

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.03.019

夏飞强, 张祥, 杨艳, 等. 安徽省宁国市土壤和农产品硒地球化学特征及影响因素. 土壤, 2021, 53(3): 585–593.

安徽省宁国市土壤和农产品硒地球化学特征及影响因素^①

夏飞强, 张祥, 杨艳, 陈平峰, 刘彬

(安徽省地球物理地球化学勘查技术院, 合肥 230022)

摘要: 以安徽省宁国市全域表层土壤和主要农产品为研究对象, 系统采集了 6 278 件土壤样品和 216 件农作物样品, 研究了土壤全硒含量的分布特征及其主要影响因素, 分析了土壤有效硒含量特征和农产品硒含量特征。结果表明: 宁国市土壤全硒含量平均值为 0.645 mg/kg, 富硒土壤样点数和面积占比分别为 57.45%、70.30%。土壤硒含量主要受成土母质控制, 震旦系和寒武系下统发育土壤硒含量显著高于其他成土母质; 不同土地利用方式对土壤硒含量有一定的影响, 园地和林地土壤比水田、旱地土壤更易富集硒元素; 土壤硒含量与有机质、重金属元素含量存在显著的正相关关系($P<0.01$), 与土壤 pH 没有显著相关性。土壤有效硒含量平均值为 0.023 mg/kg, 水稻、山核桃、茶叶中硒含量平均值分别为 0.065、0.022、0.074 mg/kg, 水稻、山核桃富硒率高达 24.04% 和 54.88%, 富硒山核桃具有广阔的开发前景。

关键词: 宁国市; 土壤; 农产品; 硒含量; 地球化学特征; 影响因素

中图分类号: P595; S159 **文献标志码:** A

Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Selenium in Soils and Agricultural Products in Ningguo City, Anhui Province

XIA Feiqiang, ZHANG Xiang, YANG Yan, CHEN Pingfeng, LIU Bin

(Anhui Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting Techniques, Hefei 230022, China)

Abstract: In this study, 6 278 topsoil samples and 216 samples of main agricultural products were collected in Ningguo City, Anhui Province, and the total and effective selenium contents in the soil and crop samples were determined, and then the spatial distribution characteristics of soil total selenium content and its main influencing factors were analyzed. The results showed that the average contents of total selenium in soils was 0.645 mg/kg, the percentage of selenium-rich grade was 57.45% in sample number and 70.30% in area, respectively. The content of total selenium in soil was mainly determined by the parent materials, and selenium content were significantly higher in the soils derived from the Sinian and lower Cambrian parent materials than those from the other geologic ages. Furthermore, selenium contents were different in soils under different land use types, which were higher in the orchard and forest than those in the dryland and paddy field. Correlation analysis showed that soil selenium content had significant positive correlations with the contents of organic matter and heavy metals ($P<0.01$) but no correlation with soil pH. The average contents of effective selenium was 0.023 mg/kg in soils, and the average selenium content was 0.065 mg/kg in rice, 0.022 mg/kg in *Carya cathayensis* and 0.074 mg/kg in tea. The selenium enrichment rate was as high as 24.04% in rice and 54.88% in *Carya cathayensis*, indicating that the selenium-rich *Carya cathayensis* has a broad prospect of market development.

Key words: Ningguo City; Soil; Agricultural products; Selenium content; Geochemical characteristics; Influencing factor

硒是一种稀散非金属元素, 在地壳中分布极不均匀。硒作为人体和动物必需的微量元素, 具有抗氧化的作用和调节蛋白质合成的能力, 对人体内的汞、砷、铅、镉等重金属具有拮抗作用^[1]。硒摄入过量会导致硒中毒, 而摄入不足可能导致克山病和大骨节病^[2-3]。

人体通过食物链摄取硒, 而作物硒主要来源于土壤, 因此土壤硒是人体硒的最终来源。我国是缺硒大国, 受地质、地理因素影响, 从黑龙江省到云南省西南部存在一条明显的缺硒地带, 全国约 72% 的地区处于不同程度缺硒状态^[4]。近年来, 随着富硒产业得到广

^①基金项目: 安徽省公益性地质调查项目(2016-g-3-11)资助。

作者简介: 夏飞强(1989—), 男, 安徽望江人, 工程硕士, 工程师, 主要从事勘查地球化学、生态地球化学工作。E-mail: 243807071@qq.com

泛重视,关于土壤和农产品硒含量及其影响因素的研究成为业内关注的热点问题之一。王美珠和章明奎^[5]通过对我国部分地区富硒、缺硒土壤成因的研究,认为成土母质(母岩)类型是导致土壤含硒量高低的主要原因,气候、生物、地形等对土壤含硒量的消长也起着一定作用。黄春雷等^[6]通过浙江省中部典型富硒土壤的调查研究,发现土壤硒含量受控于地质背景,土地利用方式、土壤有机质、土壤质地也是影响土壤硒含量的重要因素。肖高强等^[7]基于云南省盈江县旧城——姐冒地区土壤、岩石及农产品的采样研究,认为土壤硒含量主要受成土母质、土壤硅铝铁率、有机质和 pH 等因素的影响,并在该研究区发现了富硒咖啡、富硒澳洲坚果、富硒稻谷和富硒甘蔗等富硒农产品。综上可见,土壤硒含量及其影响因素在不同地区表现出明显的区域差异性。

安徽省宁国市是我国著名的山核桃主产区,素有“中国山核桃之乡”称号,其种植面积达 30 万亩以上,居安徽省首位、全国第二。但到目前为止,有关宁国市土壤和农产品硒方面的研究尚未见报道。本文基于宁国市(1:50 000)土地质量地球化学调查与评价项目的实施,通过对宁国市表层土壤和农作物(水稻、山核桃、茶叶)中硒元素的地球化学分布特征及其影响因素等进行系统研究,旨在为该地区开发利用富硒土地资源、发展富硒特色农业提供科学依据。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况

