

MAATALOUDEN TUTKIMUSKESKUS
MAANTUTKIMUSLAITOS

Tiedote N:o 11

1980

VILJELYSMAIDEN SELEENISTÄ

Toivo Ylärinta

KASVIEN SELEENISTÄ

Toivo Ylärinta

Maatalouden tutkimuskeskus
MAANTUTKIMUSLAITOS
PL 18, 01301 Vantaa 30

Tiedote N:o 11 1980

VILJELYSMAIDEN SELEENISTÄ

Toivo Ylärinta

KASVIEN SELEENISTÄ

Toivo Ylärinta

Viljelysmaiden seleenistä	sivut	1-17
Kasvien seleenistä	"	18-31

VILJELYSMAIDEN SELEENISTÄ

Toivo Ylärinta

	sivu
Tiivistelmä	2
I Maankuoren seleeni	3
II Maaperän seleeni	3
III Viljelysmaiden seleeni- pitoisuus	4
IV Seleenin kemialliset muodot maassa	7
V Seleenin ja muiden aineiden yhteisvaikutukset maassa	8
VI Seleenin huuhtoutuminen	8
VII Seleenin haihtuminen	9
VIII Yhteenveto seleenin kierto- kulusta maassa	10
IX Seleenin määrittäminen maasta	
a. Maanäytteen hajottaminen ...	12
b. Seleenin määrittäminen	12
c. Vesiliukoisen seleenin määrittäminen	13
Kirjallisuusluettelo	14

VILJELYSMAIDEN SELEENISTÄ

Tiivistelmä

Seleenä esiintyy vähäisessä määrin kaikkialla maankuoressa, jossa sen pitoisuus harvoin ylittää 100 mg/kg. Magmakivien keskimääräinen seleenipitoisuus on 0,09 mg/kg. Sedimenttikivet sisältävät huomattavasti enemmän seleeniä kuin magmakivet (0,08-1,0 mg/kg).

Suomen kallioperässä on magmakiviä hiukan yli 60 % ja sedimenttisyntyisiä kiviä vain noin 25 %. Niinpä Suomen kallioperän ja tästä johtuen myös maaperän seleenipitoisuus on pienempi kuin yleensä muualla maailmassa, jossa peruskallio on tavallisesti nuorempaa ja koostuu suurelta osin sedimenttikivistä.

Viljelysmaiden seleenipitoisuus vaihtelee eri puolilla maapalloa tavallisesti 0,1 ja 2,0 mg/kg välillä. Pohjoismaissa on viljelysmaiden seleenipitoisuus keskimäärin 0,2-0,6 mg/kg.

Maan seleenin totaalipitoisuuden ja kasvin seleenipitoisuuden välinen korrelaatio on yleensä merkityksetön. Syynä tähän ovat seleenin monet mahdolliset kemialliset, mm. liukoisuutensa ja käyttökelpoisuutensa puolesta toisistaan eroavat muodot maassa. Seleenin kemiallinen muoto maassa riippuu ensi sijassa maan pH:sta ja hapetus-pelkistyspotentiaalista. Epäorgaaninen seleeni esiintyy ilmvavassa alkalisessa maassa selenaatina sekä happamissa ja pelkistävässä olosuhteissa (esim. yleensä humidisilla alueilla) seleniittinä. Toisin kuin selenaatit seleniitti pidättyy lujasti maan aktiivisiin rautaoksideihin. Selenaatit eivät muodosta vaikealiukoisia yhdisteitä alkalisissa maissa esiintyvien kationien kanssa ja ovat siksi huuhtoutumiselle alttiita.

Maan mikro-organismien toiminnan tuloksena osa maan selenaatista, seleniitista ja orgaanisesta seleenistä metyloituu ja syntyy haihtuvaa dimetyyliselenidiä.

I Maankuoren seleeni

Seleeniä esiintyy vähäisessä määrin kaikkialla maankuoressa, jossa sen pitoisuus harvoin ylittää 100 mg/kg (LAKIN 1961). Magmakivien keskimääräinen seleenipitoisuus onkin vain 0,09 mg/kg (GOLDSCHMIDT 1954, s. 532). S^{2-} :n ja Se^{2-} :n ionisäteet (17,4 nm ja 19,1 nm) poikkeavat vähän toisistaan, mistä johtuu, että seleeni korvaa rikkiä diadookkisesti magmaattista alkuperää olevissa sulfidimineraaleissa. Magman varhaisessa jäähtymis- ja kiteytymisvaiheessa erottuvat haihtuvat seleenipitoiset sulfidit magmasta fraktioihin, joista rikastuminen sulfidimineraaleihin tapahtuu. Toisaalta vulkaanisen aktiivisuuden seurauksena syntyy haihtuvia seleenipitoisia kaasuja, jotka palaavat laajoille alueille maapalloa sateiden mukana (RANKAMA ja SAHAMA 1950, s. 746).

Nykyisin tunnetaan noin neljäkymmentä seleenimineraalia. Itsenäisten seleenimineraalien esiintyminen vaatii suurehkoja seleenipitoisuuksia. Seleeni muodostaa lukuisia mm. hopeaa, kuparia, elohopeaa, vismuttia ja lyijyä sisältäviä selenidejä (esim. berzealiiniitti, Cu_2Se , tyrreliitti, $(Cu,Co,Ni)_2Se_4$ ja tiemanniitti, HgSe) ja sulfosuoloja (esim. weibulliitti, $PbBi_2(S,Se)_4$) (COOPER ym. 1974). Nämä mineraalit ovat geokemiallisesti melko harvinaisia. Niiden seleenipitoisuus voi kuitenkin kohota aina 48 %:iin (RANKAMA ja SAHAMA 1950, s. 746). Rikin ja seleenin suhde magmakivissä on noin 6000:1 (GOLDSCHMIDT 1954, s. 532). Seleeni on helpommin hapettuvana aineena myös seleeniä alttiimpi huuhtoutumiselle (VINOGRADOV 1959, s. 70). Rikin tavoin seleeni voi esiintyä luonnossa sekä vapaana (hapetusluku nolla) että kemiallisina yhdisteinä (RANKAMA ja SAHAMA 1950, s. 747).

Sedimenttikivet sisältävät huomattavasti enemmän seleeniä kuin magmakivet (0,08-1,0 mg/kg) ja liuskeet sisältävät huomattavasti enemmän seleeniä kuin muut sedimenttikivet (keskimäärin 0,6 mg/kg). Hiekkakiven ja kalkkikiven seleenipitoisuus vaihtelee, mutta on usein vähäinen (0,05-0,08 mg/kg) (LAKIN 1961, REUTER 1975).

WELLS (1967 a) on raportoinut uusiseelantilaisten maa-ainesta muodostavien kivilajien keskimääräiseksi seleenipitoisuudeksi 0,42 mg/kg. Tämä pitoisuus on huomattavasti korkeampi kuin SINDEEVAN (1964, s. 260) happamien ja emäksisten kivilajien seleenipitoisuuksista Neuvostoliitossa laskema 0,14 mg/kg Se. Irlannissa on eräiden liuskeiden seleenipitoisuus jopa 5-30 mg/kg (FLEMING ja WALSH 1957).

KOLJONEN (1973 a, b, c) on raportoinut eräiden magma- ja sedimenttikivilajien sekä metamorfisten kivilajien keskimääräiseksi seleenipitoisuudeksi Suomessa 0,01-0,24 mg/kg Se.

II Maaperän seleeni

Viljelemättömien "saastumattomien" maiden seleenipitoisuus on

luonnollisesti sitä suuruusluokkaa kuin niiden kivilajien, joista maan pääaines koostuu. Näin ollen on otaksuttavissa, että pääasiassa magmakivistä syntyneiden maiden seleenipitoisuus on pienin, metamorfisista kivilajeista syntyneet maat edustavat keskimääräistä arvoa ja sedimenttikivistä syntyneiden maiden seleenipitoisuus on suurin.

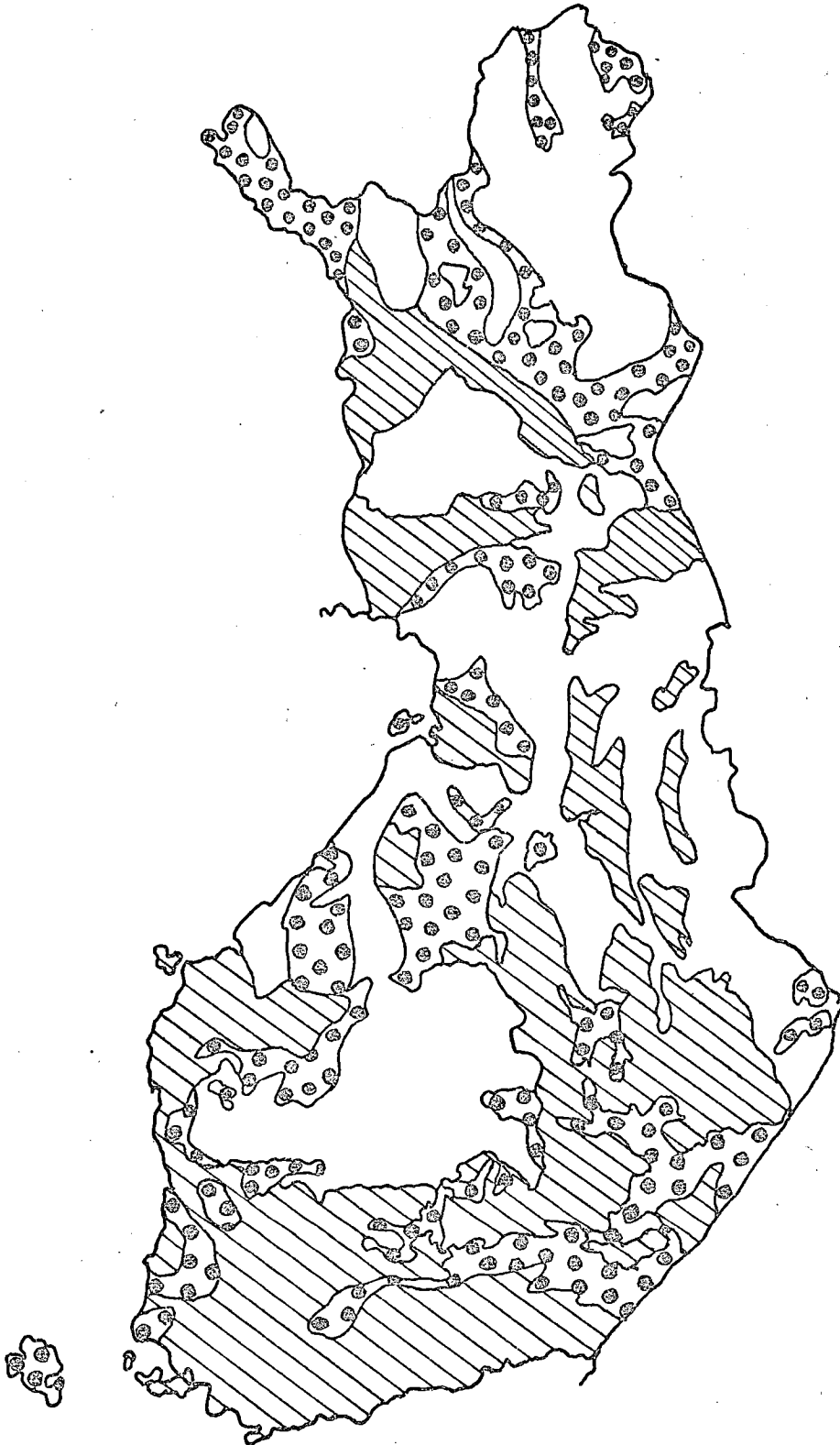
LAKINin ja DAVIDSONin (1967) mukaan 80 % maapallon maiden syntyaineksesta on sedimenttisyntyisiä kiviä (liuskeita 40 %, hiekkakiviä 20 % ja kalkkikiviä 20 %). Magmakivien osuus on noin 20 %. Suomen kallioperässä on magmakiviä hiukan yli 60 % ja sedimenttisyntyisiä kiviä vain noin 25 %. Migmatitteja, jotka ovat tavallisimmin graniittien ja kiillegneissien muodostamia seoskiviä, on noin 22 % (SIMONEN 1964).

Suomen kallioperän ja tästä johtuen myös maaperän seleenipitoisuus on yleisesti suuruusluokkaa 0,03-0,10 mg/kg ja pienempi kuin yleensä muualla maailmassa, jossa peruskallio tavallisesti on nuorempaa ja koostuu suurelta osin sedimenttikivistä. Koska seleenin eksogeeninen geokemia eri ilmasto-olosuhteissa ja sedimenteissä pääosin tunnetaan, voidaan KOLJOSEN (1975) mukaan esittää kartta seleenistä Suomen maaperässä (Kuva 1).

