

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020090702

梁宇, 周航宇, 刘莹, 等. 外源硫输入对稻田土壤硒流失的影响[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 1-8.

LIANG Yu, ZHOU Hangyu, LIU Ying, et al. Effects of exogenous sulfur input on selenium loss in paddy soils[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (1): 1-8.

外源硫输入对稻田土壤硒流失的影响*

梁宇¹ 周航宇¹ 刘莹² 唐雯莉¹ 钟寰¹ 雷沛^{1,3,4**}

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023; 2. RWTH Aachen University, Aachen, 52062, 德国; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085; 4. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 土壤中硒的甲基化可能会导致硒的挥发, 加剧土壤硒的流失, 而农田土壤硒的缺乏会造成农作物中硒含量偏低. 施用硫肥是保障作物增产、增收的一种重要农艺措施, 外源硫输入对土壤硒的含量可能产生重要的调控作用. 本研究模拟稻田淹水环境, 通过添加典型有机硫(甲硫氨酸)和无机硫(硫酸钠), 测定硒的挥发量以及土壤中残留的硒含量, 以揭示外源硫输入对土壤硒流失的影响机制. 结果显示, 外源性有机硫和无机硫的输入均会促进土壤中硒的流失. 其中, 甲硫氨酸的输入会导致土壤总硒含量下降了15.9%–35.7%, 这可能是由于甲硫氨酸向土壤提供甲基供体并促进硒的甲基化(土壤硒挥发量增加88.4%–308%); 而添加硫酸盐可能会促进土壤亚硒酸盐的溶出, 进而导致土壤总硒含量下降了4.67%–25.5%. 以上结果表明农田土壤播撒硫肥所引起的“硒流失”应予以重视.

关键词 硒甲基化, 硒流失, 硫, 稻田土壤.

Effects of exogenous sulfur input on selenium loss in paddy soils

LIANG Yu¹ ZHOU Hangyu¹ LIU Ying² TANG Wenli¹
ZHONG Huan¹ LEI Pei^{1,3,4**}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China; 2. RWTH Aachen University, Aachen, 52062, Germany; 3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract Selenium methylation can promote the production of volatile organic selenium, which could lead to selenium loss in soils, and subsequently result in lower selenium levels in crops. Considering that applying sulfur fertilizers for a high and stable yield in crop production is common in agricultural activities, the input of exogenous sulfur may play a key role in regulating the forms or contents of selenium in soils. To explore the migration and transformation of selenium in response to the exogenous sulfur input, we simulated flooded paddy soil environment, added organic sulfur (i.e., methionine) and inorganic sulfur (i.e., sodium sulfate) in paddy soils under an anaerobic and dark condition, and determined the volatilization of selenium and residual selenium content in soils. Our results indicate that the input of both inorganic and organic sulfur promoted the loss of selenium in

2020年9月7日收稿(Received: September 7, 2020).

* 江苏省自然科学基金(BK20200322)和环境模拟与污染控制国家重点联合实验室(中国科学院生态环境研究中心)专项经费(20K02ESPCR)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20200322) and the State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control (Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences) (20K02ESPCR).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: peilei@nju.edu.cn,

paddy soils. Compared with the blank control group, methionine input enhanced a decrease in residual selenium content of 15.9%–35.7%, because selenium methylation provided large numbers of methyl donors, leading to an increase in selenium volatilization of 88.4%–308%. While sulfate input could promote the dissolution of selenite in soils, resulting in a reduction of 4.67%–25.5% in residual selenium content. Hence, selenium loss induced by sulfur input should be taken into consideration when applying sulfur fertilizers in in farmland soil.

Keywords selenium methylation, selenium deficiency, sulfur, paddy soil.

硒是人体生长必需的矿质元素,可抗氧化、抗肿瘤、抗衰老,对维持人体新陈代谢和生命健康具有重要作用^[1-3].农作物中的硒主要来自于土壤,土壤中硒的缺乏可能会影响农作物生理生长,并最终影响种植作物的产量^[4].例如,低硒土壤中施加适量浓度的硒可以促进叶绿素的合成、增强抗氧化能力,从而促进农作物的生长和发育,显著提高水稻(10%–14%)、小麦(6%–12%)、小白菜(22%)等农作物的产量^[4-6].此外,土壤硒的含量决定了谷物、蔬菜中硒的浓度^[7],土壤硒含量的不足会导致农作物硒含量偏低^[8].我国被证实有一条低硒带(小于 0.175 mg·kg⁻¹),从东北部的黑龙江省延伸至西南部的云南省,覆盖了我国约 70% 农田和约 7 亿人口^[9-13].人体硒的补充主要以膳食为主,缺硒可能会导致慢性软骨病(大骨节病)、慢性心脏病(克山病)等人类缺硒疾病的发生^[11-15].世界卫生组织建议人通过膳食摄入硒的量为 50–200 μg·d⁻¹,但目前多个国家和地区居民的硒摄入量普遍低于该推荐值,其中我国居民人均硒摄入量仅为 44.4 μg·d⁻¹^[15-16].因此,关注土壤中硒含量对维系居民身体健康具有重要意义.

