

不同 pH 条件和 P-Se 交互作用对茶园土壤 Se(IV) 吸附行为的影响

严佳¹, 宗良纲^{1*}, 杨旒¹, 姚欢¹, 马爱军², 何任红²

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 江苏农林职业技术学院, 江苏 句容 212400)

摘要:为了给生产上采取增施磷肥措施提高茶园土壤硒的有效性提供理论依据,通过实验室模拟实验,研究了不同 pH 条件和 P-Se 交互作用对茶园土壤 Se(IV) 吸附行为的影响。结果表明,在吸附液 3 种 pH 条件下 Se(IV) 的吸附平衡时间无明显变化。当吸附液 pH=3 时土壤对 Se(IV) 的吸附量显著高于 pH=5 和 pH=7 的处理,而后两者之间差异较小。P-Se 交互作用不仅延长了 Se(IV) 达到吸附平衡所需的时间,而且导致其平衡吸附量显著下降。茶园土壤对 Se(IV) 的吸附动力学曲线用双常数方程和 Elovich 方程拟合效果较好,而 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程均可较好地描述 Se(IV) 的吸附热力学特征。P 对土壤中 Se(IV) 吸附行为的影响与两者的摩尔浓度比以及添加顺序有关,在 3 种不同添加顺序下,Se(IV) 吸附量的大小为先加 Se 后加 P>Se 与 P 同时加入>先加 P 后加 Se,且当 P/Se 摩尔浓度比>1 时,土壤对 Se(IV) 的吸附量呈现明显的下降趋势。

关键词:茶园土壤; Se(IV); pH; P-Se 交互作用; 吸附行为

中图分类号: S153 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)05-0935-08 **doi:** 10.11654/jaes.2014.05.016

Effects of pH and Phosphate on Se(IV) Adsorption by Tea Garden Soil

YAN Jia¹, ZONG Liang-gang^{1*}, YANG Ni¹, YAO Huan¹, MA Ai-jun², HE Ren-hong²

(1. College of Resources and Environmental Sciences in Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Jiangsu Polytechnic College of Agriculture and Forestry, Jurong 212400, China)

Abstract: Chemical behaviors of Se in soils influence Se availability to plants. The effects of pH and phosphate on Se(IV) adsorption by tea garden soil were investigated. The results showed that the time required to achieve adsorption equilibrium of Se(IV) did not show differences when pH values increased from 3 to 7. Adsorption capacity of Se(IV) was higher at pH 3 than at pH 5 and pH 7. No significant differences in adsorption were found between pH 5 and pH 7. The presence of phosphate not only increased the time for Se(IV) to reach adsorption equilibrium, but also remarkably decreased the Se(IV) adsorption. Adsorption kinetics of Se(IV) followed Elovich and double-constant equations, while adsorption isotherms could be explained by Langmuir, Freundlich, and Temkin models. The effects of P on Se(IV) adsorption were affected by P/Se molar ratios and addition sequences. At P/Se molar ratio>1, Se(IV) adsorption decreased significantly. Adsorption of Se(IV) was in order of Se addition prior to P>Se and P together>P prior to Se. These findings could provide useful information for enhancing plant availability of Se in tea garden soil.

Keywords: tea garden soil; Se(IV); pH; phosphorus-selenium interaction; adsorption behavior

硒是人体必需的微量元素之一,具有防治克山病、癌症和保护心脏等重要功效^[1]。植物中所含的硒被

认为是人体摄入硒的重要来源,而土壤硒有效性不高是造成植物硒含量偏低的主要原因^[2-3]。土壤硒按照原子价态可分为元素态硒、硒化物、亚硒酸盐、硒酸盐、有机态硒和挥发态硒^[4],其中 Se(IV) 是土壤中硒的主要赋存形态,占 40% 以上,它可以被植物吸收利用,但在酸性条件下也易被土壤粘粒、氧化物和有机物吸附或络合,导致其有效性降低^[5-6]。茶树是天然富硒能力

收稿日期: 2013-10-25

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金[CX(11)3042]

作者简介: 严佳(1989—),女,硕士研究生,研究方向为环境质量与食品安全。E-mail: yanjia2007@qq.com

* 通信作者: 宗良纲 E-mail: zonglg@njau.edu.cn

较强的植物,但由于各地茶园尤其是江苏省茶园土壤酸化较严重,土壤中硒的有效性较低,这将直接影响到富硒茶的生产^[7]。茶树可直接吸收利用的硒与土壤有效硒含量密切相关^[8],而土壤固相相对硒的吸附行为会影响土壤硒的有效性,最终制约茶叶硒含量。Se(IV)在土壤中的吸附行为受氧化还原条件、pH、氢氧化物、有机物和竞争离子等多种因素的控制,提高体系的 pH 能减少硒的吸附量^[9-10]。

磷肥在茶树种植中被广泛使用,茶园土壤中磷的含量水平变化较大^[11]。磷和硒在土壤中均以含氧阴离子的形式存在,化学行为相似,磷可通过与硒竞争土壤胶体表面的吸附位点^[12],对 Se(IV)的环境行为造成影响,从而改变硒的生物有效性。一般认为,亚硒酸盐和磷酸盐通过配位体交换机制被固相吸附,两者之间的竞争吸附可能是 P-Se 交互作用的主要机理^[13-14]。但也有学者提出,PO₄³⁻与硒含氧阴离子对吸附位点的竞争可能涉及发生在土壤表面的两种反应,即表面配合物的形成以及与 PO₄³⁻有关的表面积累或沉淀^[15]。

