

Binding og frigjøring av selen i jorda

En litteraturoversikt

Fixation and release of selenium in soils – a review of the literature

Av Hans A. Blom
Norges landbrukshøgskole, Ås–NLH

1. Innledning

Grunnstoffet selen, oppkalt etter månegudinnen Selene, ble oppdaget i 1817 av Berzelius. Han fant dette grunnstoffet i avsetninger i blykammere brukt på en svovelsyrefabrikk i Sverige. Man var tidlig klar over selenets toksiske egenskaper, men det var først i 1957 at Schwarz og Foltz viste at selen er et nødvendig sporstoff (SCHWARZ & FOLTZ 1957).

Allerede Marco Polo omtalte i 1295 en sykdom som ble kalt «Alkali disease» hos husdyr i Asia, og det ble flere hundre år senere klart at denne sykdommen skyldtes selenforgiftning. Siden er toksiske effekter av selen på husdyr observert bl.a. i USA, Irland og China. Det har imidlertid vist seg at det er vanligere at husdyr får for lite selen enn for mye, og mangel på selen hos husdyr er observert bl.a. i USA, New Zealand og Nord-Europa. I Nord-Europa gjelder dette særlig Norge, Sverige, Danmark og Finland (FRØSLIE et al. 1980, GISSEL-NIELSEN 1984).

Innen humanmedisinen er både for store og for små tilførsler av selen knyttet til sykdom. Overeksponering overfor selen har ført til tap av hår og negler og er forøvrig knyttet til skader på hud, nervesystem og muligens tenner. Mangel på selen er bl.a. knyttet til hjerte-/karsykdommer og muligens kreft. I denne forbindelse kan nevnes «Keshan disease», en hjertesykdom observert i China som særlig rammet barn og unge kvinner. Det ser ut til at enzymet glutation peroksydase, som inneholder selen, motvirker peroksyders ødeleggende egenskaper på celler i kroppen (GISSEL-NIELSEN et al. 1984). I Finland og New Zealand er det nå tillatt å gjødsle med selen for å øke seleninnholdet i fôrvekster og i befolkningens diett (KORKMAN 1984, GISSEL-NIELSEN 1984).

For nyere oversiktslitteratur om selen henvises til VOKAL-BOREK (1979), SHARMA & SINGH (1983) og GISSEL-NIELSEN et al. (1984).

2. Selenets kretsløp i jorda

Selenets kretsløp i jorda i Norden er skissert i fig. 1.

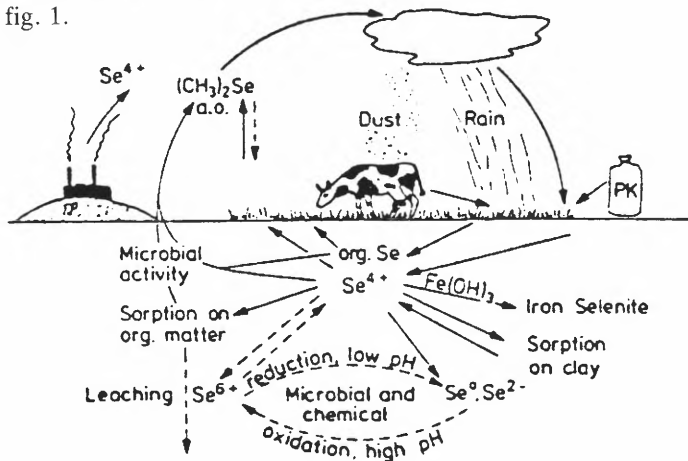


Fig. 1. Selenets kretsløp i jorda (GISSEL-NIELSEN et al. 1984)
Selenium cycling in the soil (GISSEL-NIELSEN et al. 1984)

2.1 Bidrag fra geologisk opphavsmateriale

KOLJONEN (1978) nevner at seleninnholdet er lite i silisiumrike eruptive og høyt omdannede bergarter og i sedimenter som består hovedsakelig av mineraler som er bestandige mot forvitring. Kolloidrike sedimenter derimot inneholder vanligvis mer selen, likeledes karbonholdige skifre og sulfidårer. Selen er anrikt i fossile brennstoffer, og forbrenning av disse fører til utslipp av selen til atmosfæren.