除了土壤成土母质和大气沉降外,土壤总硒含量主要受到硒挥发的影响^[11,18]:土壤中各种形态的有机硒或无机硒,在微生物(多种细菌、真菌和微藻)介导下被甲基化,生成挥发性二甲基硒和二甲基二硒醚,从而造成土壤中硒的流失^[19-20].由于硒和硫同为氧族元素并具有相似的化学性质,土壤硒可能具有与硫类似的吸收、迁移和同化路径,并可能发生相互竞争作用^[21-22],因此,硫可能会对土壤中硒的形态转化产生重要调控作用.例如,在陆地系统中,各种形态的硫先转化成甲硫氨酸,并在甲硫氨酸裂解酶的作用下转化为甲硫醇,然后以腺苷甲硫氨酸为甲基供体,在甲基转移酶的作用下转化为二甲基硫,二甲基二硫醚则为甲硫醇的自动氧化产物,土壤硒可能也是通过竞争硫的甲基化通路以合成二甲基硒和二甲基二硒醚^[23].此外,我国缺硫耕地面积超过总耕地面积的 30% 且逐年扩大^[24],硫肥施用是促进农作物增收、增产的重要农艺措施.因此,有必要关注外源硫的输入对土壤中硒的形态和含量的调控作用.

为了探究稻田土壤硒对外源硫输入的响应,本研究模拟稻田淹水环境,通过添加典型有机硫(甲硫氨酸)和无机硫(硫酸钠),测定土壤硒挥发量以及土壤残留硒含量,以揭示外源硫输入对硒形态转化的影响机制.本研究将为土壤缺硒的原因提供科学认识,同时有助于全面评估硫肥施用带来潜在风险,为制定科学、合理的农业措施提供支撑.

1 材料和方法(Materials and methods)

1.1 供试土壤

供试土壤采集自江苏省宿迁市(34°45'7.52"N, 118°27'49.64"E)某稻田的表层土壤(2–15 cm),此地区位于低硒带.土壤于实验室中自然风干,研磨均匀后过 2 mm 筛,保存于 4 °C 冰箱中待用.供试土壤理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the studied soil

土壤基本性质 Properties of soils	数值 Values
黏粒/(g·kg ⁻¹)	332
粉粒/(g·kg ⁻¹)	446
砂粒/(g·kg ⁻¹)	222

续表 1

土壤基本性质 Properties of soils	数值 Values
阳离子交换量/($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	25.1
总硫/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.4
总氮/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2
总碳/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	21
pH	6.5
总有机质/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	38
溶解性硫酸盐/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	174
总硒/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.26

注: 表1中总硒含量和溶解性硫酸盐含量为土壤自身硒和硫的含量, 不包含外源添加量。

1.2 实验设计

为探究有机硫和无机硫的输入对土壤中硒甲基化和总硒含量的影响, 本研究共设置了 4 个处理组 \times 4 个时间点 \times 3 个平行: (1) 对照组, 即仅向模拟的稻田水土体系中添加一定量的硒; (2) 灭菌组, 即向进行过灭菌处理(121°C 、30 min)的水土体系中添加一定量的硒, 以观察微生物在硒形态转化过程中起到的作用; (3) 甲硫氨酸组, 即向模拟的稻田水土体系中添加一定量的硒, 并添加甲硫氨酸, 以观察甲硫氨酸对硒形态转化的影响; (4) 硫酸盐组, 即向模拟的稻田水土体系中添加一定量的硒, 并添加硫酸钠, 以观察硫酸盐对硒的影响. 4 个处理组中硒和硫的具体添加量见表 2. 选择硫酸盐和甲硫氨酸作为受试硫形态的原因是, 前者为广泛使用的无机硫肥, 后者则是一种能促进农作物生长、控制水稻瘟病的含硫氨基酸有机肥料^[24]. 两种形态硫的添加剂量均为 $3.3\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (以硫计), 相当于向土壤中输入了 $528\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 硫, 这与我们收集的我国不同区域稻田土壤中溶解性硫酸盐含量范围基本一致(如 $9\text{--}1355\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 未发表数据). 为防止因土壤硒老化而难以观察到硒的响应, 在所有处理组中添加了硒, 添加的形态为亚硒酸钠, 含量为 $127\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (以硒计), 相当于向土壤中输入了 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的硒, 远低于土壤自身硒含量($0.26\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 表 1).