宁国市位于安徽省东南部边缘之中段,属地级宣城市管辖的县级市,地跨 30°17′~30°48′N, 118°36′~119°24′E。本研究区覆盖宁国市全域,面积为 2 427.5 km²,全市辖 6 个街道、8 个镇、5 个乡。区内地形总体特征是南高北低,东南部有天目山连绵,西部有黄山余脉延伸入境,中部的羊毫山曲折起伏,最高海拔 1 587 m,最低海拔 30 m。据宁国年鉴(2018)^[8],宁国市属于北亚热带季风亚湿润气候区,年平均气温为 15.6℃,年平均降水量为 1 440.3 mm,年均无霜期 224 d。

研究区属扬子地层区江南地层分区,主要出露南华纪、震旦纪、寒武纪、奥陶纪、志留纪、侏罗纪、白垩纪地层及河谷地带发育的第四纪地层(图 1)。区内断裂构造主要有绩溪断裂和宁国墩断裂。绩溪断裂主要由一系列北北东向断层组成,总体呈北北东 25°~30°方向延伸,倾向南东,倾角 30°~60°不等。宁国墩断裂总体走向 40°~50°,由数条北东、北北东向逆平移断层组成,倾向以南东为主,倾角变化较

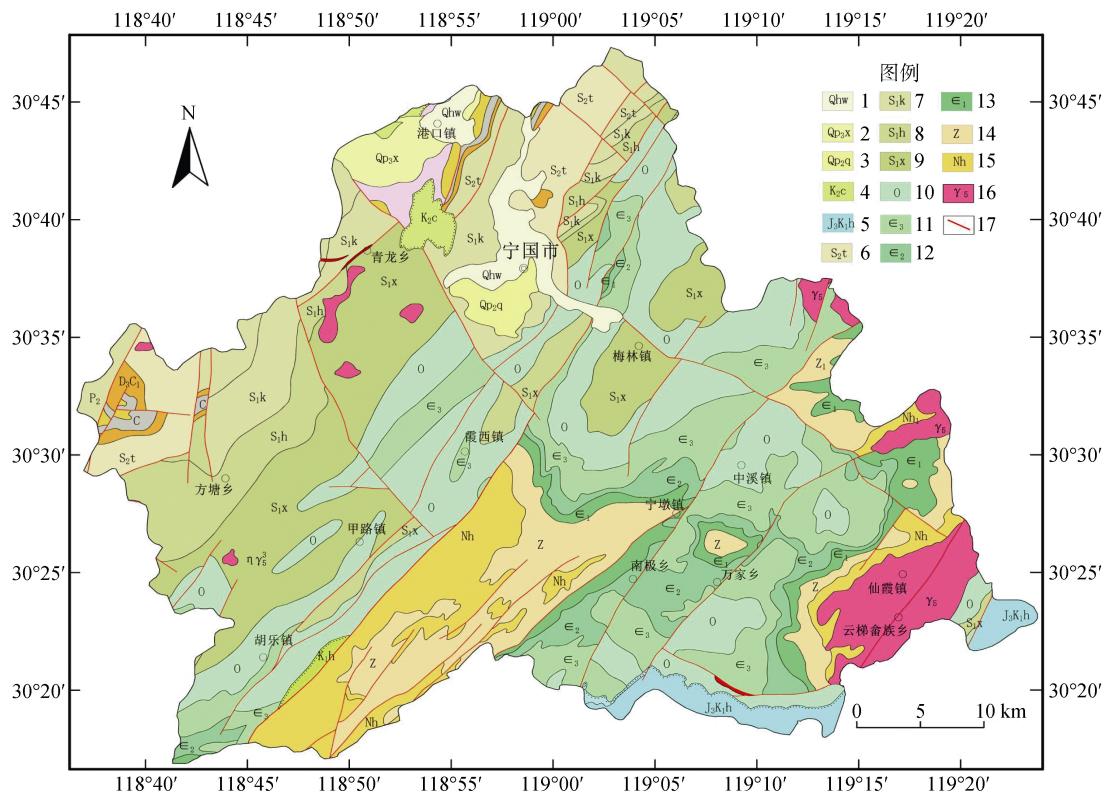
大。岩浆岩主要分布在东南部地区,活动时代为中生代燕山期。侵入岩主要为仙霞岩体和刘村岩体,喷出岩以侏罗纪黄尖组为主^[9]。

研究区土壤类型以红壤、石灰岩土、暗黄棕壤、水稻土为主,土地利用类型主要为有林地、果园、灌木林地和水田,农作物类型以水稻、山核桃、茶叶、板栗为主。

1.2 研究方法

1.2.1 土壤样品采集 采用网格+图斑布点方法,以 1 km² 为采样网格,基本样点布设在网格内最大图斑中。样品部署与采集充分考虑代表性,本次研究共采集表层土壤样品 6 278 件,全区平均采样密度为 2.8 件/km²,耕地、园地、林地 3 种土地利用类型的平均采样密度分别为 9、5、2 件/km²,采样深度为 0~20 cm,采样点位分布见图 2。样品采集时,先用铁锹挖好采样坑,然后用竹片去除与金属采样器接触的土壤,再采集样品。以野外实际确定的采样点为中心,在距离 GPS 定位点直径 20~50 m 范围内采集多个子样等份组合成 1 件土壤样品,各子样点的土地利用类型均相同,耕地采集 5 个子样点,园地、林地采集 3 个子样点。采集的土样挑出根系、秸秆、石块等杂物后充分混匀,四分法留取约 1.5 kg 装入棉布样品袋。采样点均距离田埂 1.5 m 以上,避开沟渠、林带、路边、旧房基、粪堆及微地形高低不平无代表性地段,避让距离一般不低于 20 m。土壤样品采取悬挂晾晒、自然风干的方式,晾晒过程中及时搓揉,避免样品结块、霉变,并对样品中的根系、秸秆、石块、虫体等杂物进行二次剔除。干燥后的样品用木锤敲打,使其恢复至自然粒级状态,样品全部过 10 目尼龙筛后,用四分法混匀分 300 g 送实验室分析,保留 300 g 作为副样装于聚乙烯瓶内长期封存。