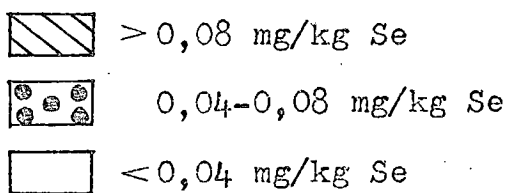
III Viljelysmaiden seleenipitoisuus

LAKINin (1961) mukaan viljelysmaiden seleenipitoisuus johtuu lähinnä 1) maan perusaineksesta rapautumisen seurauksena vapautuneesta seleenistä, 2) rapautumisessa vapautuneen seleenin kulkeutumisesta tuulen ja pintavesien mukana, 3) kaivostoiminnan seurauksena ympäristöön levinneestä seleenistä sekä 4) vulkaanisen toiminnan tuloksena vapautuneesta ja sateiden mukana maaperään joutuneesta seleenistä. LAKINin ja DAVIDSONin (1967) sekä HASHIMOTOn ym. (1970) mukaan fossiilisten polttoaineiden käyttö lisää myös seleenin määrää ympäristössä. Norjassa on yli 3000 metsämaanäytteen (0-10 cm) perusteella todettu seleenin kertyvän sadevevesien mukana siten, että osan maaperään kertyneestä seleenistä otaksutaan olevan merellistä alkuperää (LAG 1974). Myös lannoitteiden käyttö saattaa lisätä viljelysmaiden seleenipitoisuutta. Seoslannoitteiden seleenipitoisuus on korkeintaan muutama mg/kg, mutta eräät fosforilannoitteet sisältävät usein huomattavasti suurempia seleenimääriä (GISSEL-NIELSEN 1971, BISBJERG 1972).

Useiden tuhansien maanäytteiden analyysitulosten perusteella toteavat ROSENFELD ja BEATH (1964, s. 41-46), että viljelysmaiden seleenipitoisuus on USA:ssa keskimäärin alle 2 mg/kg. Uudessa-Seelannissa on viljelysmaiden (pintamaa) seleenipitoisuus keskimäärin 0,6 mg/kg pitoisuuden vaihdellessa 0,1 ja 4 mg/kg välillä (WELLS 1967 b, ROBINSON 1976). Irlannissa, jossa on seleenin liikamäärän suhteen myös ongelmamaita, on pintamaassa 700 maanäyteanalyysin perusteella keskimäärin 0,5-1 mg/kg Se (FLEMING 1968). RAVIKOVITCH ja MARGOLIN (1957) toteavat viljelysmaiden Israelissa sisältävän keskimäärin yli 0,5 mg/kg Se. Suurin mitattu seleenipitoisuus heidän tutkimuksessaan oli 6 mg/kg. SWAINEN (1955, s. 91) mukaan viljelysmaiden seleenipitoisuus



Kuva 1. Seleeni Suomen maaperässä (KOLJONEN 1975).



vaihtelee eri puolilla maapalloa tavallisesti 0,1 ja 2,0 mg/kg välillä.

Käytettävissä olevat uusimmat tiedot viljelysmaiden seleenipitoisuuksista eri maissa eivät aina ole edustavia, koska usein näytteet on otettu alueilta, joissa viljeltyjen kasvien seleenipitoisuus on joko arveluttavan suuri tai pieni. Runsaasti analyysitietoa on Kanadasta, jossa eri puolilta maata mitatut seleenipitoisuudet ovat useiden kymmenien maanäytteiden aineistossa vaihdelleet varsin vähän. Viljelysmaat ovat sisältäneet mahdolliset puutosalueetkin mukaan lukien useimmiten 0,2-0,5 mg/kg Se (LEVESQUE 1974, GUPTA ja WINTER 1975, DOYLE ja FLETCHER 1977). Samansuuruisia pitoisuuksia eri puolilta Intiaa ovat esittäneet PATEL ja MEHTA (1970) sekä MISRA ja TRIPATHI (1972). Sen sijaan Haryanassa (Intia) ovat SINGH ja KUMAR (1976) analysoineet maan pintaosista (0-33 cm) jopa 9,50 mg/kg Se. Seleepitoisuuden keskiarvo tässä 12 näytteen aineistossa oli 4,0 mg/kg. Tokiosta ja sen ympäristöstä ovat HASHIMOTO ym. (1970) löytäneet 1,05-1,30 mg/kg Se. Eniten seleeniä ovat kivennäismaista sisältäneet savimaat (WELLS 1967 b, PATEL ja MEHTA 1970, SIPPOLA 1979).

Usein todetaan seleenipitoisuuden Skandinavian maaperässä ja siten myös viljelykasveissa olevan erityisen pieni (mm. SCHACHT-SCHABEL ym. 1976, s. 270). Taulukossa 1 esitetään viljelysmaiden seleenipitoisuuksia Ruotsissa, Suomessa ja Tanskassa sekä metsämaiden seleenipitoisuuksia Norjassa.

Taulukko 1. Viljelysmaiden seleenipitoisuuksia Ruosissa, Suomessa ja Tanskassa sekä metsämaiden seleenipitoisuuksia Norjassa.

	Näyte- syvyys cm	Näyte- määrä kpl	Keski- määrin mg/kg	Vaihtelu- väli mg/kg	Kirjalli- suusviite
<u>Ruotsi</u> , eri puo- lilta maata	pintamaa	24	0,39	0,17-0,98	LINDBERG ja BINGE- FORS 1970
<u>Suomi</u> , eri puo- lilta maata					
Savimaat	5 - 15	53	0,33	0,11-1,24	
Karkeat kiven- näismaat	5 - 15	142	0,17	0,06-0,48	SIPPOLA 1979
Eloperäiset maat	5 - 15	55	0,17	0,01-1,10	
<u>Tanska</u> , eri puo- lilta maata	pintamaa	11	0,57	0,20-1,44	BISBJERG 1972
- " -	- " -	44	0,38	0,21-0,59	GISSEL- NIELSEN 1977
<u>Norja</u> , metsämaa					
Nord-Trøndelag	0 - 10	122	0,63	0,08-1,70	LÅG ja
Itä-Norja	0 - 10	117	0,42	0,07-1,35	STEINNES 1978

Suomessa on KOLJONEN (1974) analysoinut lähes 100 maanäytettä, joiden seleenipitoisuus 0,01-0,60 mg/kg on hiukan SIPPOLAN (1979) raportoimaa alempi, mutta koko aineisto ei ole viljelysmaanäytteitä.

Tunnetuimmat alueet, joissa maan seleenipitoisuus on myrkyllisen suuri, sijaitsevat USA:n keskivaltioissa, Etelä-Amerikassa, Israelissa, Australiassa (Queensland) ja Irlannissa (FLEMING ja WALSH 1957, LAKIN 1961, McCRAY ja HURWOOD 1963). Useimmiten tällaisten maiden seleeni on rapautumisen tuloksena vapautunut seleenipitoisista liuskekivistä. Toksiset maat ovat yleensä alkalisia ja sijaitsevat alueilla, joiden vuotuinen sademäärä on vähemmän kuin 500 mm (LAKIN 1961). Hyvänä esimerkkinä toksista maista ovat eräät Irlannissa huonosti ojitetut ja runsaasti orgaanista ainesta sisältävät jokilaaksomaat, joissa joidenkin maakerrosten (15-30 cm) seleenipitoisuus on jopa 1200 mg/kg (FLEMING ja WALSH 1957).

Ilmastolliset olosuhteet vaikuttavat seleenin rikastumiseen eri maakerroksiin. Irlannin melko humidisissa ilmasto-olosuhteissa orgaaninen aines kerää tehokkaasti seleeniä, kun taas esim. Hawajin joillakin lateriittimailla seleeni rikastuu pääasiassa rautaoksidiin. Orgaaniseen ainekseen sitoutunut seleeni on helpommin kasvien käytettävissä kuin rautaoksidiin pidähtynyt seleeni (FLEMING 1968). Myös RAVIKOVITCH ja MARGOLIN (1957) Israelissa sekä LÉVESQUE (1974) Kanadassa toteavat seleenin rikastuneen runsaasti orgaanista ainesta sisältävään maan pintakerrokseen. WELLS (1967 b) on raportoinut eräiden viljelysmaiden pintakerrosten seleenipitoisuuden Uudessa-Seelannissa olevan suurempi kuin maan perusaineksen. Hänen mukaansa tämä johtuu seleenin voimakkaasta pidähtymisestä erikoisesti kaoliiniin, gibbsiittiin ja rautaoksidiin. Sen sijaan Intian Haryanassa, jossa vuotuinen sademäärä on yli 500 mm, maan seleenipitoisuus kohosi syvemmälle mentäessä (SINGH ja KUMAR 1976).

IV Seleenin kemialliset muodot maassa

Maan seleenin totaalipitoisuuden ja kasvin seleenipitoisuuden välinen korrelaatio on yleensä merkityksetön. Syynä tähän ovat seleenin monet mahdolliset kemialliset, mm. liukoisuutensa ja käyttökelpoisuutensa puolesta toisistaan eroavat muodot maassa (OLSON 1967). Kemialliset muodot ovat (REUTER 1975):

Selenidit, Se^{2-}

Vapaa seleeni, Se^0

Seleniitit, SeO_3^{2-}

Selenaatit, SeO_4^{2-}

Orgaaninen seleeni, esim. $-\text{H}_2\text{C}-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{S}-$

Seleenin kemiallinen muoto maassa riippuu ensi sijassa maan pH:sta ja hapetus-pelkistyspotentiaalista. epäorgaaninen seleeni esiintyy ilmvavassa alkalisessa maassa selenaattina sekä happamissa ja pelkistäväissä olosuhteissa (esim. yleensä humidisilla alueilla) seleniittinä. Muutos muodosta toiseen on hidasta. Ha-

petusluvulta nolla seleeni hapettuu hitaasti seleniitiksi. Veden kyllästämässä happamissa maissa vapaa seleeni voi pelkistyä jopa selenidiksi. Myös monet maan mikro-organismit kykenevät pelkistämään selenaatin ja seleniitin vapaaksi seleeniksi, jonka esiintyminen punaisina seleenijyväsina voidaan todeta mikroskooppisesti (BAUTISTA ja ALEXANDER 1972). Näin ollen happamissa veden kyllästämässä maissa seleeni on huonosti kasveille käyttökelpoisessa muodossa (CARY ja ALLAWAY 1969). Joissakin maissa orgaaninen seleeni saattaa hapettua kasveille käyttökelpoiseen muotoon (SHRIFT 1964). Seleniitin pelkistymisnopeus vapaaksi seleeniksi ja selenidiksi vaihtelee eri maissa (CARY ym. 1967). Pelkistymisnopeudella on kuitenkin tärkeä merkitys maassa, koska seleenin hapettuminen kasveille käyttökelpoiseen muotoon saattaa olla huomattavasti hitaampi tapahtuma kuin pelkistymisprosessi.

Seleniitit pidättyvät lujasti rautaoksidiin. Tällöin muodostuu erittäin niukkaliukoisia yhdisteitä, kuten $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ ja $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$ (GEERING ym. 1968).

Selenaatit eivät muodosta vaikealiukoisia suoloja alkalisissa maissa esiintyvien kationien kanssa ja ovat siksi huuhtoutumiselle alttiita. Aridisilla alueilla selenaatteja saattaa kuitenkin kertyä maahan. Selenaattien pidättyminen aktiivisiin rautaoksidiin on vähäistä. Orgaanisten yhdisteiden seleeni voi muuttua biologisissa prosesseissa seleniiteiksi ja päinvastoin. Sen sijaan selenaatit muuttuvat orgaaniseen muotoon hitaasti (REUTER 1975).

V Seleenin ja muiden aineiden yhteisvaikutukset maassa.

CARY ja GISSEL-NIELSEN (1973) tutkivat nitraatin, fosfaatin ja sulfaatin vaikutusta seleenin liukoisuuteen maassa. Nämä anionit valittiin tutkimukseen, koska ne ovat tavallisten lannoitteiden anioneista yleisimmät, ja koska niillä oli aikaisemmin havaittu olevan suurin vaikutus seleenin liukoisuuteen maassa. Nitraatilla, fosfaatilla ja sulfaatilla ei CARYn ja GISSEL-NIELSENin (1973) mukaan ole merkittävää vaikutusta maan seleenin liukoisuuteen. BROWN ja CARTER (1969) sekä CARTER ym. (1969) ovat kuitenkin todenneet, että sulfaatin lisääminen maahan lisää myös BaSeO_4 :n liukoisuutta alkalisilla mailla. Toisaalta sulfaatin lisääminen maahan vähentää tehokkaasti kasvin lannoiteselenaatin ja vähäisessä määrin lannoiteseleniitin ottoa (GISSEL-NIELSEN 1973). Monokalsiumfosfaattia ja kalsiumsulfaattia tehokkaammin vähensi sinimailasen seleenin ottoa alkalisesta hiesusavimaasta (0,5 mg/kg Se) ja alkalisesta hietamaasta (4,0 mg/kg Se) bariumkloridi, joka ilmeisesti muodostaa maan seleenin kanssa vaikealiukoisia bariumyhdisteitä (RAVIKOVITCH ja MARGOLIN 1959).