表 2 处理组设置

Table 2 Settings of treatments

名称 Name	灭菌情况 Sterilization situation	硒添加量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Se addition amount	硫添加量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) S addition amount
对照组 Control	否	0.05	0
灭菌组 Sterilization	是	0.05	0
甲硫氨酸组 Methionine	否	0.05	528
硫酸盐组 Na_2SO_4	否	0.05	528

具体实验操作过程如下: 在 20 mL 顶空样品瓶中加入 1 g 受试土壤, 然后在厌氧手套箱中加入 4.5 mL 经过灭菌和脱氧处理的超纯水(水土质量比为 4.5 : 1), 以模拟稻田淹水土壤体系. 添加完对应含量的硫酸钠、甲硫氨酸以及亚硒酸钠后, 立即盖紧瓶盖, 充分混匀, 用锡纸包裹进行避光处理后, 放置在厌氧箱手套中进行培养(25°C). 在第 1、2、3 天和第 9 天, 进行样品收集. 从厌氧手套箱中取出样品瓶后, 直接使用固相微萃取气相色谱质谱联用法从样品瓶的顶端空气中萃取挥发性硫甲基化产物和挥发性硒甲基化产物进行测定, 测定的产物包括二甲基硫、二甲基二硫醚、二甲基硒、二甲基二硒醚和二甲基亚硒砷; 其中, 二甲基亚硒砷为二甲基二硫醚和二甲基二硒醚同时存在时以 1 : 1 的比例反应生成的挥发性产物, 因此, 结果中提及的二甲基二硫醚产量是二甲基二硫醚与二甲基亚硒砷测定值的总和, 二甲基二硒醚产量则是二甲基二硒醚与二甲基亚硒砷测定值的总和^[25]. 测完顶端挥发性气体后, 在厌氧手套箱中将剩余水土全部转移至 50 mL 离心管, 离心(10 min , $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 留取土壤颗粒, 用于测定土壤总硒含量.

1.3 分析方法

1.3.1 挥发性有机硒和有机硫的测定

采用固相微萃取气相色谱质谱联用法 SPME-GC-MSD (SPME-fiber, polydimethylsiloxane, Carboxen®; GC, Agilent 7890A; MSD, Agilent 5977), SPME 萃取顶空样品瓶中顶部气体, 测定培养过程中二甲基硫、二甲基二硫醚、二甲基硒、二甲基二硒醚和二甲基亚硒砷的挥发量(载气: 氦气; 气流量: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱子升温程序: 35°C 保持 4 min, 后以 $7^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 140°C , 再以 $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 280°C , 维持 1 min; 进样口温度为 300°C). 二甲基硫、二甲基二硫醚、二甲基硒以及二甲基二硒醚的加标回收率分别为 88%–124%、88%–100%、92%–101% 和 85%–109%; 由于自然环境中一般不存在纯二甲基亚硒砷, 且无法购买到纯二甲基亚硒砷试剂, 因此无法检测其加标回收率. 二甲基亚硒砷的标准曲线是根据二甲基二硫醚和二甲基二硒醚的标准曲线并采用线性插值法计算而来^[25].

1.3.2 土壤总硒的测定

往土壤样品中加入 5 mL 王水, 并在微波消解仪(Milestone 1200 mega)中消解培养后剩余全部土壤^[26]. 消解后将样品转移至 50 mL 离心管, 用超纯水定容至 50 mL; 离心 (10 min , $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 过滤 ($0.45 \mu\text{m}$) 取上清液. 采用电感耦合等离子体串联质谱仪(ICP-MS/MS, Agilent 8800)测定上清液中总硒含量.

1.4 数据分析

通过 IBM SPSS Statistics 22 进行单因素标准差分析(one-way ANOVA); 使用 SigmaPlot 14.0 进行图形绘制.

2 结果与讨论(Results)

2.1 外源硫的输入对土壤硒甲基化的影响

土壤环境中硒和硫的甲基化是一个微生物介导的过程. 由图 1 可知, 硫的甲基化产物如挥发性二甲基硫和二甲基二硫醚以及硒的甲基化产物如挥发性二甲基硒和二甲基二硒醚均在对照组中检测出. 而在灭菌组中, 未检测到挥发性硒产生, 且在整个培养期间与对照组相比存在显著性差异($P < 0.05$); 除第 9 天检测到少量挥发性硫产生外, 灭菌组中也未检测到挥发性硫的产生, 并在培养前期与对照组存在显著性差异($P < 0.05$). 研究表明, 在土壤和植物根际环境中, 进入土壤介质的硒是在硒还原菌的作用下被进一步还原, 发生甲基化作用, 生成挥发性的二甲基硒、二甲基二硒醚和二甲基亚硒砷^[27].

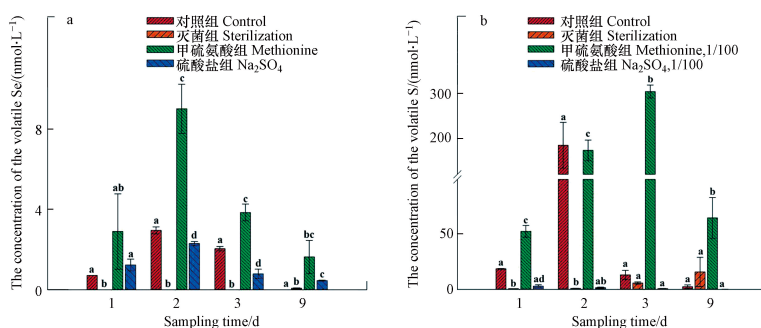


图 1 培养时间内挥发性硒 (a) 和硫产量 (b) 的变化(以 Se 和 S 计)

图 b 中甲硫氨酸组和硫酸盐组数据为测试值的 1/100

Fig.1 Variations of volatile selenium (a) and sulfur (b) production during the incubation

The data of methionine treatment and Na_2SO_4 treatment is 1/100 of actual measured value.