1.2.2 农作物样品采集 根据研究区农作物种植特点,选择水稻、山核桃、茶叶作为调查对象,在全市水稻种植区均匀布点采集稻米(中稻)样品 104 件,在该市南部山核桃主产区均匀布点采集山核桃果仁样品 82 件,在该市“黄花云尖”、“野兰香”茶叶原产地青龙乡和方塘乡采集茶叶鲜样 30 件(图 2)。稻米样品以“样方法”采集 0.7 m×0.7 m 范围内所有稻米混合成 1 件样品,山核桃果仁和茶叶样品均以 0.1~0.2 hm² 为采样单元,均匀采集 5 个子样等量混合成 1 件样品。每个农作物样品还采集了对应的根系土样品。样品的采集方法、质量要求、洗涤和保存等各个环节均严格执行 DZ/T 0295—2016《土地质量地球化学评价规范》^[10]。



(1. 第四系芜湖组; 2. 第四系下蜀组; 3. 第四系戚家坝组; 4. 白垩系赤山组; 5. 侏罗系黄尖组; 6. 志留系唐家坞组; 7. 志留系康山组; 8. 志留系河沥溪组; 9. 志留系霞乡组; 10. 奥陶系; 11. 寒武系上统; 12. 寒武系中统; 13. 寒武系下统; 14. 震旦系 Z; 15. 南华系 Nh; 16. 燕山期侵入岩; 17. 断层)

图 1 宁国市地质简图

Fig. 1 Geological sketch map of Ningguo City, Anhui Province

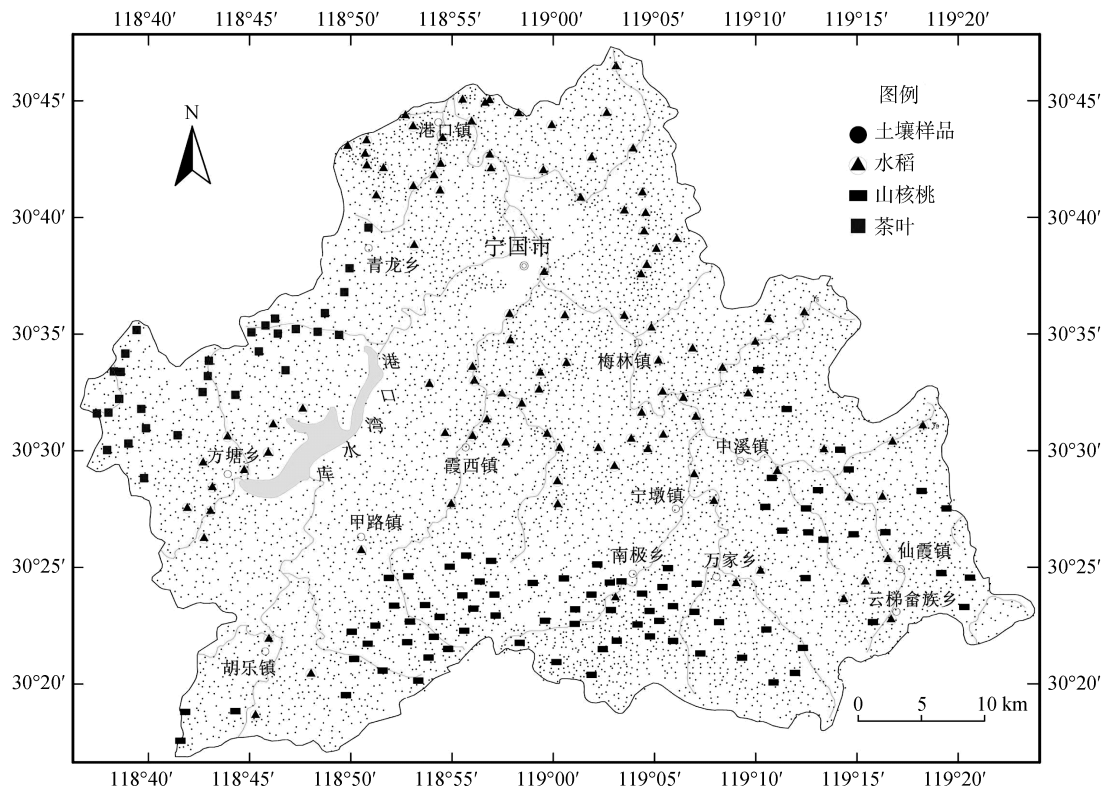


图 2 研究区采样点位图

Fig. 2 Sampling sites in study area

1.2.3 样品测试 样品分析测试由安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检查中心)完成,严格执行 DD 2005-03《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》^[11]、DZ/T 0295—2016《土地质量地球化学评价规范》^[10]等标准要求。全部土壤样品分析硒(Se)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、pH、有机质等 11 项指标。在研究区均匀抽取 1 204 件(占全部样品的 19.18%)土壤样品分析有效硒含量,土壤有效硒用 0.40 mol/L 硝酸溶液浸提,采用原子荧光光谱法测定^[12]。农作物样品分析硒、镉、铬、汞、砷、铅 6 项指标。稻米样品加工成精米待测。不同样品各项指标的分析方法和检出限见表 1。本次土壤样品、农作物样品的各项元素(指标)检出率均为 100%,标准物质分析准确度、精密度合格率均为 100%,重复性检验合格率均为 100%,分析数据准确可靠,满足土地质量地球化学评价的需要。

表 1 各项指标的分析方法及检出限
Table 1 Analysis methods and detection limits of target elements

样品类型	元素/指标	分析方法	检出限(mg/kg)
土壤	Se	AFS	0.008
	Cd	ICP-MS	0.02
	Cr	ICP-AES	3
	Hg	AFS	0.0005
	As	AFS	0.2
	Pb	ICP-MS	2
	Ni	ICP-AES	0.05
	Cu	ICP-AES	1
	Zn	ICP-AES	2
	pH	ISE	0.1*
	有机质	VOL	0.5**
	有效 Se	AFS	0.005
农作物	Se	ICP-MS	0.005
	Cd	ICP-MS	0.001
	Cr	ICP-MS	0.005
	Hg	ICP-MS	0.000 5
	As	AFS	0.01
	Pb	ICP-MS	0.005