VI Seleenin huuhtoutuminen

Toisin kuin selenaatti seleniitti pidättyy lujasti maahan rautaoksidikomplekseina ja orgaaniseen ainekseen (HAMDY ja GISSEL-

NIELSEN 1976 a, JOHN ym. 1976, HAMDY ja GISSEL-NIELSEN 1977). Useimmiten seleniitin huuhtoutuminen viljelysmaista on merkityksetöntä. Kalkitus lisää ja orgaanisen aineksen lisääminen maahan vähentää seleniitin huuhtoutumista (JONES ja BELLING 1967, GISSEL-NIELSEN ja HAMDY 1977). Kuitenkin GEERINGin ym. (1968) mukaan korkeassa pH:ssa sekä mikro-organismien hapettamana saattaa maassa olla selenaatteja, jotka huuhtoutuvat seleniittejä paljon helpommin.

Useimmat selenaatit ovat vastaavia sulfaatteja vesiliukoisempia. Alkalimetalli- ja maa-alkalimetalliselenaateista ovat barium- ja strontiumselenaatit vaikealiukoisia. Alkalimetalli- ja maa-alkalimetalliseleniiteistä natrium- ja kaliumseleniitit ovat veteen helppoliukoisia. Kasvin seleenin oton kannalta liukoisuuseroilla on vähän merkitystä (GISSEL-NIELSEN ja BISBJERG 1970). Tärkeimmät liukenemattomat seleniitit maassa ovat $Fe_2(SeO_3)_3$ ja $Fe_2(OH)_4SeO_3$. Näiden esiintyminen riippuu ensi sijassa maan hapetus-pelkistysolosuhteista, pH:sta sekä rauta- ja seleniitti-ionikonsentraatioista (ALLAWAY ym. 1967, GEERING ym. 1968). Selenaatti on tanskalaisissa maissa 10-20 kertaa seleniittiä liukoisempi (CARY ja GISSEL-NIELSEN 1973).

Selenaatin huuhtoutumista maassa on tutkittu huomattavasti runsaammin kuin seleniitin huuhtoutumista. Niinpä BROWN ja CARTER (1969) panivat bariumselenaattia (Se 1,5 mg/kg maata) 20 cm korkean maapylvään yläosaan. Pylvään lävitse valutettiin 20 viikon aikana viidessä erässä yhteensä 500 mm vettä. Noin kuusi prosenttia lisätystä selenaatista huuhtoutui pylvään lävitse hietamaassa ja hiesumaassa vain puolet siitä. GISSEL-NIELSEN ja BISBJERG (1970) ovat kenttäkokeessa osoittaneet seleniitin vähäisen huuhtoutumisen maassa. He pintalannoittivat kaliumseleniitillä (Se 0,5 mg/kg maata) ja vertasivat lisätyn seleniitin huuhtoutumista hietamaan luontaiseen seleeniin. Maanäytteistä analysoitiin 0-75 cm syvyydeltä totaaliseseeni sekä seleenilisäyksen saaneilta että vertailuruuduilta. Tulokset eivät osoittaneet merkittäviä eroja maan seleenipitoisuudessa 25-75 cm syvyydellä kahdenkaan vuoden kuluttua kokeen alusta.

VII Seleenin haihtuminen

Maahan esim. kasvinjäännöksiin mukana tai lannoitteessa joutunut seleeni läpikäy erilaisia olosuhteista riippuvia hapetus-pelkistysreaktioita, joissa mm. maan mikro-organismit näyttävät tärkeätä osaa. Näiden seurauksena osa maahan lisätystä seleenistä (esim. seleniitistä) pelkistyy hapetusluvulle nolla, osa läpikäy elohopean tavoin metyloitumisprosessin, jonka seurauksena syntyy haihtuvaa dimetyyliselenediä (CH_3SeCH_3). Orgaanisen aineksen lisääminen maahan tehostaa seleenin haihtumista. ABU-ERREISH ym. (1968) ovat todenneet, että haihtuvan seleenin määrä maassa kasvaa vesiliukoisesta seleenifraktion lisääntyessä. BARKES ja FLEMING (1976) osoittivat, että tavalliset maan sienisuvut (Penicillium F-kanta ja Fusarium A-kanta) kykenevät syntetisoimaan dimetyyliselenediä seleniitistä ja vähäisessä määrin selenaatista.

FRANCIS ym. (1974) osoittivat laboratorionkokeilla 0,3-2 % lisäystä seleniitistä haihtuvan dimetyyliselenidinä neljästä kivennäismaasta. Suurin osa haihtumisesta tapahtui kahden ensimmäisen viikon aikana seleenilisäyksestä. Jopa 30 % lisäystä seleenistä oli 42 päivän aikana haihtunut hienosta hiedasta OLSONin ym. (1976) laboratorionkokeissa, joissa maahan oli lisätty 2,5 mg/kg seleeniä trimetyyliselenoniumkloridina (trimetyyliselenoniumioni on tärkeä seleenipitoinen aineenvaihduntatuote virtsassa). Maan autoklaavi- tai tolueenikäsittely vähensi seleenin haihtumisen murto-osaan käsittelemättömään verrattuna, mikä osoitti haihtumisprosessin olevan biologista alkuperää.

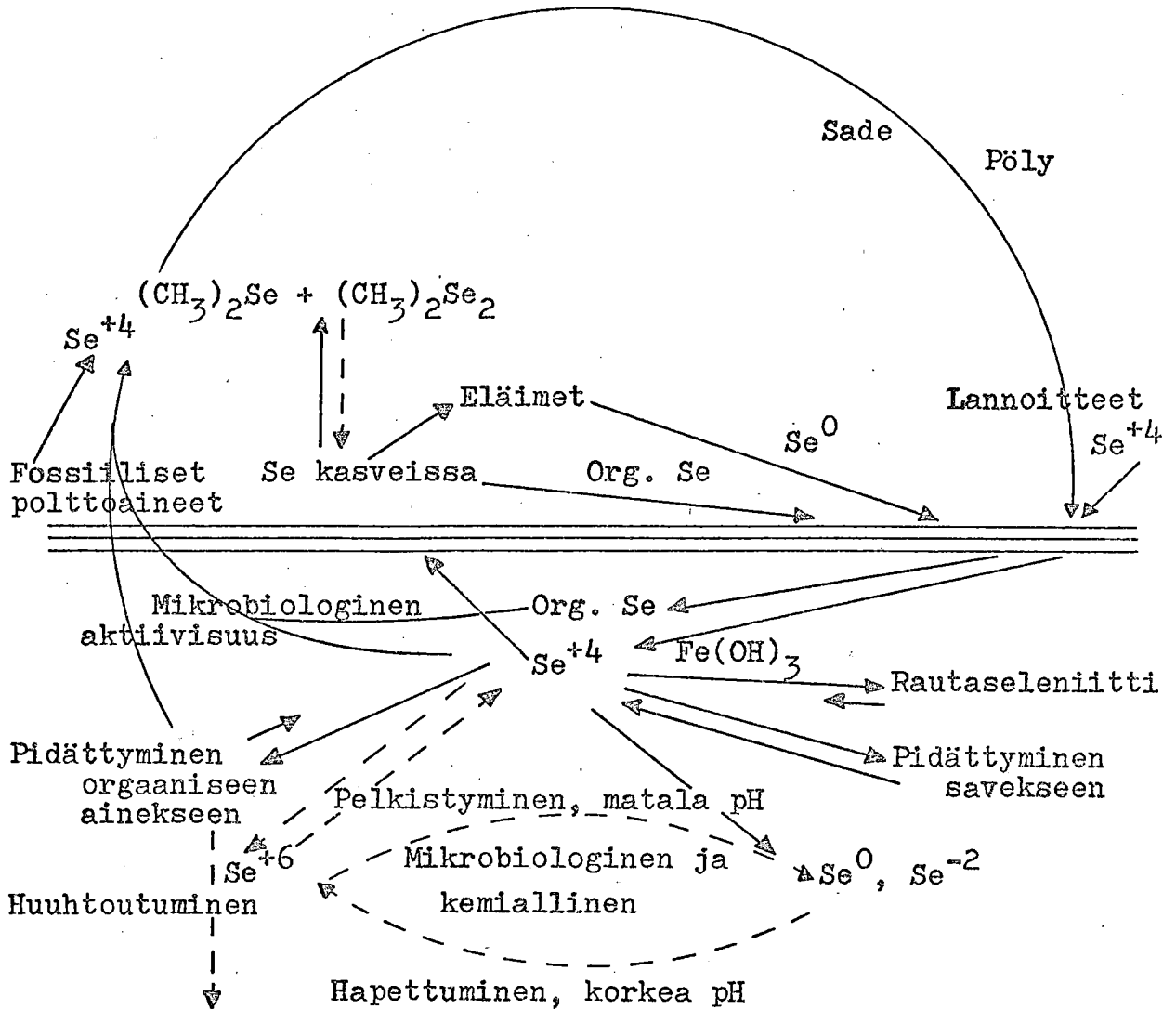
HAMDY ja GISSEL-NIELSEN (1976 a) ovat tutkineet maalajin, orgaanisen aineksen, kalkituksen ja maan kosteuden vaikutusta lisätyn seleniitin haihtumiseen laboratorionkokeessa. Eniten seleeniä, noin 8 %, oli haihtunut neljän koekuukauden aikana kalkitusta hiedasta. Näyttää ilmeiseltä, että tärkeimmät seleenin haihtumiseen vaikuttavista tekijöistä ovat seleenin liukoisuus ja mikrobiaktiivisuus maassa. Näihin molempiin tekijöihin voidaan vaikuttaa kalkituksella ja orgaanisen aineksen lisäämisellä. Runsaasti savesta ja orgaanista ainesta sisältävistä maista, jotka myös pidättävät voimakkaasti seleeniä, haihtuu myös vähän seleeniä. Orgaanisen aineksen lisääminen maahan voi kuitenkin lisätä seleenin haihtumista tehostamalla mikrobiaktiivisuutta. DORAN ja ALEXANDER (1976) ovatkin todenneet, että maan autoklaavikäsittely vähentää huomattavasti dimetyyliselenidin muodostumista, kun taas orgaanisen hiilen lisääminen maahan lisää myös seleenin haihtumista dimetyyliselenidinä. DORAN ja ALEXANDER (1976) painottavat, että dimetyyliselenidin muodostuminen, joka aerobisissa olosuhteissa on vallitseva haihtuvista seleeniyhdisteistä, on pääasiallisesti mikrobiologinen prosessi. Maan kalkitseminen tehostaa haihtuvan seleenin vapautumista karkeista kivennäismaista kohottamalla maan pH:ta ja siten liukoisuuden seleenin määrää maassa.

HAMDYn ja GISSEL-NIELSENin (1976 b) mukaan on ilmeistä, että myös maan kosteuden vaihteluilla on tärkeä merkitys seleenin haihtumisessa. Maan kuivuminen ja kostuminen vuoron perään tehostaa seleenin vapautumista. Näin ollen seleenin haihtuminen kenttäolosuhteissa, joissa muutokset maan kosteustasossa saattavat olla huomattavia, on todennäköisesti runsaampaa kuin laboratorionkokeissa.

VIII Yhteenveto seleenin kiertokulusta maassa

GISSEL-NIELSEN (1977) on esittänyt yhteenvedon seleenin "kohtalosta" tanskalaisissa olosuhteissa (Kuva 2). Kuvan mukaan seleeniä ja orgaanisesti sitoutunut seleeni ovat vallitsevat seleenin aktiiviset muodot tanskalaisessa maassa. Maan seleenin lähteinä ovat seuraavat järjestelmät:

- 1) mikro-organismit/ilma/maa
- 2) kasvi/ilma/maa
- 3) kasvi/eläin/maa
- 4) kasvi/maa, lisäksi lannoitteet ja fossiiliset polttoaineet



Kuva 2. Selleen kierto kulku luonnossa (GISSEL-NIELSEN 1977).

