

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.05.018

范健, 任静华, 廖启林, 等. 苏南典型区农田土壤硒-镉拮抗作用研究. 土壤, 2021, 53(5): 1023–1032.

苏南典型区农田土壤硒-镉拮抗作用研究^①

范 健, 任静华, 廖启林*, 葛礼强, 徐宏婷, 崔晓丹, 李文博, 汪子意

(自然资源部国土(耕地)生态监测与修复工程技术创新中心 江苏省地质调查研究院, 南京 210018)

摘 要: 以苏南典型区 2 027 套稻米-土壤样品的 Se、Cd 含量及其相关元素地球化学数据为基础, 通过元素相关性统计分析及生物富集系数等分布特征研究, 探讨了农田土壤中 Se 与 Cd 的拮抗作用及其控制因素。结果表明: ①土壤中 Se 和 Cd 含量分布共消长特征明显, 两者之间具有显著正相关性, 相关系数为 0.87; ②有关岩石、陶瓷原料、河泥等均可成为农田富集 Se、Cd 的物质来源, 且多为富 Cd 强于富 Se, 只有源于富硒岩石的富硒土壤才可排除 Cd 污染干扰, 出产天然富硒食品; ③稻米 Se 与 Cd 的生物富集系数多介于 0.1~0.8, 土壤偏碱性有利于稻籽吸收 Se, 偏酸性则有助于稻籽吸收 Cd, 受土壤 Se、Cd 同富集的影响, 富硒米与镉超标大米可共存; ④土壤富 Se 抑制稻米 Cd 吸收是有条件的, 当土壤 Se 含量>0.4 mg/kg、总有机碳含量>15 g/kg 时, 稻米 Cd 含量与土壤 Se 含量、稻米 Cd 生物富集系数与土壤 Se 含量之间均存在显著负相关性, 相关系数分别为-0.74、-0.56; 土壤 pH 与稻米 Cd 生物富集系数、土壤总有机碳含量与稻米 Se 生物富集系数之间也存在显著负相关性, 其相关系数分别为 -0.79、-0.65。

关键词: 拮抗作用; 硒; 镉; 农田土壤; 苏南地区

中图分类号: P632; P596 **文献标志码:** A

Antagonism Between Se and Cd in Typical Farmland Soil in Southern Jiangsu Province

FAN Jian, REN Jinhua, LIAO Qilin*, GE Liqiang, XU Hongting, CUI Xiaodan, LI Wenbo, WANG Ziyi

(Technology Innovation Center for Ecological Monitoring & Restoration Project on Land (Arable), Ministry of Natural Resources, Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: Based on the geochemical data of Se, Cd and other elements of 2 027 rice-soil samples in the typical areas of southern Jiangsu Province, this paper discussed the antagonism and controlling factors of Se and Cd in farmland soils by statistical analysis of element correlation and distribution characteristics such as biological enrichment coefficient (BCF). The results showed that: 1)The distributions of Se and Cd in soils had obvious characteristics of co-fluctuation, and significant positive correlation existed between the two elements (correlation coefficient $r=0.87$). 2)Rocks, ceramic raw materials, river mud and so on could be the substance sources of Se and Cd enrichment in farmland, and Cd enrichment was usually stronger than Se enrichment. Only Se-enriched soils derived from Se-enriched rocks could eliminate the interference of Cd pollution and produce natural Se-enriched foods. 3)BCFs of Se and Cd in rice were mostly between 0.1 and 0.8, alkaline soil was beneficial for rice seeds to absorb Se and acid soil was beneficial for rice seeds to absorb Cd. Under the influence of soil Se and Cd co-enrichment, rice could simultaneously be Se-enriched while Cd-excessed. 4)Soil Se-enrichment inhibited Cd uptake in rice under certain conditions, when soil Se concentration > 0.4 mg/kg and total organic carbon >15 g/kg, significant negative correlations existed between rice Cd concentration and soil Se concentration ($r=-0.74$), and between rice Cd BCF and soil Se concentration ($r=-0.56$), significant negative correlations also existed between soil pH and rice Cd BCF ($r=-0.79$), and between soil total organic carbon and rice Se BCF ($r=-0.65$).

Key words: Antagonism; Se; Cd; Farmland soil; Southern Jiangsu

①基金项目: 江苏省基础研究计划暨自然科学基金项目(面上)(BK20171496)、国家自然科学基金-青年基金项目(41907141)和江苏省自然科学基金-青年基金项目(BK20171075)资助。

* 通讯作者(13951668257@163.com)

作者简介: 范健(1967—), 男, 江苏如皋人, 学士, 高级工程师, 主要从事实验测试工作。E-mail: 1374969335@qq.com

环境中硒(Se)与镉(Cd)的拮抗作用是个颇令人关注的研究热点^[1-5]。拮抗作用也称对抗作用、抑制作用,是一个环境医学名词,指一种物质的作用被另一种物质所阻抑的现象。两种以上物质联合作用的总强度,小于其中任何一种成分单独作用强度,即其中某一成分能促使机体对其他成分的降解加速、排泄加快、吸收减少或产生低毒代谢产物等,从而使毒物(危害性)降低^[6]。例如亚硝酸盐与氰化物能产生拮抗作用,青霉菌能产生青霉素也是一种拮抗作用。包含土壤在内的环境中 Se 与 Cd 之间存在拮抗作用早被前人所证实^[2-5,7]。Se 是环境中的有益元素,贫 Se 对人体健康有不利影响^[8-10]。Cd 是土壤中的毒害元素,超量则形成环境污染^[11-12]。水稻-土壤系统中 Se-Cd 拮抗作用先前也有类似报道^[13-17],其涉及增施硒肥抑制稻籽 Cd 吸收及其条件^[13]、水分管理对水稻-土壤系统 Se-Cd 拮抗作用的影响^[14]、Se-Cd 拮抗作用机理或机制^[15-16]等,但论及自然富硒土壤环境^[17]中水稻-土壤系统 Se-Cd 拮抗作用等的却很少。此外,前人还就江苏土壤 Se 分布及富硒土壤对稻米等大宗农产品的影响做过系列研究^[18-20],论述了运用土壤 Se、Cd 等调查数据解决特色农业地质资源升值利用等问题,但也未深究水稻-土壤系统中 Se-Cd 拮抗作用。总体而言,前人的相关研究在数据获取上还大多偏重于试验模拟,在对 Se-Cd 拮抗作用机理研究上更强调人工干预,未系统论及区域土壤环境中正常土地利用状态下 Se 与 Cd 之间所存在的拮抗作用,以及水稻-土壤系统 Se 与 Cd 之间的复杂应变关系,更没有回答正常水稻种植条件下的 Se-Cd 拮抗作用受控因素及边界条件等。本文将以近期在苏南地区(江苏长江以南,余同)开展农田环境地球化学调查评价所积累的土壤、稻籽等 Se、Cd 元素含量分布数据为基础,通过元素相关性统计分析及生物富集系数(BCF)等分布特征研究,拟对农田土壤环境 Se 与 Cd 的拮抗作用及其有关问题做一探讨,期望能为富硒土地资源开发、Se-Cd 拮抗作用深入研究等提供借鉴或新的线索。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况

苏南地区位于长三角腹地,是我国社会经济较发达地区之一。当地加工制造业与城镇化水平较高,耕地资源极其珍贵,拥有约 28 000 km² 土地面积及 3 000 万余常住人口。同时,本区也是江苏境内天然富 Se 土壤资源相对最集中的区域,且其农田土壤 Cd