不同形态的硫对土壤中硒甲基化具有不同作用. 在微生物介导下, 甲硫氨酸(有机硫)输入可显著促进硒甲基化(图 1a), 而硫酸盐(无机硫)输入则可显著抑制硒甲基化(图 1a). 甲硫氨酸输入可显著促进甲基化挥发性硒和硫的产生. 与对照组相比, 甲硫氨酸处理组中挥发性甲基化硫的产量(以硫计)显著增加 9291%–263725% ($P < 0.05$, 图 1b); 挥发性甲基化硒产量(以硒计)从第 2 天起显著增加 88.4%–308% ($P < 0.05$, 图 1a), 其中二甲基硒和二甲基二硒醚的挥发量分别增加了 63.0%–149% 和 71.5%–4100%. 已有研究表明, 土壤中含甲硫氨酸的物质的输入能促进二甲基硫和二甲基二硫醚生成^[28],

并能在土壤中检测到二甲基硒和二甲基二硒醚^[28]。而硫酸盐输入可显著抑制硒甲基化,对硫甲基化无显著影响。与对照组相比,硫酸盐处理组中挥发性甲基化硒产量(以硒计)从第2天起显著减少22.2%–61.4% ($P < 0.05$, 图 1a),其中二甲基硒挥发量减少29.0%,二甲基二硒醚挥发量减少17.7%–96.1%;而挥发性硫的总产量(以硫计)并没有表现出显著性差异 ($P < 0.05$, 图 1b),这可能与高浓度亚硫酸盐或硫酸盐的输入可几乎完全抑制亚硒酸盐产生二甲基硒化物有关^[28]。甲硫氨酸的输入与硫酸盐的输入对于硒甲基化的影响存在显著差异,其中,硫酸盐组挥发性硒总产量仅为甲硫氨酸组的20.0%–42.4%,而硫酸盐对挥发性硫产量并无促进作用,且硫酸盐组挥发性硫总产量仅为甲硫氨酸组的0.079%–5.5%。

由于硫与硒具有相同的甲基化通路,甲硫氨酸进入土壤后与硒代甲硫氨酸竞争相同的转运蛋白和酶,以合成二甲基硫和二甲基二硫醚(图 2)^[29–30]。理论上,由于这种竞争,甲硫氨酸输入本该导致挥发性硒化合物产量减少、挥发性硫化物产量增加,但事实上二者产量却同时增加,这可能来自于两个方面的原因:(1)研究表明,甲硫氨酸不仅是合成二甲基硫的重要前体物质,也是二甲基硒和二甲基二硒醚合成过程中重要的甲基供体^[23, 29, 31]。在淹水环境中,部分甲硫氨酸可能迅速与硒反应并生成硒代甲硫氨酸,硒代甲硫氨酸与剩余甲硫氨酸共同竞争甲基化代谢通路,加速二甲基硒和二甲基二硒醚的合成进程,从而提高二甲基硒和二甲基二硒醚的产量。(2)同时,由于受试土壤自身甲硫氨酸含量不足,硫甲基化通路中甲硫氨酸所对应的转运蛋白和酶可能不饱和,因此甲硫氨酸与硒代甲硫氨酸之间虽然存在竞争关系但并不激烈,二者都进入甲基化通路,在硒代甲硫氨酸促进挥发性硒生成的同时(图 1a),甲硫氨酸也促进了挥发性硫的大量生成(图 1b)。