目前,国内外在硒营养以及硒的土壤环境化学等方面的研究取得了很大进展^[16-19],但有关强酸性高硒茶园土壤中磷对硒吸附行为影响的报道较少。本研究重点探讨不同 pH 条件和 P-Se 交互作用对土壤 Se(IV)吸附行为的影响,以期在生产中通过增施磷肥的内源调控措施来提高富硒地区土壤硒的有效性,为加快发展富硒茶产业提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自江苏宜兴市灵谷有机茶场,采样深度为 0~20 cm。土样经风干、剔除杂物,磨碎过 2 mm 筛后备用。该茶园土壤全硒含量为 2.07 mg·kg⁻¹,根据谭见安等^[20]对土壤硒含量的划分标准,属于高硒水平(0.450~3.000 mg·kg⁻¹)。土壤有效硒含量为 133.11 μg·kg⁻¹,仅占全硒含量的 6.43%。供试土壤的基本理化性质按照《土壤农化分析》^[21]的方法测定,结果见表 1。

1.2 吸附实验

1.2.1 不同 pH 条件下硒的吸附实验

在吸附动力学实验中,称取 10 份过 60 目的风干

土样,每份 1.00 g 置于 50 mL 塑料离心管中,加入 20 mL 含硒量为 10 μg·mL⁻¹ 的 Na₂SeO₃·5H₂O 标准溶液(用 0.01 mol·L⁻¹ NaCl 溶液配制),溶液 pH 事先用 HCl 和 NaOH 调至 3、5、7,加入 3 滴氯仿以抑制微生物活性,在 25 ℃恒温下分别振荡 0.25、0.5、1、2、4、8、16、24、48、72 h,振速为 200 r·min⁻¹,离心过滤后测定平衡液中硒的含量,通过差减法计算出土壤对硒的吸附量,每个处理设 3 个平行。

吸附热力学实验选择含硒量分别为 0、2.5、5、10、20、30、40、60、80、100 μg·mL⁻¹ 的 Na₂SeO₃·5H₂O 标准溶液(用 0.01 mol·L⁻¹ NaCl 溶液配制),溶液 pH 仍事先用 HCl 和 NaOH 调至 3、5、7,加入 3 滴氯仿以抑制微生物活性,在 25 ℃恒温下振荡 72 h,振速为 200 r·min⁻¹,离心过滤后测定平衡液中硒的含量,通过差减法计算出土壤对硒的吸附量。每个处理设 3 个平行,同时做空白。

1.2.2 不同磷硒比条件下硒的吸附实验

以含硒量为 10 μg·mL⁻¹ 的 Na₂SeO₃·5H₂O 溶液初始浓度为基准,在磷(KH₂PO₄)与硒(Na₂SeO₃·5H₂O)摩尔浓度之比分别为 1:2(P/2Se)、1:1(P/Se)和 2:1(2P/Se)的条件下,参照 1.2.1 中动力学实验的步骤进行硒的吸附动力学实验。

以含硒量为 2.5、5、10、20、30、40、60、80、100 μg·mL⁻¹ 的 Na₂SeO₃·5H₂O 溶液初始浓度为基准,在磷(KH₂PO₄)与硒(Na₂SeO₃·5H₂O)摩尔浓度之比分别为 1:2(P/2Se)、1:1(P/Se)和 2:1(2P/Se)的条件下,参照 1.2.1 中热力学实验的步骤进行硒的吸附热力学实验。

1.2.3 不同浓度的磷对硒吸附的影响实验

外加 Na₂SeO₃·5H₂O 标准溶液的含硒量仍为 10 μg·mL⁻¹,在磷浓度分别为 0、10、20、40、80、160 μg·mL⁻¹ 的条件下进行磷浓度变化对硒吸附影响实验。

1.2.4 磷、硒不同加入顺序对硒吸附的影响实验

参考吴萍萍等^[22]研究土壤吸附 As(V)的方法,称取 1.00 g 过 60 目的风干土样若干份于 50 mL 塑料离心管中,按如下顺序加入 Na₂SeO₃·5H₂O 溶液和 KH₂PO₄ 溶液。顺序 1:加入 20 mL Na₂SeO₃·5H₂O 标准溶液,振荡达吸附平衡,离心后弃去上清液,往残渣中分别加入 20 mL 不同浓度的 KH₂PO₄ 溶液。顺序 2:分别加入 20 mL 不同浓度的 KH₂PO₄ 溶液,振荡达吸附平衡后离心,弃去上清液后往残渣中加入 20 mL Na₂SeO₃·5H₂O 标准溶液。顺序 3:加入 20 mL 含不同摩尔浓度比的 KH₂PO₄ 与 Na₂SeO₃·5H₂O 的混合溶液。

本实验中 Na₂SeO₃·5H₂O 的浓度固定为 0.1 mmol·

表 1 供试茶园土壤基本性质

Table 1 Basic properties of tea garden soil used in experiment

土壤类型	pH(H ₂ O)	OM/g·kg ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹	速效磷/mg·kg ⁻¹
棕红壤	4.40	36.24	11.89	99.40

L^{-1} , KH_2PO_4 溶液配制成 0.01、0.05、0.1、0.5、1 $mmol \cdot L^{-1}$ 5 种浓度,使得 P/Se 的摩尔浓度比分别为 0.1、0.5、1、5、10,于 25 $^{\circ}C$ 恒温振荡后离心,测定上清液中硒的浓度并计算土壤对硒的吸附量。各处理重复 3 次,同时设置空白。