注: “*” 无量纲, “**” 单位为 g/kg; AFS 表示原子荧光光谱法; ICP-MS 表示等离子体质谱法; ICP-AES 表示等离子体光谱法; ISE 表示离子选择性电极法; VOL 表示重铬酸钾氧化还原容量法^[13]。

1.3 数据处理

本文数据的描述性统计、Pearson 相关分析运用 Microsoft Excel 2007 和 SPSS 20.0 完成;图件编制运

用中国地质调查局发展研究中心开发的“土地质量地球化学调查与评价数据管理与维护(应用)子系统”、MapGIS 67、ArcGIS 10.0 等软件完成。

2 结果与分析

2.1 土壤硒含量特征

2.1.1 土壤全硒含量特征 宁国市 6 278 件表层土壤样品中全硒含量的变化范围为 0.126~15.10 mg/kg,平均值为 0.645 mg/kg,标准离差为 0.899 mg/kg,变异系数为 139.3%。与我国其他地区表层土壤全硒含量相比(表 2),宁国市表层土壤全硒含量平均值与广东省普宁市富硒土壤研究结果较为接近,显著高于典型缺硒的三峡库区(重庆段),高于安徽石台、赣南、四川屏山、浙江嘉善、福建寿宁等富硒地区,低于典型富硒的湖北省恩施州、陕西省紫阳县,是全国土壤硒含量均值的 2.22 倍。根据谭见安^[14]对我国硒元素生态景观安全阈值的划分标准(表 3),运用中国地质调查局发展研究中心开发的“土地质量地球化学调查与评价数据管理与维护(应用)子系统”对研究区二调图斑进行赋值并采用距离加权反比插值法得到宁国市表层土壤全硒含量空间分布图(图 3),经统计发现,研究区表层土壤以富硒为主,富硒土壤样点数和面积占比分别为 57.45%、70.30%;其次为足硒土壤,样点数和面积占比分别为 39.26%、28.40%;存在极少量硒中毒和潜在硒不足土壤,无硒不足土壤。从空间分布来看,宁国市富硒土壤在港口镇、青龙乡、方塘乡西北部、河沥溪街道、竹峰街道、胡乐镇东部和西南部、甲路镇东南部、霞西镇、宁墩镇、中溪镇、南极乡、万家乡、仙霞镇北部以及云梯畲族乡东部呈集中连片分布。

表 2 宁国市及其他地区土壤全硒含量
Table 2 Soil selenium contents in Ningguo City and other regions

地区	平均值 (mg/kg)	变异系数 (%)	范围(mg/kg)	数据来源
宁国市	0.645	139.3	0.13~15.10	本文
三峡库区(重庆段)	0.16	103.1	0.006~5.79	[15]
安徽石台	0.5556	—	—	[16]
赣南	0.44	66.5	0.05~3.69	[17]
浙江嘉善	0.33	12.0	0.06~2.73	[18]
四川屏山	0.24	60.9	0.046~1.27	[19]
福建寿宁	0.44	52.88	0.10~1.69	[20]
广东普宁	0.63	—	0.16~2.01	[21]
湖北恩施	0.72	—	—	[22]
陕西紫阳	0.94	221.19	0.001 5~36.685 4	[23]
全国	0.29	87.9	0.05~0.99	[24]

表 3 土壤硒含量分级标准与分级样点占比
Table 3 Grading standard of soil selenium content and grade proportions of sample numbers

含量分级	全量硒 (mg/kg)	硒效应	样点数占比 (%)	面积占比 (%)
缺乏	<0.125	硒不足	0	0
边缘	0.125 ~ 0.175	潜在硒不足	1.39	0.08
中等	0.175 ~ 0.4	足硒	39.26	28.40
高	0.4 ~ 3.0	富硒	57.45	70.30
过剩	>3.0	硒中毒	1.90	1.21

2.1.2 土壤有效硒含量特征 土壤全硒含量体现的是土壤中硒元素的总体水平,其中能够被植物吸收利用的部分被称为有效硒,农作物中硒含量水平不仅与土壤全硒含量有关,更取决于土壤硒的生物有效性。相关研究表明,土壤有效硒含量占全硒的比重很

少,一般不到 5%,与土壤中硒的形态、价态以及土壤性质有关^[25]。

宁国市 1 204 件表层土壤样品中有效硒含量的变化范围为 0.001 ~ 0.142 mg/kg,平均值为 0.023 mg/kg,标准离差为 0.014 mg/kg,变异系数为 59.4%。与其他地区相比,宁国市表层土壤有效硒含量平均值高于安徽省庐江县土壤有效硒含量平均值(0.018 mg/kg)^[26],略高于海南省农田土壤有效硒含量平均值(0.022 mg/kg)^[27]。研究区土壤硒有效度(有效硒含量/全硒含量×100%)为 0.28% ~ 14.13%,平均值为 4.77%。通过对研究区土壤有效硒含量和全硒含量的 Pearson 相关性分析发现,有效硒含量与全硒含量呈显著正相关特征,相关系数为 0.428($P<0.01$),表明土壤有效硒含量随全硒含量的增加而增加。