均量普遍高于苏北地区。本区交通便利,水网密布,地貌以平原为主,第四纪覆盖区占比大于 75%。其土壤种类发育齐全,水稻土是最具代表性的土类,土壤酸碱度普遍呈酸性偏中性。在低山丘陵岗地分布区,出露有沉积岩、火山岩等部分基岩,其中晚古生代含煤岩系是江苏境内的主要富硒原岩。

本区为典型亚热带海洋性季风气候,降雨充沛,农业耕种普遍实行一年两熟制,夏季水稻冬季小麦(或油菜),是著名的鱼米之乡。作为改革开放时期我国乡镇企业的主要发祥地,其地质环境调查研究程度较高,积累了基础性调查资料。自 2007 年完成全区土壤 54 项指标的区域生态地球化学调查之后,又陆续完成了全区水土地质环境监测、1:50 000 土地质量生态地球化学评价、局部优质农业地质资源评价与 1:10 000 耕地生态质量加密调查等,获得了系统的农田土壤环境 Se、Cd 等分布数据,为本次开展农田土壤环境 Se 与 Cd 拮抗作用研究奠定了基础。

1.2 研究方法

土壤样品采集:依据先前土壤环境地球化学调查结果,选择苏南稻田集中区域采集耕地土壤样品。针对富硒土壤分布区、土壤镉高含量区及正常地区(土壤 Se、Cd 分布无异常)进行随机布点采样,比照 1:5 000 耕地质量地球化学调查的采样要求布设采样点(平均样点密度 250 样/km²,相当于每 0.4 hm² 耕地采集 1 个样品),有些地段分不同年度可进行多次采样。1 个样点通常控制一个田块,1 个典型区一次性采样数量不得少于 30 件,累计控制耕地面积不得少于 10 hm²,用专用工具及 5 点散点法采集耕层土壤(0~20 cm),每个土壤样品实地采样 1 000 g、由相邻 5 个散点每个散点 200 g 土壤组成,相邻散点之间最小距离不得低于 5 m,散点分布依据田块形状与大小而定,样点坐标位置统一取实际采样范围中心点。同一样品选择相同土类,现场去掉草木、碎石、异物等杂物。及时填写采样记录,拍摄实景照片,作为调查资料长期保存。采样时间与稻籽同步。

水稻样品采集:在水稻收获季节(一般为每年 10 月下旬),用专用工具收集整株水稻谷穗,采样点位置与上述土壤样品相同。水稻谷穗装于专门样袋,一个样品由若干株谷穗组成,保证脱粒、去皮后稻米重量不得低于 500 g。尽量采集饱满的颗粒,同一样品必须是同一个水稻品种。用统一格式对采样时间、水稻长势、生长环境、产量、施肥、灌溉水等进行规范化采样记录,随同土壤采样记录一并存档。采样时妥善对样品进行保管,防止霉变、玷污、鼠害等。安排

专人在固定地点对样品进行晾晒、脱粒、清洗、去皮等初加工，制成米粉送实验室分析。累计在苏南典型

水稻分布区采集水稻-土壤样品 2 027 套，分 8 年完成，样品的具体构成见表 1。

表 1 水稻-土壤采样信息
Table 1 Information of rice seed samples and soil samples

采样时间	采样地点	采样数量(套)	水稻品种	备注
2011 年	宜兴、锡山、太仓	128	南粳 46、镇稻 5	普遍高产
2012 年	南京、扬中、溧阳、宜兴	107	南粳 46、武运粳 31、宁粳 8	普遍高产
2013 年	宜兴、溧阳	163	南粳 46、镇稻 18	普遍高产
2014 年	宜兴、太仓	87	南粳 46、南粳 5055	普遍高产
2015 年	金坛、宜兴、太仓、扬中	309	南粳 46、南粳 5055、武运粳 31	普遍高产
2016 年	金坛、宜兴、锡山、相城	356	南粳 46、镇稻 7、武运粳 31	普遍高产
2017 年	宜兴、太仓、金坛	343	南粳 46、南粳 5055、镇稻 18	普遍高产
2018 年	宜兴、太仓、锡山	534	南粳 46、南粳 5055、镇稻 18	普遍高产
合计	苏南	2 027	南粳系列为主	

样品的分析测试：土壤样品自然晾干后，统一过 0.85 mm 孔径尼龙筛，按照均匀缩分法分出 100 g 送实验室进行分析化验，测试 Se、Cd、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、As、Hg、Ca、Fe、Mn、pH、TOC(土壤总有机碳)、CEC(土壤阳离子交换量)等 15 项指标。其中，pH 测试直接用上述初加工土壤分析，称取 5 g 土壤，经去离子水处理后采用电位法测定；其余 14 个指标的土样经石英玛瑙罐磨细至 0.075 mm 粒径以下，再经过预处理后上机测试，其中 Cd 分析采用电感耦合等离子体质谱法(酸溶 ICP-MS)，Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Ca、Fe、Mn 等分析采用 X 射线荧光光谱法(XRF)，Hg、As、Se 分析采用原子荧光光谱法(AES)，TOC 测定采用重铬酸钾容量法，CEC 测定采用乙酸铵交换法；稻米样品测试 Se、Cd、Pb、Zn、As、Hg 6 项指标，用米粉经酸溶等预处理后，取其溶液上机测试，Hg 用 AES 方法测定，其余 5 个指标用 ICP-MS 方法测定。

1.3 数据处理与分析

本文运用上述测试获取的分析数据，进行 Se、Cd 等元素之间的相关性统计分析，并计算 Se、Cd 等元素生物富集系数(BCF)。BCF = 稻米元素含量/土壤元素含量，为无量纲，BCF 越大表示稻米吸收土壤中元素的能力越强。Se、Cd 等地球化学指标(或因素、因子，余同)之间的相关性密切程度依据相关系数 r 、两个指标之间的相关性统计分析图判定， r 绝对值大于 0.5 者为相关性显著、 r 绝对值为 0.25 ~ 0.5 者为相关性较显著， r 绝对值小于 0.25 者为相关性不显著， r 为正数表示正相关、 r 为负数表示负相关、 r 绝对值越大代表相关性越好。为了确保上述相关性统计分析结果的权威性，要求参与统计分析的样

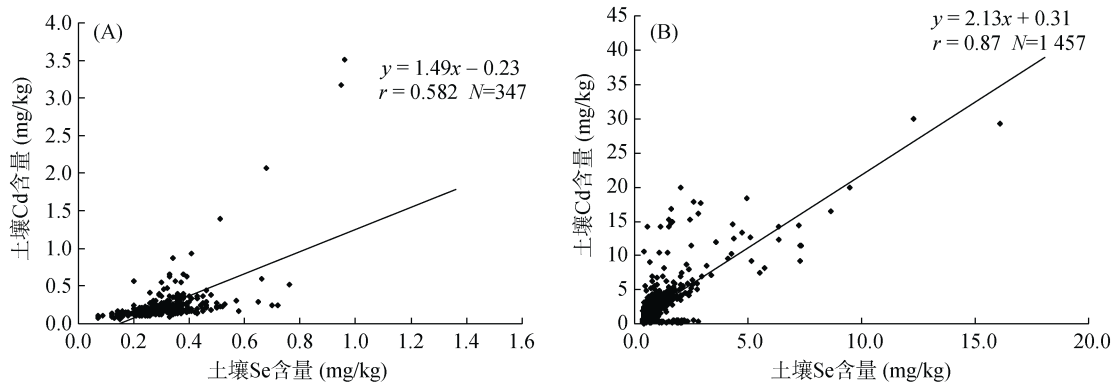
本数 N 必须大于 100，当 N 太大(如大于 2 000)、在 Se 与 Cd 及其相关指标之间无法确定其相关性密切程度时，采取假设限定条件(如限定土壤 pH 等)完成相对小样本量的相关性统计分析。

