

青海东部农田土壤硒分布特征及其影响因素^①

宋晓珂¹, 李宗仁¹, 王金贵^{1,2*}

(1 青海大学农牧学院农林系, 西宁 810016; 2 三江源生态与高原农牧业国家重点实验室, 西宁 810016)

摘要: 植物中硒被认为是人体摄入硒的主要来源, 而且大多数植物是从土壤中吸收硒。因此, 不同地区土壤硒含量的高低直接影响到该地区食物中的硒含量。本研究以青海省平安地区农田土壤为研究对象, 用原子荧光光谱法进行了土壤全硒含量和形态及价态的测定, 对平安地区农田土壤全硒含量分布特征及其与成土母质、土壤类型的关系进行了研究。结果表明, 平安地区土壤全硒含量变化范围为 0.089~0.782 mg/kg, 平均值为 0.418 mg/kg, 其中 58% 的土壤属于富硒土壤范畴。研究区域耕种淡栗钙土全硒含量最高, 平均值为 0.574 mg/kg; 而灌淤黄土全硒含量最低, 平均值为 0.293 mg/kg。成土母质中, 古近-新近系西宁群红色泥岩中硒含量最高, 平均值为 0.82 mg/kg。平安地区富硒土壤中硒的富集主要来源于古近-新近系西宁群红色泥岩风化。土壤中硒的赋存形态主要以有机结合态为主, 铁锰氧化物结合态硒含量最少。可溶态硒和可交换态及碳酸盐结合态硒均以六价硒为主要赋存价态。平安地区富硒土壤中硒含量适宜, 供硒潜力较大, 且该地区受外界环境污染较少, 具有良好的开发利用前景。

关键词: 青海东部; 农田土壤; 硒; 分布特征; 影响因素

中图分类号: S159.2 **文献标识码:** A

硒(Se)是一种人体和动物必需的微量元素之一, 然而其在地壳中的丰度仅为 0.13 mg/kg^[1], 其丰缺对人体和动物的健康均会产生重大影响。硒缺乏(< 40 μg/d)、充足(约 110 μg/d)和毒害剂量(> 400 μg/d)间的差异比较小^[2-3], 其兼具营养、毒性、解毒三重生物学功能, 因此被誉为“生命之火”、“生命保护剂”^[4]。在我国克山地区发现的克山病与大骨节病就是因为硒缺乏所引起的典型疾病, 美国发现的被称为“碱性病”或“瞎撞病”及我国新疆发现的脱甲病等就是摄入了含硒量较高的植物所致^[5]。研究表明, 硒对动物体具有抗氧化、清除体内自由基、抗衰老、加强心肌机能、增强免疫能力等功效^[6-7]。然而, 我国是一个缺硒国家^[8], 在我国属于低硒或缺硒区的县市占 72%, 其中约 1/3 的地区属于严重缺硒区^[9], 约 7 亿多的人口生活在缺硒地区^[10-11]。人体摄取硒的主要来源是食物, 由于大多数植物是从土壤中吸收硒, 因此, 不同地区土壤硒含量的高低直接影响到该地区食物中的硒含量^[12-13]。青海省国土资源厅于 2010 年 1 月 25 日发布青海东部地区多目标区域地球化学调查获取重要研究成果, 首次在平安-乐都一带发现了大约

840 km² 的富硒土壤资源^[14], 从宏观尺度上摸清了该地区富硒土地质量“家底”。近年来富硒农产品越来越受到人们的重视, 同时也提高了富硒农产品的附加值^[15]。因此, 本文在多目标区域地球化学调查研究的基础上进行了小尺度农田土壤硒含量、形态及价态的分析研究, 旨在为合理开发该地区富硒农田土壤资源和富硒农产品的生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域(平安区)位于青海东部(101°49′~102°10′E, 36°15′~36°34′N), 地处湟水河中游, 北隔湟水与互助相望, 南接化隆县以青沙山为界, 西与西宁、湟中接壤, 东与乐都县相连。地貌以谷地、低中山为主, 湟水河由西向东流经北境。全区南北长 33.6 km, 东西宽为 23 km, 总面积约为 770 km², 其中农田耕地面积 214 km², 占全区土地面积的 27.8%。属大陆性半干旱气候, 年平均气温 7.6 °C, 年降水量 248~600 mm, 年蒸发量 1 836.3 mm, 海拔 2 066~4 167 m。为一年一熟的农作区, 主栽粮食作物有春

