0.072。 $R$  值越接近 0 表明土壤颗粒向土壤溶液中补给 Se 离子的速率越慢,本实验  $R$  值的结果与 Wang 等<sup>[12]</sup> 的研究结果一致,在自然土壤中土壤固相向液相补给 Se 离子的速率较慢。由于 Se 离子释放的速率很慢,DGT 界面附近的 Se 离子浓度会随时间逐渐降低,进而改变了土壤系统的平衡状态,促使化学平衡向解离或解吸出自由离子的方向移动。

土壤溶液是土壤-作物系统进行物质交换的主要场所,也是 DGT 吸附有效 Se 的载体介质。上墅和汾口研究区土壤溶液的平均含量分别为  $4.31 \pm 2.27 \mu\text{g/L}$  和  $2.86 \pm 1.12 \mu\text{g/L}$ 。土壤溶液中的 Se 含量 ( $C_{\text{soln}}$ ) 是 DGT 测得有效 Se ( $C_{\text{DGT}}$ ) 的 20~30 倍,这主要因为土壤溶液不仅包括了 DGT 可直接吸附的 Se 离子,还包括可溶的有机配合物、无机配合物、矿物胶体等形式存在的 Se。对比两个研究区土壤溶液结果,上墅地区土壤溶液中 Se 含量显著高于汾口地区,对应土壤固液分配系数  $K_d$  小于汾口地区,说明上墅地区土壤中 Se 具有更强的迁移性。然而进一步对比两个研究区的  $R$  值发现,上墅地区的  $R$  值小于汾口地区(图 3)。这表明虽然上墅地区相较于汾口地区土壤中 Se 具有更强的迁移性,但其土壤固相向土壤溶液补充 Se 离子的速率小于汾口地区。由 3.3 节可知汾口地区水稻籽实的  $BAF$  值相较于上墅地区高出 38%,可见土壤颗粒对 Se 离子的持续补给在土壤-作物系统迁移转化过程中占有重要地位。汾口地区土壤对 Se 离子的相对高补给能力可能与其形态组成有关。本研究的多元回归分析结果表明 DGT 测定的有效 Se 来源于水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态。Wang 等<sup>[28]</sup> 和 Peng 等<sup>[46]</sup> 研究也表明水溶态 Se 和可交换态 Se 是 DGT 装置固定的 Se 来源。汾口地区土壤中水溶态 Se 和可交换态 Se 及碳酸盐结合态 Se 含量均高于上墅地区,反映了其可向 DGT 测定的有效 Se 提供更多的来源。

#### 4 结论

本文以浙江省上墅乡和汾口镇分布的天然富硒土壤为研究对象,实验应用化学提取法、Fe-oxide DGT(水铁矿型)、Zr-oxide DGT(水合氢氧化锆型)和土壤溶液法评价土壤中硒的生物有效性。结果表明:①Zr-oxide DGT 对 Se(IV) 具有专性吸附特征,导致 Zr-oxide DGT 无法有效反映植物体内硒含量水平,因此对于检测土壤硒生物有效量,Fe-oxide

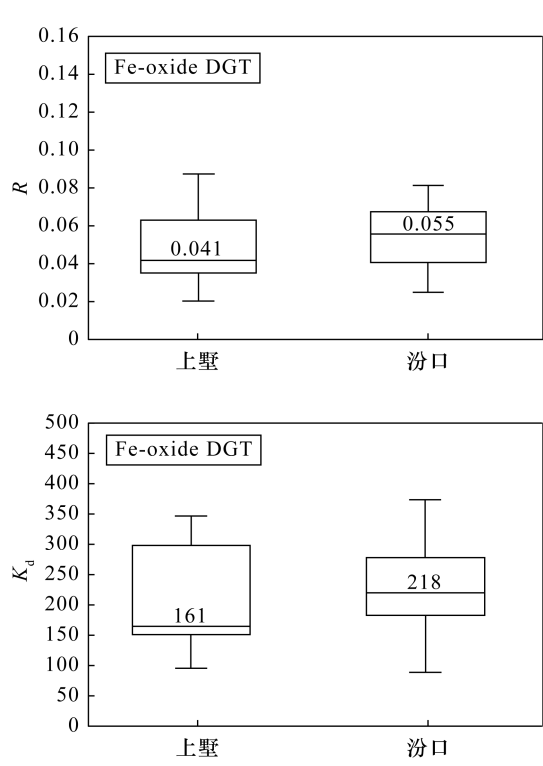


图3 DGT 技术测得的  $R$  值和  $K_d$  值  
Fig. 3  $R$  value and  $K_d$  value by DGT measurement