1.3 上清液中硒的测定方法

吸附实验结束后,悬浊液经离心分离,取过滤后的上清液用于硒的测定。硒浓度的测定采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 对茶园土壤吸附硒的影响

2.1.1 不同 pH 条件下硒的吸附动力学特征

pH 是影响土壤吸附硒的关键因素之一,它决定了溶液中硒的赋存形态、吸附剂表面的羟基解离以及表面电荷等^[23]。图 1 是 Se(IV) 初始浓度为 $10 \mu g \cdot mL^{-1}$ 时在吸附液不同 pH 条件下土壤对 Se(IV) 的吸附动力学曲线。由图 1 可知,在 3 种 pH(3、5、7)条件下土壤对 Se(IV) 的吸附可分为快速吸附和慢速吸附两个阶段。在反应初期,土壤对 Se(IV) 的吸附量基本呈直线上升,有 66.4%~74.7% 的 Se(IV) 在 4 h 内被吸附,之后是相对缓慢的扩散过程。与 pH=5、pH=7 的条件相比,当吸附液 pH=3 时在反应初始阶段土壤对 Se(IV) 的吸附速率更快,且平衡吸附量达 $156.2 \mu g \cdot g^{-1}$,明显高于 pH=5、pH=7 对应的 130.0 、 $125.6 \mu g \cdot g^{-1}$ 。但三者达到吸附平衡所需的时间没有显著差别,反应至 48 h 土壤对 Se(IV) 的吸附量均达到各自平衡吸附量的 96% 以上,可视为达到吸附平衡。鉴于后续实验采用的 Se(IV) 初始浓度范围,吸附热力学实验的平衡时间设为 72 h。

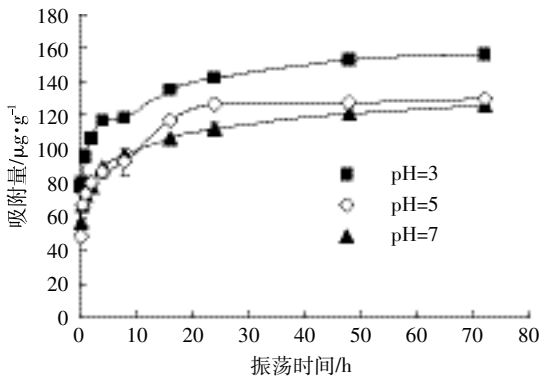


图 1 不同 pH 条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附动力学曲线
Figure 1 Effects of different pH on kinetic adsorption of Se(IV) in tea garden soil

通过 5 种常用的吸附动力学模型拟合不同 pH 条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附动力学数据,结果见表 2。双常数方程和 Elovich 方程对 Se(IV) 吸附的拟合效果较好,拟合系数均在 0.947 4~0.995 8 之间,抛物线方程的拟合效果稍差,而一级动力学方程不适合描述茶园土壤对 Se(IV) 的吸附动力学特征。Elovich 方程中的参数 b 反映了动力学的吸附速率, b 值愈大,其吸附速度就愈大,由此也可说明低 pH 条件有利于加快土壤对 Se(IV) 的吸附过程。

表 2 不同 pH 条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附动力学特征

Table 2 Kinetic equations of Se(IV) adsorption in tea garden soil at different initial pH

动力学方程		pH			
		3	5	7	
双常数方程	$\ln Y=a+b\ln t$	a	4.005 1	3.567 6	3.708 9
		b	0.129 3	0.164 6	0.137 6
		R^2	0.982 3	0.947 4	0.993 2
Elovich 方程	$Y=a+b\ln t$	a	34.673	11.866	22.907
		b	14.603	14.551	12.17
		R^2	0.989 2	0.960 5	0.995 8
一级动力学方程	$\ln Y=a+bt$	a	4.599 8	4.330 6	4.340 5
		b	0.000 1	0.000 2	0.000 1
		R^2	0.613 4	0.555 3	0.633 1
二级动力学方程	$1/Y=a+b(1/t)$	a	0.007 7	0.009 2	0.009 7
		b	0.097 2	0.180 8	0.135 3
		R^2	0.786 8	0.891 1	0.823 6
抛物线方程	$Y=a+bt^{1/2}$	a	86.24	63.47	65.65
		b	1.254 9	1.241 7	1.055 1
		R^2	0.881 5	0.844 0	0.903 1

pH 的变化会影响土壤表面质子化和脱质子化的进程,从而加速或延缓 Se(IV) 在土壤中的吸附反应时间,理论上低 pH 条件应更易使吸附反应达到动力学平衡^[24]。但土壤是一个包含粘土矿物、有机质和微生物等的复杂体系,具有一定的缓冲性能。当外源加入 pH=3 的 Se(IV) 标准溶液后,大量的 H^+ 很快进入反应体系,使得反应初期吸附速率有所加快,经过不同的振荡时间上清液 pH 在 3.61~3.74 之间,比土壤的背景 pH(4.40) 降低了 0.66~0.79 个单位;在 pH=5 和 pH=7 的处理条件下,体系上清液 pH 分别在 4.35~4.42 和 4.42~4.48 的范围内,均接近土壤的背景 pH,所以两者的吸附动力学曲线差异较小(图 2)。