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(41401354)和青海省自然科学基金项目(2014-ZJ-928Q)资助。

* 通讯作者(348533259@qq.com)

作者简介: 宋晓珂(1993—), 女, 青海西宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为硒的土壤环境化学转化。E-mail: 775851257@qq.com

小麦、青稞、豌豆、蚕豆、马铃薯、油菜等。

1.2 样品采集和土壤理化性质的测定

本试验土壤样品采自平安区 5 个乡镇 36 个村庄的农田土壤, 每个采样点在 20 m×20 m 的区域随机选择 6 个样点, 采集表土层(0~20 cm)土壤, 混匀后采用四分法, 最后预留 1 kg 土样带回实验室, 去除植物残体, 在室内自然风干, 分别过 60 目和 100 目

尼龙筛, 装自封袋备用。共采集土壤样品 213 份。土壤 pH 用无 CO₂ 水浸提(水土比 2.5:1), pH 计测定; 有机质用外加热法测定; 碳酸钙含量用气量法测定; 阳离子交换量用乙酸铵交换法测定; 络合态铝用焦磷酸钠提取-铝试剂比色法测定; 络合态铁用 KMnO₄ 冷消化-邻啡罗啉比色法测定; 黏粒含量用激光粒度仪测定。测试结果见表 1。

表 1 研究区域土壤理化性质(n=213)
Table 1 Soil physiochemical properties in study area

统计项	pH(H ₂ O)	有机质(g/kg)	碳酸钙(g/kg)	阳离子交换量(cmol/kg)	络合态铝(mg/kg)	络合态铁(mg/kg)	黏粒(g/kg)
平均值	8.28	19.17	123.83	26.39	44.23	31.24	320.2
变幅	7.94~8.57	16.38~30.4	112.6~195.0	15.7~37.2	13.20~76.80	10.90~61.50	248.0~441.0
标准差	0.09	4.65	24.92	6.93	18.38	14.71	62.9
变异系数(%)	1.09	24.25	20.12	26.26	41.56	47.09	196.4

1.3 土壤全硒含量的测定

准确称取土壤样品 0.250 0 g 于聚四氟乙烯消化罐内, 加入 7 ml HNO₃ 和 1 ml HF, 放置片刻, 加盖密封, 放入微波消解炉中按表 2 中的消解条件进行消解。消解结束后, 取出罐体, 放至室温。然后将罐体中的消解液转移至聚四氟乙烯坩埚中, 加 1 ml HClO₄, 将坩埚放于电热板上赶酸, 赶酸温度调节至 150 °C。待消化液剩余约 1 ml, 停止赶酸, 将聚四氟乙烯坩埚冷却至室温后用超纯水将消解液转移入 25 ml 容量瓶内定容, 定容后消解液经 0.45 μm 滤膜抽滤 10 ml 于离心管中, 最后采用氢化物发生-原子荧光光谱法进行测定。

表 2 土壤微波消解条件
Table 2 Conditions of microwave digestion

步骤	升温时间(min)	温度(°C)	保持时间(min)
1	5	120	5
2	5	150	5
3	5	180	20

1.4 土壤硒形态分级方法

土壤硒形态分级及处理参照瞿建国等^[16]的逐级连续浸提方法, 经分级浸提将土壤中的硒分为 5 种结合形态。其中: 可溶态硒(soluble selenium, SOL-Se)用 0.25 mol/L KCl 25 °C 浸提 1 h, 4 000 r/min 离心 10 min; 可交换态及碳酸盐结合态硒(exchangeable and carbonate-bound selenium, EX-Se)用 0.7 mol/L KH₂PO₄(pH 5.0)25 °C 浸提 4 h, 4 000 r/min 离心 10 min; 铁锰氧化物结合态硒(iron and manganese oxides-bound selenium, FMO-Se)用 2.5 mol/L HCl, 90 °C 浸提 4 h, 间歇振荡, 4 000 r/min 离心 10 min;

有机结合态硒(organic matter-bound selenium, OM-Se)用 5% K₂S₂O₈ 8 ml 和(1:1)HNO₃ 2 ml, 置于 90 °C 恒温水浴中加热 3 h, 并间歇振荡, 4 000 r/min 离心 10 min; 残渣态硒(residual selenium, RES-Se)的测定方法同土壤全硒含量的测定。