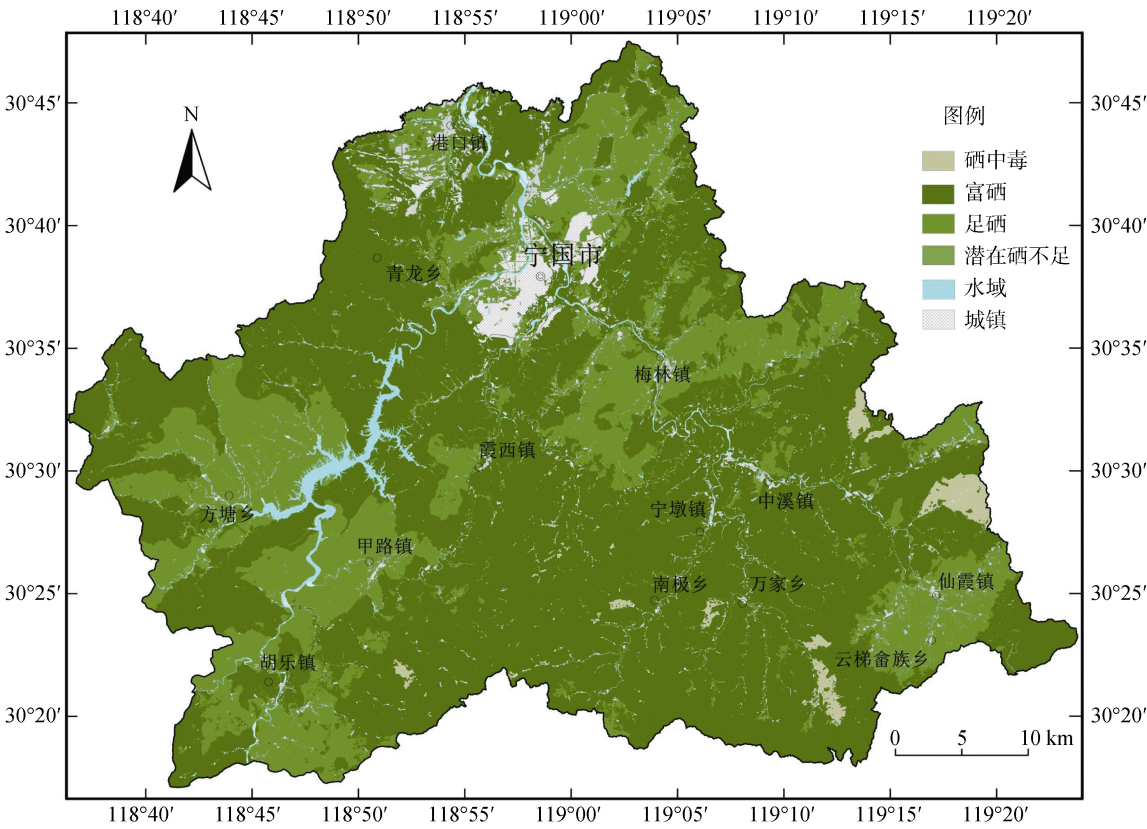


图 3 宁国市土壤硒含量空间分布
Fig. 3 Spatial distribution of soil selenium content in Ningguo City

2.1.3 土壤硒含量的影响因素 1)成土母质。研究区地处皖南山地丘陵区,湿润多雨的气候和低山、丘陵地形导致区内风化作用较为强烈,母岩风化的产物是土壤硒的主要物质来源。贾十军^[28]通过对安徽省富硒土壤成因的研究,认为自然成因富硒土壤根据地质背景可以分为两种类型:硒高背景岩石风化形成的富硒土壤和特殊沉积环境下形成的富硒土壤。对比研

究区内几种主要母质发育的土壤中硒含量(表 4),可以发现,研究区震旦系(蓝田组-皮园村组)和寒武系下统(荷塘组-大陈岭组)地层发育的土壤硒元素含量平均值显著高于其他地质单元,分别为 1.776 mg/kg 和 1.963 mg/kg,富硒岩石为黑色岩系,岩性主要为碳质硅质页岩、碳质硅质泥岩、硅质岩,属于典型的硒高背景岩石风化形成的富硒土壤,主要分布在宁国南部

和东南部的丘陵山区。南华系(休宁组-南沱组)地层发育土壤硒含量平均值为 0.744 mg/kg, 岩性主要为砂岩、粉砂岩和粉砂质泥岩。寒武系地层发育土壤硒含量总体较高, 除下统(荷塘组-大陈岭组)为全区最高外, 中统(杨柳岗组)和上统(华严寺组-西阳山组)发育的土壤硒含量平均值也分别达到 0.932 mg/kg 和 0.585 mg/kg, 主要岩性为泥质灰岩和碳质硅质泥岩。侏罗系火山岩发育土壤硒含量平均值为 0.673 mg/kg, 主要岩性为流纹质、英安质含砾晶屑凝灰岩。从平均

值来看, 研究区南华系、震旦系、寒武系、奥陶系、志留系霞乡组和唐家坞组、侏罗系黄尖组、第四系下蜀组和芜湖组发育土壤均达到富硒标准($Se \geq 0.4 \text{ mg/kg}$), 而志留系河沥溪组和康山组、白垩系赤山组、第四系戚家矶组以及燕山期侵入岩体发育土壤均低于富硒标准。研究区内花岗岩发育土壤硒含量平均值仅为 0.311 mg/kg, 表明其为含硒量较低的成土母质。综上所述, 研究区不同成土母质发育土壤硒含量存在明显差异, 土壤中的硒含量主要受成土母质控制。

表 4 不同成土母质土壤硒元素地球化学特征值
Table 4 Geochemical characteristics of selenium contents in soils of different parent materials