2.1.2 不同 pH 条件下硒的吸附热力学特征

图 3 反映了在吸附液 pH 分别为 3、5、7 的条件

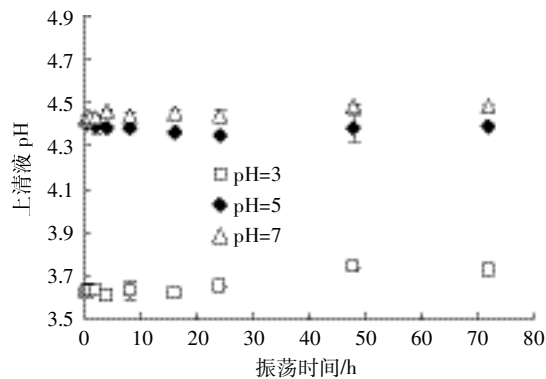


图 2 不同 pH 条件下土壤吸附 Se(IV)后体系上清液 pH 的变化
Figure 2 Changes of supernatant pH after Se(IV) adsorption in tea garden soil at different initial pH

下 Se(IV) 吸附等温线的差异。当 pH=3 时, 溶液中 OH⁻ 很少, 几乎不与 HSeO₃⁻ 竞争土壤表面的吸附位点, 有利于土壤对 Se(IV) 的吸附, 此时土壤对 Se(IV) 的最大吸附量为 379.2 μg·g⁻¹。随着吸附液 pH 的提高, 溶液中 OH⁻ 的数量也随之增加, 与 HSeO₃⁻ 的竞争作用加强, 导致 Se(IV) 吸附量明显减少, pH=5 和 pH=7 时对应的 Se(IV) 最大吸附量分别为 303.2、275.7 μg·g⁻¹, 与 pH=3 时相比降幅分别达 20.0% 和 27.3%。土壤对 Se(IV) 的吸附量在 pH=5 和 pH=7 时差异较小, 尤其在 Se(IV) 初始浓度 ≤ 30 μg·mL⁻¹ 时两条吸附等温线基本重合。这可能是由于在离子浓度较低时, 土壤表面有足够的吸附位点吸附 Se(IV), 且土壤具有一定的缓冲性, 当 pH 从 5 增至 7 时, 溶液中 OH⁻ 的实际增加量有限, 不足以对 Se(IV) 的吸附造成显著影响。由此可见, 在本实验 pH 和硒初始浓度范围内, 低 pH 有利于土壤对 Se(IV) 的吸附, 随着 pH 的升高吸附量逐渐降低, 且在硒初始浓度较高时这种下降趋势更明显。Ticknor 等^[25] 和 Kuan 等^[26] 研究硒在土壤矿物(氧化物、氢氧化物和粘土)表面的吸附过程中也发现了类似现象。结合目前茶园土壤面临的实际问题, 如果土壤酸化达到一定程度, 高硒茶园土壤中硒的有效性将大大降低, 这一现象在本课题组前期对江

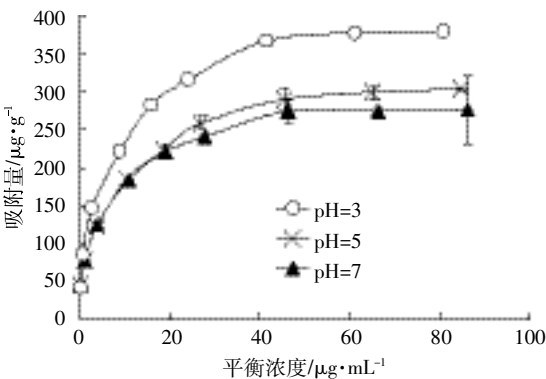


图 3 不同 pH 条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附等温线
Figure 3 Effects of different pH on isothermal adsorption curve of Se(IV) in tea garden soil

苏省典型茶园土壤硒水平及其有效性的研究结果中已得到证实^[27]。

不同 pH 条件下茶园土壤硒的吸附热力学方程拟合结果见表 3。Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程均能较好地描述不同 pH 条件下土壤硒的吸附热力学特征。根据 Langmuir 方程可计算出不同 pH 条件下土壤对 Se(IV) 的最大吸附量大小顺序为 pH=3 (357.1 μg·g⁻¹) > pH=5 (270.3 μg·g⁻¹) > pH=7 (256.4 μg·g⁻¹)。

2.2 P-Se 交互作用对茶园土壤吸附硒的影响

土壤溶液中存在多种无机阴离子, 如 SO₄²⁻、H₂PO₄⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻ 等, 这些共存的阴离子可能会与 HSeO₃⁻ 竞争土壤表面有限的吸附位点, 从而影响 Se(IV) 的吸附程度及其在土壤中的有效性^[28]。磷和硒化学性质相似, 两者会竞争土壤表面的阴离子吸附位点, 因此需要对同时存在 H₂PO₄⁻ 和 HSeO₃⁻ 的情况下 Se(IV) 在土壤体系中的吸附行为进行系统分析。

2.2.1 不同磷硒比对硒吸附动力学的影响

图 4 表明, 磷存在下 Se(IV) 的吸附动力学曲线发生了变化, 但整个吸附过程仍可分为快速吸附和慢速吸附两个阶段。和对照相比, 磷的存在虽未使 Se(IV) 的快速吸附阶段反应时间发生明显变化, 但随

表 3 不同 pH 条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附热力学特征
Table 3 Isotherm equations for Se(IV) adsorption in tea garden soil at different initial pH