1.5 土壤硒价态测定方法

可溶态硒提取液中 Se⁴⁺ 的测定: 取 1 ml 的上清液于 25 ml 容量瓶中, 用 6% HCl 稀释后直接测定, 提取液中 Se⁶⁺ 的含量用差减法求得。取上清液 1 ml 加入 25 ml 容量瓶中, 加入 3 ml 6 mol/L HCl, 然后 100 °C 水浴还原 15 min, 稀释至 25 ml 后测定。此时, 测定的硒浓度为 Se⁴⁺ 与 Se⁶⁺ 之和, 扣除 Se⁴⁺ 浓度后便为提取液中的 Se⁶⁺ 含量。提取液中 Se²⁺ 的含量同样用差减法求得。取上清液 1 ml 加入 25 ml 的容量瓶中, 加入 5 ml 5% K₂S₂O₈, 在 90 °C 水浴条件下氧化 1 h, 然后再加入 3 ml 6 mol/L HCl, 100 °C 水浴还原 15 min, 稀释至 25 ml 后测定。此时, 测定的硒浓度为 Se⁴⁺、Se⁶⁺ 和 Se²⁺ 之和, 扣除 Se⁴⁺ 和 Se⁶⁺ 浓度后便为提取液中的 Se²⁺ 含量。可交换态及碳酸盐结合态硒提取液中 Se⁴⁺、Se⁶⁺ 和 Se²⁺ 的测定方法同上。

2 结果与讨论

2.1 表层土壤硒含量分布特征

通过对青海东部平安地区农田表层土壤样品全硒含量的检测结果表明, 土壤全硒含量平均值为 0.418 mg/kg, 略高于富硒土壤临界值^[17](> 0.4 mg/kg), 总体上属于富硒土壤, 但不同地方全硒含量变化较大, 变化范围在 0.089~0.782 mg/kg 之间, 相差达 0.693 mg/kg, 变异系数为 48%, 分布不均匀。

研究区域土壤硒平均值与贵州省^[18]和福州市^[19]相比较为接近, 低于江西省丰城市^[20]、海南省^[21]、南宁市^[22]和香港^[23]等富硒地区, 远低于湖北省恩施市^[24]硒过量地区, 同时高于我国大陆地区^[25]和世界土壤^[26]及地壳丰度^[1]平均硒含量(表 3)。

表 3 全球和我国部分地区表层土壤硒含量状况
Table 3 Topsoil Se contents in some regions of China and the world

地区	平均值(mg/kg)	参考文献
黑龙江省	0.147	[28]
东北平原	0.184	[5]
中国东北	0.108	[29]
河北省张家口市	0.136	[13]
湖北省恩施市	9.360	[24]
江西省丰城市	0.538	[20]
海南省	0.765	[21]
贵州省	0.390	[18]
浙北嘉善	0.330	[30]
西藏自治区	0.150	[31]
福州市	0.426	[19]
南宁市	0.570	[22]
香港	0.760	[23]
中国大陆	0.290	[25]
世界	0.200	[26]
地壳丰度	0.130	[1]

谭见安^[17]根据我国克山病带和低硒环境研究将我国硒元素生态景观划分为 5 个界限值, 即缺硒土壤(< 0.125 mg/kg)、少硒土壤(0.125 ~ 0.175 mg/kg)、足硒土壤(0.175 ~ 0.40 mg/kg)、富硒土壤(0.40 ~ 3.00 mg/kg)、过量硒土壤(> 3.00 mg/kg)。依据该划分标准, 由表 4 可以看出, 平安地区 58% 的土壤属于富硒土壤范畴, 28% 的土壤处于足硒含量水平, 11% 的土壤属于潜在缺硒土壤范畴, 3% 的土壤属于硒缺乏水平, 不存在硒中毒土壤。相关调查表明, 平安地区土壤中硒元素来源为古近-新近系西宁群红色泥岩, 厚度达几百米, 可以为富硒区土壤提供稳定的硒元素, 为富硒土

壤的长期开发利用奠定了基础^[27]。

表 4 耕地表层土壤硒丰缺划分界限值
Table 4 Grade thresholds of Se concentration in topsoil

硒效应	硒丰缺界限值(mg/kg)	平安地区硒分布(%)
硒缺乏	< 0.125	3
潜在缺硒	0.125 ~ 0.175	11
足硒	0.175 ~ 0.40	28
富硒	0.40 ~ 3.00	58
硒中毒	> 3.00	0