2 结果与讨论

2.1 土壤-稻米中 Se 与 Cd 相关性

研究区农田土壤中 Se 与 Cd 含量存在显著正相关性，如图 1 所示。在苏南地区最发达的苏锡常一带，于 2010 年收集到 347 个农田土壤样品的元素分布数据，对比其土壤中 Se、Cd 含量分布特征后，统计分析发现这批样品中 Se 与 Cd 含量呈正相关，相关系数 r 为 0.582(图 1A)，347 个样点全部参与统计分析(未做任何剔除)，指示其农田土壤中 Se 与 Cd 含量之间有显著正相关性，且结论可信度高。在苏南某一片 Cd 超标稻田(酸性土壤，Cd 含量大于 0.6 mg/kg)，于 5 年期间共采集了 1 457 个土壤样品，进行 Se、Cd 含量相关性分析，证实二者之间也存在显著正相关性，相关系数为 0.76(图 1B)。此类 Se 与 Cd 含量的共消长现象说明了部分农田土壤在形成 Cd 污染时，可能形成相应的 Se 富集，而在形成富 Se 土壤的同时也可能产生 Cd 污染。

此外，在典型地区还出现了稻米 Se 与 Cd 同富集现象，即出现了“富硒镉米”，其稻米满足 Se 达到富硒米^[21]的要求，同时也存在 Cd 超标的问题。表 2 列出了某“富硒镉米”产地部分采样分析结果，可以看出，其中的稻米 Se 含量全部大于 0.04 mg/kg，达到富硒米的 Se 含量要求^[21]，同时这批稻米的 Cd 含量全部大于 0.2 mg/kg，也是名副其实的“镉米”(镉超标大米^[22]的简称，余同)。与稻米对应的土壤 Se、Cd



(A: 苏锡常全区农田土壤(2010年); B: 镉污染区农田土壤)

图 1 典型区农田土壤 Se、Cd 含量相关性

Fig.1 Correlation between Se and Cd in farmland soil samples in typical regions

表 2 典型区富硒镉米相关元素含量(mg/kg)

Table 2 Element contents in Se-enriched rice seeds contaminated by Cd in typical regions

样号	稻米					土壤						
	Se	Cd	Hg	Pb	As	Se	Cd	Hg	Pb	As	TOC	pH
RXW317	0.11	0.96	0.003 8	0.063	0.14	0.86	3.33	0.26	34.3	5.05	17.6	4.95
RXW116	0.13	0.58	0.003 6	0.22	0.13	1.13	3.72	0.16	37	5.84	19.5	4.95
RXW144	0.09	1.99	0.002 3	0.052	0.076	0.63	1.24	0.28	37	5.51	22.5	4.96
RXW269	0.15	0.41	0.006 9	0.076	0.34	0.82	2.23	0.23	37.3	4.65	17.6	4.96
RXW68	0.094	0.44	0.004 5	0.038	0.2	0.79	1.70	0.2	39.3	5.97	20.2	4.97
RXW241	0.12	2.24	0.002 5	0.058	0.076	0.94	2.09	0.22	40.8	6.89	22.6	5.02
RXW277	0.14	0.48	0.007 9	0.081	0.28	0.74	1.99	0.17	36.4	4.33	17.0	5.21
RXW312	0.086	1.81	0.003 2	0.053	0.06	0.83	2.99	0.15	37.4	4.1	16.4	5.22
RXW292	0.097	1.22	0.004 9	0.11	0.14	0.76	2.04	0.23	39	6.18	21.3	5.24
RXW169	0.13	0.67	0.005 4	0.094	0.18	0.75	2.05	0.22	39.5	5.57	24.6	5.25
RXW223	0.13	0.41	0.005 2	0.054	0.17	0.81	1.35	0.21	37.2	5.08	17.7	5.26
RXW294	0.11	1.61	0.001 8	0.16	0.078	1.03	3.63	0.19	35.3	5.41	19.3	5.62
RXW247	0.16	0.84	0.004 1	0.10	0.16	0.88	2.74	0.34	37.1	6.34	1.74	5.66
RXW52	0.15	0.76	0.002 9	0.063	0.17	1.01	3.56	0.22	41.4	5.57	20.0	5.72
RXW06	0.14	1.09	0.002 9	0.12	0.14	0.91	2.38	0.18	37	5.09	20.1	5.75
RXW248	0.062	1.78	0.002 3	0.067	0.056	0.69	2.00	0.22	34.9	6.16	14.8	5.82
RXW05	0.088	0.43	0.002 7	0.098	0.13	0.7	1.20	0.16	36.4	4.64	18.4	5.93
RXW61	0.12	0.6	0.002 3	0.082	0.16	0.86	2.62	0.23	35.5	6.35	17.8	6.96
RXW60	0.19	0.42	0.002 2	0.054	0.15	1.14	4.52	0.15	36.4	6.36	18.0	7.26

注: 表中 TOC 含量单位为 g/kg。

含量也相对偏高, 其农田土壤 Se 含量大于 0.4 mg/kg, 全部满足富 Se 土壤^[18]的要求, 土壤 Cd 也全部超标^[11]。本区共采样分析 302 套土壤-稻米样品, 其稻米 Se 含量介于 0.043 ~ 0.25 mg/kg, 对应的土壤 Se 含量介于 0.52 ~ 1.53 mg/kg, 稻米 Cd 含量介于 0.21 ~ 2.24 mg/kg, 对应土壤 Cd 含量介于 0.84 ~ 5.44 mg/kg。这些“富硒镉米”的存在, 进一步证实了农田土壤 Cd 污染有可能带来土壤 Se 相对富集, 土壤 Se 与 Cd 同步富集会影响到稻米中 Se、Cd 的分布, 从而形成“富

硒镉米”。

与上述“富硒镉米”不同的是, 苏南地区也的确有真正的富 Se 稻米。表 3 列出了宜兴太华镇天然富硒米产地的部分稻米-土壤采样分析结果, 从表 3 中可看出, 当地土壤 Se 含量全部大于 0.4 mg/kg, 最高可达 4.01 mg/kg, 稻米 Se 含量全部大于 0.05 mg/kg, 最高可达 0.3 mg/kg, 土壤 Cd 最高可达 0.56 mg/kg, 但稻米 Cd 含量全部 ≤ 0.2 mg/kg, 未发现一个稻米样品 Cd 超标(尽管也存存土壤轻度 Cd 污染),

表 3 富硒稻米及其土壤样品相关元素含量(mg/kg)
Table 3 Element contents in some rice seed samples and soil samples in Se-enriched regions