处理	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	1/Y=1/M+(K/M)*(1/C)			lgY=lgK+1/n(lgC)			Y=A+BlgC		
	M	K	R ²	K	n	R ²	A	B	R ²
pH=3	357.1	2.929	0.985 5	82.660	2.534	0.948 8	94.521	154.89	0.988 7
pH=5	270.3	2.973	0.942 9	76.524	2.936	0.987 9	85.617	112.56	0.962 8
pH=7	256.4	2.821	0.962 5	81.809	3.294	0.982 3	94.910	95.581	0.955 4

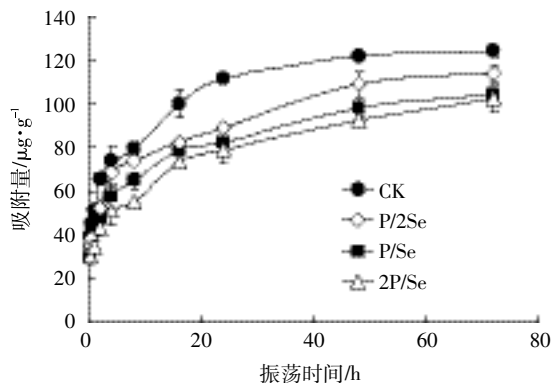


图 4 不同磷硒比条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附动力学曲线
Figure 4 Kinetic adsorption curves of Se(IV) in tea garden soil under different ratios of P to Se

着磷所占比例的增加 Se(IV) 的吸附速率有所减慢,反应至 4 h 土壤对 Se(IV) 的吸附量在磷与硒摩尔浓度之比为 1:2(P/2Se)、1:1(P/Se)和 2:1(2P/Se)的情况下分别占各自平衡吸附量的 60.4%、55.2%和 49.6%。不同磷硒比下 Se(IV) 达到吸附平衡所需的时间较对照亦有所增加,反应至 48 h 吸附曲线仍表现出不同程度的上升趋势,其中以 2P/Se 的处理最明显。总体上看,Se(IV) 吸附反应的快慢以及吸附量的大小顺序均为 CK>P/2Se>P/Se>2P/Se。因此可以预测,在实际土壤体系中,增施磷肥有可能提高高硒茶园土壤中硒的有效性,而且在磷素水平较高的情况下效果更佳,这已经在我们田间试验结果中得到初步验证。

对不同磷硒比条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附动力学数据进行数学模型拟合,结果显示双常数方程、Elovich 方程和抛物线方程均可较好地描述土壤对 Se(IV) 的吸附动力学特征,而一级动力学和二级动力学方程的拟合效果较差(表 4)。

2.2.2 不同磷硒比对硒吸附热力学的影响

图 5 为不同磷硒比条件下,茶园土壤对硒的吸附量随硒平衡浓度的变化曲线。与对照相比,当 Se(IV) 初始浓度较低时,磷的存在对 Se(IV) 的吸附影响不大。随着 Se(IV) 浓度的增加,茶园土壤对 Se(IV) 的吸附量急剧下降。当磷硒比为 2:1 时 Se(IV) 的吸附量低于 1:2 和 1:1 的处理,而后两者之间差异较小。对照处

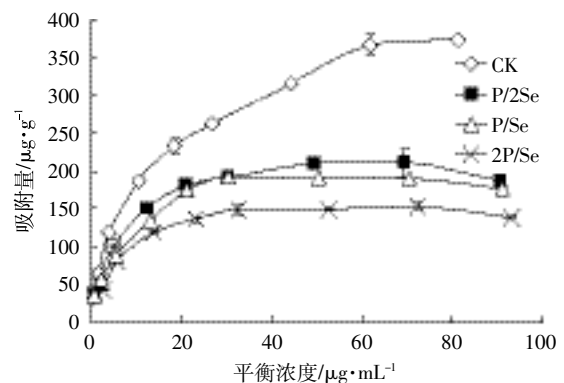


图 5 不同磷硒比条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附等温线
Figure 5 Isothermal adsorption curves of Se(IV) in tea garden soil under different ratios of P to Se

表 4 不同磷硒比条件下茶园土壤 Se(IV) 的吸附动力学特征

Table 4 Adsorption kinetics of Se(IV) in tea garden soil under different ratios of P to Se

动力学方程			磷硒比			
			CK	P/2Se	P/Se	2P/Se
双常数方程	$\ln Y = a + b \ln t$	a	3.099 4	2.937 9	2.797 9	2.723 4
		b	0.214 0	0.217 3	0.223 9	0.223 7
		R^2	0.988 5	0.990 1	0.997 7	0.979 1
Elovich 方程	$Y = a + b \ln t$	a	-10.869	-11.171	-12.262	-13.895
		b	16.113	14.310	13.345	12.861
		R^2	0.977 6	0.972 2	0.976 7	0.934 3
一级动力学方程	$\ln Y = a + bt$	a	4.082 6	3.929 5	3.819 6	3.727 4
		b	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 3
		R^2	0.623 5	0.660 5	0.665 7	0.741 1
二级动力学方程	$1/Y = a + b(1/t)$	a	0.010 9	0.012 7	0.013 8	0.015 6
		b	0.258 0	0.296 7	0.350 1	0.320 4
		R^2	0.808 1	0.789 1	0.835 3	0.674 6
抛物线方程	$Y = a + bt^{1/2}$	a	45.179	38.007	33.526	29.188
		b	1.418 2	1.283 2	1.199 6	1.197 1
		R^2	0.913 8	0.943 2	0.952 2	0.976 7