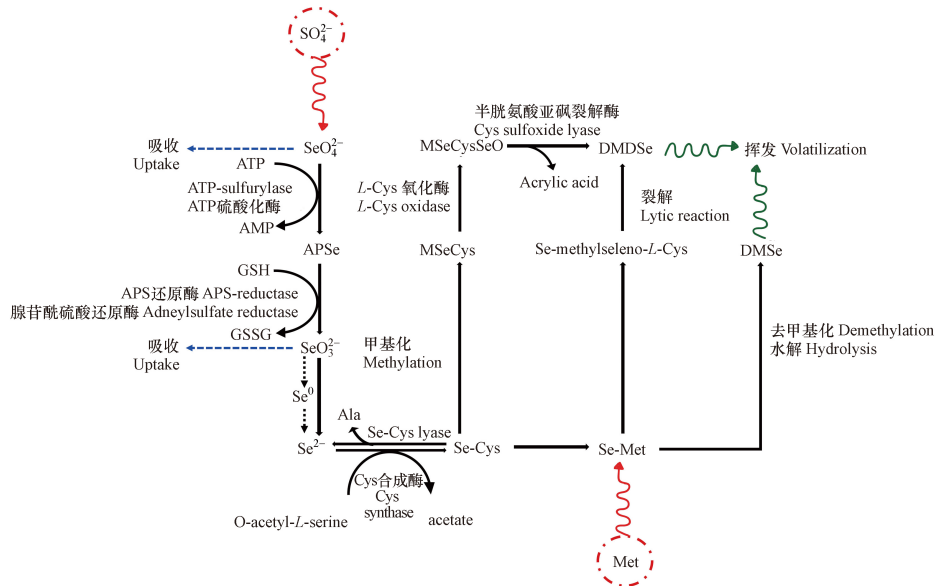


图 2 微生物体内的硒甲基化通路以及硫酸盐和甲硫氨酸的干扰位点

图形修改自文献^[30]:其中,ATP,腺嘌呤核苷三磷酸;AMP,腺嘌呤核苷一磷酸;APSe,adenosine 5'-phospho-selenate,5'-磷硒腺苷;GSH,(red)-glutathione,还原型谷胱甘肽;GSSG,(ox)-glutathione,氧化型谷胱甘肽;O-acetyl-L-serine,O-乙酰-L-丝氨酸;acetate,醋酸盐;Ala,alanine,丙氨酸;Se-Cys,seleno-cysteinine,硒代半胱氨酸;Se-Met,Seleno-Methionine,硒代甲硫氨酸;MSeCys,methyl seleno-cysteinine,甲基硒代半胱氨酸;MSeCysSeO,methyl-seleno-cysteinine selenoxide,甲基硒代半胱氨酸亚硒砷;acrylic acid,丙烯酸;Se-methylseleno-L-Cys,L-甲基硒代半胱氨酸。

Fig.2 Pathways of selenium methylation in microbes and potential interference sites of methionine and sulfate in pathways^[30].

造成硫酸盐的输入对硒甲基化产生抑制作用的原因可能为:(1)硫酸盐是硫甲基化通路中最初期的硫形态,进一步转化成亚硫酸盐后,与亚硒酸盐产生竞争^[30],促进挥发性硫的产生,二甲基硫产量较对照组仍有所上升(图 1b),但硫酸盐向二甲基硫的前体物质—半胱氨酸和甲硫氨酸转化的过程复杂且缓慢(图 2),无法迅速产生大量甲硫氨酸,难以给硒提供大量甲基供体以合成二甲基硒和二甲基二硒醚,因此抑制了硒甲基化(图 1a)。(2)本实验受试土壤硫酸盐含量充足($174 \pm 8.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),远高于硒含量,甲基化通路中硫酸盐对应的转运蛋白相对饱和,硒与硫之间的竞争十分激烈。在低硒高硫的条件下,硫酸盐由于数量优势而具有更大的竞争力,生物对硫的吸收会增加,对硒的吸收会减少,最终导

致硒甲基化被抑制^[32].

2.2 外源硫输入对土壤总硒含量的影响

土壤环境中硒的迁移和转化是一个微生物介导的过程. 对照组中土壤总硒含量从第 3 天起显著高于灭菌组(4.73%–48.8%, $P < 0.05$, 图 3), 这表明微生物可能会影响硒在不同环境介质(如固相和液相)中的分配. 有研究表明, 尽管亚硒酸盐具有高水溶性, 能溶解于土壤孔隙水或稻田上覆水中, 但亚硒酸盐还原菌等土壤微生物会促进亚硒酸盐向元素硒的转化, 从而将亚硒酸盐从水中去除, 显著增加硒在土壤介质中的分配^[33–34].

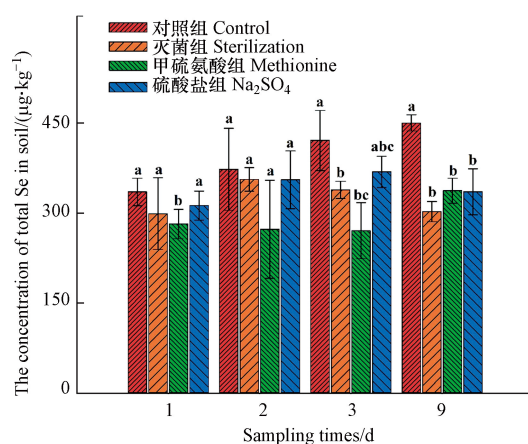


图 3 培养时间内土壤中总硒含量的变化

Fig.3 Variations of total selenium content in soils during the incubation

但这种分配作用可能还受到硫输入影响, 甲硫氨酸显著促进土壤总硒含量下降, 与对照组相比, 除第 2 天外, 甲硫氨酸组土壤总硒含量显著减少 15.9%–35.7% ($P < 0.05$, 图 3). 与对照组相比, 硫酸盐组土壤总硒含量在第 9 天显著下降了 25.5% ($P < 0.05$, 图 3). 此外, 在整个培养期间(除第 2 天), 灭菌组、甲硫氨酸组和硫酸盐组 3 个处理组土壤总硒含量之间不存在显著性差异 ($P > 0.05$).