时代	地层	岩性	样本数 (件)	最大值 (mg/kg)	最小值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准离差 (mg/kg)	变异系数 (%)
第四系	芜湖组	粉砂质、泥炭质亚黏土、砾卵石	185	1.377	0.183	0.405	0.156	38
	下蜀组	黄褐、棕褐色砂质黏土	134	0.700	0.186	0.400	0.089	22
	戚家矶组	赫红色蠕虫状黏土、泥砾	42	0.620	0.186	0.353	0.096	27
白垩系	赤山组	紫红色砾岩、砂岩、粉砂岩	51	0.954	0.227	0.398	0.123	31
侏罗系	黄尖组	流纹质、英安质含砾晶屑凝灰岩	92	1.697	0.127	0.673	0.233	35
志留系	唐家坞组	细砂岩、粉砂岩、石英砂岩	353	1.209	0.132	0.438	0.211	48
	康山组	灰绿色、黄绿色砂岩, 细砂岩	300	1.302	0.139	0.399	0.184	46
	河沥溪组	细砂岩、粉砂岩及粉砂质泥岩	268	1.174	0.134	0.316	0.146	46
	霞乡组	细砂岩、粉砂岩夹粉砂质泥岩	751	1.695	0.126	0.431	0.208	48
奥陶系	印渚埠组-长坞组	泥岩、页岩夹灰岩、细砂岩、粉砂岩、粉砂质泥岩夹泥岩	1327	2.783	0.131	0.469	0.262	56
寒武系上统	华严寺组-西阳山组	泥质灰岩、瘤状泥质灰岩	965	3.946	0.153	0.585	0.263	45
寒武系中统	杨柳岗组	透镜状泥质灰岩、炭质硅质泥岩	330	7.599	0.199	0.932	0.799	86
寒武系下统	荷塘组-大陈岭组	黑色炭质硅质泥岩、硅质页岩	208	14.437	0.153	1.963	2.355	120
震旦系	蓝田组-皮园村组	炭质页岩、肋骨状灰岩、硅质岩	449	15.100	0.166	1.776	2.061	116
南华系	休宁组-南沱组	砂岩、粉砂岩、粉砂质泥岩, 含砾砂泥岩、含砾粉砂岩	360	12.640	0.129	0.744	1.031	139
燕山期	仙霞岩体	中粗粒二长花岗岩	290	1.250	0.141	0.311	0.146	47

2)土地利用方式。土地利用方式对土壤硒含量的影响是综合作用的结果, 主要体现为人类活动对土壤性质和土壤生产力的改变^[29]。不同土地利用方式下的土壤硒含量存在明显差异, 对比研究区内几种主要(样本数>30)土地利用方式下土壤硒含量(表 5), 可以看出园地(茶园、果园)和林地(有林地、灌木林地、其他林地)土壤硒含量显著高于耕地(水田、旱地)土壤, 其中茶园土壤硒含量最高, 平均值达 0.838 mg/kg, 水田和旱地土壤硒含量相对较低, 平均值分别为 0.442、0.407 mg/kg。园地土壤硒含量高一方面是因为在以强酸性红壤为主的园地土壤中, 硒元素易被红壤中的铁铝氧化物和黏土矿物吸附; 另一方面是因为宁国市南部广泛分布的山核桃园地土壤成土母质主要为硒高背景地层。林地土壤硒含量高是由于在林地生态系统中, 富硒母岩经风化堆积作用转化为土壤硒

源, 经植物吸收后存在于枯枝败叶中返回地表, 再经过腐殖化和有机质矿化过程, 形成土壤-植物-土壤的反复循环, 进而在表层土壤富集, 加之林地土壤受人为干扰较小, 导致林地土壤硒含量升高^[30]。而在水田、旱地生态系统中, 由于长期的耕作使得土壤有机质被大量消耗, 土壤有机结合态的硒迁移速率和吸收速率增加, 从而导致土壤中硒含量相对较低^[17]。

3)土壤理化性质。土壤 pH、有机质等是土壤重要的理化指标, 对土壤中硒元素含量具有不同程度的影响。运用 Pearson 相关分析对研究区表层土壤硒含量与 pH、有机质含量及重金属元素含量进行相关性分析, 结果(表 6)表明, 表层土壤硒含量与土壤有机质及主要重金属元素含量均呈显著正相关关系($P<0.01$), 与土壤 pH 无明显相关性。

表 5 不同土地利用方式土壤硒元素地球化学特征值
Table 5 Geochemical characteristics of soil selenium contents under different land use types

土地利用方式	样品数(件)	最大值(mg/kg)	最小值(mg/kg)	平均值(mg/kg)	标准离差(mg/kg)	变异系数(%)
水田	1 511	4.015	0.131	0.442	0.306	69
旱地	115	1.269	0.149	0.407	0.165	41
果园	843	6.936	0.155	0.702	0.542	77
茶园	72	13.527	0.156	0.838	1.848	221
有林地	3 156	15.100	0.126	0.733	1.134	155
灌木林地	279	10.535	0.127	0.734	0.809	110
其他林地	151	5.862	0.169	0.588	0.690	117

表 6 土壤硒含量与其他属性之间的相关性
Table 6 Correlation between soil selenium content with other properties

土壤属性	pH	有机质	As	Cd	Hg	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn
相关系数(r)	-0.025	0.274**	0.210**	0.339**	0.420**	0.162**	0.507**	0.366**	0.617**	0.292**

注：*表示在 $P<0.01$ 水平(双侧)显著相关。

土壤 pH 是土壤的一项重要理化性质，它取决于土壤溶液中 H^+ 的浓度，pH 的高低不仅能反映土壤本身的酸碱程度，而且与很多元素的形态分布有着紧密的关系，也会直接影响作物对元素的吸收和利用。研究区土壤 pH 范围为 4.1~8.4，平均值为 5.5，整体表现为酸性和强酸性的土壤环境，其中酸性($5.5 \leq pH < 6.5$)土壤面积占比 28.74%，强酸性($pH < 5.5$)土壤面积占比 67.29%。有研究表明，在碱性土壤中，硒主要以硒酸盐(Se^{6+})形式存在，迁移能力较强且易被植物吸收，具有较高的生物有效性；在酸性土壤中，硒主要以亚硒酸盐(Se^{4+})的形式存在，易被土壤中的铁铝氧化物和黏土矿物吸附而稳定存在，导致生物有效性相对较低^[31]。杨忠芳等^[32]研究认为，在中碱性土壤中硒含量基本不受 pH 制约，而在酸性土壤条件下，随着 pH 下降土壤硒含量可迅速增加。王秋爽等^[29]研究发现，表层土壤酸碱度与全硒含量存在极显著负相关。本研究未发现表层土壤硒含量与 pH 之间的相关性，可能与研究区 96.03% 的土壤均呈酸性($pH < 6.5$)，没有较大波动有关。