理中,当 Se(IV)初始浓度达到 $80\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,吸附曲线才接近平衡,对应的最大吸附量高达 $373.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;不同磷硒比条件下,当 Se(IV)初始浓度达到 $40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,吸附就基本达到平衡,但最大吸附量均大幅下降,表明磷-硒交互作用明显抑制了土壤对 Se(IV)的吸附,尤其是在磷硒比较高的情况下。这与上文对 Se(IV)吸附动力学的分析结果相符。

P 和 Se 在土壤中均以阴离子的形式存在,化学行为具有一定的相似性,可以相互竞争土壤胶体上的吸附位点。当 P 和 Se 浓度较低时,土壤表面尚有足够的吸附位点吸附两种阴离子,因而 P 的存在对 Se 的吸附影响较小。随着离子浓度的增加,土壤胶体表面的吸附位点逐渐趋于饱和,两者之间的竞争作用加强,而 P 和 Se 在土壤中对应的阴离子吸附能力大小为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HSeO}_3^-$,因此 P 存在下土壤对 Se 的吸附量明显降低。由于磷占据了土壤表面部分吸附位点,当外加硒浓度达到 $40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,吸附曲线就接近平衡。

对茶园土壤硒的吸附热力学数据进行拟合,结果如表 5 所示。在不同磷硒比条件下,三种热力学方程均

可较好地描述硒的吸附热力学特征,其中以 Langmuir 方程的拟合效果最佳。根据 Langmuir 方程计算出不同磷硒比条件下土壤对 Se(IV)的最大吸附量顺序为 $\text{CK}(370.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{P/2Se}(212.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{P/Se}(204.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{2P/Se}(163.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$,与吸附曲线的分析结果基本一致。

2.2.3 磷浓度变化对土壤吸附硒的影响

外源添加不同浓度的磷后土壤吸附硒的变化规律如图 6 所示。在 $0\sim 40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的范围内,P 浓度的增加使得 Se(IV)在土壤上的吸附量基本呈直线下降,但随着 P 浓度的进一步提高,土壤对 Se(IV)吸附量减少的趋势逐渐减缓。这表明 P 与 Se 在土壤中的吸附位点虽然具有相似性,但并非完全重合,这些吸附位点对磷和硒的亲和力存在一定的差异^[29]。Singh 等^[30]也发现土壤表面存在对磷酸根和亚硒酸根的吸附具有选择性的专性吸附位点。

2.2.4 磷、硒加入顺序对土壤吸附硒的影响

土壤吸附硒的过程不仅受到 P/Se 摩尔浓度比的影响,还与两者的加入顺序有关。图 7 表明,在 3 种不

表 5 不同磷硒比条件下茶园土壤 Se(IV)的吸附热力学特征

Table 5 Isotherm adsorption of Se(IV) in tea garden soil under different ratios of P to Se

处理	Langmuir $1/Y=1/M+(K/M)\cdot(1/C)$			Freundlich $\lg Y=\lg K+1/n(\lg C)$			Temkin $Y=A+B\lg C$		
	M	K	R ²	K	n	R ²	A	B	R ²
CK	370.4	8.778	0.998 5	46.51	1.942	0.965 9	20.699	179.00	0.981 8
P/2Se	212.8	4.787	0.990 0	51.52	2.833	0.928 3	49.973	86.663	0.941 7
P/Se	204.1	5.898	0.981 3	46.53	2.794	0.927 9	42.931	82.311	0.917 9
2P/Se	163.9	5.803	0.960 1	41.22	3.091	0.886 8	38.529	61.720	0.896 6

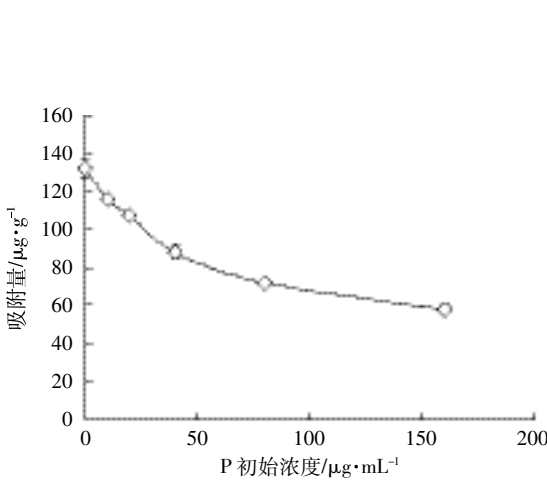
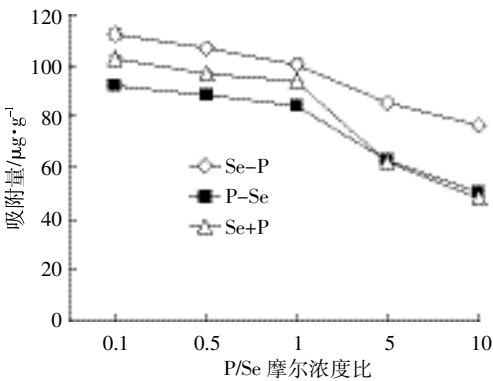


图 6 磷浓度变化对茶园土壤吸附硒的影响
Figure 6 Effects of P concentrations on Se(IV) adsorption in tea garden soil



Se-P 表示先加硒后加磷;P-Se 表示先加磷后加硒;Se+P 表示硒与磷同时加入
Se-P represent Se addition before P, P-Se represent P addition before Se, and Se+P represent Se and P added at the same time
图 7 磷、硒不同加入顺序对茶园土壤吸附硒的影响
Figure 7 Adsorption of Se(IV) at three sequences of P and Se addition to tea garden soil