甲硫氨酸和硫酸盐的输入都会显著降低土壤总硒含量, 但可能会存在不同驱动机制: (1) 甲硫氨酸输入加剧硒流失, 其原因在于, 甲硫氨酸作为甲基供体对硒甲基化产生促进作用, 从而促进了硒的挥发, 最终导致土壤总硒含量下降. 需要说明的是, 甲硫氨酸组中挥发性硒的增加量和土壤总硒的减少量并不相等. 这是由于实验产生的二甲基硒和二甲基二硒醚无法同真实环境中一样及时排放入大气中, 在厌氧土壤环境中发生反应, 生成了其他形态的挥发性硒. 有研究发现, 在厌氧条件下元素硒、硒酸盐、亚硒酸盐及硒代胱氨酸均可转化为挥发性硒化氢^[28]; 在厌氧沉积物中, 产甲烷菌和硫酸盐还原菌的作用之下, 二甲基硒可以迅速去甲基化, 转化成甲烷、二氧化碳和硒化氢^[35]. (2) 硫酸盐输入加剧土壤硒流失, 其可能的原因为: 硫酸盐的输入可能抑制了高水溶性亚硒酸盐向挥发性硒形态的转化. 研究表明, 无机硫肥的输入可以减弱亚硒酸盐在土壤中的吸附, 并显著促进土壤中亚硒酸盐的溶出^[28, 36]. 在这个前提下, 未被甲基化的亚硒酸盐还可能进入非甲基化通路, 有研究表明, 在还原条件下, 亚硒酸盐在被微生物还原为不溶解的零价硒固定于土壤中后, 可被微生物进一步还原为具有水溶性的硒化物^[37], 这同样也会减少硒在淹水环境条件下稻田土壤中的分配. 因此, 即使硫酸盐如上述抑制了硒甲基化, 也会导致土壤硒流失.

需要强调的是, 实际稻田环境是一个存在好氧厌氧条件交替的开放系统, 但本研究(严格厌氧条件下的封闭体系)的结论仍然具有很好的指示意义: (1) 在氧化性较高的好氧土壤环境中, 亚硒酸盐也会在厌氧区被逐渐还原^[36], 其转化通路与厌氧环境中的转化通路差异较小. (2) 实际的稻田土壤环境中存在较为短暂的好氧期, 研究表明, 厌氧土壤样品中亚硒酸盐在矿物土壤上的吸附会随着培养时间的增长而减少, 而在好氧条件下亚硒酸盐的吸附随培养时间的增长而增加^[36]. 因此, 在好氧厌氧交替条件下, 溶解在稻田上覆水中的亚硒酸盐含量可能会略低于严格厌氧条件, 而土壤总硒含量则可能会略低于严格厌氧条件. (3) 本研究为控制严格厌氧而设置了封闭体系, 硒甲基化产物在挥发进入样品瓶的顶端空气后, 无法排出体系外, 挥发性硒出现了重新降解进入水相和固相介质的现象, 其含量随着培养时间的

增长有所降低(图 1a); 实际稻田环境为开放体系, 硒甲基化产生的挥发性产物可及时向大气中挥发, 挥发性硒的产量会更高. 由于水稻生长周期内根际土壤环境的厌氧期远远长于好氧期, 前期好氧条件对土壤硒形态的干扰时期较为短暂, 因此本研究的结论仍可很好地指示稻田淹水环境中硫输入对硒的影响.

在农业活动中, 甲硫氨酸不仅可以促进植物生长, 也可以控制水稻稻瘟病^[37]; 而硫酸盐则是土壤中一种最常见硫形态, 所有的无机硫肥在施加进土壤后, 必需先转化成硫酸盐才能被生物吸收和利用^[34]. 因此, 在缺硒地区推广甲硫氨酸以及使用无机硫肥需慎重考虑, 硫肥施用可能是导致目前我国农田土壤普遍缺硒的重要影响因素之一, 在低硒带进行农业活动时应充分考虑硫输入带来的潜在负面影响. 未来研究还可从以下几个方面开展: (1) 本研究供试土壤硫酸盐含量充足, 未来可对缺硫土壤进行探究, 以验证缺硫环境中硫肥施用对硒形态和含量的影响; (2) 考察更多形态硫肥(如元素硫、硫酸钾、硫包衣尿素等)的输入对土壤中硒形态和含量的影响, 以寻找普适性规律; (3) 分析硒添加对土壤中硫形态及含量的影响, 有助于同步解决土壤缺硒和缺硫问题.

3 结论(Conclusions)

(1) 甲硫氨酸的输入可促进硒甲基化, 并提升硒的挥发量(88.4%–308%), 最终导致稻田土壤中硒含量下降(15.9%–35.7%).

(2) 硫酸盐大量输入虽然抑制了硒甲基化、降低硒的挥发量(22.1%–61.4%), 但仍然能够导致土壤总硒含量下降(4.67%–25.5%).

(3) 在低硒带稻田土壤中播撒含硫肥料时, 应考虑硫肥在稻田可能引起的“硒流失”效应.