DGT 要优于 Zr-oxide DGT;②对比不同土壤硒生物有效性评价方法,DGT 技术在测试性能上优于化学提取法和土壤溶液法;③基于 DGT 技术计算得出的  $R$  值(土壤颗粒向土壤溶液补充硒的能力)和  $K_d$  值(土壤固相与液相之间的分配系数),表明上墅研究区相较于汾口研究区土壤中硒具有更强的迁移性,但其土壤固相向土壤溶液补充硒离子的速率小于汾口研究区。DGT 技术相较于化学提取法和土壤溶液法在反映土壤动力学过程信息方面具有优势。

本研究明确了梯度扩散薄膜(DGT)技术可以有效评价天然富硒土壤中硒生物有效性,该技术相较于传统的化学提取法和土壤溶液法,在测试性能和反映土壤动力学过程信息方面更具优势。

#### 5 参考文献

[1] 周国华. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 319-336.  
Zhou G H. Research progress of selenium-enriched land resources and evaluation methods[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 31(3): 319-336.  
[2] 成晓梦, 马荣荣, 彭敏, 等. 中国大宗农作物及根系土中硒的含量特征与富硒土壤标准建议[J]. 物探与化探, 2019, 43(6): 1367-1372.

- Cheng X M, Ma R R, Peng M, et al. Characteristics of selenium in crops and roots in China and recommendations selenium - enriched soil standards [ J ]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43( 6 ): 1367 - 1372.
- [ 3 ] Dinh Q T, Cui Z W, Huang J, et al. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: A review [ J ]. Environment International, 2018, 112: 294 - 309.
- [ 4 ] 周国华. 土壤重金属生物有效性研究进展 [ J ]. 物探与化探, 2014, 38( 6 ): 1097 - 1106.  
Zhou G H. Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil [ J ]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2014, 38( 6 ): 1097 - 1106.
- [ 5 ] 梁东丽, 彭琴, 崔泽玮, 等. 土壤硒的形态转化及其对有效性的影响研究进展 [ J ]. 生物技术进展, 2017, 7( 5 ): 374 - 380.  
Liang D L, Peng Q, Cui Z W, et al. Progress on selenium bioavailability and influential factors in soil [ J ]. Current Biotechnology, 2017, 7( 5 ): 374 - 380.
- [ 6 ] Menzies N W, Donn M J, Kopittke P M. Evaluation of extractants for estimation of the phyto available trace metals in soils [ J ]. Environmental Pollution, 2007, 145( 1 ): 121 - 130.
- [ 7 ] Tian Y, Wang X, Luo J, et al. Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field - cultivated rice [ J ]. Environmental Science & Technology, 2008, 42( 20 ): 7649 - 7654.
- [ 8 ] Luo J, Zhang H, Zhao F J, et al. Distinguishing diffusional and plant control of Cd and Ni uptake by hyperaccumulator and nonhyperaccumulator plants [ J ]. Environmental Science & Technology, 2010, 44( 4 ): 6636 - 6641.
- [ 9 ] Luo J, Zhang H, Santner J, et al. Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring arsenic( V ), Selenium( VI ), vanadium( V ), and antimony( V ) [ J ]. Analytical Chemistry, 2010, 82( 21 ): 8903 - 8909.
- [ 10 ] Davison W, Zhang H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films ( DGT ) - back to basics [ J ]. Environment Chemistry, 2012, 9( 1 ): 1 - 13.