同添加顺序下,土壤对Se(IV)的吸附量存在差异,且这种差异随着P在吸附质中所占比例的不同而有所变化。当P/Se摩尔浓度比在0.1~1之间时,Se(IV)吸附量的大小顺序是先加Se后加P>Se与P同时加入>先加P后加Se;当P/Se摩尔浓度比大于1后,Se、P同时加入与先加P后加Se的顺序下对应的Se(IV)吸附量较之于先加Se后加P的处理均表现出明显的下降趋势,如在P/Se摩尔浓度比为10时降幅分别达37.1%和33.8%,而前两种加入顺序下对应的吸附量无显著差别。因此,在强酸性高硒茶园土壤上增施磷肥需达到一定的量才能提高土壤硒的有效性。

磷对硒的吸附存在抑制作用,且抑制程度受到磷、硒加入顺序与两者浓度的影响。总体上讲,Se(IV)在土壤表面吸附量的顺序是先加Se后加P>Se与P同时加入>先加P后加Se,且随着P所占比例的增加,先加Se后加P的处理下,Se(IV)吸附量明显高于另外两种处理。先加入硒时土壤表面较多的吸附位点被硒占据,此后再添加磷,仅有部分硒被置换下来;两者同时加入时,磷和硒要竞争土壤表面有限的吸附位点,故Se(IV)的吸附量有所下降;先加入磷时Se(IV)的吸附量最低,因为优先吸附在土壤表面的 H_2PO_4^- 可通过“位阻效应”抑制后加入 HSeO_3^- 的吸附。当P/Se摩尔浓度比较小时,土壤可提供较充足的吸附位点,随着磷所占比例的增加,土壤表面的吸附位点逐渐被离子饱和,磷对硒的竞争作用加强,3种添加顺序下(先加Se后加P、先加P后加Se、Se和P同时加入)当P/Se摩尔浓度比为10时,Se(IV)的吸附量较之0.1时分别下降了31.8%、45.0%和53.2%。

3 结论

(1)土壤对Se(IV)的吸附可分为快速吸附和慢速吸附两个过程。不同pH条件下土壤对Se(IV)的吸附平衡时间没有明显变化,但吸附量随着吸附液pH的升高而减少。pH=3时Se(IV)的吸附量显著高于pH=5和pH=7的处理,而两者之间差异较小。

(2)P-Se交互作用能明显抑制土壤对Se(IV)的吸附。当磷硒比增大时,土壤对Se(IV)的吸附速率与吸附量均有所下降,其顺序为 $\text{CK}>\text{P}/2\text{Se}>\text{P}/\text{Se}>2\text{P}/\text{Se}$ 。生产上可以通过增施磷肥来提高强酸性高硒茶园土壤硒的有效性。

(3)不同pH和磷硒比条件下,双常数方程和Elovich方程对Se(IV)吸附动力学数据的拟合效果较好,Langmuir方程、Freundlich方程和Temkin方程均可较

好地描述Se(IV)在茶园土壤上的吸附热力学特征。

(4)P对土壤吸附Se(IV)的影响与P、Se两者的摩尔浓度比及添加顺序有关。3种添加顺序中,以先加Se后加P时土壤对Se(IV)的吸附量最大,Se与P同时加入的处理次之。土壤对Se(IV)的吸附量均随着P/Se摩尔浓度比的增加而减少,且在高P/Se摩尔比时降幅增大。当P/Se摩尔浓度比大于1后,先加Se后加P的处理Se(IV)的吸附量明显高于另外两种处理。

参考文献:

- [1] 贾朝佩,周俊,朱江.我国主要富硒茶的增硒途径与开发前景[J].茶叶通报,2010,32(2):81-84.
JIA Chao-pei, ZHOU Jun, ZHU Jiang. Ways of adding selenium and development prospects of major selenium-enriched tea in China[J]. *Journal of Tea Business*, 2010, 32(2):81-84.
- [2] Rayman M P. Food-chain selenium and human health:Emphasis on intake[J]. *Nutrition Research*, 2008, 100:254-268.
- [3] Govasmark E, Steen A, Strom T, et al. Status of selenium and vitamin E on Norwegian organic sheep and dairy cattle farms[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica Section A-Animal Science*, 2005, 55:40-46.
- [4] 宋崎.土壤和植物中的硒:土壤地球化学的进展与应用[M].北京:科学出版社,1983.
SONG Qi. Selenium in soils and plants:Progress and application of soil geochemistry[M]. Beijing:Science Press, 1983.
- [5] 胡秋辉,朱建春,潘根兴.硒的土壤生态环境、生物地球化学与食物链的研究现状[J].农村生态环境,2000,16(4):54-57.
HU Qiu-hui, ZHU Jian-chun, PAN Gen-xing. Biological geochemistry and selenium in food chain[J]. *Rural Eco-Environment*, 2000, 16(4):54-57.
- [6] 王勤锋,解启来,杨彬,等.硒的土壤化学特性及有效性研究进展[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2011,37(4):220-224.
WANG Qin-feng, XIE Qi-lai, YANG Bin, et al. Advances of studies on chemical properties of soil and bioavailability of selenium[J]. *Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences)*, 2011, 37(4):220-224.
- [7] 赵妍,马爱军,宗良纲,等.不同调控措施在强酸性高硒茶园土壤中的应用研究[J].农业环境科学学报,2011,30(11):2306-2312.
ZHAO Yan, MA Ai-jun, ZONG Liang-gang, et al. Application of different adjustment measures in highly acidic Se-rich soil in tea garden[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11):2306-2312.
- [8] 徐娟.硒对绿茶产量和品质的影响及其富硒绿茶的抗氧化和抗肝癌作用[D].南京:南京农业大学,2003:3.
XU Juan. Effect of selenium on yield and quality of tea and antioxidant activity and anti-hepatocarcinoma function of selenium-enriched green tea[D]. Nanjing:Nanjing Agricultural University, 2003:3.
- [9] 魏显有,刘云惠,王秀敏,等.土壤中硒的形态分布及有效态研究[J].河北农业大学学报,1999,22(1):20-23.
WEI Xian-you, LIU Yun-hui, WANG Xiu-min, et al. Study on the form