有机质是土壤中重要的组成成分，有机质对硒有明显的吸附和固定作用，富有有机质是土壤富硒的有利因素。研究区土壤有机质含量范围为 3.1~164.3 g/kg，平均值为 26.7 g/kg，依据 DZ/T 0295—2016《土地质量地球化学评价规范》^[10]，研究区有面积占比为 87.05% 的土壤有机质含量达到“中等”以上(>20 g/kg)水平。研究区表层土壤硒含量与有机质含量相关系数为 0.274(表 6)，表现出显著的正相关性($P<0.01$)，表明土壤有机质含量越丰富，土壤硒的含量相对越高，该结论与黄春雷等^[6]、刘道荣等^[33]在浙江金华、常山

等地的研究结论一致。

研究区表层土壤硒含量与砷、镉、汞、铅、铬、镍、铜、锌等重金属元素均表现出显著正相关性(表 6)，这是因为砷、镉、汞、铅、铜、锌等元素多以硫化物形式存在，而硒的地球化学性质与硫相似，二者易以类质同象伴生，所以在原生矿物中硒易与上述金属元素结合形成化合物。在岩石风化形成土壤的过程中，土壤继承了原生矿物中的元素伴生关系。余涛等^[34]通过聚类分析研究认为，镍、镉、铬、硒等元素在一定程度上指示了黑色岩系的特征。研究区蓝田组、皮园村组、荷塘组、大陈岭组、杨柳岗组地层岩性为黑色岩系，也是引起土壤中硒与镍、镉、铬等元素呈正相关性的重要因素。

2.2 农产品硒含量特征

本次研究共采集农作物样品 216 件，各类农作物及根系土中硒含量参数统计见表 7。104 件稻米样品中硒含量为 0.018~0.462 mg/kg，平均值为 0.065 mg/kg。参照国家标准 GB/T 22499—2008《富硒稻谷》^[35]，有 70 件稻米样品硒含量达富硒标准(0.04~0.30 mg/kg)，达标率为 67.3%；有 49 件稻米样品重金属超标，其中镉超标样品有 46 件，铅、汞、砷超标样品分别有 1、3、2 件，铬无超标样品。硒含量达标且无重金属超标的样品即富硒稻米有 25 件，富硒率(某类农作物富硒样品数/该类农作物总调查样品数 $\times 100\%$)为 24.04%。富硒稻米主要分布在港口、方塘、梅林、汪溪等地，其中港口镇稻米富硒率高达 64.29%。

82 件山核桃果仁样品中硒含量为 0.003~0.044 mg/kg，平均值为 0.022 mg/kg。参照陕西省地方标准 DB61/T 556—2018《富硒含硒食品与相关产

品硒含量标准》^[36], 有 51 件山核桃样品达富硒标准 0.02 mg/kg, 占比 62.19%; 铅超标样品有 8 件, 镉无超标样品。硒含量达富硒标准且无重金属超标的样品即富硒山核桃有 45 件, 富硒率达 54.88%。富硒山核桃主要分布在中溪、仙霞、甲路、万家、南极等乡镇。

30 件茶叶样品中硒含量为 0.055 ~ 0.098 mg/kg, 平均值为 0.074 mg/kg, 均低于农业部 NY/T600—2002《富硒茶》^[37]标准 0.25 mg/kg, 茶叶中无重金属超标现象。

采用富集系数(k =农作物硒含量/根系土硒含量)

来反映农作物从土壤环境中吸收或摄取微量元素的能力,不同农作物吸收富集土壤硒元素的能力存在差异。本次研究结果显示(表 7), 稻米、山核桃果仁、茶叶的富集系数分别为 0.140、0.025、0.174, 表明茶叶的富硒能力最强, 稻米次之, 山核桃果仁的富硒能力相对较弱。但由于茶叶不同于稻米和山核桃果仁, 其只有在冲泡过程中由茶叶转移到茶水中的硒才能被人体吸收, 因而富硒茶对硒元素的含量标准要求相对较高, 调查样品硒含量均未达标。同时由于茶叶根系土的 pH 平均值为 4.8, 酸性极强, 在一定程度上影响了根系土硒的生物有效性。

表 7 农作物及根系土中硒含量参数统计
Table 7 Statistics of selenium content parameters in crops and rhizosphere soils

指标	样本数(件)	最大值(mg/kg)	最小值(mg/kg)	平均值(mg/kg)	硒含量达标样数(件)	富硒样数(件)	富集系数(k)
稻米硒	104	0.462	0.018	0.065	70	25	0.140
水稻根系土硒	104	3.044	0.179	0.464			
山核桃果仁硒	82	0.044	0.003	0.022	51	45	0.025
山核桃根系土硒	82	2.314	0.299	0.886			
茶叶硒	30	0.098	0.055	0.074	0	0	0.174
茶树根系土硒	30	0.959	0.220	0.426			

注: 稻米富硒标准参照国标 GB/T 22499—2008《富硒稻谷》^[35], 山核桃富硒标准参照陕西省地方标准 DB61/T 556—2018《富硒含硒食品与相关产品硒含量标准》^[36], 茶叶富硒标准参照农业部标准 NY/T 600—2002《富硒茶》^[37], 重金属限量标准执行 GB 2762—2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》^[38]。

对研究区内主要农作物及根系土中硒含量进行相关性分析发现, 稻米硒含量与根系土硒含量的相关系数高达 0.869, 呈高度正相关关系($P<0.01$), 表明区内稻米硒随根系土硒的富集而相应富集, 土壤硒含量对稻米硒含量有重要影响。山核桃果仁硒、茶叶硒含量与根系土硒含量均无明显相关性。

4 结论

1)研究区富硒土壤资源丰富, 全区表层土壤全硒含量平均值为 0.645 mg/kg, 是全国表层土壤硒含量均值(0.29 mg/kg)的 2.22 倍; 土壤有效硒含量平均值为 0.023 mg/kg, 土壤硒有效度平均值为 4.77%。研究区表层土壤以富硒、足硒为主, 富硒土壤样点数和面积占比分别达 57.45% 和 70.30%, 表明宁国市具有较大的开发富硒资源潜力。