Seleeniä poistuu kierrosta a) muodostumalla miltei kasveille käyttökelvottomia seleeniyhdisteitä kuten raskasmetalliselenidejä ja rautaseleniittejä, b) sitoutumalla orgaaniseen ainekseen, c) kasvien oton kautta ja d) haihtumalla sekä joissakin tapauksissa huuhtoutumalla.

IX Seleenin määrittäminen maasta

a. Maanäytteen hajottaminen

Määritettäessä seleeniä maasta on menetelmää valittaessa otettava huomioon, että maata on esikäsiteltävä varoen, koska seleeni haihtuu helposti mm. korkeissa lämpötiloissa. Seleenin haihtuvuutta halogeenivetyisessä ympäristössä voidaan käyttää hyödyksi. Seleenin erottaminen tislamalla seleenitetrabromidina (SeBr_4) analyysimatriisista on ollut laajalti käytössä.

Maanäyte (yleensä 1-5 g) hajotetaan kätevimmin tekemällä siitä alkalisulate, $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$ (KRONBORG ja STEINNES 1975), $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ ($-\text{H}_2\text{SO}_4$) -märkäpoltolla (LÉVESQUE ja VENDETTE 1971, CLINTON 1977, ELSOKKARØ ja ØIEN 1977) tai $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ -käsittelyllä (GOLEMBESKI 1975, BAJO 1978). Jos maa sisältää runsaasti orgaanista ainesta, on märkäpoltossa pidettävä huoli siitä, ettei polttoliuos ala tummua (hiiltyä). Liuoksen tummuminen on osoitus pelkistävästä olosuhteista ja seleenitappioista. Perkloorihapon käytön etuna märkäpoltossa on paitsi suuri hapetuskapasiteetti myös sopiva maksimilämpötila (200 °C), jossa seleenin haihtuminen on vähäistä. Kaikki hajotusmenetelmät eivät anna maan totaaliseleeniä. STEINNESin (1977) käyttämä $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -käsittely hajottaa tehokkaasti orgaanisen fraktion, mutta silikaatit eivät hajoa täydellisesti. Näin ollen tämä käsittely antaa noin 5 % pienempiä tuloksia kuin KRONBORGin ja STEINNESin (1975) käyttämä alkalisulate.

b. Seleenin määrittäminen

Hajotusmenetelmän valinta riippuu ensi sijassa siitä, mitä seleenin määritysmenetelmää aiotaan käyttää. Koska seleeniä on maassa yleensä alle 2 mg/kg, tulevat kysymykseen vain erittäin herkäät menetelmät. Käytännössä merkitystä on lähinnä spektrofotometrisillä (erikoisesti fluorometrisillä), atomiabsorptiospektrofotometrisillä ja neutroniaktiivointianalyttisillä menetelmillä.

Spektrofotometrisistä menetelmistä ovat laajalti olleet käytössä menetelmät, jotka perustuvat Se(IV) :n reaktioon aromaattisten amiinien, esim. 3,3'-diaminobenzidiinin (DAB), 2,3-diaminonaftaleenin (DAN) ja 4,5-diamino-6-tiopyrimidiinin, kanssa. Muodostuva piasselenoli voidaan ekstrahoida sopivaan orgaaniseen liuottimeen, kuten tolueeniin tai sykloheksaaniin. Spektrofotometriset menetelmät ovat pitkäkkoja, vaativat tarkan pH-kontrollin ja ovat häiriöalttiita hapettaville ja pelkistäville aineille. Menetelmien herkkyys on jopa 0,01 µg/ml Se (SHENDRIKAR 1974, CHAN 1976, BROWN ja WATKINSON 1977, ELSOKKARØ ja ØIEN 1977).

Tavallinen liekillinen atomiabsorptiospektrofotometrinen menetelmä ei yleensä sovellu huonon herkkyytensä vuoksi seleenin määrittämiseen maasta. Seleenin voidaan separoida analyysimatriisista ja rikastaa sopivaan orgaaniseen liuottimeen, esim. metyyli-isobutyyliketoniin (MIBK), käyttämällä kelatoijana ammoniumpyrrolidiiniditiokarbamaattia (APDC) tai dietyyliditiokarbamaattia (DEDIC) (MULFORD 1966, LEITNER ja SAVORY 1975), kersaostaa lantaanihydroksidilla (REICHEL ja BLEAKLEY 1974) tai ferrihydroksidilla (KIM ja ZEITLIN 1969). Herkkyys liekimäärityksessä on parhaimmillaankin vain 0,1 mg/l Se (SEVERNE ja BROOKS 1972). Liekitön atomiabsorptiospektroskopia on huomattavasti herkempi, mutta altis matriisihäiriöille (HENN 1975, OHTA ja SUZUKI 1975).

Seleenin määrittäminen maasta neutroniaktivoituanalyttisesti on käyttökelpoinen menetelmä, vaikka määrittäminen maasta vaatiikin yleensä kemiallisen separoinnin. Seleenin aktivoituu termisillä neutroneilla tuottaen kolme käyttökelpoista radionuklidia ^{75}Se ($T_{1/2} = 120$ d), $^{77\text{m}}\text{Se}$ (17,5 s) ja ^{81}Se (18,6 min). Tavallisimmin määrittämiseen on käytetty ^{75}Se (KRONBORG ja STEINNES 1975, STEINNES 1977) ja ^{81}Se (BOWEN ja CAWSE 1963). Separointi on suoritettu useimmin tislamalla SeBr_4 :nä (BOWEN ja CAWSE 1963), saostamalla tioasetamidilla (KRONBORG ja STEINNES 1975). Näytekooko on yleensä alle 1 g. Menetelmän herkkyys on BOWENin ja CAWSEN (1963) mukaan 0,005 μg Se.

Viime vuosina on suurimman suosion seleenin määrittämisessä saavuttanut hydridimenetelmä yksinkertaisuutensa, nopeutensa, tarkkuutensa ja erinomaisen herkkyytensä (0,6-1 ng Se, absorptiossa 0,0044) vuoksi. Menetelmässä Se(IV) pelkistetään natriumboorihydridillä seleenivedyksi (H_2Se), joka johdetaan happi-vety - liekkiin määritettäväksi atomiabsorptiospektrofotometrillä (SIEMER ja HAGEMANN 1975). Maanäytteen hajottaminen fluorivedyllä (BAJO 1978) sopii hyvin tähän menetelmään. Seleenin rikastamista ja/tai erottamista analyysimatriisista ei yleensä tarvitse suorittaa. Mikäli niin tehdään, on lantaanihydroksidi- tai ferrihydroksidisaostus paras vaihtoehto.

c. Vesiliukoisen seleenin määrittäminen

Usein määritetään totaaliseseleenin ohella myös maan vesiliukoinen seleeni. Liuos, josta seleeni määritetään, saadaan pääasiassa joko ravistelemalla tiettyä maaerää (esim. 10 g) veden kanssa (esim. 100 ml) vaihtelevia aikoja tai suorittamalla kuumavesiuutto. HANDY ja GISSEL-NIELSEN (1976 c) ravistelivat 10 g maaerää 100 ml vesierän kanssa 24 h. SINGH ja KUMAR (1976) keittivät 20 g maaerää 40 ml:ssa vettä. Käsittelystä riippuen saatu vesiliukoinen seleenifraktio, josta usein käytetään nimitystä "kasveille käyttökelpoinen seleeni", vaihtelee 0,3-5,5 % totaalisesta (FLEMING ja WALSH 1957, HANDY ja GISSEL-NIELSEN 1976 c) jopa 10-36 % totaalisesta (RAVIKOVITCH ja MARGOLIN 1957, PATEL ja MEHTA 1970, MISRA ja TRIPATHI 1972, SINGH ja KUMAR 1976).

KIRJALLISUUSLUETTELO

- ABU-ERREISH, G. M., WHITEHEAD, E. I. & OLSON, O. E. 1968. Evolution of volatile selenium from soils. *Soil Sci.* 106: 415-420.
- ALLAWAY, W. H., CARY, E. E. & EHLIG, C. F. 1967. The cycling of low levels of selenium in soils, plants and animals. Symposium: Selenium in biomedicine: 273-296. Ed. MUTH, O. H. 445 p. Westport.
- BAJO, S. 1978. Volatilization of arsenic (III, V), antimony (III, V) and selenium (IV, VI) from mixtures of hydrogen fluoride and perchloric acid solution: application to silicate analysis. *Anal. Chem.* 50: 649-651.
- BARKES, L. & FLEMING, R. W. 1976. Effects of alternative selenium and sulfur sources on dimethylselenide production by two fungi isolated from natural systems. *Bull. Environ. Contam. & Toxicol.* 15: 504-508.
- BAUTISTA, E. M. & ALEXANDER, M. 1972. Reduction of inorganic compounds by soil microorganisms. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36: 918-920.
- BISBJERG, B. 1972. Studies on selenium in plants and soils. *Risø Report* 200.
- BOWEN, H. J. M. & CAWSE, P. A. 1963. The determination of selenium in biological material by radioactivation. *Analyst* 88: 721-726.
- 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.
- & WATKINSON, J. H. 1977. An automated fluorimetric method for the determination of nanogram quantities of selenium. *Anal. Chim. Acta* 89: 29-35.
- CARTER, D. L., BROWN, M. J. & ROBBINS, C. W. 1969. Selenium concentrations in alfalfa from several sources applied to a low selenium, alkaline soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33: 715-718.
- CARY, E. E., WIECZOREK, G. A. & ALLAWAY, W. H. 1967. Reactions of selenite selenium added to soils that produce low selenium forages. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34: 21-26.
- & ALLAWAY, W. H. 1969. The stability of different forms of selenium applied to low selenium soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33: 571-574.
- & 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.
- CHAN, C. C. Y. 1976. Improvement in the fluorimetric determination of selenium in plant materials with 2,3-diaminonaphthalene. *Anal. Chim. Acta* 82: 213-215.
- CLINTON, O. E. 1977. Determination of selenium in blood and plant material by hydride generation and atomic absorption spectroscopy. *Analyst* 102: 187-192.
- COOPER, W. C., BENNETT, K. G. & CROXTON, F. C. 1974. The history, occurrence, and properties of selenium. Selenium: 1-30. Ed. ZINGARO, R. A. & COOPER, W. C. 835 p. New York.
- DORAN, J. W. & ALEXANDER, M. 1976. Microbial formation of volatile selenium compounds in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 40: 687-690.

- DOYLE, P. J. & FLETCHER, W. K. 1977. Influence of soil parent material on the selenium content of wheat from west-central Saskatchewan. *Can. J. Plant Sci.* 57: 859-864.
- ELSOKKARØ, I. H. & ØIEN, A. 1977. Determination of Se in soils. *Acta Agric. Scand.* 27: 285-288.
- FLEMING, G. A. 1968. Cobalt, selenium and molybdenum in Irish soils. *Rep. Welsh soils discussions group 9*: 41-56.
- & WALSH, T. 1957. Selenium occurrence in certain Irish soils and its toxic effects on animals. *Proc. R. I. Acad.* 58, Sect. B: 151-166.
- FRANCIS, A. J., DUXBURY, J. M. & ALEXANDER, M. 1974. Evolution of dimethylselenide from soils. *Appl. Microbiol.* 28: 248-250.
- GEERING, H. R., CARY, E. E., JONES, L. H. P. & ALLAWAY, W. H. 1968. Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32: 35-40.
- GISSEL-NIELSEN, G. 1971. Selenium content of some fertilizers and their influence on uptake of selenium in plants. *J. Agric. Food Chem.* 19: 564-566.
- 1973. Uptake and distribution of added selenite and selenate by barley and red clover as influenced by sulphur. *J. Sci. Food Agric.* 24: 649-655.
- 1977. Control of selenium in plants. *Risø Report 370*.
- & BISBJERG, B. 1970. The uptake of applied selenium by agricultural plants. 2. The utilization of various selenium compounds. *Plant and Soil* 32: 382-396.
- & HAMDY, A. A. 1977. Leaching of added selenium in soils low in native selenium. *Z. Pfl.ernähr. Bodenkunde* 140: 193-198.
- GOLDSCHMIDT, V. M. 1954. *Geochemistry*. 730 p. Oxford.
- GOLEMBESKI, T. 1975. Determination of submicrogram amounts of selenium in rocks by atomic absorption spectroscopy. *Talanta* 22: 547-549.
- GUPTA, U. C. & WINTER, K. A. 1975. Selenium content of soils and crops and the effects of lime and sulfur on plant selenium. *Can. J. Soil Sci.* 55: 161-166.
- HAMDY, A. A. & GISSEL-NIELSEN, G. 1976 a. Fractionation of soil selenium. *Z. Pfl.ernähr. Bodenkunde* 1976: 697-703.
- & GISSEL-NIELSEN, G. 1976 b. Volatilization of selenium from soils. *Z. Pfl.ernähr. Bodenkunde* 1976: 671-678.
- & GISSEL-NIELSEN, G. 1976 c. Relationships between soil factors and selenium content of Danish soils and plants. *Risø Report 349*.
- & GISSEL-NIELSEN, G. 1977. Fixation of selenium by clay minerals and iron oxides. *Z. Pfl.ernähr. Bodenkunde* 140: 63-70.
- HASHIMOTO, Y., HWANG, J. Y. & YANAGISAWA, S. 1970. Possible source of atmospheric pollution of selenium. *Environ. Sci. Technol.* 4: 157-158.
- HENN, E. L. 1975. Determination of selenium in water and industrial effluents by flameless atomic absorption. *Anal. Chem.* 47: 428-432.
- 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.
- JONES, G. B. & BELLING, G. B. 1967. The movement of copper, molybdenum, and selenium in soils as indicated by radioactive isotopes. *Aust. J. Agric. Res.* 18: 733-740.