2.2 Bidrag fra det marine miljø og fra forurensning

LÅG & STEINNES (1974, 1978) har undersøkt seleninnholdet i humusprøver fra skogsområder i Norge. Resultatene viser en tydelig nedgang i seleninnholdet med økende avstand fra kysten, noe som indikerer at selen i havet kan overføres via atmosfæren til jorda. I de sørlige

delene av Øst-Norge indikerte relativt høye seleninnhold en mulig tilførsel fra luftforurensning.

ALLEN & STEINNES (1979) har funnet at seleninnholdet i humusprøver samlet inn fra Norge indikerer at selen tilføres landet via atmosfæren fra kilder sør og sørvest for Norge. Lignende resultater som for humus, er funnet i prøver av ombrogen myr (HVATUM et al. 1983) og i moseprøver (RAMBÆK & STEINNES 1980).

FRØSLIE et al. 1985 har funnet signifikant positiv korrelasjon mellom seleninnhold i lever fra lam og atmosfærisk deposisjon av selen i Norge.

2.3 Binding og frigjøring av selen i jorda

2.3.1. Uorganiske forbindelser av selen
I jorda kan selen foreligge i flere uorganiske former (GISSEL-NIELSEN 1984), se tab. 1.

Tab. 1. *Ulike former for uorganisk selen i jorda*
 Different species of inorganic selenium in the soil

Oksidasjonstrinn for Se (Oxidation number of Se)	Kjemisk forbindelse (Chemical composition)	Navn (Name)	Kjemisk miljø (Chemical condition)
+ 6	SeO ₄ ²⁻	Selenat (Selenate)	Oksyderende miljø, høy pH (Oxidizing conditions, high pH)
+ 4	SeO ₃ ²⁻	Selenit (Selenite)	Oksyderende miljø, lav pH (Oxidizing conditions, low pH)
0	Se	Elementært selen (Elemental selenium)	Reduserende miljø, lav pH (Reducing conditions, low pH)
- 2	Se ²⁻	Selenid (Selenide)	Reduserende miljø, lav pH (Reducing conditions, low pH)

Det fremgår av tab. 1 at selen kan foreligge i nøytral form eller som et anion. I vårt jordsmonn vil det meste av selenet vanligvis foreligge som selenit (GISSEL-NIELSEN 1984).

2.3.2. Sorpsjon av selen til leirmineraler og oksyder/hydroksyder

HAMDY & GISSEL-NIELSEN (1977) har studert sorpsjon av selenit til leirmineraler og jernoksyd.

Jernoksyd (Fe₂O₃) adsorbte de største mengdene av selenit. Av leirmineralene adsorbte 1:1-mineralet kaolinit mer enn 2:1-mineralene vermikulit og montmorillonit og vermikulit mer enn montmorillonit. Adsorpsjonen til leirmineralene var langt større ved lav pH enn ved høy. For jernoksyd hadde pH liten innvirkning så lenge pH var under 8, men adsorpsjonen av selenit avtok noe når pH ble høyere enn 8.

Adsorpsjonen til jernoksyd var mye raskere enn adsorpsjonen til leirmineralene.

Desorpsjonsforsøk viste at det meste av tilført selenit var sterkt bundet til jernoksyd. Til leirmineralene så det ut til at 1:1-mineralet bandt selenit kraftigere enn 2:1-mineralene.

RAJAN (1979) har studert adsorpsjon

av selenit til aluminiumhydroksyd ved en pH der adsorbentens overflate var positivt ladet (pH=5).

Resultatene av forsøkene indikerte at ved lav overflatedekning av selenit (HSeO₃⁻) på adsorbenten ble ionene hovedsakelig adsorbent til positive bindingsplasser, mens adsorpsjonen foregikk på de nøytrale plassene ved høyere overflatedekning av selenit. Det ser ut til at divalente ioner (SeO₃²⁻) bytter ut to ligander med adsorbenten og dermed danner en ringstruktur.

2.3.3. Sorpsjon av selen til organisk materiale

WILKE (1985) har studert adsorpsjon av selenit til ulike skogshumustyper.

Adsorpsjonskapasiteten for selenit avtok i rekkefølgen mold > «moder» > råhumus. Innenfor hver humusform avtok adsorpsjonskapasiteten for de ulike sjikt i rekkefølgen L > O > A, men forskjellene var små. Resultatene gjelder for like vektmengder av jorda.

I A-horisontene var det en positiv sammenheng mellom adsorpsjon av selenit og innhold av organisk karbon, kationbyttekapasitet og innhold av Al- og Fe-oksyder. For de organiske sjiktene var det ingen sammenheng mellom sele-

nitadsorpsjon og innhold av organisk karbon eller Al- og Fe-oksyder.