样号	稻米		土壤										
	Se	Cd	Se	Cd	As	Hg	Pb	Zn	Fe	Mn	CEC	TOC	pH
TN64	0.059	0.11	0.51	0.17	7.49	0.099	30.3	52.7	2.19	306	109	22.6	5.8
TN118	0.06	0.031	0.51	0.18	8.92	0.15	40.2	64	3.12	374	148	22.2	5.2
TN75	0.06	0.035	0.44	0.16	7.5	0.065	29.6	51.2	2.57	338	112	20.6	5.3
TN65	0.06	0.085	0.42	0.14	6.74	0.083	28.8	48.7	2.17	285	99.7	19.7	5.5
TN106	0.06	0.049	0.45	0.2	6.75	0.11	35.4	86.3	2.23	236	119	21.4	5.6
TN66	0.061	0.11	0.48	0.19	9.71	0.085	33.1	62.9	2.91	333	130	20.6	6.0
TN153	0.11	0.056	1.93	0.29	9.25	0.15	38.7	78	2.98	177	156	30.8	5.0
TN144	0.11	0.018	1.68	0.29	8.7	0.13	33.7	76.2	3.32	288	165	30.5	5.0
TN146	0.12	0.02	2.05	0.29	12.2	0.14	36.3	70.2	3.82	302	168	46.1	5.4
TN147	0.12	0.037	2.84	0.45	11	0.17	35.8	86.7	3.98	408	186	37.6	6.1
TN149	0.15	0.022	1.92	0.28	11.3	0.13	37.2	73.9	3.6	367	153	26.9	5.1
TN145	0.19	0.0094	4.01	0.50	12.2	0.1	32.8	85.6	4.74	520	189	35.9	5.8
TN150	0.24	0.026	2.37	0.32	9.68	0.11	38.7	84.2	3.4	207	155	29.2	5.2
TN152	0.25	0.066	2.65	0.56	9.99	0.14	40	86.2	3.21	182	180	33.4	5.3
TN148	0.3	0.15	2.11	0.28	9.2	0.16	40.8	81.6	2.94	154	192	31.8	5.5

注：表中 Fe、TOC 含量单位为 g/kg，CEC 单位为 mmol/kg。

说明土壤富 Se 是稻米天然富 Se 的直接原因,同时也因为土壤富 Se, 适度抑制了稻米吸收土壤 Cd, 指示土壤及稻米富 Se 对当地土壤 Cd 产生了拮抗作用。

2.2 富硒土壤物质来源

富 Se 土壤作为一种自然资源在近些年的地质环境调查及其土地质量评估中被大量开发利用, 有些地

区还将富 Se 土地开发作为扶贫或支撑生态农业发展的重要手段^[23-26]。探讨富 Se 土壤物质来源成因^[27]是富 Se 土壤资源开发利用的重要环节, 更为土壤元素地球化学研究所格外关注。从地质环境中 Se 与 Cd 相互作用影响的角度解析富 Se 土壤成因与物质来源, 有助于准确认识富 Se 土壤的形成机制。表 4 列出

表 4 富硒土壤物质来源相关样品元素含量(mg/kg)
Table 4 Element contents in substance sources of Se-enriched soils

样号	介质	Se	Cd	As	Hg	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ca	Fe	Mn
TPC112	岩石	34.70	8.63	66.1	0.34	70.8	58.3	61.6	145	112	9.9	44.9	461
TPC118	岩石	4.47	0.22	5.75	0.024	41.4	25.7	40.3	77.5	18.1	1.9	16.6	34.1
TPC116	岩石	2.02	0.24	13	0.057	43.6	58.9	40.1	75.8	31.8	1.9	21.9	46.1
岩石均值(29)		13.1	0.18	21	0.05	40.3	76.8	31.4	106.6	19.2	13.7	37.6	68
TC15	陶瓷原料	1 135	48 845	0.16	0.054	<0.01	286	318	70.3	<0.01	2.6	2.2	<0.01
TC14	陶瓷原料	616	39 820	0.05	0	<0.01	248	454	75.4	<0.01	1.1	2.2	<0.01
TC04a	陶瓷原料	1.64	38.8	1.69	0	3 656	754	57.2	88.3	44.3	7.0	44.6	625
陶料均值(5)		350.8	17 745	1.8	0.02	1 930	380	181	3 278	37.3	3.4	35.8	398.5
XC03	有机菌肥	15.8	0.011	1.88	0.26	3.84	4.29	3.34	4.72	0.58	8.8	1.5	0.91
XC06	有机菌肥	2.7	2.47	13.2	0.62	53.6	522	39.6	214	25.2	60.2	23.3	398
菌肥均值(13)		2.25	0.31	7.3	0.11	14.4	109.2	17.5	27.3	14.8	32.9	14.6	276
D003d	河泥	2.33	1921	19.7	0.27	238	412	94.8	141	78.4	7.6	43.6	648
D004d	河泥	1.67	1500	18.1	0.21	188	343	78.9	120	99.9	10.5	41.2	703
D010d	河泥	1.36	40	11	0.14	445	170	40.6	89.6	43.4	6.9	32.0	342
河泥均值(12)		1.33	413	13.6	0.18	962	284	58	129	51.6	8.9	34.6	443
JC16	大气降尘	5.70	8.76	38.4	0.39	660	1 349	152	240	78.2	31.4	38.2	845
JC04	大气降尘	4.21	5.48	15.1	0.48	441	1 763	107	429	255	53.6	40.6	720
JC46	大气降尘	3.86	3.6	14.6	0.22	298	2 486	101	142	51.6	42.9	42.2	632
降尘均值(21)		3.72	4.65	17.6	0.32	550	1 373	184	281	111	32.3	51.1	690

注：表中“()”内数据代表参与统计样品数；Fe、Ca 含量单位为 g/kg；岩石样品全部采集于土壤天然富硒产地，主要为晚古生代含煤岩层中的碳质泥页岩等。

了苏南地区部分富 Se 介质代表性样品的元素含量分析结果,按照 Se 含量 >1.0 mg/kg 为富硒土壤物质来源的标准来考察(苏南正常土壤 Se 含量 <0.2 mg/kg,目前认同的富硒土壤标准^[18]是 Se 含量 ≥ 0.4 mg/kg),当地富硒土壤物质来源涉及岩石、陶瓷原料、河泥、有机菌肥、大气降尘等,其中以陶瓷原料的 Se 含量极大值最高,为 1 135 mg/kg,其次为岩石,其 Se 含量极大值为 34.7 mg/kg。除岩石与有机菌肥外,其余各类介质多属于 Se、Cd 同富甚至可能更为相对富 Cd,如某地 12 个河泥样品的 Se 含量均值为 1.33 mg/kg,而其 Cd 含量均值却为 40 mg/kg;某地 5 个陶瓷原料样品的 Se 含量均值为 350.8 mg/kg,而其 Cd 含量均值高达 17 745 mg/kg。这些 Se、Cd 同富的介质,还有可能同时相对富集 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 等重金属。常量元素 Ca、Fe 在不同介质中的含量也有显著差异。由此,可以推断形成富硒土壤的物质来源除岩石与有机菌肥外,皆有可能同时也属于土壤 Cd 等重金属污

染的物源。

对比表 4 还发现,除有机菌肥外,岩石是唯一的 Se 含量均值大于 Cd 含量均值的介质,但岩石 Se 富集过程中也有可能形成 Cd 等重金属的相对富集,此时岩石中 Mn、Fe 含量等明显偏高,有可能抑制 Cd 等重金属的危害。有机菌肥是典型的人造产品,其富 Se 及其是否富 Cd 都是可以调控的,目前尚不属于富 Se 土壤的主要物源。因此,苏南地区真正有价值的天然富 Se 土壤物质来源目前能确定的主要是富 Se 岩石,也只有天然富 Se 土壤所产出的大米才有可能从根本上解决 Se、Cd 同富的问题。