2)研究区表层土壤硒含量主要受成土母质控制, 震旦系、寒武系下统发育土壤硒含量显著高于其他成土母质发育土壤。土地利用方式对土壤硒的迁移富集也具有一定程度的影响, 园地和林地土壤硒含量显著高于水田和旱地。研究区表层土壤硒含量与有机质、重金属元素含量存在显著的正相关关系($P<0.01$), 与

土壤 pH 没有显著相关性。硒高背景地层、富含有机质是研究区土壤富硒的重要因素。

3)研究区内水稻、山核桃富硒率较高, 分别达到 24.04%、54.88%, 稻米镉超标现象明显, 超标率为 44.23%。富硒稻米主要分布在港口镇, 富硒山核桃主要分布于中溪镇、仙霞镇、甲路镇、万家乡、南极乡。

致谢: 感谢安徽省地球物理地球化学勘查技术院程乃福、盛勇、黄博、程正发等专家的指导、帮助和宁国市土地质量地球化学调查与评价项目组全体成员的辛苦付出。

参考文献:

[1] 马秀杰, 张跃安. 硒对人体健康影响研究进展[J]. 中国公共卫生, 2009, 25(8): 1021–1023.

[2] 葛晓立, 李家熙, 万国江, 等. 张家口克山病地区土壤硒的地球化学形态研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(4): 254–258.

[3] 张丽珊, 朱岩, 可夫, 等. 东北大骨节病区主要土壤腐殖酸硒与大骨节病关系的研究[J]. 应用生态学报, 1990, 1(4): 333–337.

[4] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.

- [5] 王美珠, 章明奎. 我国部分高硒低硒土壤的成因初探[J]. 浙江农业大学学报, 1996(1): 89-93.
- [6] 黄春雷, 宋明义, 魏迎春. 浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4405-4410.
- [7] 肖高强, 宗庆霞, 向龙洲, 等. 云南省盈江县旧城一姐冒地区土壤和农产品硒地球化学特征及影响因素[J]. 物探与化探, 2020, 44(2): 412-418.
- [8] 宁国市地方志办公室. 宁国年鉴(2018)[J]. 合肥: 黄山书社, 2018.
- [9] 谷晓阳. 基于 GIS 技术的宁国市生态地质环境评价[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [10] 中华人民共和国国土资源部. 土地质量地球化学评价规范: DZ/T 0295—2016 [S]. 北京: 地质出版社, 2016.
- [11] 中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行): DD 2005-03 [S]. 北京: 地质出版社, 2005.
- [12] 黄春雷, 魏迎春, 简中华, 等. 浙中典型富硒区土壤硒含量及形态特征[J]. 地球与环境, 2013, 41(2): 155-159.
- [13] 中华人民共和国国土资源部. 区域地球化学样品分析方法第 27 部分: 有机碳量测定重铬酸钾容量法: DZ/T 0279.27—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [14] 谭见安. 环境生命元素与克山病: 生态化学地理研究[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996.
- [15] 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.
- [16] 夏琼, 高东升, 高雅, 等. 安徽省石台县富硒土壤资源调查与评价[J]. 安徽地质, 2017, 27(4): 314-316.
- [17] 周墨, 陈国光, 张明, 等. 赣南地区土壤硒元素地球化学特征及其影响因素研究: 以青塘—梅窖地区为例[J]. 现代地质, 2018, 32(6): 1292-1301.
- [18] 胡艳华, 王加恩, 蔡子华, 等. 浙北嘉善地区土壤硒的含量、分布及其影响因素初探[J]. 地质科技情报, 2010, 29(6): 84-88.
- [19] 刘晓波, 张华, 金立新, 等. 四川省屏山县土壤硒地球化学特征及影响因素[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2246-2252.
- [20] 吴俊. 福建省寿宁县富硒土壤地球化学特征[J]. 物探与化探, 2018, 42(2): 386-391.
- [21] 蒋慧豪, 罗杰, 蔡立梅, 等. 广东省普宁市土壤硒的分布特征及影响因素研究[J]. 现代地质, 2019, 33(1): 161-168.
- [22] 唐世琪, 万能, 曾明中, 等. 恩施地区土壤与农作物硒镉地球化学特征[J]. 物探与化探, 2020, 44(3): 607-614.
- [23] 张建东, 王丽, 王浩东, 等. 紫阳县土壤硒的分布特征研究[J]. 土壤通报, 2017, 48(6): 1404-1408.
- [24] 刘铮. 中国土壤微量元素[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996.
- [25] 梁东丽, 彭琴, 崔泽玮, 等. 土壤中硒的形态转化及其对有效性的影响研究进展[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 374-380.
- [26] 杨奎. 安徽省庐江县潜在富硒土壤硒生物有效性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [27] 吉清妹, 潘孝忠, 张冬明, 等. 海南农田土壤有效硒含量与分级及其影响因素[J]. 广东农业科学, 2016, 43(3): 88-92, 193.
- [28] 贾十军. 安徽省富硒土壤评价标准及富硒土壤成因浅析[J]. 资源调查与环境, 2013, 34(2): 133-137.
- [29] 王秋爽, 罗杰, 蔡立梅, 等. 广东省揭西县土壤硒的分布特征及影响因素研究[J]. 土壤, 2018, 50(6): 1126-1133.
- [30] 曹容浩. 福建省龙海市表层土壤硒含量及影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3): 282-288.
- [31] 文帮勇, 张涛亮, 李西周, 等. 江西龙南地区富硒土壤资源开发可行性研究[J]. 中国地质, 2014, 41(1): 256-263.
- [32] 杨忠芳, 余涛, 侯青叶, 等. 海南岛农田土壤 Se 的地球化学特征[J]. 现代地质, 2012, 26(5): 837-849.
- [33] 刘道荣, 徐虹, 周漪, 等. 浙西常山地区富硒土壤特征及成因分析[J]. 物探与化探, 2019, 43(3): 658-666.
- [34] 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.
- [35] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 富硒稻谷: GB/T 22499-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [36] 陕西省质量技术监督局. 富硒含硒食品与相关产品硒含量标准: DB 61/T 556—2018[S]. 2018.
- [37] 中华人民共和国农业部. 富硒茶: NY/T 600—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [38] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.