- KIM, Y. S. & ZEITLIN, H. 1969. The role of iron(III) hydroxide as a collector of molybdenum from sea water. *Anal. Chim. Acta* 46: 1-8.
- KOLJONEN, T. 1973 a. Selenium in certain igneous rocks. *Bull. Geol. Soc. Finland* 45: 9-22.
- 1973 b. Selenium in certain metamorphic rocks. *Bull. Geol. Soc. Finland* 45: 107-117.
- 1973 c. Selenium in certain sedimentary rocks. *Bull. Geol. Soc. Finland* 45: 119-123.
- 1974. Selenium in certain Finnish sediments. *Bull. Geol. Soc. Finland* 46: 15-21.
- 1975. The behavior of selenium in Finnish soils. *Ann. Agric. Fenn.* 14: 240-247.
- KRONBORG, O. J. & STEINNES, E. 1975. Simultaneous determination of arsenic and selenium in soil by neutron activation analysis. *Analyst* 100: 835-837.
- LAKIN, H. W. 1961. Geochemistry of selenium in relation to agriculture. *USDA Agric. Handbook* 200: 1-65.
- & DAVIDSON, D. F. 1967. The relation of the geochemistry of selenium to its occurrence in soils. *Symposium: Selenium in biomedicine*: 27-56. Ed. MUTH, O. H. 445 p. Westport.
- LEITNER, S. S. & SAVORY, J. 1975. Solvent extraction of selenium, chromium, iron and zinc from ashed serum samples. *Anal. Chim. Acta* 74: 133-137.
- LÉVESQUE, M. 1974. Selenium distribution in Canadian soil profiles. *Can. J. Soil Sci.* 54: 63-68.
- & VENDETTE, E. D. 1971. Selenium determination in soil and plant materials. *Can. J. Soil Sci.* 51: 85-93.
- LINDBERG, P. & BINGEFORS, S. 1970. Selenium levels of forages and soils in different regions of Sweden. *Acta Agric. Scand.* 20: 133-136.
- LÅG, J. 1974. Soil selenium in relation to precipitation. *Ambio* 3: 237-238.
- STEINNES, E. 1978. Regional distribution of selenium and arsenic in humus layers of Norwegian forest soils. *Geoderma* 20: 3-14.
- MCCRAY, C. W. R. & HURWOOD, I. S. 1963. Selenosis in North-Western Queensland associated with a marine cretaceous formation. *Queensl. J. Agric. Sci.* 20: 475-498.
- MISRA, S. G. & TRIPATHI, N. 1972. Note on selenium status of surface soils. *Indian J. Agric. Sci.* 42: 182-183.
- MULFORD, C. E. 1966. Solvent extraction techniques for atomic absorption spectroscopy. *Atomic Abs. Newsl.* 5: 88-90.
- OHTA, K. & SUZUKI, M. 1975. Determination of selenium in metallurgical samples by flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 77: 288-292.
- OLSON, O. E. 1967. Soil, plant, animal cycling of excessive levels of selenium. *Symposium: Selenium in biomedicine*: 297-312. Ed. MUTH, O. H. 445 p. Westport.
- , CARY, E. E. & ALLAWAY, W. H. 1976. Fixation and volatilization by soils of selenium from trimethylselenonium. *Agron. J.* 68: 839-843.
- PATEL, C. A. & MEHTA, B. V. 1970. Selenium status of soils and common fodders in Gujarat. *Indian J. Agric. Sci.* 40: 389-399.
- RANKAMA, K. & SAHAMA, TH. G. 1950. *Geochemistry*. 912 p. Chicago.
- RAVIKOVITCH, S. & MARGOLIN, M. 1957. Selenium in soils and plants. *Kvatim* 7: 41-52.

- RAVIKOVITCH, S. & MARGOLIN, M. 1959. The effect of barium chloride and calcium sulphate in hindering selenium absorption by lucerne. *Emp. J. Exp. Agric.* 27: 235-240.
- REICHEL, W. & BLEAKLEY, B. G. 1974. Concentration and determination of trace impurities in copper by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 46: 59-61.
- REUTER, D. J. 1975. Selenium in soils and plants: a review in relation to selenium deficiency in South Australia. *Agric. Rec.* 2: 44-50.
- ROBINSON, M. F. 1976. The moonstone: more about selenium. *J. Hum. Nutr.* 30: 79-91.
- ROSENFELD, I. & BEATH, O. A. 1964. Selenium. Geobotany, biochemistry, toxicity, and nutrition. 411 p. New York.
- SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., HARTGE, K. H. & SCHWERTMANN, U. 1976. *Lehrbuch der Bodenkunde*. 9. Aufl. 394 p. Stuttgart.
- SEVERNE, B. C. & BROOKS, R. R. 1972. Rapid determination of selenium and tellurium by atomic absorption spectrophotometry. *Talanta* 19: 1467-1470.
- SHENDRIKAR, A. D. 1974. Critical evaluation of analytical methods for the determination of selenium in air, water, and biological materials. *Sci. Tot. Environ.* 3: 155-168.
- SHRIFT, A. 1964. A selenium cycle in nature. *Nature* 201: 1304-1305.
- SIEMER, D. D. & HAGEMANN, L. 1975. An improved hydride generation - atomic absorption apparatus for selenium determination. *Anal. Lett.* 8: 323-337.
- SIMONEN, A. 1964. Kallioperä. *Suomen geologia*: 49-124. Ed. RANKAMA, K. 414 p. Helsinki.
- SINDEEVA, N. D. 1964. Minerology and types of deposits of selenium and tellurium. 363 p. New York.
- SINGH, M. & KUMAR, P. 1976. Selenium distribution in soils of bio-climatic zones of Haryana. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 24: 62-67.
- SIPPOLA, J. 1979. Selenium content of soils and timothy (*Phleum pratense* L.) in Finland. *Ann. Agric. Fenn.* 18: 182-187.
- STEINNES, E. 1977. A neutron activation method for the simultaneous determination of arsenic, mercury and selenium in soil. *Acta Agric. Scand.* 27: 110-112.
- SWAINE, D. J. 1955. The trace element content of soils. *Techn. Commun. Commonw. Bur. Soils* 48: 1-157.
- VINOGRADOV, A. P. 1959. The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. 209 p. 2nd Ed. New York.
- WELLS, N. 1967 a. Selenium content of soil forming rocks. *N. Z. J. Geol. Geophys.* 10: 198-208.
- 1967 b. Selenium in horizons of soil profiles. *N. Z. J. Sci.* 10: 142-179.

KASVIEN SELEENISTÄ

Toivo Ylärinta

	sivu
Tiivistelmä	19
I Seleenin merkitys kasveille	20
II Kasvien seleenin ottoon vaikuttavat tekijät	20
III Viljelykasvien seleenipitoisuus	21
IV Eri kasvilajien seleenipitoisuus ...	23
V Eri kasvinosien seleenipitoisuus ...	24
VI Seleenin kemialliset muodot kasveissa	26
VII Seleenin määrittäminen kasvi- aineksesta	
a. Näytteen hajottaminen	26
b. Seleenin määrittäminen	26
Kirjallisuusluettelo	28

KASVIEN SELEENISTÄ

Tiivistelmä

Kasvien seleenipitoisuus vaihtelee laajoissa rajoissa, mikä johtuu mm. kasvilajista, kasvin kehitysvaiheesta, iästä, seleenilähteestä ja sen seleenipitoisuudesta sekä maan ominaisuuksista.

Seleeniä ei ole osoitettu kasveille välttämättömäksi ravinteeksi. Kasvit ottavat seleeniä maasta sekä epäorgaanisessa (selenaatti, seleniitti) että ilmeisesti myös orgaanisessa muodossa. Selenaatti on kasveille seleniittia käyttökelpoisempi

Maan seleenifraktioista kasveille käyttökelpoisimpana pidetään vesiliukoista seleeniä. Kuitenkin kasvit ottavat vain pienen osan vesiliukoisesta seleenifraktiosta. Niinpä maan vesiliukoisen seleenin ja kasvin ottaman seleenin välinen korrelaatio on usein merkityksetön.

Alueet, joilla viljelykasvien seleenipitoisuus alittaa terveellisellemme ravinnolle asetetun vaatimuksen ($\geq 0,05-0,1$ mg/kg Se kuiva-aineessa) ovat yleisempiä maailmassa kuin alueet, joilla kasvin seleenipitoisuus on myrkyllisen korkea ($> 4-5$ mg/kg Se kuiva-aineessa).

Pohjois-Euroopassa on kasvien seleenipitoisuus yleensä erittäin pieni. Esim. Suomessa sisältävät heinäkasvit keskimäärin 0,01 mg/kg Se kuiva-aineessa.

Koska suurin osa kasvien orgaanisesta seleenistä on proteiinien rakenneosana, on seleenipitoisuus suuri siinä kasvin osassa, missä proteiinipitoisuuskin on korkea.

I Seleenin merkitys kasveille

Kasvien seleenipitoisuus vaihtelee laajoissa rajoissa, mikä johdetaan lukuisista tekijöistä, mm. kasvilajista, kasvin kehitysvaiheesta, iästä, seleenilähteestä ja sen seleenipitoisuudesta sekä maan ominaisuuksista. Tunnetaan kasveja, jotka kasvavat runsaasti seleeniä sisältävillä mailla toimien näin ollen erinomaisina seleeni-indikaattoreina (McCRAJ ja HURWOOD 1963, DAVIS 1972 a, 1972 b). ROSENFELD ja BEATH (1964) ovat jakaneet indikaattorikasvit kahteen ryhmään. Primääri-indikaattoreihin kuuluu yli 20 lajia Astragalus-, Machaeranthera-, Haplopappus- ja Stanleya-suvuista. Näiden kasvuille seleeni on ilmeisesti välttämätön alkuaine. Primääri-indikaattorikasvien seleenipitoisuus saattaa kohota tuhansiin mg/kg Se kuiva-aineessa, vaikka maan seleenipitoisuus on vain muutama mg/kg Se (SHRIFT 1969). Toisen ryhmän muodostavat sekundääri-indikaattorit, jotka eivät tarvitse seleeniä kasvaakseen, esim. Aster-, Atriplex- ja Grindelia-suvut. Sekundääri-indikaattorienkin seleenipitoisuus saattaa kohota suureksi, mikäli ne kasvavat runsaasti seleeniä sisältävillä mailla. Ensimmäinen humidisella alueella tavattu seleeniä keräävä kasvi on Amanita muscaria Uudessa-Seelannissa (WATKINSON 1964).

Tavallisiin viljoihin ja nurmiheiniin ei yleensä keräänny yli 50 mg/kg Se. Esim. ohran sadonvähennys alkaa pitoisuuden ylittäessä 30 mg/kg Se (DAVIS ym. 1978).

Vaikka seleenin on epäilty stimuloivan kasvin kasvua (mm. BROYER ym. 1966, SINGH ym. 1976), ei seleenin välttämättömyyttä kasvin ravinteena ole pystytty osoittamaan (BROYER ym. 1972, MOXON ja OLSON 1974).

II Kasvien seleenin ottoon vaikuttavat tekijät

Kasvit ottavat seleeniä maasta sekä epäorgaanisessa (selenaatti, seleniitti) että ilmeisesti myös orgaanisessa muodossa (GISSEL-NIELSEN 1976).

Seleenin pidättyminen maahan riippuu mm. maalajista, hapetus-pelkistysolosuhteista sekä maan fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista yleensä. Seleeni voi esiintyä maassa selenidinä, vapaana seleeninä (hapetusluku nolla), seleniittinä, selenaattina ja orgaanisena seleeninä. Korkea pH suosii seleniitin hapettumista selenaatiksi (GEERING ym. 1968), joka pidättyy maahan huomattavasti seleniittiä heikommin (CARY ja GISSEL-NIELSEN 1973). Selenaatti on myös kasveille seleniittiä käyttökelpoisempi (mm. GRANT 1965).