2.3.4. Sorpsjon av selen i ulike jordsmonntyper

JOHN et al. 1976 har studert adsorpsjon av selenit i ulike jordsmonntyper fra New Zealand. Blant de jordsmonntypene som ikke inneholdt kalk, økte adsorpsjonskapasiteten av selenit med økende forvitningsgrad av jordsmonnet, med unntak for podsol som viste den laveste adsorpsjonskapasiteten. Dette ble antatt å kunne skyldes at Al- og Fe-ioner blir tilgjengelige for anionadsorpsjon under forvitningsprosessene, men at podsolering med utvasking muligens modifierer disse prosesser.

GISSEL-NIELSEN & HAMDY (1977) har studert utvasking av selenit i jordsøyer. Det meste av tilført selenit ble bundet i de øvre 5 cm av søylene. Adsorpsjonen var større i leirjord enn i sandjord. Tilførsel av organisk materiale økte adsorpsjonen og tilførsel av CaCO_3 senket den.

YLÄRANTA (1983) har studert sorpsjon av selenit og selenat i leirjord, sandjord og myrjord. Det ble funnet at selenit ble sterkt adsorbent til jernoksyd, leirmineraler og organisk materiale. Selenat ble langt mindre adsorbent. Dette betyr at selenat lettere vaskes ut av jorda enn selenit.

Sorpsjon av selenforbindelser i jord er forøvrig omtalt av BROWN & CARTER (1969), CARY & GISSEL-NIELSEN (1973), TRIPATHI & MISRA (1975), ELSOKKARY (1980), SINGH et al. (1981), YLÄRANTA (1983) og ZIEVE & PETERSON (1985).

2.3.5. Forsuring og sorpsjon av selen

HALLBERG (1983) har omtalt virkningen av forsuring på tilgjengeligheten av selen i jorda.

Dersom pH i jorda senkes fra 5 til 4 under oksyderende forhold, vil dette ikke forskyve likevekten mellom de ulike former av selenit i jordvæsken i vesentlig grad. Under reduserende forhold vil imidlertid likevekten forskyves mot dihydrogenselenid (H_2Se). Dette vil trolig føre til at selenet blir mer mobilt under reduserende betingelser.

GISSEL-NIELSEN (1984) nevner at tilførsel av sulfat til jorda kan øke løseligheten av selen i jorda, men at veksternes opptak av selen da vil få en øket konkurranse med svovel. Hvilken av disse effekter som vil være størst, er avhengig av jordas egenskaper. Under skandinaviske forhold vil disse effekter neppe være av noen større betydning, blir det hevdet. En senking av pH vil øke fikseringen av selenit til leirmineraler, men økningen vil være liten i det aktuelle pH-området. Det blir derfor hevdet at forsuring bare vil ha små effekter på plantenes selenopptak (GISSEL-NIELSEN 1984).

2.3.6. Dannelse og sorpsjon av organiske selenforbindelser i jord

Mikroorganismer kan absorbere tilgjengelig selen i jorda og derved binde det til sitt organiske materiale. Det samme gjelder planter. Mikroorganismer kan videre omdanne sterkt adsorbent selenit til løselige organiske selenforbindelser og selenat som dermed blir tilgjengelige for opptak i planter og utsatt for utvasking. Mikrobiologisk aktivitet kan også produsere flyktige, organiske

selenforbindelser som kan avgis til atmosfæren (GISSEL-NIELSEN et al. 1984).

ZIEVE & PETERSON (1985) omtaler at av flyktige forbindelser som slippes ut fra planter som ikke akkumulerer selen, og fra mikroorganismer, er dimetylselenid (DMSe) det som slippes ut i størst mengder. Denne selenforbindelsen er også målt direkte i atmosfæren.

Resultater indikerer at jord har en stor evne til å absorbere DMSe. Dette synes ikke å skyldes den mikrobielle aktiviteten i jorda, men egenskaper ved det døde materialet. Absorpsjonskapasiteten for de ulike komponenter i jorda avtok i rekkefølgen organisk materiale > leirminerale > manganoksyder > jernoksyder > syrevasket sand. Resultatene indikerer altså at jord har en stor evne til å absorbere DMSe slik det er vist å være tilfelle også for forbindelser som nitrogendioksyd, etylen, karbonmonoksyd, fosfin og flere svovelforbindelser.