2.3 稻米吸收土壤 Se 和 Cd 的生物富集系数

Se-Cd 拮抗作用可能对稻米中 Se、Cd 分布有影响,也可能对稻米吸收土壤 Se、Cd 的生物富集系数(BCF)有影响。对苏南典型区上述 2 027 套稻米-土壤样品的元素 BCF 进行统计分析后,将其 Se、Cd 等 6 元素 BCF 统计结果列于表 5。从表 5 中可以发现:

表 5 稻米中 Se 与 Cd 等元素的生物富集系数(BCF)分布统计
Table 5 Statistics of bio-concentration factors (BCFs) of Se, Cd and other elements in rice seeds

样本数 N	土壤 pH	生物富集系数(BCF)					
		Se	Cd	Hg	As	Pb	Zn
164	4.45 ~ 5.0 (4.89)	0.034 ~ 0.39 (0.123)	0.033 ~ 1.605 (0.343)	0.006 ~ 0.147 (0.026)	0.006 ~ 0.087 (0.030)	0.0005 ~ 0.049 (0.0025)	0.13 ~ 0.45 (0.28)
636	5.0 ~ 5.5 (5.27)	0.014 ~ 0.95 (0.137)	0.013 ~ 2.371 (0.378)	0.001 ~ 0.215 (0.025)	0.004 ~ 0.152 (0.021)	0.0003 ~ 0.014 (0.0024)	0.03 ~ 0.60 (0.27)
494	5.5 ~ 6.0 (5.74)	0.037 ~ 0.60 (0.141)	0.005 ~ 1.642 (0.286)	0.001 ~ 0.142 (0.025)	0.003 ~ 0.077 (0.018)	0.0002 ~ 0.032 (0.0023)	0.03 ~ 0.58 (0.23)
278	6.0 ~ 6.5 (6.22)	0.023 ~ 0.45 (0.142)	0.012 ~ 0.932 (0.194)	0.0015 ~ 0.156 (0.023)	0.001 ~ 0.061 (0.014)	0.0001 ~ 0.012 (0.0017)	0.03 ~ 0.55 (0.20)
122	6.5 ~ 7.0 (6.73)	0.08 ~ 0.39 (0.138)	0.027 ~ 0.574 (0.121)	0.0023 ~ 0.141 (0.022)	0.001 ~ 0.039 (0.013)	0.0001 ~ 0.004 (0.0016)	0.04 ~ 0.49 (0.19)
69	7.0 ~ 7.5 (7.26)	0.034 ~ 0.33 (0.14)	0.009 ~ 0.57 (0.085)	0.0013 ~ 0.069 (0.020)	0.005 ~ 0.032 (0.013)	0.0003 ~ 0.005 (0.0016)	0.03 ~ 0.53 (0.17)
230	7.5 ~ 8.0 (7.81)	0.021 ~ 0.408 (0.104)	0.049 ~ 0.26 (0.045)	0.002 ~ 0.103 (0.020)	0.003 ~ 0.033 (0.012)	0.0005 ~ 0.006 (0.0018)	0.03 ~ 0.47 (0.14)
34	8.0 ~ 8.44 (8.08)	0.008 ~ 0.31 (0.08)	0.005 ~ 0.21 (0.036)	0.004 ~ 0.043 (0.019)	0.005 ~ 0.015 (0.010)	0.0003 ~ 0.003 (0.0015)	0.04 ~ 0.28 (0.11)

注:表中总样品数为 2 027;括号中数值为均值。

1)就稻米而言,BCF 极大值只有 Cd 能超过 1.0,其余 Se、Hg、As、Pb、Zn 5 元素 BCF 极大值全部小于 1.0。土壤 pH 大于 7.0 的样点仅占 16.4%,其余 83.6% 的样点土壤 pH 皆小于 7.0,指示苏南水稻产地土壤总体以偏酸性环境为主。

2)Se、Cd、Hg、As、Pb、Zn 六元素 BCF 相差很明显,大致分为 3 个级别,Se、Cd、Zn 三元素 BCF 属于最高级,普遍大于 0.1;Hg、As 两元素 BCF 属于中等级,多介于 0.01 ~ 0.1;Pb 元素属于 BCF

最低级,大多小于 0.01。绝大多数稻米样品 Se、Cd 的 BCF 介于 0.1 ~ 0.8,稻米中上述元素 BCF 存在显著差异,与各元素的生物地球化学属性不同、水稻品种或土壤环境地球化学性状不同等有关。

3)土壤 pH 对稻米 Se、Cd、Zn 三元素的 BCF 分布有一定影响,其酸性土壤环境下的 BCF 明显偏高。以稻米 Cd 的 BCF 均值为例,其土壤平均 pH 越小,则 BCF 均值越大。如,当土壤平均 pH 为 4.89 时,其稻米 Cd 的 BCF 均值为 0.343;当土壤平均 pH 为 8.08 时,

其稻米 Cd 的 BCF 均值为 0.036。土壤 pH<6.5 时, 稻米 Se 的 BCF 均值全部低于 Cd, 土壤 pH>6.5 时, 稻米 Se 的 BCF 均值全部高于 Cd, 说明酸性土壤环境更有利于稻米吸收土壤 Cd, 碱性土壤环境更有助于稻米吸收土壤 Se, 土壤 pH 可能是影响 Se-Cd 拮抗作用的重要因素。上述元素 BCF 分布差异还表明, 在水稻-土壤系统于 Se、Cd、Zn 三元素之间存在拮抗作用的可能性很

高, 但其余元素之间存在拮抗作用的可能性较低。

2.4 Se 与 Cd 的拮抗作用及其控制因素

Se-Cd 拮抗作用主要表现在土壤 Se 与稻米 Cd、土壤 Cd 与稻米 Se 等相互关系与影响方面。图 2 展示了研究区内土壤-稻米随机抽样(不限定条件、参与统计样点数 $N=333$)所得到的有关样品 Se 与 Cd 相关性统计分析结果。