Savimineraaleilla on tärkeä merkitys seleniitin pidättäjinä (CARY ja GISSEL-NIELSEN 1973). Kasvien lannoiteseleenin otto on tehokkaampaa hieta- kuin savimaista (GISSEL-NIELSEN 1971). Maan luontainen seleenipitoisuus on yleensä savimailla suurempi kuin karkeammilla kivennäismailla. Niinpä kasvien seleenin otto

lisääntyy maan savespitoisuuden kasvaessa (GISSEL-NIELSEN 1975). Orgaanisen aineksen seleenin pidätyskapasiteetti on jopa suurempi kuin savimineraalien, mutta pidätyslunne on erilainen (CARY ym. 1967, HAMDY ja GISSEL-NIELSEN 1976). Orgaanisen aineksen fraktioissa seleeni on kompleksoitunut orgaanisten yhdisteiden kanssa ja se voi esiintyä mikro-organismien aminohappojen ja proteiinien rakenneosana.

Maan seleenin fraktioista kasveille käyttökelpoisimpana pidetään vesiliukoista seleeniä. Kuitenkin kasvit ottavat vain pienen osan vesiliukoisesta seleenifraktiosta. Niinpä maan vesiliukoisen seleenin ja kasvin ottaman seleenin välinen korrelaatio on usein merkityksetön (LÉVESQUE 1974).

Lannoitus vaikuttaa kasvin seleenipitoisuuteen. GISSEL-NIELSEN (1973) osoitti, että sulfaatti vähentää tehokkaasti ohran ja puna-apilan lannoiteselenaatin, mutta vain vähäisessä määrin lannoiteseleniitin ottoa. GISSEL-NIELSENin (1974) astiakoe selittää syitä, miksi fosforilannoitteilla on todettu keskenään ristiriitaisia vaikutuksia kasvin seleenin ottoon. GISSEL-NIELSEN (1974) tutki astiakokeessa typen, fosforin ja rikin vaikutusta ohran seleenin (seleniitin) ottoon. Typen lisääminen vähensi ohran seleenipitoisuutta, johon vähäisessä määrin vaikutti myös lisääntynyt sato. Myös sulfaatti vähensi ohran seleenipitoisuutta. Fosfori vähensi ohran seleenipitoisuutta vain suurilla typpi- ja rikkitasoilla. Sen sijaan suurimmalla fosforitasolla (P 150 mg/kg maata) kohosi ohran seleenipitoisuus, kun typpitaso oli matala ja rikkitaso korkea.

Kasvukauden aikaiset vaihtelut kasvin seleenipitoisuudessa saattavat olla huomattavan suuret (LANE ja FLEMING 1967, GISSEL-NIELSEN 1975). GISSEL-NIELSEN (1975) keräsi maaliskuusta lokakuuhun 1973 laidunnurminäytteitä 28 tanskalaiselta maatilalta. Kasvien seleenipitoisuus oli korkea varhain keväällä ($>0,2$ mg/kg Se) ja myöhään syksyllä (lähes $0,1$ mg/kg Se), mutta kesäkuusta elokuuhun pitoisuus oli vain $0,02-0,03$ mg/kg Se.

III Viljelykasvien seleenipitoisuus

Alueet, joilla viljelykasvien seleenipitoisuus alittaa terveelliselle ravinnolle asetetun vaatimuksen ($\geq 0,05-0,1$ mg/kg Se kuiva-aineessa) ovat yleisempiä maailmassa kuin alueet, joilla kasvien seleenipitoisuus on myrkyllisen korkea ($> 4-5$ mg/kg Se kuiva-aineessa) (JOHNSON 1976). Ensimmäiset havainnot kasvien liian pienestä seleenipitoisuudesta on raportoitu Australiasta (GARDINER ym. 1962, GARDINER ja GORMAN 1963), Uudesta-Seelannista (BUTLER ja PETERSON 1961) ja USA:sta (MUTH ym. 1958). KUBOTA ym. (1967) ovat esittäneet kartan muutamien viljelykasvien seleenipitoisuudesta USA:ssa. Seleenin puutosalueet sijaitsevat maan luoteis- ja kaakkoisosissa, kun taas myrkylliset alueet sijaitsevat maan keskivaltioissa. Kuitenkin 60 % keskivaltioiden rehuksveista sisälsi $0,10-0,50$ mg/kg Se keskiarvon ollessa $0,26$ mg/kg Se (205 näytettä). Samassa lähteessä esitetään myös vuodelta 1941 peräisin oleva tieto keskivaltioiden vehnän seleenipitoisuudesta. Tämän mukaan 34 % alueen vehnästä sisältää $1,0-$

5,0 mg/kg Se (856 näytettä). Kanadassa on raportoitu kasvien seleenipitoisuuden alittavan yleensä 0,1 mg/kg Se (WALKER 1971, GUPTA ja WINTER 1975, YOUNG ym. 1977, WINTER ja GUPTA 1979). Sen sijaan DOYLE ja FLETCHER (1977) raportoivat vehnän seleenipitoisuuden Rosetown-Outlook -alueella Saskatchewanissa vaihtelevan 0,38 ja 11,2 mg/kg Se välillä (62 näytettä). LÉVESQUEN (1974) mukaan sisältävät useimmat viljelykasvit (esim. sinimailanen, salaatti ja maissi) Pohjois-Amerikan lauhkealla itävyöhykkeellä alle 0,1 mg/kg Se. Euroopassa seleenimyrkylliset alueet ovat rajoittuneet muutamaa yksittäisiin alueisiin Irlannissa (FLEMING 1962). Luotettavaa tietoa seleenistä maassa ja kasveissa ei kuitenkaan ole riittävästi käytettävissä suuresta osasta Eurooppaa.

Pohjois-Euroopassa on kasvien seleenipitoisuus yleensä erittäin pieni. LINDBERG ja BINGEFORS (1970) raportoivat viljojen sisältävän Ruotsissa 0,004-0,046 mg/kg Se. Rehukasvit (ohra, kaura, timotei, puna-apila, koiranheinä ja sinimailanen) sisältivät seleeniä hiukan enemmän. OKSASEN ja SANDHOLMIN (1970) mukaan viljojen seleenipitoisuus Suomessa vaihtelee 0,002 ja 0,085 mg/kg Se välillä (keskiarvo 0,007 mg/kg Se) ja nurmikasvien (timotei, apila ja laidunnurmi) 0,002 ja 0,048 mg/kg Se välillä (keskiarvo 0,014 mg/kg Se). SIPPOLAN (1979) aineistossa sisälsivät 250 timoteinäytettä eri puolilta Suomea keskimäärin 0,007 mg/kg Se (0,001-0,054 mg/kg Se). Tanskassa on viljojen keskimääräinen seleenipitoisuus useiden satojen näytteiden perusteella alle 0,02 mg/kg Se ja nurmikasvien 0,04 mg/kg Se (GISSEL-NIELSEN 1975). Islannissa on nurmikasvien (75 näytettä) seleenipitoisuus korkeampi kuin muissa Pohjoismaissa eli keskimäärin 0,067 mg/kg Se (0,02-0,40 mg/kg Se) (GISSEL-NIELSEN 1976). Syynä tähän lienee vulkaanisen toiminnan aktiivisuus ja sen seurauksena kohonnut maan seleenipitoisuus.

Puolassa, Sveitsissä, Hollannissa, Länsi-Saksassa, Englannissa ja Neuvostoliitossa täyttäneen viljelykasvien seleenipitoisuus terveelliselle ravinnolle asetetun vähimmäisvaatimuksen (0,05-0,1 mg/kg Se) (GISSEL-NIELSEN 1976). PATEL ja MEHTA (1970) ovat raportoineet joidenkin rehukasvien Intiassa (Gujarat) sisältävän 0,20-0,87 mg/kg Se (maan seleenipitoisuus 0,14-0,68 mg/kg Se). Useiden kymmenien näytteiden perusteella sisältävät laidunkasvit Ugandassa 0,049-2,000 mg/kg Se (LONG ja MARSHALL 1973). Puolet tutkituista näytteistä sisälsi alle 0,1 mg/kg Se.

Mielenkiintoista olisi vertailla eri kasvien, esim. vehnän, seleenipitoisuutta eri puolilla maailmaa. Käytettävissä ei kuitenkaan ole uutta luotettavaa tutkimusaineistoa, joka mahdollistaisi vertailun. Tanskassa on vehnän keskimääräinen seleenipitoisuus 0,02 mg/kg Se (0,004-0,087 mg/kg Se) (GISSEL-NIELSEN 1975) ja Ruotsissa vehnän seleenipitoisuus vaihtelee 0,007 ja 0,022 mg/kg Se välillä (LINDBERG ja BINGEFORS 1970).

Eri kasvien seleenipitoisuudessa saattaa esiintyä suuria alueellisia vaihteluita. Esim. Brittiläisessä Kolumbiassa (Kanadassa) oli rehukasvien seleenipitoisuus eräällä alueella keskimäärin 1,04 mg/kg Se (0,34-2,66 mg/kg Se), kun se viereisellä alueella oli vain 0,15 mg/kg Se (0,03-0,48 mg/kg Se). RYSWYKIN ym. (1976) mukaan nämä suuret erot kasvien seleenipitoisuudessa johtuvat ilmeisesti maan erilaisesta pH:sta ja kosteusolosuh-

teista. Sen sijaan maan totaaliseleeni ei yksistään kuvaa ainakaan sinimailasen seleenipitoisuutta.

IV Eri kasvilajien seleenipitoisuus

Heinäkasvit sisältävät yleensä vähemmän seleeniä kuin muut kasvit (PATEL ja MEHTA 1970, WALKER 1971, KOLJONEN 1974, TRIPATHI ja MISRA 1974). WALKERin (1971) 262 näytteen aineistossa Keski-Albertassa (Kanadassa) sisälsivät sinimailanen, alsikeapila, puna-apila ja rehukattara alle 0,1 mg/kg Se, kun taas timotein seleenipitoisuus oli jopa alle 0,02 mg/kg. Sinimailasen seleenipitoisuus oli selvästi suurempi kuin muiden kasvien. Myös RAVIKOVITCH ja MARGOLIN (1957) ovat todenneet sinimailasen keräävän tehokkaasti seleeniä. Maan seleenipitoisuuden ollessa vain 0,1-0,3 mg/kg Se sinimailanen sisälsi jopa 14 mg/kg Se. RAVIKOVITCHin ja MARGOLINin (1957) mukaan sinimailasen seleenipitoisuus riippuu kasvin iästä siten, että ensimmäisen vuoden kasvusto sisältää runsaasti seleeniä, mutta kolmannen vuoden kasvusto tuskin määritettäviä määriä. Kun maan seleenipitoisuus on pieni, ovat erot eri kasvilajien seleenipitoisuudessa EHLIGIN ym. (1968) mukaan vähäisiä. He vertasivat astiakokeessa 23 kasvilajin (esim. sinimailanen, alsikeapila, puna-apila, kaura, timotei, retiisi, kaali ja maissi) seleenin ottoa neutraalista hiesumaasta, johon oli lisätty 0,75 mg/kg Se seleenihapokkeella selenoidun superfosfaatin mukana. Kasvit sisälsivät keskimäärin 0,2-0,5 mg/kg Se. DAVIES ja WATKINSON (1966) raportoivat hiukan suurempia eroja nurmiröllin, valkoapilan, koiranheinän ja Englannin raiheinän seleenipitoisuudessa hietamaassa. DAVIES ja WATKINSON (1966) lehtilannoittivat kasvuston seleenihapokkeella (0-1100 g/ha) ja seurasivat kasvien seleenipitoisuutta 18 kuukauden ajan. Kun ensimmäinen niitto suoritettiin 40 d kuluttua kokeen alusta, sisälsi suurimman seleenimäärän saaneen ruudun apila 2,9 ja "heinät" 5,5 mg/kg Se. Kun seleenilannoituksesta oli kulunut 342 d, sisälsi nurmiröllin 0,54, koiranheinä 0,45, raiheinä 0,31 ja valkoapila 0,16 mg/kg Se. Nurmiröllin, koiranheinän ja raiheinän seleenipitoisuus oli 18 kuukautta kokeen alusta enää vain 0,10-0,14 mg/kg.