Også planter kan absorbere DMSe fra atmosfæren og omdanne det til andre forbindelser. De viktigste ikke-flyktige produkter fra omdanningen av DMSe i planter er funnet å være selenit og proteinbundet selenmetionin (ZIEVE & PETERSON 1983).

Dannelse og sorpsjon av organiske selenforbindelser i jord er forøvrig omtalt av HAMDY & GISSEL-NIELSEN (1976), OLSON et al. (1976), DORAN & ALEXANDER (1977), ZIEVE & PETERSON (1981) og YLÄRANTA (1982).

3. Sammendrag

Grunnstoffet selen ble oppdaget av Berzelius i 1817. Det er et nødvendig sporstoff for dyr, men foreløpig er selen ikke funnet å være nødvendig for planter.

Seleninnholdet i jorda er avhengig av

det geologiske opphavsmaterialet, men betydelige mengder selen kan også tilføres jorda ved atmosfærisk langtransport av forbrenningsprodukter fra fossile brennstoffer, fra det marine miljø og fra gjødsel tilsatt selen.

I jord kan uorganisk selen foreligge som et anion eller som elementært selen. Selenit (SeO_3^{2-}) adsorberes sterkt til jernoksyd (Fe_2O_3) og noe svakere til leirminerale. Selenit adsorberes også til aluminiumhydroksyd og til organisk materiale. Selenat (SeO_4^{2-}) adsorberes i langt mindre grad i jorda enn selenit og vaskes derfor lettere ut.

Mikroorganismer og planter som ikke akkumulerer selen, kan slippe ut flyktige selenforbindelser som dimetylselenid (DMSe) til atmosfæren. Men jord synes også å ha en stor absorpsjonskapasitet for DMSe. Denne absorpsjonen skyldes sannsynligvis ikke mikroorganismer, men de døde bestanddelene av jorda.

Forsuring av jord i et nordisk klima synes å ha liten innvirkning på frigjøringen av selen under oksyderende forhold, mens selen muligens blir mer mobilt under reduserende forhold.

4. Summary

Selenium was discovered by Berzelius in 1817. It is an essential element for animals but not yet proved essential for plants.

Different parent materials of soils contain various amounts of selenium, but significant contributions of selenium to soils may also come from the combustion products of fossil fuels deposited by long-range atmospheric transport, from the marine environment, and from fertilizers containing selenium.

In soils, inorganic selenium can exist in different anion species and as elemen-

tal selenium. Selenite (SeO_3^{2-}) is strongly adsorbed to iron oxide (Fe_2O_3) and to a lesser extent to clay minerals. Selenite is also adsorbed to aluminium hydroxide and to organic matter. Selenate (SeO_4^{2-}) is much less adsorbed by soils than selenite and is, therefore, more easily leached.

Microorganisms and plants that do not accumulate selenium can release volatile selenium compounds such as dimethylselenide (DMSe) into the atmosphere. But soils also seem to show a great absorption capacity for DMSe. This absorption is probably not undertaken by microorganisms, but by the non-living soil material.

Acidification of soils in a Nordic climate does not seem to have any significant impact on the mobilization of selenium in soils under oxidizing conditions, whereas selenium may become more mobile under reducing conditions.

5. Litteratur

- ALLEN, R.O. & STEINNES, E. 1979. Contribution from long-range atmospheric transport to the heavy metal pollution of surface soil. I: Heavy Metals in the Environment, London: Imperial College, 271–274.
- BROWN, M.J. & CARTER, D.L. 1969. Leaching of added selenium from alkaline soils as influenced by sulfate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33, 563–565.
- CARY, E.E. & GISSEL-NIELSEN, G. 1973. Effect of fertilizer anions on the solubility of native and applied selenium in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37, 590–593.
- DORAN, J.W. & ALEXANDER, M. 1977. Microbial formation of volatile selenium compounds in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 70–73.
- ELSOKKARY, I.H. 1980. Selenium distribution, chemical fractionation and adsorption in some Egyptian alluvial and lacustrine soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 143, 74–83.
- FRØSLIE, A., KARLSEN, J.T. & RYGGJE, J. 1980. Selenium in animal nutrition in Norway. *Acta Agric. Scand.*, 30, 17–25.
- FRØSLIE, A., NORHEIM, G., RAMBÆK, J.P. & STEINNES, E. 1985. Heavy metals in lamb liver: Contribution from atmospheric fallout. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 34, 175–182.
- GISSEL-NIELSEN, G. 1984. Selen i mark och gröda. *K. Skogs- O. Lantbr. akad. tidskr.*, 123, 281–286.
- GISSEL-NIELSEN, G. & HAMDY, A.A. 1977. Leaching of added selenium in soils low in native selenium. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 140, 193–198.
- GISSEL-NIELSEN, G., GUPTA, U.C., LAMAND, M. & WESTERMARCK, T. 1984. Selenium in soils and plants and its importance in livestock and human nutrition. *Advances in Agronomy*, 37, 397–460.
- HALLBERG, R. 1983. Tillgängligheten av selen i jorden. I: JOHANSSON, T. 1983. Selen i kosten. Symposium i Uppsala, 59–62.
- HAMDY, A.A. & GISSEL-NIELSEN, G. 1976. Volatilization of selenium from soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 139, 671–678.
- HAMDY, A.A. & GISSEL-NIELSEN, G. 1977. Fixation of selenium by clay minerals and iron oxides. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 140, 63–70.
- HVATUM, O.Ø., BØLVIKEN, B. & STEINNES, E. 1983. Heavy metals in Norwegian ombrotrophic bogs. I: HALL-