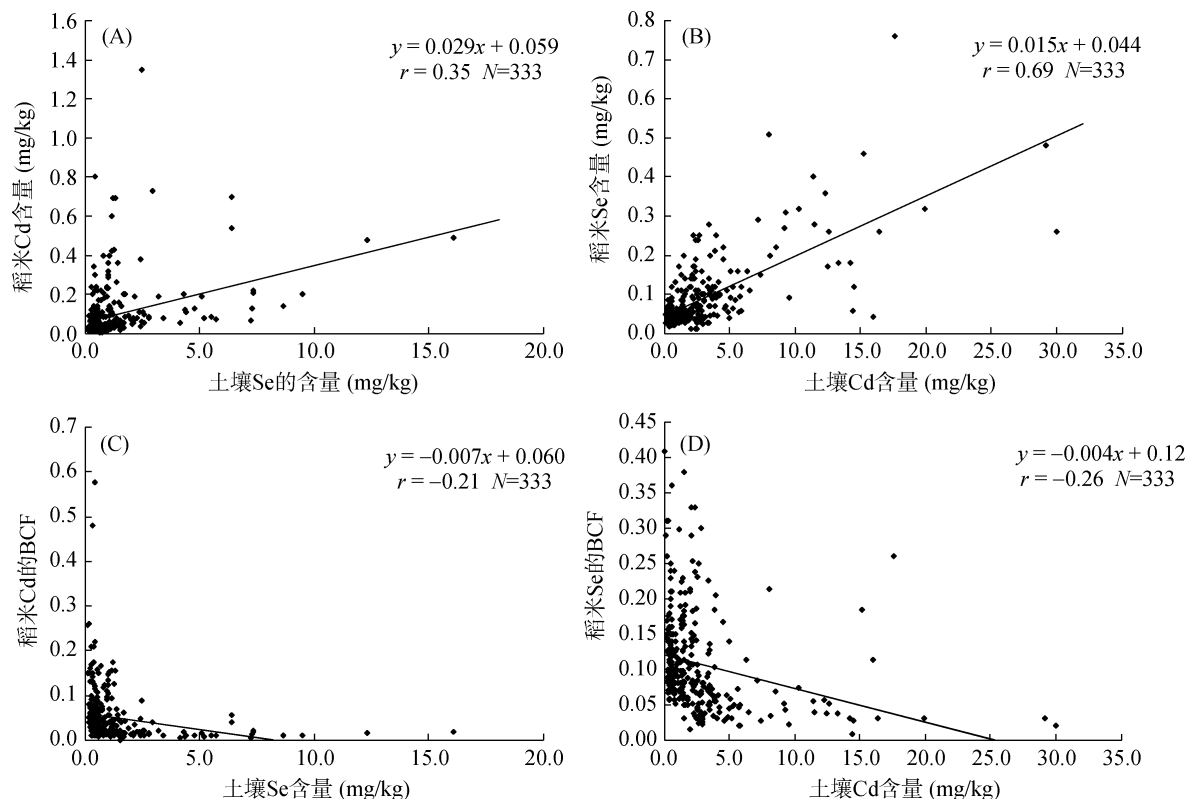


图 2 随机抽样稻米与土壤中 Se、Cd 相关性统计分析

Fig.2 Correlation between Se and Cd in randomly-selected rice seed samples and soil samples

从图 2 可看出, 土壤 Se 含量与稻米 Cd 含量之间呈现较显著正相关性, 相关系数 r 为 0.35(图 2A); 土壤 Cd 含量与稻米 Se 含量之间呈现显著正相关性, 相关系数为 0.69(图 2B); 土壤 Se 含量与稻米 Cd 的 BCF 之间相关性不明显, 相关系数为 -0.21(图 2C); 土壤 Cd 含量与稻米 Se 的 BCF 之间呈现弱负相关性, 相关系数为 -0.26(图 2D)。可见, 农田土壤环境中 Se 与 Cd 之间的拮抗作用是有条件的, 若不考虑特定条件的限定, 对土壤 Se、Cd 含量同稻米 Se、Cd 含量(包含稻米 Se、Cd 的 BCF)直接进行相关性分析, 稻米 Cd 含量与土壤 Se 含量、稻米 Se 含量与土壤 Cd 含量之间相关性不显著, 正常农田土壤中 Se 与 Cd 之间的拮抗作用只有在满足其条件时才能显现。本研究中稻米 Cd 含量与土壤 Se 含量、稻米 Se 含量与土壤 Cd 含量之间显示了正相关性, 因为当地土壤中 Se

含量与 Cd 含量具有正相关性, 而稻米 Se 含量与土壤 Se 含量、稻米 Cd 含量与土壤 Cd 含量之间是存在正相关性的, 是当地土壤存在相同 Se 与 Cd 物源的延续。

图 3 展示了农田土壤富 Se 对稻米 Cd 吸收有显著抑制效果的一组样品的元素含量相关分析结果。样点来自苏南典型富硒土壤区, 参与统计样点数为 132。可见, 稻米 Cd 含量与土壤 Se 含量之间呈现显著负相关性, 相关系数为 -0.74(图 3A), 稻米中 Cd 的 BCF 与土壤 Se 含量之间也呈现显著负相关性, 相关系数为 -0.55(图 3B), 而土壤 Cd 含量与土壤 Se 含量之间不存在显著相关性(图 3C), 所对应的稻米 Cd 含量与稻米 Se 含量之间也不存在显著相关性(图 3D)。该案例即农田土壤 Se-Cd 存在显著拮抗作用并能为相关性分析所佐证的实例表明: 农田土壤 Se 相

对富集对稻米 Cd 吸收有抑制效果, 即土壤 Se 含量与稻米 Cd 含量之间存在显著负相关关系, 土壤 Se 含量与稻米 Cd 的 BCF 之间也存在显著负相关关系, 相关系数均小于 -0.5 ; 但土壤富 Se 能够抑制稻米 Cd 吸收是有条件的, 要得到相关系数小于 -0.5 的结果,

必需满足土壤 Se 含量 >0.4 mg/kg、TOC >15 g/kg; 土壤 Se 含量与稻米 Cd 含量、土壤 Se 含量与稻米 Cd 的 BCF 之间表现为显著负相关关系时, 其对应的稻米 Se 含量与稻米 Cd 含量、土壤 Se 含量与土壤 Cd 含量之间的相关性并不明显。