Ensimmäisen laajan vertailun eri kasvilajien seleenipitoisuuksista ei-toksisilla tanskalaisilla mailla on esittänyt BISBJERG (1972). Tämän mukaan erot eri kasvilajien seleenipitoisuudessa ovat keskimäärin kymmenkertaiset. Suurimmat seleenipitoisuudet ovat Cruciferae-heimon (esim. rapsi, nauris ja sinappi) ja Papilionaceae-heimon kasveissa (esim. apila ja sinimailanen) sekä pienimmät Gramineae-heimon kasveissa (esim. raiheinä, ohra, kaura, ruis ja vehnä). Kuitenkin vuotuiset vaihtelut saattavat olla suuria esim. perunan (Solanaceae) kohdalla (Taulukko 1, GISSEL-NIELSEN ja BISBJERG 1970).

Runsaasti tietoa on eri kasvilajien seleenipitoisuudesta toksisilla mailla. FLEMINGin (1962) astiakokeissa lähes neutraalilla turvemaalla, joka sisälsi 161 mg/kg Se, todettiin pienimmät seleenipitoisuudet (30-40 mg/kg Se) Gramineae-heimon kasveissa ja suurimmat (jopa 409 mg/kg Se turnipsin lehdissä) apiloissa, sipulin "lehdissä" ja Cruciferae-heimon kasveissa. Näyttää sil-

tä, että runsaasti rikkiä sisältävien kasvien seleenipitoisuuskin on korkea (FLEMING 1962, BISBJERG 1972).

Taulukko 1. Eräiden kasvilajien seleenipitoisuus (mg/kg Se kuiva-aineessa) tanskalaisella Risø'n koekentällä (koemaa kuten maa 4 taulukossa 3) 1966 ja 1967 (GISSEL-NIELSEN ja BISBJERG 1970).

Kasvilaji	Kasviheimo	Se mg/kg	
		1966	1967
Turnipsi, "lehdet"	Cruciferae	0,5	0,38
"juuret"		0,73	0,16
Lanttu, "lehdet"	"--"	0,20	-
"juuret"		0,38	-
Puna-apila, 1. niitto	Papilionaceae	0,10	0,10
2. niitto		0,23	0,10
Sinimailanen, 1. niitto	"--"	0,09	0,16
2. niitto		0,12	0,16
Raiheinä, 1. niitto	Gramineae	0,14	0,09
2. niitto		0,35	-
Kaura, jyvä	"--"	0,05	-
olki		0,08	-
Ohra, jyvä	"--"	0,03	0,04
olki		0,15	0,04
Ruis, jyvä	"--"	0,07	-
olki		0,08	-
Vehnä, jyvä	"--"	0,1	0,06
olki		0,13	0,04
Sokerijuurikas, "lehdet"	Chenopodiaceae	0,12	0,14
"juuret"		0,06	0,03
Peruna, "lehdet"	Solanaceae	0,29	0,09
mukula		0,21	0,03

V Eri kasvinosien seleenipitoisuus

Yleensä kasvin maanpäällisten osien seleenipitoisuus on maanalaisten osien seleenipitoisuutta suurempi (FLEMING 1962, BISBJERG 1972). Maanpäällisistä kasvinosista sisältävät siemenet vähiten seleeniä, kun kasvin seleenipitoisuus on suuri (kymmeniä mg/kg Se) (FLEMING 1962, HAMILTON ja BEATH 1963) tai, etenkin viljojen kohdalla, hyvin pieni (BISBJERG 1972, vertaa myös taulukko 1). Kun kasvien seleenipitoisuus on korkeintaan muutama mg/kg Se, sisältävät viljakasvien siemenet usein enemmän seleeniä kuin oljet (BISBJERG ja GISSEL-NIELSEN 1969, CARY ja ALLAWAY 1973). Koska seleeni liittyy kiinteästi kasvin proteiineihin, on seleenipitoisuus suuri siinä kasvin osassa, missä proteiinipitoisuuskin on korkea. Näin ollen sisältävät kasvin siemenet yleensä esim. olkia enemmän seleeniä (MOXON ja OLSON 1974). Seleeniannoituksella voidaan kohottaa ennenkaikkea viljojen siementen seleenipitoisuutta. Tämä käy ilmi mm. BISBJERGIN (1972) astiakokeesta, jossa ohra, puna-apila ja sinappi olivat koekasveina (Taulukko 2).

Puolet ohrasta ja sinapista korjattiin juuri ennen kukintaa, toinen puoli kypsänä. Puna-apila leikattiin kokonaan kummallakin niittokerralla. Sadot olivat ottaneet keskimäärin 0,8 %:sta (maa 5) 1,6 %:iin (maa 1) maahan lisätystä seleenistä. Taulukossa 3 esitetään koemaiden ominaisuuksia.

Taulukon 2 mukaan nuoren ohran seleenipitoisuus on suurempi kuin oljen ja usein myös suurempi kuin jyvän seleenipitoisuus. Sinapin siemenet sisältävät BISBJERGIN (1972) mukaan olkia enemmän seleeniä silloinkin, kun maan seleenipitoisuus on hyvin pieni. Suoritetussa astiakokeessa ei 0,5 mg/kg Se seleniittinä aiheuttanut sadonvähennystä. Maan 2 kaltaisessa maassa väheni kuitenkin mm. kauran, ohran, rukiin, vehnän, raiheinän, puna-apilan, sinimailasen ja sinapin sato keskimäärin 15 %:lla, kun 2,5 mg/kg Se lisättiin maahan kaliumselenaattina (satojen keskimääräinen seleenipitoisuus 75 mg/kg Se).

Taulukko 2. Kasvien sato ja seleenipitoisuus astiakokeessa viidellä eri maalla, joihin oli lisätty 0,5 mg/kg Se K_2SeO_3 :na (BISBJERG 1972).

	Kasvi	Maan numero				
		1	2	3	4	5
Kuiva-ainesa- to, g/korjuu- kerta	Ohra, vihanta	44	37	32	39	62
	olki	33	40	44	44	50
	jyvä	35	44	52	40	41
	Puna-apila, 1. niitto	48	31	26	18	52
	2. niitto	32	54	53	34	62
	Sinappi, vihanta	26	19	19	19	41
	olki	28	46	44	47	57
	siemen	9	19	20	19	20
	Ohra, vihanta	1,81	1,42	1,22	0,83	0,44
	olki	0,99	0,59	0,53	0,29	0,26
Se mg/kg kuiva-ai- nessa	jyvä	1,08	1,15	0,91	0,84	0,84
	Puna-apila, 1. niitto	1,88	1,94	1,27	1,25	0,77
	2. niitto	1,58	1,61	1,17	0,69	0,51
	Sinappi, vihanta	3,21	3,16	3,13	1,84	0,58
	olki	2,43	1,25	1,27	1,26	0,47
	siemen	4,27	3,22	2,91	3,63	1,31

Taulukko 3. Taulukko 2. astiakokeessa käytettyjen maiden ominaisuuksia (BISBJERG 1972).

Maan numero	Saves-%	Org. aines-%	pH(H ₂ O)	Se mg/kg	S mg/kg
1	4	2,9	4,8	0,11	105
2	9	3,2	5,9	0,19	200
3	17	2,1	7,3	0,19	140
4	21	2,1	7,4	0,13	225
5	31	12,8	7,6	1,6	4500

VI Seleenin kemialliset muodot kasveissa

Seleeni esiintyy kasveissa sekä orgaanisessa että epäorgaanisessa muodossa (mm. PETERSON ja BUTLER 1962, HAMILTON ja BEATH 1963, 1964). Suurin osa kasvien orgaanisesta seleenistä on proteiinien rakenneosana (GANTHER 1974).

Runsaasti seleeniä "keräävien" kasvien (mm. muutamat *Astragalus*-suvun lajit) proteiineissa esiintyviä seleenipitoisia aminohappoja ovat Se-metyyliselenukysteiini ($\text{CH}_3\text{SeCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) ja selenokystationiini. Vähän seleeniä sisältävissä kasveissa, esim. vehnässä, raiheinässä ja puna-apilassa, ovat selenometioniini ($\text{CH}_3\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) ohella selenokystiini ja Se-metyyliselenukysteiini tärkeitä seleenin orgaanisia muotoja. Proteiineihin sitoutuneiden selenoaminohappojen lisäksi saattavat kasvit sisältää pieniä määriä vapaita seleenipitoisia aminohappoja (GANTHER 1974).

VII Seleenin määrittäminen kasviaineksesta

a. Näytteen hajottaminen

Kasvinäytteen kuivaaminen on suoritettava välittömästi näytteenoton jälkeen mahdollisimman alhaisessa lämpötilassa seleenin haihtumisen välttämiseksi. Sopivana kuivaamislämpötilana voidaan pitää 50 °C (BISBJERG 1972).

Sopivimmat kasviaineksen hajotusmenetelmät seleenianalyysiä varten ovat $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{(-H}_2\text{SO}_4)$ -märkäpoltto (LÉVESQUE ja VENDETTE 1971, CLINTON 1977, IHNAT ja MILLER 1977) ja kuivapoltto jotakin sopivaa, esim. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, "tuhkan kantajaa" apuna käytetään (SIEMER ja HAGEMANN 1975). Näytekooko on tavallisesti 1-5 g.

Käytettäessä $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -märkäpolttoa saattaa kasviaineksen sisältämä seleeni haihtua lähes kvantitatiivisesti polttoseoksen hiiltyessä voimakkaasti. Tällöin pelkistävät olosuhteet polttoseoksessa ovat todennäköisesti syynä seleenitappioille. Typpihappo-perkloorihappo ja typpihappo-perkloorihappo-rikkihappo -märkäpoltolla voidaan seleenitappiot estää, kun polttoseosta ei haihduteta kuiviin (GORSUCH 1970, s. 120). Tämä johtuu ensi sijassa perkloorihapon suuresta hapetuskapasiteetista ja riittävän korkeasta kiehumispisteestä (200 °C) (WATKINSON 1966). Sen sijaan typpihappo saattaa haihtua paljon ennen orgaanisen aineksen täydellistä hajoamista.

b. Seleenin määrittäminen

Aivan viime vuosiin asti olivat fluorometriset menetelmät aivainasemassa määritettäessä pieniä seleenimääriä. Fluorometristen menetelmien, jotka perustuvat Se(IV):n reaktioon aromaattisten amiinien, ennenkaikkea 3,3'-diaminobenzidiinin (DAB)

ja 2,3-diamononaftaleenin (DAN), kanssa, herkkyys on jopa 0,002 mg/kg Se kuiva-aineessa (WATKINSON 1966, HALL ja GUPTA 1969, SHENDRIKAR 1974, CHAN 1976, BROWN ja WATKINSON 1977, ELSOKKARØ ja ØIEN 1977).

Atomiabsorptiospektroskopia soveltuu seleenin määrittämiseen kasviaineksesta yleensä vain silloin, kun suoritetaan seleenin rikastus ja separointi sopivaan orgaaniseen liuottimeen. CHAMBERS ja McCLELLAN (1976) käyttivät kelatoijana ammoniumpyrrolidiiniditiokarbamaattia (APDC) ja orgaanisena liuottimena kloroformia. Koska seleenin määrittäminen onnistuu parhaiten vesiliuoksesta, suoritettiin takaisinekstrahointi. Seleenin määritysrajaksi saatiin 2 ng/l Se (absorbanssi 0,005). Liekitön atomiabsorptiospektroskopia on huomattavasti yksinkertaisempi ja herkempi kuin liekillinen menetelmä seleeniä määrittäessä. SHUM ym. (1977) sekä PAPANASTASIU ja BRONSCH (1978) estivät seleenin haihtumisen lisäämällä näytteeseen nikkelinitraattia. Määritysrajaksi saatiin 50 µg/kg Se näytteen kuiva-aineessa (SHUM ym. 1977).

Seleenin määrittäminen neutroniaktivointianalyttisesti vaatii yleensä kemiallisen separoinnin. Seleeni aktivoituu termisillä neutroneilla tuottaen kolme käyttökelpoista radionuklidia ^{75}Se ($T_{1/2} = 120$ d), $^{77\text{m}}\text{Se}$ (17,5 s) ja ^{81}Se (18,6 min). Tavallisimmin määrittämiseen on käytetty ^{75}Se (STEINNES 1967, COOK ja GRAHAM 1978) ja ^{81}Se (BOWEN ja CAWSE 1963). Separointi on suoritettu useimmin tislamalla SeBr_4 :nä (BOWEN ja CAWSE 1963), tislamalla SeBr_4 :nä ja saostamalla lopuksi vapaa seleeni NaHSO_3 :lla (STEINNES 1967). COOK ja GRAHAM (1978) säteilyttivät 250 mg näytettä 40-50 h neutronivuossa $3-8 \times 10^{13}$ n/cm² s. Näyte hajotettiin typpihappo-perkloorihappo -märkäpoltolla ja seleeni ekstrahoitui 4 M HBr-liuoksesta bentseeniin, joka sisälsi 1 % fenolia. Menetelmän herkkyys oli 0,01 mg/kg Se. STEINNESin (1967) menetelmän tarkkuus oli alueella 0,001-0,005 µg Se ± 10 %. Yleensä neutroniaktivointianalyysissä on kasvinäyte koko alle 1 g.