- BERG, R. (ed.) 1983. Environmental Biogeochemistry, *Ecol. Bull. (Stockholm)*, 35, 351–356.
- JOHN, M.K., SAUNDERS, W.M.H. & WATKINSON, J.H. 1976. Selenium adsorption by New Zealand soils. *N.Z.J. Agric. Res.*, 19, 143–151.
- KOLJONEN, T. 1978. The availability of selenium as nutrient in different geological environments, with special reference to Finland and Iceland. *Ambio*, 7, 169–171.
- KORKMAN, J. 1984. Tillsats av selen til gödselmedel. *K. Skogs- O. Lantbr.akad. tidskr.*, 123, 313–314.
- LÅG, J. & STEINNES, E. 1974. Soil selenium in relation to precipitation. *Ambio*, 3, 237–238.
- LÅG, J. & STEINNES, E. 1978. Regional distribution of selenium and arsenic in humus layers of Norwegian forest soils. *Geoderma*, 20, 3–14.
- OLSON, O.E., CARY E.E. & ALLAWAY, W.H. 1976. Fixation and volatilization by soils of selenium from trimethylselenonium. *Agronomy Journal*, 68, 839–843.
- RAJAN, S.S.S. 1979. Adsorption of selenite, phosphate and sulphate on hydrous alumina. *J. Soil Sci.*, 30, 709–718.
- RAMBÆK, J.P. & STEINNES, E. 1980. Atmospheric deposition of heavy metals studied by analysis of moss samples using neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry. *Nuclear Methods in Environmental and Energy Research (CONF-800433)*, 175–180.
- SCHWARZ, K. & FOLTZ, C.M. 1957. Selenium as an integral part of Factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3292–3293.
- SHARMA, S. & SINGH, R. 1983. Selenium in soil, plant, and animal systems. *Critical Reviews in Environmental Control*, 13, 23–50.
- SINGH, M., SINGH, N. & RELAN, P.S. 1981. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soils. *Soil Sci.*, 132, 134–141.
- TRIPATHI, N. & MISRA, S.G. 1975. Selenium retention in some Indian Soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 23, 103–108.
- VOKAL-BOREK, H. 1979. Selenium. USIP report 79–16, University of Stockholm, Institute of Physics, pp. 214.
- WILKE, B. -M. 1985. Selenitadsorption an Waldhumusformen. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 148, 183–192.
- YLÄRANTA, T. 1982. Volatilization and leaching of selenium added to soils. *Ann. Agric. Fenn.*, 21, 103–113.
- YLÄRANTA, T. 1983. Sorption of selenite and selenate in the soil. *Ann. Agric. Fenn.*, 22, 29–39.
- YLÄRANTA, T. 1983. Selenium in Finnish agricultural soils. *Ann. Agric. Fenn.*, 22, 122–136.
- ZIEVE, R. & PETERSON, P.J. 1981. Factors influencing the volatilization of selenium from soil. *The Science of the Total Environment*, 19, 277–284.
- ZIEVE, R. & PETERSON, P.J. 1983. Microbial volatilization of dimethylselenide from soils and subsequent absorption and metabolism by plants – important components of the selenium cycle. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Heidelberg 1983, CEP Consultants, Edinburgh*, 745–748.
- ZIEVE, R. & PETERSON, P.J. 1985. Sorption of dimethylselenide by soils. *Soil Biol. Biochem.*, 17, 105–107.