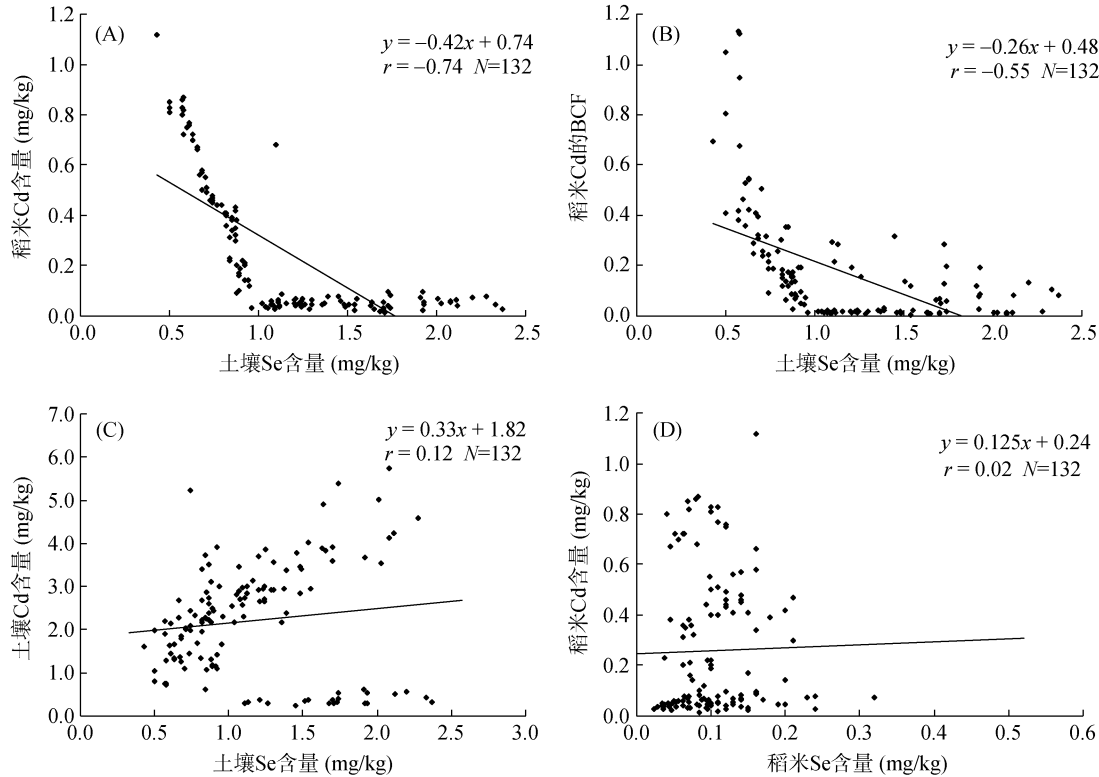


图 3 土壤 Se 对稻米 Cd 拮抗作用

Fig. 3 Antagonism between soil Se and rice seed Cd

稻米 Se、Cd 的 BCF 代表稻米吸收土壤 Se、Cd 等能力的差异, 农田土壤中 Se、Cd 含量及其稻米 BCF 的受控因素一直为土壤环境地球化学研究所关注, 而土壤 pH 和有机质含量是控制土壤 Se、Cd 等元素生物地球化学行为, 特别是元素生物富集的重要因素^[28-30]。通过对研究区稻米 Se、Cd 的 BCF 受控因子的分析发现, 土壤 pH 与 Cd 的 BCF 之间的相关性最好, 土壤 TOC 含量与 Se 的 BCF 之间的相关性最好, 如图 4 所示。从图 4 还可以看出, 土壤 pH 与稻米 Cd 的 BCF 之间存在显著负相关性, 相关系数为 -0.79 , 此时参与统计的样点数为 877(图 4A); 土壤 TOC 含量与稻米 Se 的 BCF 之间也具有显著负相关性, 对应的相关系数为 -0.65 、样点数为 163(图 4B)。在 pH、TOC、CEC、Fe、Mn 及其他微量元素含量等因子中, pH 与稻米 Cd 的 BCF 相关性最好, 且始终呈现负相关性, TOC 含量与稻米 Se 的 BCF 相关性最好, 也始终呈现负相关性, 这证实了农田土壤中 Se 与 Cd 生物地球化学学习性有差异, 也为准确认识农田土壤中

Se 与 Cd 的拮抗作用提供了新线索。

农田土壤中 Se 与 Cd 等元素的关系及其成因, 特别是土壤富 Se 机理等都是现代土壤科学及其应用研究所关注的焦点^[29-31]。借助人工干预提升土壤 Se 的生物富集能力, 从而开发出更多的富 Se 农产品更是现代农艺发展的一个重要方向^[32-35], 但这些都离不开土壤元素地球化学及其生物地球化学的基础研究与突破。Se 与 Cd 作为农田土壤环境颇具代表性的微量元素, 也是对生态农业发展具有很高影响力的微量元素, 认清其拮抗作用的本质与表现形式具有重要的现实意义。前人的相关研究已证实自然因素(降雨、岩石风化等)和人为干预(增施富硒肥、喷湿富硒药剂等)是导致农田土壤富 Se 的主要缘由^[36-38], 土壤 Se、Cd 同富集现象也已引起关注^[39], 开发富 Se 土地资源也明确了基本方向。从苏南典型地区土壤-稻米样品的 Se、Cd 等统计分析结果及其拮抗作用来看, 借助富 Se 土壤开发富 Se 农产品(特别是富 Se 稻米)必须考虑以下现实问题: 一是农田土壤富 Se 过程中

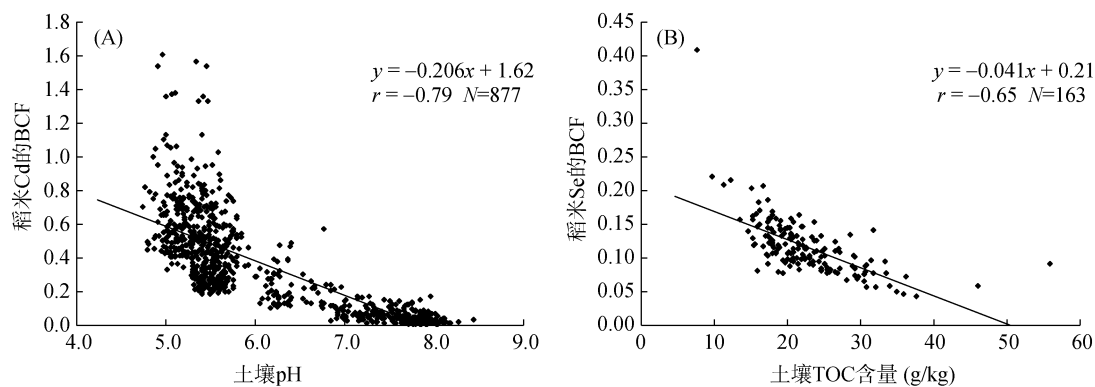


图 4 部分样品 Cd 的 BCF 与土壤 pH、Se 的 BCF 与土壤 TOC 含量相关性

Fig. 4 Correlations between Cd BCF and pH, between Se BCF and TOC in part samples

可能伴随 Cd 污染,要重视农田土壤中 Se 与 Cd 分布可能存在共消长关系;二是土壤富集 Se、Cd 的结果可导致稻米也相对富集 Se 和 Cd,最后可能出现富 Se 大米同时也是 Cd 超标大米;三是土壤富 Se 对于抑制稻米 Cd 吸收的确有一定效果,但不是无条件的,只有土壤 Se 含量 >0.4 mg/kg、TOC >15 g/kg 时,土壤 Se 含量与稻米 Cd 含量之间才会发现其显著负相关性;四是除土壤 Se 和 Cd 之外, pH、TOC 也是影响稻米吸收土壤 Se、Cd 的重要因素,相比而言,稻米 Cd 含量与土壤 pH、稻米 Se 含量与土壤 TOC 含量的负相关性更好。

3 结论

1)统计分析结果显示,苏南典型区农田土壤中 Se 与 Cd 含量之间具有显著正相关性,相关系数大于 0.5,最高可达 0.87,与当地存在同时富集 Se、Cd 的物质来源密切相关。

2)向农田输送 Se、Cd 等的物源具有多来源多途径等特性。岩石、陶瓷原料、有机菌肥、河泥、降尘等均有可能成为局部土壤相对富 Se、Cd 的物源,陶瓷原料、河泥、降尘等聚集的 Cd 更强于 Se,只有源于富 Se 岩石的富 Se 土壤才最有可能产出真正的天然富 Se 食品。

3)富 Se 米与 Cd 超标大米可能共存,稻米 Se 与 Cd 的 BCF 为同一数量级。受土壤 Se 与 Cd 同富集的影响,一份稻米样本可同时满足富 Se 米与 Cd 超标大米的要求,稻米 Se 含量与 Cd 的 BCF 多介于 0.1~0.8,土壤偏碱性利于稻米吸收 Se,偏酸性更能促进稻米吸收 Cd。

4)Se 与 Cd 之间存在拮抗作用,且表现形式多样化。土壤富 Se 抑制稻米 Cd 吸收是有条件的,只有土壤 Se 含量 >0.4 mg/kg、TOC >15 g/kg 时,才能通过