- distribution of selenium in soils and its available states[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 1999, 22(1):20-23.
- [10] Forst R R, Griffin R A. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1977, 41:53-56.
- [11] 王擎运. 土壤中砷和铜的吸附-解吸特性及其影响因素研究[D]. 南京:南京林业大学, 2008:10-11.
WANG Qing-yun. Adsorption-desorption behaviors of As and Cu in soil and their influencing factors[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2008:10-11.
- [12] 刘勤, 曹志洪. 磷硒交互作用对水稻硒吸收累积的影响[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2003, 24(4):67-70.
LIU Qin, CAO Zhi-hong. Interactions between selenium and phosphorus in paddy soil and its effects on selenium uptake and accumulation in rice[J]. *Journal of Yangzhou University(Agricultural and Life Science Edition)*, 2003, 24(4):67-70.
- [13] Rajan S S S. Adsorption of selenite, phosphate and sulphate on hydrous alumina[J]. *Soil Science*, 1979, 30(4):709-718.
- [14] He Z L, Yang X E, Zhu Z X, et al. Effect of phosphate on the sorption, desorption and plant-availability of selenium in soil[J]. *Fertilizer Research*, 1994, 39:189-197.
- [15] Goh K H, Lim T T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: Effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption[J]. *Chemosphere*, 2004, 55:849-859.
- [16] 陈铭, 刘更另. 高等植物的硒营养及在食物链中的作用(二)[J]. 土壤通报, 1996, 27(4):185-189.
CHEN Ming, LIU Geng-ling. Selenium nutrition of higher plants and its role in the food chain(two)[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1996, 27(4):185-189.
- [17] 李永华, 王五一. 硒的土壤环境化学研究进展[J]. 土壤通报, 2002, 33(3):230-233.
LI Yong-hua, WANG Wu-yi. Progress in research on soil environmental chemistry of selenium[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(3):230-233.
- [18] Hartikainen H. Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 18(4):309-318.
- [19] Pettine M, Gennare F, Campanella L. The reaction of selenium(IV) with ascorbic acid: Its relevance in aqueous and soil systems[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2):245-250.
- [20] 谭见安. 环境生命元素与克山病[M]. 北京:中国医药科技出版社, 1996.
TAN Jian-an. Chronic Keshan disease and environmental elements of life[M]. Beijing: Chinese Medicine Science and Technology Press, 1996.
- [21] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社, 2005.
BAO Shi-dan. Soil analysis in agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005.
- [22] 吴萍萍. 不同类型矿物和土壤对砷的吸附-解吸研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2011:9.
WU Ping-ping. Study on arsenate adsorption-desorption by different minerals and soils[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Science, 2011:9.
- [23] 吴萍萍, 曾希柏, 李莲芳, 等. 离子强度和磷酸盐对铁铝矿物及土壤吸附 As(V) 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3):498-503.
WU Ping-ping, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, et al. The effect of ionic strength and phosphate on As(V) adsorption on different iron/aluminum minerals and soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(3):498-503.
- [24] 石荣, 贾永锋, 王承智, 等. 溶解性有机酸对砷在土壤矿物质表面吸附-解吸行为的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(4):761-766.
SHI Rong, JIA Yong-feng, Wang Cheng-zhi, et al. Effect of dissolved organic acids on the adsorption-desorption behavior of arsenic in soil mineral surface[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(4):761-766.
- [25] Ticknor K V, McMurphy J. A study of selenium and tin sorption on granite and goethite[J]. *Radiochimica Acta*, 1996, 73(3):149-156.
- [26] Kuan W H, Lo S L, Wang M K, et al. Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sands[J]. *Water Resource*, 1997, 32(3):915-923.
- [27] 赵妍, 宗良纲, 曹丹, 等. 江苏省典型茶园土壤硒分布特性及其有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12):2467-2474.
ZHAO Yan, ZONG Liang-gang, CAO Dan, et al. Distribution and availability of selenium in typical tea garden of Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12):2467-2474.
- [28] 夏汉平, 高子勤. 磷酸盐在土壤中的竞争吸附与解吸机制[J]. 应用生态学报, 1993, 4(1):89-93.
XIA Han-ping, GAO Zi-qin. Mechanisms of competitive adsorption and desorption of phosphate in soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1993, 4(1):89-93.
- [29] 雷梅, 陈同斌, 范稚连, 等. 磷对土壤中砷吸附的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11):1989-1992.
LEI Mei, CHEN Tong-bin, FAN Zhi-lian, et al. Effect of phosphorus on arsenic adsorption by three different soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11):1989-1992.
- [30] Singh M, Singh N, Relan P S. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soils[J]. *Soil Science*, 1981, 132(2):134-141.