- [ 11 ] Zhang H, Davison W. Use of diffusive gradients in thin - films for studies of chemical speciation and bioavailability [ J ]. Environmental Chemistry, 2015, 12( 2 ): 85 - 101.
- [ 12 ] Wang M K, Cui Z W, Xue M Y, et al. Assessing the uptake of selenium from naturally enriched soils by maize ( *Zea mays L.* ) using diffusive gradients in thin - films technique ( DGT ) and traditional extractions [ J ]. Science of the Total Environment, 2019, 689: 1 - 9.
- [ 13 ] Peng Q, Wang M K, Cui Z W, et al. Assessment of bio - availability of selenium in different plant - soil systems by diffusive gradients in thin films ( DGT ) [ J ]. Environment Pollution, 2017, 225: 637 - 643.
- [ 14 ] Peng Q, Li J, Wang D, et al. Effects of ageing on bio - availability of selenium in soils assessed by diffusive gradients in thin - films and sequential extraction [ J ]. Plant Soil, 2019, 436: 159 - 171.
- [ 15 ] 赵万伏, 宋垠先, 管冬兴, 等. 典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究 [ J ]. 农业环境科学学报, 2018, 37( 7 ): 1332 - 1341.  
Zhao W F, Song Y X, Guan D X, et al. Pollution status and bioavailability of heavy metals in soils of a typical black shale area [ J ]. Journal of Agro - Environment Science, 2018, 37( 7 ): 1332 - 1341.
- [ 16 ] 宋明义. 浙西地区下寒武统黑色岩系中硒与重金属的表生地球化学及环境效应 [ D ]. 合肥: 合肥工业大学, 2009: 14 - 15.  
Song M Y. Supergenic geochemistry and environmental effects of selenium and heavy metals in the lower Cambrian black series of western Zhejiang Province, China [ D ]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009: 14 - 15.
- [ 17 ] Ding S, Xu D, Wang Y, et al. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high - capacity diffusive gradients in thin films ( Zr - oxide DGT ) with a high - efficiency elution procedure [ J ]. Environmental Science & Technology, 2016, 50( 14 ): 7572 - 7580.
- [ 18 ] 陈海杰, 马娜, 陈卫明, 等. 抑制植物样品消解过程中硒挥发的方法 [ J ]. 分析化学报告, 2020, 48( 9 ): 1268 - 1272.  
Chen H J, Ma N, Chen W M, et al. A method for suppressing volatile loss of selenium in digestion of plant samples [ J ]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48( 9 ): 1268 - 1272.
- [ 19 ] 罗军, 王晓蓉, 张昊, 等. 梯度扩散薄膜技术 ( DGT ) 的理论及其在环境中的应用 I : 工作原理、特性与在土壤中的应用 [ J ]. 农业环境科学学报, 2011, 30( 2 ): 205 - 213.  
Luo J, Wang X R, Zhang H, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin films in soils [ J ]. Journal of Agro - Environment Science, 2011, 30( 2 ): 205 - 213.
- [ 20 ] 戴高乐, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 洞庭湖平原土壤铅活动性影响因素研究 [ J ]. 现代地质, 2019, 33( 4 ): 783 - 793.