2.2 不同类型土壤硒含量分布

相关研究表明, 母岩硒含量高低是导致土壤全硒含量高低的主要原因, 除此之外气候、生物、地形、风化淋失、土壤质地、地力耗竭等因素对土壤硒含量的消涨也起着一定作用^[22, 32-33]。夏卫平^[34]的研究也表明, 成土母岩是造成土壤硒含量地理分异的重要因素, 例如, 与我国西南低硒区形成有关的紫色砂页岩上发育的土壤, 其土层硒含量变化具有强烈的继承性。据 1983 年土壤普查统计, 平安地区土壤类型大体分布为: 高山地带: 高山草甸土类; 中山地带: 山地草甸土、灰褐土、灰钙土类; 低山丘陵地带: 栗钙土类; 河谷地带: 灌淤型灰钙土类。研究区分布的主要农田土壤类型有灌淤灰钙土、灌淤型黄土、山地灰钙土、耕种栗钙土、暗栗钙土和黄土性栗钙土 6 种类型。不同类型土壤总硒含量平均值如表 5 所示, 可以看出不同类型土壤的全硒含量不尽相同, 大小顺序为: 灌淤灰钙土 > 山地耕种灰钙土 > 黄土性栗钙土 > 灌淤黄土 > 耕种栗钙土 > 耕种暗栗钙土。其中耕种淡栗钙土全硒含量相对最高, 平均值为 0.574 mg/kg; 灌淤灰钙土和耕种暗栗钙土全硒含量次之, 平均值分别为 0.437 mg/kg 和 0.455 mg/kg; 山地淡栗钙土和山地耕种灰钙土的全硒含量较小, 平均值分布为 0.368 mg/kg 和 0.382 mg/kg; 灌淤黄土全硒含量最低为 0.293 mg/kg。其中, 耕种淡栗钙土、耕种暗栗钙土和灌溉灰钙土全硒含量高于研究区域的平均硒含量, 其余土壤类型的全硒含量均低于研究区域平均硒含量。

表 5 平安地区不同土壤类型硒含量变化
Table 5 Se contents in different soil types in Pingan district

土壤类型	硒含量(mg/kg)	土壤类型	硒含量(mg/kg)
灌溉灰钙土	0.437	耕种暗栗钙土	0.455
灌淤黄土	0.293	山地淡栗钙土	0.368
山地耕种灰钙土	0.382	耕种淡栗钙土	0.574

栗钙土是青海省农业生产面积最大的土壤, 占全省土壤总面积的 3.81%。栗钙土多处于剥蚀或侵蚀低山丘陵, 冲、洪积和湖积阶地及滩地上, 土壤母质多

样, 但主要是第四纪黄土和第三纪红土物质以及各种岩石风化物, 冲、洪积物和风沙淀积物质。灰钙土是青海省东部地区的地带性土壤, 占全省土壤面积的

0.29%，其中灌溉灰钙土面积 7.49 hm²，占灰钙土面积 38.93%。灰钙土的成土母质以黄土或黄土状物质为主，也有洪积-冲积物，在风蚀和水土流失严重的黄河、湟水沿岸低山丘陵，形成大片峭壁和陡坡秃岭，黄土层很薄，有的红土裸露。

姬丙艳等^[35]针对青海东部富硒区域的 7 个主要地质单元的岩石样品进行采集并测定其硒含量(表 6)，研究结果表明古近-新近系西宁群红色泥岩的硒平均含量最高，为 0.82 mg/kg；而其他地层母岩中硒平均含量较低，平均值为 0.12 mg/kg，变幅在 0.042 ~ 0.20 mg/kg 之间；其中，二长花岗岩和花岗闪长岩中硒平均含量最少，分别为 0.045 mg/kg 和 0.042 mg/kg，该结果与刘铮^[25]得出的低硒母质主要有花岗岩、石英岩和砂岩相一致。因为研究区域内植被覆盖度较差，从而导致西宁群红色泥岩大面积裸露，再由于水流等冲刷作用下，土壤因受西宁群红色泥岩的显著影响而呈红色。在有些水土流失剧烈的地方，表层腐殖质冲刷殆尽，钙积层升于地表，第三纪红土层裸露，成为红鸡粪土、黄红土、红麻土和僵红土等土种。另外，通过对比富硒区域土壤硒元素含量地球化学图和地质图发现，硒含量较高的地区与古近-新近系西宁群的分布在空间上也具有高度一致性；从而可以得出，研究区域土壤中硒含量受古近-新近系西宁群红色泥岩的影响明显，两者之间呈现较强的相关性，而其他地质单元母岩中硒含量较低，从而可以确定研究区域土壤