参考文献 (References)

- [1] LI Z, LIANG D, PENG Q, et al. Interaction between selenium and soil organic matter and its impact on soil selenium bioavailability: A review [J]. *Geoderma*, 2017, 295: 69-79.
- [2] 熊咏民, 杨晓莉, 张丹丹, 等. 硒的生物学效应与环境相关性疾病的研究进展 [J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1105-1112.
XIONG Y M, YANG X L, ZHANG D D, et al. Research progress in biological function of selenium and environmentally associated diseases [J]. *Soils*, 2018, 50(6): 1105-1112(in Chinese).
- [3] 王张民, 袁林喜, 朱元元, 等. 我国富硒农产品与土壤标准研究 [J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1080-1086.
WANG Z M, YUAN L X, ZHU Y Y, et al. On standards of selenium enriched agricultural products and selenium-rich soil in China [J]. *Soils*, 2018, 50(6): 1080-1086(in Chinese).
- [4] 段曼莉, 付冬冬, 王松山, 等. 亚硒酸盐对四种蔬菜生长、吸收及转运硒的影响 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(3): 658-665.
DUAN M L, FU D D, WANG S H, et al. Effects of different selenite concentrations on plant growth, absorption and transportation of selenium in four different vegetables [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(3): 658-665(in Chinese).
- [5] 贾宏盼, 宋家永, 王海红, 等. 硒对作物生理、生长发育及产量、品质的影响研究进展 [J]. *河南农业大学学报*, 2006(4): 449-454.
JIA H F, SONG J Y, WANG H H, et al. Research progress on the effect of selenium on physiological functions, growth, yield and quality of crops [J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2006(4): 449-454(in Chinese).
- [6] 覃思跃, 赵文龙, 李俊, 等. 硒与硫单一及交互作用对小白菜生长及硒生物有效性的影响 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4): 1500-1507.
QIN S Y, ZHAO W L, LI J, et al. Single and combined effects of sulfate and selenate on growth and selenium bioavailability of pak choi [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4): 1500-1507(in Chinese).
- [7] LI Y H, WANG W Y, LUO K L, et al. Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(7): 859-864.
- [8] TEMMERMAN L D, WAEGENEERS N, THIRY C, et al. Selenium content of Belgian cultivated soils and its uptake by field crops and vegetables [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 77-82.
- [9] NATASHA, SHAHID M, NIAZI N K, et al. A critical review of selenium biogeochemical behavior in soil-plant system with an inference to human health [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 915-934.
- [10] LI S H, XIAO T F, ZHENG B S. Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421: 31-40.
- [11] 孙国新, 李媛, 李刚, 等. 我国土壤低硒带的气候成因研究 [J]. *生物技术进展*, 2017, 7(5): 387-394.
SUN G X, LI Y, LI G, et al. Climatic causes of the selenium-deficient soil belt in China [J]. *Current Biotechnology*, 2017, 7(5): 387-394(in Chinese).
- [12] 刘晓波, 张华, 金立新, 等. 四川省屏山县土壤硒地球化学特征及影响因素 [J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2246-2252.
LIU X B, ZHANG H, JIN L X, et al. Geochemical characteristics and influencing factors of soil selenium in pingshan of Sichuan

- Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2246-2252 (in Chinese).
- [13] 陈娟, 宋帅, 史雅娟, 等. 富硒农业生产基地土壤硒资源空间分布特征及评价 [J]. *环境化学*, 2015, 34(12): 2185-2190.
CHEN J, SONG S, SHI Y J, et al. Spatial distribution and assessment of selenium in soils of a Se-enrich agricultural production base [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(12): 2185-2190 (in Chinese).
- [14] 汤超华, 赵青余, 张凯, 等. 富硒农产品研究开发助力我国营养型农业发展 [J]. *中国农业科学*, 2019, 52(18): 3122-3133.
TANG C H, ZHAO Q Y, ZHANG K, et al. Promoting the development of nutritionally-guided agriculture in research and development of selenium-enriched agri-products in China [J], *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(18): 3122-3133 (in Chinese).
- [15] QIN H B, ZHU J M, SU H. Selenium fractions in organic matter from Se-rich soils and weathered stone coal in selenosis areas of China [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6): 626-633.
- [16] 刘慧, 杨月娥, 王朝辉, 等. 中国不同麦区小麦籽粒硒的含量及调控 [J]. *中国农业科学*, 2016, 49(9): 1715-1728.
LIU H, YANG Y E, WANG C H, et al. Selenium content of wheat grain and its regulation in different wheat production regions of China [J], *Scientia Agricultura Sinica*, 2016, 49(9): 1715-1728 (in Chinese).
- [17] WANG S S, LIANG D L, WANG D, et al. Selenium fractionation and speciation in agriculture soils and accumulation in corn (*Zea mays* L.) under field conditions in Shanxi Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 427: 159-164.
- [18] 梁若玉, 和娇, 史雅娟, 等. 典型富硒农业基地土壤硒的生物有效性与剖面分布分析 [J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1588-1595.
LIANG R Y, HE J, SHI Y J, et al. Bioavailability and profile distribution of selenium in soil of typical Se-enriched agricultural base [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(7): 1588-1595 (in Chinese).
- [19] 徐巧林, 吴文良, 赵桂慎, 等. 微生物硒代谢机制研究进展 [J]. *微生物学通报*, 2017, 44(1): 207-216.
XU Q L, WU W L, ZHAO G S, et al. Selenium metabolism in microorganisms [J]. *Microbiology China*, 2017, 44(1): 207-216 (in Chinese).
- [20] 郑世学, 粟静, 王瑞, 等. 硒是双刃剑?——谈微生物中的硒代谢 [J]. *华中农业大学学报*, 2013, 32(5): 1-8.
ZHENG S X, LI J, WANG R, et al. Metabolism of selenium in microorganisms [J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2013, 32(5): 1-8 (in Chinese).
- [21] GUPTA M, GUPTA S. An overview of selenium uptake, metabolism, and toxicity in plants [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2017, 7: 2074.
- [22] SANTIAGO F E M, SILVA M L, RIBEIRO F O, et al. Influence of sulfur on selenium absorption in strawberry [J]. *Acta Scientiarum-Agronomy*, 2018, 40(1): 1-7.
- [23] CARRION O, CURSON A R J, KUMARESAN D, et al. A novel pathway producing dimethylsulphide in bacteria is widespread in soil environments [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6579.
- [24] 王丽, 吴忠东, 沈新磊. 土壤硫肥研究进展 [J]. *河南农业*, 2019, 28(13): 20.
WANG L, WU Z D, SHEN X L. Research progress of sulfur fertilizer in soil [J]. *Agriculture of Henan*, 2019, 28(13): 20 (in Chinese).
- [25] VREINS B, MATHIS M, WINKEL L H E, et al. Quantification of volatile-alkylated selenium and sulfur in complex aqueous media using solid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1407: 11-20.
- [26] 宋晓珂, 王金贵, 李宗仁, 等. 青海省富硒土壤中硒的形态和价态分析 [J]. *江苏农业科学*, 2017, 45(16): 272-275, 285.
SONG X K, WANG J G, LI Z R, et al. Speciation and valence state transformation analysis of selenium-rich soil in eastern Qinghai [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2017, 45(16): 272-275, 285 (in Chinese).
- [27] WADGAONKAR S L, NANCHARAIH Y V, ESPOSITO G, et al. Environmental impact and bioremediation of seleniferous soils and sediments [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2018, 38(6): 941-956.
- [28] 马友华, 张继榛, 竺伟民, 等. 土壤中硒和硫相互作用的研究 [J]. *土壤通报*, 2000, 32(4): 162-165.
MA Y H, ZHANG J Z, ZHU W M, et al. The interaction between sulfur and selenium in soils [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 32(4): 162-165 (in Chinese).
- [29] ESWAYAH A S, SMITH T J, GARDINER P H E. Microbial transformations of selenium species of relevance to bioremediation [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, 82(16): 4848-4859.
- [30] WINKEL L H E, VRIENS B, JONES G D, et al. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: A critical review [J]. *Nutrients*, 2015, 7(6): 4199-4239.
- [31] 易志刚, 王新明, 盛国英, 等. 甲硫氨酸和水分对土壤挥发性有机硫化物通量的影响 [J]. *环境化学*, 2009, 28(4): 574-577.
YI Z G, WANG X M, SHENG G Y, et al. Influence of methionine and soil moisture on soil-atmosphere exchange fluxes of volatile organic sulfur compounds [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(4): 574-577 (in Chinese).
- [32] 胡正义, 夏旭, 吴丛, 等. 硫在稻根微域中化学行为及其对水稻吸收重金属的影响机理 [J]. *土壤*, 2009, 41(1): 27-31.
HU Z Y, XIA X, WU C, et al. Chemical behaviors of sulfur in the rhizosphere of rice and its impacts on heavy metals uptake in rice [J]. *Soils*, 2009, 41(1): 27-31 (in Chinese).
- [33] SODERLUND M, VIRKANEN J, HOLGERSSON S, et al. Sorption and speciation of selenium in boreal forest soil [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, 164: 220-231.
- [34] LUSA M, BOMBERG M, AROMAA H, et al. The microbial impact on the sorption behaviour of selenite in an acidic, nutrient-poor boreal bog [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2015, 147: 85-96.
- [35] KARLSON U, FRANKENBERGER W T. Accelerated rates of selenium volatilization from California soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53(3): 749-753.
- [36] 刘新伟, 段碧辉, 夏全杰, 等. 硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响 [J]. *环境科学*, 2014, 35(9): 3564-3571.
LIU X W, DUAN B H, XIA Q J, et al. Effects of sulfur on transformation of selenium in soil and uptake of selenium in rape [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9): 3564-3571 (in Chinese).
- [37] 洪丽. 甲硫氨酸合成相关基因调控稻瘟病菌生长发育及致病性的机制研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
HONG L. Functional analysis of methionine biosynthesis associated genes in development and pathogenicity of *magnaporthe oryzae* [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014 (in Chinese).