- Dai G L, Hou Q Y, Yang Z F, et al. Factors affecting mobility of lead in the soils of the Dongting Lake Plain, China[J]. *Geoscience*, 2019, 33(4): 783 – 793.
- [21] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 449 – 459.
- Ma H H, Peng M, Liu F, et al. Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil – crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 449 – 459.
- [22] 陈静, 孙琴, 姚羽, 等. DGT 和传统化学方法比较研究复合污染土壤中 Cd 的生物有效性[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(10): 1172 – 1179.
- Chen J, Sun Q, Yao Y, et al. Comparison of DGT technique with traditional method for evaluating cadmium bioavailability in soils with combined pollution[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(10): 1172 – 1179.
- [23] 吴雄平, 鲍俊丹, 伊田, 等. 石灰性土壤有效硒浸提剂和浸提条件研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(5): 931 – 936.
- Wu X P, Bao J D, Yi T, et al. Extractants and optimum extracting conditions of soil available selenium in calcareous soil[J]. *Journal of Agro – Environment Science*, 2009, 28(5): 931 – 936.
- [24] 耿建梅, 王文斌, 罗丹, 等. 不同浸提剂对海南稻田土壤有效硒浸提效果对比[J]. *土壤*, 2010, 42(4): 624 – 629.
- Geng J M, Wang W B, Luo D, et al. Comparative studies on effects of several extractants on available selenium of paddy soils in Hainan[J]. *Soils*, 2010, 42(4): 624 – 629.
- [25] 谢薇, 杨耀栋, 管桂芹, 等. 四种浸提剂对果园与菜地土壤有效硒浸提效果的对比研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 434 – 441.
- Xie W, Yang Y D, Jian G Q, et al. A comparative study of four extractants on the extraction of available selenium in vegetable and orchard soils[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(3): 434 – 441.
- [26] 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.
- Zhang Y L, Pan G X, Hu Q H, et al. Selenium fractionation and bio – availability in some low – Se soils of central Jiangsu Province[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002, 8(3): 355 – 359.
- [27] Dillon K S, Rani N, Dillon S K. Evaluation of different extractants for the estimation of bioavailable selenium in seleniferous soils of northwest India[J]. *Soil Research*, 2005, 43(5): 639 – 645.
- [28] Wang J, Bai L, Zeng X, et al. Assessment of arsenic availability in soils using the diffusive gradients in thin films (DGT) technique—A comparison study of DGT and classic extraction methods[J]. *Environmental Science – Processes & Impacts*, 2014, 16(10): 2355 – 2361.
- [29] Bade R, Oh S, Shin W S. Diffusive gradients in thin films (DGT) for the prediction of bioavailability of heavy metals in contaminated soils to earthworm (*Eisenia foetida*) and oral bioavailable concentrations[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 416(2): 127 – 136.
- [30] 彭琴. 基于梯度扩散薄膜技术评价土壤硒的生物有效性[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017: 19 – 21.
- Peng Q. Assessment of selenium bioavailability in soils based on diffusion gradients in thin films technique[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2017: 19 – 21.
- [31] 伊芹, 程骅, 尚文郁. 土壤硒的存在特征及分析测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 461 – 475.
- Yi Q, Cheng H, Shang W Y. Review on characteristics of selenium in soil and related analytical techniques[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 461 – 475.
- [32] 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(1–2): 359 – 367.
- [33] Zhao C, Ren J, Xue C. Study on the relationship between soil selenium and plant selenium uptake[J]. *Plant and Soil*, 2005, 277(1–2): 197 – 206.
- [34] Pezzarossa B, Petruzzelli G, Petacco F, et al. Absorption of selenium by *Lactuca sativa* as affected by carboxymethylcellulose[J]. *Chemosphere*, 2007, 67: 322 – 329.
- [35] Mason S, McNeill A, McLaughlin M J, et al. Prediction of wheat response to an application of phosphorus under field conditions using diffusive gradients in thin – films (DGT) and extraction methods[J]. *Plant Soil*, 2010, 337(1–2): 243 – 258.
- [36] Nolan A L, Zhang H, McLaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(14): 496 – 507.
- [37] 宋宁宁, 王芳丽, 沈跃, 等. 梯度薄膜扩散技术(DGT)