表 6 富硒区不同地质单元成土母岩硒含量(mg/kg, n=10)
Table 6 Se contents in parental rocks of different geologic units in Se-rich regions

采样点	地质单元	母岩	硒含量(mg/kg)
高店南	古近-新近系贵德群	红色泥岩	0.14
长沟	古近-新近系西宁群	红色泥岩	0.87
洪水泉	古近-新近系西宁群	红色泥岩	0.64
石沟沿	古近-新近系西宁群	红色泥岩	0.95
石灰窑	白垩系民和组	棕红色泥岩	0.20
吴家台	长城系青石坡组	青灰色砂岩	0.15
汉庄北	元古代东岔沟组	石英砂岩	0.13
晁家南	奥陶系二长花岗岩	二长花岗岩	0.045
白草湾	志留系花岗闪长岩	花岗闪长岩	0.042

中硒的富集主要来源于古近-新近系西宁群红色泥岩风化^[35]。古近-新近系西宁群在沉积过程中，硒元素在地层中富集，后来因为西宁群巨厚的地层广泛出露，加之岩性以泥岩、砂岩为主且易于风化成土壤，所以富硒区土壤受到西宁群红层物质的强烈影响，从而使得硒在土壤中富集形成富硒土壤^[35]。

2.3 土壤中硒的形态和价态分析

植物硒被认为是人体摄入硒的主要来源^[36]，而土壤有效性硒含量低是造成作物中硒含量偏低的主要原因^[37-39]。硒在土壤中的迁移转化及生物有效性不仅取决于其总含量，还依赖于其存在的化学形态和价态，而且很多研究都已证实对各形态和价态硒含量的研究比总量的研究更有意义^[40-42]。所以本文对土壤中硒形态和价态进行了分析测定。由表 7 可知，研究区域土壤中有机结合态硒含量最高，平均值为 202.1 μg/kg；其次为可交换态及碳酸盐结合态硒和残渣态硒，含量比较接近，平均值分别为 92.8 μg/kg 和 88.7 μg/kg；可溶态硒含量较少，平均值为 79.0 μg/kg；铁锰氧化物结合态硒含量最少，平均值为 33.4 μg/kg。由此可知，土壤中硒的赋存形态主要以有机结合态为主，与以往不同类型土壤中硒形态的研究结果相似^[43-45]，但 Sharmasarkar 和 Vance^[46]对美国不同性质的牧区和矿区高硒土壤的研究结果却表明土壤中以残渣态硒为主，说明土壤中硒的形态分布并不受土壤全硒含量的影响^[47]。硒在土壤中的存在形态主要受岩石风化、微生物活动和腐殖化过程的影响。其中，岩石风化导致结合于矿物晶格中的硒释放出来并转化为硫化物、碳酸盐、铁锰氧化物结合态，而通过微生物活动和腐殖化过程的影响使其进一步将无机结合态硒转变为有机物结合态硒^[48]。土壤中的有机质不仅会增加对硒的吸附固定^[49-52]，而且由于植物腐殖化和微生物作用可使硒的价态发生变化或形成络合物而富集，从而决定了土壤中硒主要以有机结合态存在^[47]。在土壤形成过程中，由于生物作用是重要的成土因素之一，所以成土过程中硒必然在有机组分中富集，因此也能较好地解释有机结合态硒是很多土壤中赋存的主要硒形态。

表 7 土壤中各形态硒的分布特征
Table 7 Distribution characteristics of different Se speciation in soil