Viime vuosina on tärkeimmäksi seleenin määrittämenetelmäksi osoittautunut SIEMERin ja HAGEMANNin (1975) kehittämä hydridimenetelmä. Kuivapoltto 500 °C 6 h sopii erinomaisesti kasvinäytteen hajottamiseen hydridimenetelmää varten. Kun käytetään magnesiumnitraattia "tuhkan kantajana" jäävät seleenitappiot pieniksi. Hydridimenetelmällä voidaan luotettavasti määrittää jopa alle 1 ng/ml Se.

KIRJALLISUUSLUETTELO

- BISBJERG, B. 1972. Studies on selenium in plants and soils. Risø Report 200.
- & GISSEL-NIELSEN, G. 1969. The uptake of applied selenium by agricultural plants. I. The influence of soil type and plant species. *Plant and Soil* 31: 287-298.
- BOWEN, H. J. M. & CAWSE, P. A. 1963. The determination of selenium in biological material by radioactivation. *Analyst* 88: 721-726.
- BROWN, M. W. & WATKINSON, J. H. 1977. An automated fluorimetric method for the determination of nanogram quantities of selenium. *Anal. Chim. Acta* 89: 29-35.
- BROYER, T. C., JOHNSON, C. M. & HUSTON, R. P. 1972. Selenium and nutrition of Astragalus. I. Effects of selenite supply on growth and selenium content. *Plant and Soil* 36: 635-649.
- , LEE, D. C. & ASHER, C. J. 1966. Selenium nutrition of green plants: Effect of selenite supply on growth and selenium content of alfalfa and subterranean clover. *Plant Physiol.* 41: 1425-1428.
- BUTLER, G. W. & PETERSON, P. J. 1961. Aspects of the faecal excretion of selenium by sheep. *N. Z. J. Agric. Res.* 4: 484-491.
- CARY, E. E. & ALLAWAY, W. H. 1973. Selenium content of field crops grown on selenite-treated soils. *Agron. J.* 65: 922-925.
- & 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.
- , WIECZOREK, G. A. & ALLAWAY, W. H. 1967. Reactions of selenite selenium added to soils that produce low selenium forages. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34: 21-26.
- CHAMBERS, J. C. & McCLELLAN, B. E. 1976. Enhancement of atomic absorption sensitivity for copper, cadmium, antimony, arsenic, and selenium by means of solvent extraction. *Anal. Chem.* 48: 2061-2066.
- CHAN, C. C. Y. 1976. Improvement in the fluorimetric determination of selenium in plant materials with 2,3-diaminonaphthalene. *Anal. Chim. Acta* 82: 213-215.
- CLINTON, O. E. 1977. Determination of selenium in blood and plant material by hydride generation and atomic absorption spectroscopy. *Analyst* 102: 187-192.
- COOK, K. A. & GRAHAM, E. R. 1978. A neutron activation method for determining submicrogram selenium in forage grasses. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 42: 57-60.
- DAVIES, E. B. & WATKINSON, J. H. 1966. Uptake of native and applied selenium by pasture species. I. Uptake of Se by browntop, ryegrass, cocksfoot, and white clover from Atiamuri sand. *N. Z. J. Agric. Res.* 9: 317-327.
- DAVIS, A. M. 1972 a. Selenium accumulation in Astragalus species. *Agron. J.* 64: 751-754.
- 1972 b. Selenium accumulation in a collection of Atriplex species. *Agron. J.* 64: 823-824.
- DAVIS, R. D., BECKETT, P. H. T. & WOLLAN, E. 1978. Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring

- barley. *Plant and Soil* 49: 395-408.
- DOYLE, P. J. & FLETCHER, W. K. 1977. Influence of soil parent material on the selenium content of wheat from west-central Saskatchewan. *Can. J. Plant Sci.* 57: 859-864.
- EHLIG, C. F., ALLAWAY, W. H., CARY, E. E. & KUBOTA, J. 1968. Differences among plant species in selenium accumulation from soils low in available selenium. *Agron. J.* 60: 43-47.
- ELSOKKARØ, I. H. & ØIEN, A. 1977. Determination of Se in soils. *Acta Agric. Scand.* 27: 285-288.
- FLEMING, G. A. 1962. Selenium in Irish soils and plants. *Soil Sci.* 94: 28-35.
- GANTHER, H. E. 1974. Biochemistry of selenium. *Selenium*: 546-614. Ed. ZINGARO, R. A. & COOPER, W. C. 835 p. New York.
- GARDINER, M. R., ARMSTRONG, J., FELS, H. & GLENCROSS, R. N. 1962. A preliminary report on selenium and animal health in Western Australia. *Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.* 2: 261-269.
- & GORMAN, R. C. 1963. Further observations on plant selenium levels in Western Australia. *Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.* 3: 284-289.
- GEERING, H. R., CARY, E. E., JONES, L. H. P. & ALLAWAY, W. H. 1968. Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32: 35-40.
- GISSEL-NIELSEN, G. 1971. Influence of pH and texture of the soil on plant uptake of added selenium. *J. Agric. Food Chem.* 19: 1165-1167.
- 1973. Uptake and distribution of added selenite and selenate by barley and red clover as influenced by sulphur. *J. Sci. Food Agric.* 24: 649-655.
- 1974. Effects of fertilizers on uptake of selenium into plants. *Proc. 7th Int. Colloq. Plant Analysis and Fertilizer Problems, Hanover, West Germany, Sept. 1974*: 111-116.
- 1975. Selenium concentration in Danish forage crops. *Acta Agric. Scand.* 25: 216-220.
- 1976. Selenium in soils and plants. *Proc. Symp. Selenium-tellurium in the environment, Notre Dame, May 11-13, 1976*: 10-25.
- & BISBJERG, B. 1970. The uptake of applied selenium by agricultural plants. 2. The utilization of various selenium compounds. *Plant and Soil* 32: 382-396.
- GORSUCH, T. T. 1970. *The destruction of organic matter.* 151 p. Oxford.
- GRANT, A. B. 1965. Pasture top-dressing with selenium. *N. Z. J. Agric. Res.* 8: 681-690.
- GUPTA, U. C. & WINTER, K. A. 1975. Selenium content of soils and crops and the effects of lime and sulfur on plant selenium. *Can. J. Soil Sci.* 55: 161-166.
- HALL, R. J. & GUPTA, P. L. 1969. The determination of very small amounts of selenium in plant samples. *Analyst* 94: 292-299.
- HAMDY, A. A. & GISSEL-NIELSEN, G. 1976. Fractionation of soil selenium. *Z. Pfl.ernähr. Bodenkunde* 1976: 697-703.
- HAMILTON, J. W. & BEATH, O. A. 1963. Selenium uptake and conversion by certain crop plants. *Agron. J.* 55: 528-531.
- & BEATH, O. A. 1964. Amount and chemical form of selenium in vegetable plants. *J. Agric. Food Chem.* 12: 371-374.
- IHNAT, M. & MILLER, H. J. 1977. Analysis of foods for arsenic and selenium by acid digestion, hydride evolution atomic

- absorption spectrophotometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 60: 813-825.
- JOHNSON, C. M. 1976. Selenium in the environment. *Residue Rev.* 62: 101-130.
- KOLJONEN, T. 1974. Selenium uptake by plants in Finland. *Oikos* 25: 353-355.
- KUBOTA, J., ALLAWAY, W. H., CARTER, D. L., CARY, E. E. & LAZAR, V. A. 1967. Selenium in crops in the United States in relation to selenium responsive diseases of animals. *J. Agric. Food Chem.* 15: 448-453.
- LANE, J. C. & FLEMING, G. A. 1967. The effect of stage of maturity and season on the uptake of selenium, molybdenum and copper by perennial rye grass. *Trans. Meet. Comms. II & IV Int. Soc. Soil Sci.* 1966: 289-297.
- LÉVESQUE, M. 1974. Some aspects of selenium relationships in Eastern Canadian soils and plants. *Can. J. Soil Sci.* 54: 205-214.
- & VENDETTE, E. D. 1971. Selenium determination in soil and plant materials. *Can. J. Soil Sci.* 51: 85-93.
- LINDBERG, P. & BINGEFORS, S. 1970. Selenium levels of forages and soils in different regions of Sweden. *Acta Agric. Scand.* 20: 133-136.
- LONG, M. I. E. & MARSHALL, B. 1973. The selenium status of pastures in Uganda. *Trop. Agric. (Trinidad)* 50: 121-128.
- MCCRAY, C. W. R. & HURWOOD, I. S. 1963. Selenosis in North-Western Queensland associated with a marine cretaceous formation. *Queensl. J. Agric. Sci.* 20: 475-498.
- MOXON, A. L. & OLSON, O. E. 1974. Selenium in agriculture. *Selenium: 675-707.* Ed. ZINGARO, R. A. & COOPER, W. C. 835 p. New York.
- MUTH, O. H., OLDFIELD, J. E., REMMERT, L. F. & SCHUBERT, J. R. 1958. Effect of selenium and vitamin E on white muscle disease. *Science* 128: 1090.
- OKSANEN, H. E. & SANDHOLM, M. 1970. The selenium content of Finnish forage crops. *Maatal.tiet. Aikak.* 42: 250-253.
- PAPANASTASIU, G. & BRONSCH, K. 1978. Zur Bestimmung von Selen in Futtermitteln mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie. *Z. Tierphysiol., Tierernähr. Futtermittelkunde* 40: 325-332.
- PATEL, C. A. & MEHTA, B. V. 1970. Selenium status of soils and common fodders in Gujarat. *Indian J. Agric. Sci.* 40: 389-399.
- PETERSON, P. J. & BUTLER, G. W. 1962. The uptake and assimilation of selenite by higher plants. *Austr. J. Biol. Sci.* 15: 126-146.
- RAVIKOVITCH, S. & MARGOLIN, M. 1957. Selenium in soils and plants. *Kvatim* 7: 41-52.
- ROSENFELD, I. & BEATH, O. A. 1964. Selenium indicator plants. *Selenium. Geobotany, biochemistry, toxicity, and nutrition:* 61-89. 411 p. New York.
- RYSWYK, A. L. van, BROERSMA, K. & KALNIN, C. M. 1976. Selenium content of alfalfa grown on orthic gray luvisolic and carbonated orthic gleysolic soils. *Can. J. Plant Sci.* 56: 753-756.
- SHENDRIKAR, A. D. 1974. Critical evaluation of analytical methods for the determination of selenium in air, water, and biological materials. *Sci. Tot. Environ.* 3: 155-168.
- SHRIFT, A. 1969. Aspects of selenium metabolism in higher

- plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 20: 475-494.
- SHUM, G. T. C., FREEMAN, H. C. & UTHE, J. F. 1977. Flameless atomic absorption spectrophotometry of selenium in fish and food products. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 60: 1010-1014.
- SIEMER, D. D. & HAGEMANN, L. 1975. An improved hydride generation - atomic absorption apparatus for selenium determination. *Anal. Lett.* 8: 323-337.
- SINGH, M., BHANDARI, D. K. & SINGH, N. 1976. Effect of selenium and sulphur on the growth of sorghum (*Sorghum vulgare*) and availability of selenium and sulphur. *Indian J. Plant Physiol.* 19: 8-11.
- SIPPOLA, J. 1979. Selenium content of soils and timothy (*Phleum pratense* L.) in Finland. *Ann. Agric. Fenn.* 18: 182-187.
- STEINNES, E. 1967. Determination of traces of selenium in biological tissue by neutron activation. *Intern. J. Appl. Radiat. Isotop.* 18: 731-734.
- TRIPATHI, N. & MISRA, S. G. 1974. Uptake of applied selenium by plants. *Indian J. Agric. Sci.* 44: 804-807.
- WALKER, D. R. 1971. Selenium in forage species in central Alberta. *Can. J. Soil Sci.* 51: 506-508.
- WATKINSON, J. H. 1964. A selenium accumulating plant of the humid regions: *Amanita muscaria*. *Nature* 202: 1239-1240.
- 1966. Fluorometric determination of selenium in biological material with 2,3-diaminonaphthalene. *Anal. Chem.* 38: 92-97.
- WINTER, K. A. & GUPTA, U. C. 1979. Selenium content of forages grown in Nova Scotia, New Brunswick, and Newfoundland. *Can. J. Anim. Sci.* 59: 107-111.
- YOUNG, L. G., JENKINS, K. J. & EDMEADES, D. M. 1977. Selenium content of feedstuffs grown in Ontario. *Can. J. Anim. Sci.* 57: 793-799.