统计分析揭示稻米 Cd 含量与土壤 Se 含量、稻米 Cd 的 BCF 与土壤 Se 含量之间的显著负相关性(相关系数小于 -0.5)。除土壤 Se、Cd 外, pH、TOC 也是影响稻米 Se、Cd 吸收的重要因素, pH 与 Cd 的 BCF、TOC 与 Se 的 BCF 之间均存在负相关性,其相关系数分别为 -0.79 、 -0.65 。

致谢:参加该项研究的还有黄顺生、华明、汤志云、汪媛媛、朱伯万、贺新星、刘玮晶、周强等,中国科学院南京土壤研究所黄标、周东美、董元华研究员及南京大学周生路、季俊峰教授等也提供了诸多有益指导和帮助,在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 胡居吾,熊华.天然富硒土壤的性质及硒对重金属的拮抗研究[J].生物化工,2019,5(2):11-16.
- [2] 于淑慧,周鑫斌,王文华,等.硒对水稻幼苗吸收镉的影响[J].西南大学学报(自然科学版),2013,35(9):17-22.
- [3] Wan Y N, Yu Y, Wang Q, et al. Cadmium uptake dynamics and translocation in rice seedling: Influence of different forms of selenium[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 133: 127-134.
- [4] Lin L, Zhou W H, Dai H X, et al. Selenium reduces cadmium uptake and mitigates cadmium toxicity in rice[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235/236: 343-351.
- [5] 杨洋,李楠,葛鑫,等.硫硒配施对镉胁迫下水稻幼苗生长及其吸收积累镉的影响[J].北方水稻,2015,45(2):7-9.
- [6] 方如康.环境学词典[M].北京:科学出版社,2003.
- [7] 刘春梅,罗盛国,刘元英.硒对镉胁迫下寒地水稻镉含量与分配的影响[J].植物营养与肥料学报,2015,21(1):190-199.
- [8] 赵少华,宇万太,张璐,等.环境中硒的生物地球化学循环和营养调控及分异成因[J].生态学杂志,2005,24(10):1197-1203.
- [9] Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, et al. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxi-

- dase[J]. *Science* (New York, N Y), 1973, 179(4073): 588–590.
- [10] Wang Z J, Gao Y X. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11/12): 1345–1351.
- [11] 汪鹏, 王静, 陈宏坪, 等. 我国稻田系统镉污染风险与阻控[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1409–1417.
- [12] 董萌, 赵运林, 蒋道松, 等. 基于东亚金发藓监测土壤镉污染的生物学机理[J]. *土壤学报*, 2017, 54(1): 128–137.
- [13] 徐琴, 王孟, 谢义梅, 等. 施硒对水稻外观品质及籽粒硒、镉和砷含量的影响[J]. *中国农业科技导报*, 2019, 21(5): 135–140.
- [14] 管远清, 李无双, 殷行行, 等. 不同水分条件下硒对水稻镉吸收与转运的影响[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2018, 51(12): 1309–1315.
- [15] 李虹颖, 唐杉, 王允青, 等. 硒对水稻镉含量及其在亚细胞中的分布的影响[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(2): 320–326.
- [16] 潘丽萍, 刘永贤, 黄雁飞, 等. 土壤-植物体系中硒与重金属镉的相互作用[J]. *生物技术进展*, 2017, 7(5): 480–485.
- [17] 郑淑华, 朱凰榕, 李榕, 等. 自然富硒土中 Se 对不同水稻籽粒吸收 Cd 的影响[J]. *环境保护科学*, 2014, 40(5): 74–76,80.
- [18] 廖启林, 任静华, 许伟伟, 等. 江苏宜溧富硒稻米产区地质地球化学背景[J]. *中国地质*, 2016, 43(5): 1791–1802.
- [19] 廖启林, 刘聪, 许艳, 等. 江苏省土壤元素地球化学基准值[J]. *中国地质*, 2011, 38(5): 1363–1378.
- [20] 廖启林, 华明, 冯金顺, 等. 苏南局部富硒土壤及其天然富硒茶叶初步研究[J]. *中国地质*, 2007, 34(2): 347–353.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化委员会. 富硒稻谷: GB/T 22499—2008. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理局. 食品安全国家标准、食品中污染物限量: GB 2762—2017. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [23] 迟凤琴, 徐强, 匡恩俊, 等. 黑龙江省土壤硒分布及其影响因素研究[J]. *土壤学报*, 2016, 53(5): 1262–1274.
- [24] Pan Z P, He S L, Li C J, et al. Geochemical characteristics of soil selenium and evaluation of Se-rich land resources in the central area of Guiyang City, China[J]. *Acta Geochimica*, 2017, 36(2): 240–249.
- [25] 罗友进, 韩国辉, 孙协平, 等. 三峡库区(重庆段)土壤硒分布特征及影响因素[J]. *土壤*, 2018, 50(1): 131–138.
- [26] 宋晓珂, 李宗仁, 王金贵. 青海东部农田土壤硒分布特征及其影响因素[J]. *土壤*, 2018, 50(4): 755–761.
- [27] 余涛, 杨忠芳, 王锐, 等. 恩施典型富硒区土壤硒与其他元素组合特征及来源分析[J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1119–1125.
- [28] Johnsson L. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH[J]. *Plant and Soil*, 1991, 133(1): 57–64.
- [29] 刘永贤, 陈锦平, 潘丽萍, 等. 浔郁平原富硒土壤成因及其影响因素研究[J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1139–1144.
- [30] 张厦, 宋静, 高慧, 等. 贵州铅锌冶炼区农田土壤镉铅有效性评价与预测模型研究[J]. *土壤*, 2017, 49(2): 328–336.
- [31] 杜平, 赵欢欢, 王世杰, 等. 大冶市农田土壤中镉的空间分布特征及污染评价[J]. *土壤*, 2013, 45(6): 1028–1035.
- [32] 雷国建, 刘千钧, 陈志良, 等. 不同行业污染土壤重金属污染特征比较研究[J]. *土壤*, 2013, 45(6): 1023–1027.
- [33] 杨旄, 宗良纲, 严佳, 等. 改良剂与生物有机肥配施方式对强酸性高硒茶园土壤硒有效性的影响[J]. *土壤*, 2014, 46(6): 1069–1075.
- [34] Hu Y, Norton G J, Duan G L, et al. Effect of selenium fertilization on the accumulation of cadmium and lead in rice plants[J]. *Plant and Soil*, 2014, 384(1/2): 131–140.
- [35] 印遇龙, 颜送贵, 王鹏祖, 等. 富硒土壤生物转硒技术的研究进展[J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1072–1079.
- [36] Deng X F, Liu K Z, Li M F, et al. Difference of selenium uptake and distribution in the plant and selenium form in the grains of rice with foliar spray of selenite or selenate at different stages[J]. *Field Crops Research*, 2017, 211: 165–171.
- [37] Zhu J M, Johnson T M, Finkelman R B, et al. The occurrence and origin of selenium minerals in Se-rich stone coals, spoils and their adjacent soils in Yutangba, China[J]. *Chemical Geology*, 2012, 330/331: 27–38.
- [38] 陈锦平, 刘永贤, 曾成城, 等. 降雨对土壤硒迁移转化的影响研究进展[J]. *生态学杂志*, 2019, 38(6): 1909–1915.
- [39] 袁知洋, 郑金龙, 戴光忠, 等. 恩施富硒土壤区土壤硒镉与其理化性质关系研究[J]. *西南农业学报*, 2019, 32(8): 1852–1859,1967.