统计项	SOL-Se (μg/kg)	EX-Se (μg/kg)	FMO-Se (μg/kg)	OM-Se (μg/kg)	RES-Se (μg/kg)	回收率(%)
平均值	79.0	92.8	33.4	202.1	88.7	101.6
变幅	71.2 ~ 84.5	70.4 ~ 119.0	16.7 ~ 91.5	94.7 ~ 398.2	72.5 ~ 102.3	98 ~ 108.8
标准差	0.006	0.018	0.023	0.089	0.010	4.971
变异系数 (%)	7.73	19.97	69.52	44.17	11.76	4.89

注：SOL-Se 表示可溶态硒，EX-Se 表示可交换态及碳酸盐结合态硒，FMO-Se 表示铁锰氧化物结合态硒，OM-Se 表示有机结合态硒，RES-Se 表示残渣态硒。

由表 8 可知,可溶态硒中四价硒含量非常低,只占总硒含量的 0.2%~0.46%,平均为 0.32%,而六价硒含量明显高于四价硒,占总硒含量的 10.64%~20.97%,平均为 16.63%;可交换态及碳酸盐结合态硒中四价略高于可溶态四价硒,占总硒含量的 0.6%~1.06%,平均为 0.75%,六价硒占总硒含量的 10.83%~

22.74%,平均为 18.62%,与可溶态六价硒含量接近。对土壤中可溶态硒和可交换态及碳酸盐结合态硒的检测结果(表 8)表明,以上两种形态硒中均存在四价硒和六价硒,不存在负二价硒,且以六价态硒为主要赋存形态。有研究表明可溶态硒主要对应于土壤颗粒表面非专性吸附的硒,六价硒是其主要存在形态^[53-54]。

表 8 土壤中四价硒和六价硒的分布特征
Table 8 Distribution characteristics of Se^{4+} and Se^{6+} in soil

统计项	可溶态硒				可交换态及碳酸盐结合态硒			
	Se^{4+}		Se^{6+}		Se^{4+}		Se^{6+}	
	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占总硒(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占总硒(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占总硒(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占总硒(%)
平均值	1.50	0.32	77.49	16.63	3.71	0.75	87.97	18.62
变幅	1.05~2.04	0.2~0.46	70.25~88.11	10.64~20.97	2.52~6.20	0.60~0.85	66.72~115.42	10.83~22.74
标准差	0.30	0.10	5.80	3.44	1.25	0.14	17.80	3.81
变异系数(%)	20.33	30.17	7.48	20.69	33.81	18.07	20.23	20.45

土壤中植物吸收硒的主要形态为亚硒酸盐(Se^{4+})和硒酸盐(Se^{6+})^[55],在土培条件下的试验表明,由于 Se^{4+} 容易被土壤吸附使其有效性降低,而 Se^{6+} 仍保持很高的有效性^[56],因此同等浓度条件下,土壤中 Se^{6+} 的生物有效性高于 Se^{4+} 。许多以硒酸盐和亚硒酸盐为外源硒,来模拟研究植物体对硒的吸收和累积的试验结果表明,以硒酸盐处理的土壤中,植物吸收的硒含量一般都高于亚硒酸盐处理的土壤^[57],就此原因主要是由于亚硒酸盐施加到土壤后容易被土壤中其他组分强烈吸附固定^[58],因而降低了土壤中四价硒的生物有效性。本研究表明,平安地区土壤中正六价硒含量占土壤总硒含量的比例较大,平均占总硒含量的 17.62%,显著高于 10% 的平均水平,易于被植物吸收的硒占较大比例,这与姬丙艳等^[35]的研究结果相一致。由此可以推断平安地区土壤中硒的生物有效性较高,就其原因有两点: 该研究区域土壤属于石灰性土壤,通气良好,经常处于氧化状态,在氧化条件下,植物不易吸收的 Se^{4+} (亚硒酸盐)被氧化成植物易于吸收的 Se^{6+} (硒酸盐),从而提高了硒的有效性^[59]; 土壤对 Se^{4+} (亚硒酸盐)的吸附量随着土壤 pH 的升高而降低,随着体系中 OH^- 数量的增加,亚硒酸盐的可溶性增强,因而水溶性硒含量增加,从而增强硒的有效性^[59]。该研究区域土壤均为碱性土壤,pH 平均为 8.28,变幅在 7.94~8.57 之间,而通风良好的碱性土壤有利于植物对硒的吸收富集。