- 与传统化学方法评估黑麦草吸收 Cd 的对比[J]. 环境化学,2012,31(12):1960-1967.
- Song N N, Wang F L, Shen Y, et al. Comparison of the method of diffusive gradients in thin films with traditional chemical extraction techniques for evaluating cadmium bioavailability in ryegrass[J]. Environmental Chemistry, 2012,31(12):1960-1967.
- [38] 侯青叶,杨忠芳,余涛,等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京:地质出版社,2020:2621.
- Hou Q Y, Yang Z F, Yu T, et al. Geochemical parameters of soils in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2020:2621.
- [39] 柳云龙,章立佳,韩晓非,等. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. 环境科学,2012,33(2):599-605.
- Liu Y L, Zhang L J, Han X F, et al. Spatial variability and evaluation of soil heavy metal contamination in the urban - transect of Shanghai [J]. Environmental Science, 2012,33(2):599-605.
- [40] 杨奎,李湘凌,张敬雅,等. 安徽庐江潜在富硒土壤硒生物有效性及其影响因素[J]. 环境科学研究,2018,31(4):715-724.
- Yang K, Li X L, Zhang J Y, et al. Selenium bioavailability and influential factors in potentially selenium enriched soils in Lujiang County, Anhui Province [J]. Research of Environmental Sciences, 2018,31(4):715-724.
- [41] 王潇,张震,朱江,等. 青阳县富硒土壤中硒的形态与水稻富硒的相关性研究[J]. 地球科学与环境,2019,47(3):336-344.
- Wang X, Zhang Z, Zhu J, et al. Study of correlation between rice selenium and status of selenium in selenium - rich soil in Qingyang County [J]. Earth and Environment, 2019,47(3):336-344.
- [42] 樊俊,王瑞,胡红青,等. 不同价态外源硒对土壤硒形态及酶活性、微生物数量的影响[J]. 水土保持学报,2015,29(5):137-141.
- Fan J, Wang R, Hu H Q, et al. Effects of exogenous selenium with different valences on Se forms, enzyme activities and microbial quantity of soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015,29(5):137-141.
- [43] Shaheen S M, Kwon E E, Biswas J K, et al. Arsenic, chromium, molybdenum, and selenium: Geochemical fractions and potential mobilization in riverine soil profiles originating from Gerng and Egypt [J]. Chemosphere, 2017,180:553-563.
- [44] Li J, Peng Q, Liang D L, et al. Effects of aging on the fraction distribution and bioavailability of selenium in three different soils[J]. Chemosphere, 2016,144:2351-2359.
- [45] 况琴,吴山,黄庭,等. 生物炭质和钢渣对江西丰城典型富硒区土壤硒有效性的调控效果与机理研究[J]. 岩矿测试,2019,38(6):705-714.
- Kuang Q, Wu S, Huang T, et al. Effect and mechanism of biomass carbon and steel slag as ameliorants on soil selenium availability in typical Se - rich are of Fengcheng City, Jiangxi Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(6):705-714.
- [46] Peng Q, Guo L, Ali F, et al. Influence of Pak choi plant cultivation on Se distribution, speciation and bioavailability in soil [J]. Plant and Soil, 2016,403:331-342.
- [47] Luo J, Cheng H, Ren J, et al. Mechanistic insights from DGT and soil solution measurements on the uptake of Ni and Cd by radish [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(13):7305-7313.
- [48] Zhang H, Davison W, Knight B, et al. *In situ* measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT [J]. Environmental Science & Technology, 1998,32(5):704-710.
- [49] Guan D X, Zheng J L, Luo J, et al. A diffusive gradients in thin - films technique for the assessment of bisphenols desorption from soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,331:321-328.
- [50] 魏天娇,管冬兴,方文,等. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 Ⅲ:植物有效性评价的理论基础与应用潜力[J]. 农业环境科学学报,2018,37(5):841-849.
- Wei T J, Guan D X, Fang W, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin - films(DGT) in the environment Ⅲ: Theoretical basis and application potential in phytoavailability assessment [J]. Journal of Agro - Environment Science, 2018,37(5):841-849.

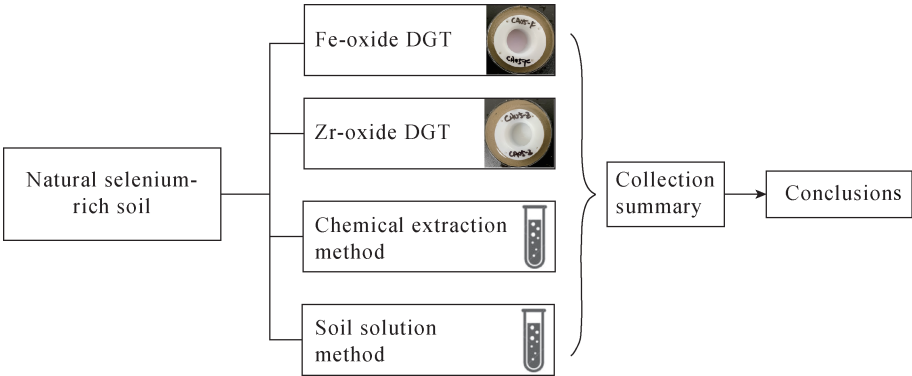
# Assessment of Selenium Bioavailability in Natural Selenium – rich Soil Based on Diffusive Gradients in Thin Films

WU Chao<sup>1,2</sup>, SUN Bin – bin<sup>1,2\*</sup>, CHEN Hai – jie<sup>1</sup>, CHENG Xiao – meng<sup>1,2</sup>, HE Ling<sup>1,2</sup>, ZENG Dao – ming<sup>1,2</sup>

- (1. Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of Natural Resources; Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
2. UNESCO International Center on Global – scale Geochemistry, Langfang 065000, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) The diffusive gradient in thin – films (DGT) technique can be used to efficiently evaluate selenium bioavailability in natural selenium – rich soil.
- (2) The DGT technique is better than chemical extraction and soil solution methods in evaluating selenium bioavailability.
- (3) The DGT technique can be used to reflect the information of the soil dynamics process when compared with chemical extraction and soil solution methods.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Available selenium is an important index to evaluate the supply capacity of selenium from the soil to plants. Unfortunately, there is no general method for the determination of available selenium in soil in China. Chemical extraction and soil solution methods are commonly used to evaluate bioavailability of selenium. Furthermore, there are problems such as the lack of universally applicable extractant types, incomplete extraction of target states, and dissolution of non – target states. The diffusive gradient in thin – films (DGT) technique is a method based on dissociation and diffusion kinetics which has been successfully used to assess the bioavailability of selenium. However, it is not clear whether the DGT technique can be used in natural selenium – rich soil.

**OBJECTIVES:** To investigate the feasibility of the DGT technique to evaluate the bioavailability of selenium in natural selenium – rich soil.

**METHODS:** Natural selenium – rich soils from Shangshu and Fenkou in Zhejiang Province were chosen as the research objects. Fe – oxide DGT, Zr – oxide DGT, chemical extraction, and soil solution methods were used to evaluate selenium bioavailability.

**RESULTS:** (1) The average of available selenium measured by Fe – oxide DGT was  $0.17 \pm 0.076 \mu\text{g/L}$ , whereas the average of available selenium measured by Zr – oxide DGT was  $0.20 \pm 0.13 \mu\text{g/L}$ . Zr – oxide DGT cannot be used effectively to reflect the content of selenium in plants due to the specific adsorption characteristics to  $\text{Se}^{4+}$ . Fe – oxide DGT was suitable for the bioavailability evaluation of selenium in soil rather than Zr – oxide DGT. (2) There was a significant positive correlation between the selenium content in plants ( $C_{\text{plant-Se}}$ ) and the available selenium content determined by the three methods. The correlation between available Se by Fe – oxide DGT and Se concentration in plants ( $r = 0.705$ ) was greater than the chemical extraction method and soil solution method. (3) The  $K_d$  value and R value calculated from DGT and soil solution methods indicated that the soil of the Shangshu area had stronger selenium mobility than the Fenkou area, but the rate of Se supply from the soil solid phase to the soil solution was less than the Fenkou area.

**CONCLUSIONS:** DGT is more suitable for evaluating selenium bioavailability compared with chemical extraction and soil solution methods because it has more advantages in testing performance and reflecting the information of soil dynamics process.

**KEY WORDS:** chemical extraction methods; diffusive gradients in thin films technique; soil solution method; selenium; bioavailability; natural selenium – rich soil

\*\*\*\*\*

## 中国地质学会百年华诞庆典活动标识

2022 年是中国地质学会成立 100 周年。为进一步扩大百年华诞庆典活动的影响力,中国地质学会于 2021 年 6 月向社会公开征集活动标识。经遴选,启用下述标识作为中国地质学会百年华诞庆典活动唯一指定标识。



标识设计有以下几方面要素:图案以抽象的汉字“百”有机地变化为昂扬腾跃的巨龙伴随绚丽的彩带环绕着学会会徽,突出中国地质学会百年华诞庆典活动主题;抽象的汉字“百”体现中国地质学会百年的悠久历史和厚重的文化积淀;昂扬腾跃的巨龙象征中国地质学会百年来飞速的发展步伐和广阔的发展前景,彰显与时俱进、锐意创新的时代精神;绚丽的彩带烘托出中国地质学会百年华诞庆典活动隆重、喜庆的氛围,同时也将全体会员紧密地团结在一起,共同回顾光辉历史、共创美好未来。中间的学会会徽突出百年华诞庆典活动标识的专属唯一性。

1922 年 2 月 3 日,中国地质学会在北京正式成立,自此以后,我国地质工作者有了自己的学术组织,标志着近代地质学在华夏大地上开始扎根生长。  
(中国地质学会)