2.4 研究区域土壤硒利用的可持续性

硒富集区域农田主要有两种形式,一种为川水地区农田,该类农田土壤母质多为红层物质和第四系黄土,而且这些富硒农田灌溉用水多为流经裸露红层地区的地表水,从而使农田土壤中硒的持续补给得以保证。另一种是在红层风化层上直接经开垦、耕作和熟

化等作用下形成的山地农田土壤,这类农田因农作物收割损失的硒比较有限,而且这一部分损失的硒可通过土壤毛细作用等将下层土壤中的硒带到表层,从而使这一类富硒土壤也可以长期利用。同时,经过连续 7 a(2004—2010 年)多次采样分析结果也表明,研究区域内表层农田土壤硒含量没有明显变化^[35]。综合以上分析,青海省平安地区土壤中硒含量适宜,土壤供硒潜力较大,且该地区地处青藏高原东北部,环境独特,受外界环境污染较少,具有良好的可持续开发利用前景。

3 结论

青海东部平安地区农田表层土壤全硒含量变化范围在 0.089~0.782 mg/kg 之间,平均值为 0.418 mg/kg,高于我国大陆地区和世界土壤及地壳丰度平均硒含量。近一半土壤(58%)属于富硒土壤范畴,不存在硒中毒土壤。不同土壤类型中耕种淡栗钙土全硒含量最高,灌淤黄土全硒含量最低。成土母质以古近-新近系西宁群红色泥岩中硒含量最高,志留系花岗闪长岩为最低。平安地区富硒土壤中硒的富集主要来源于古近-新近系西宁群红色泥岩母岩的风化,红色泥岩可以为富硒区土壤提供稳定的硒元素。土壤中硒的赋存形态主要以有机结合态为主,铁锰氧化物结合态硒含量最少。可溶态硒和可交换态及碳酸盐结合态硒均以六价硒为主要赋存价态。

参考文献:

- [1] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust//Holland H D, Turekian K K. Treatise on geochemistry[M]. Amsterdam: Elsevier, 2004: 1-64
- [2] Sager M. Selenium in agriculture, food and nutrition[J]. Pure and Applied Chemistry, 2006, 78: 111-133

- [3] Ellis D R, Salt D E. Plants, selenium and human health[J]. *Curr. Opin Biol.*, 2003, 6: 273–279
- [4] 吴永尧, 彭振坤, 陈建英, 等. 水稻对环境硒的富集和耐受力研究[J]. *微量元素与健康研究*, 1999, 16(4): 42–44
- [5] 戴慧敏, 宫传东, 董北, 等. 东北平原土壤硒分布特征及影响因素[J]. *土壤学报*, 2015, 52(6): 153–161
- [6] Schwarz M. Selenium as an integral part of factor against dietary Necrotic liver degeneration[J]. *Chemical Society*, 1957, 70(32): 92–93
- [7] Rotriek J, Pope A, Gather H, et al. Selenium: Biochemical role as a component of glutathione Peroxides[J]. *Science*, 1973, 179(5): 88–90
- [8] 唐新欣, 贺蓉. 中国缺硒状况的调查[J]. *医药世界*, 2002(6): 22–24
- [9] 赵中秋, 郑海雷, 张春光. 土壤硒及其与植物硒营养的关系[J]. *生态学杂志*, 2003, 22(1): 22–25
- [10] 陈军, 杨俊杰. “生命火种”微量元素硒[J]. *科学中国人*, 1998(6): 35
- [11] 张万业, 张旭, 田强, 等. 农作物富硒增产高新技术及其产品的开发[J]. *内蒙古农业科技*, 2004(5): 30–32
- [12] Sharma N, Prakash R, Srivastava A, et al. Profile of selenium in soil and crops in seleniferous area of Punjab, India by neutron activation analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, 281(1): 59–62
- [13] 李家熙. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测[M]. 北京: 地质出版社, 2000
- [14] 张洋. 青海省不同马铃薯品种对硒的吸收特性研究[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(22): 11185–11186
- [15] 许学宏, 余云飞, 高芹, 等. 富硒农产品开发现状与发展对策[J]. *江苏农业科学*, 2010(1): 311–313
- [16] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态[J]. *环境化学*, 1997, 16(3): 277–283
- [17] 谭见安. 环境生命元素与克山病[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996
- [18] Wang G, Jiang J, Zhu X. Study on the background level of selenium in soils and its sources, Guizhou Province[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2008, 27(2): 178–182
- [19] 方金梅. 福州市土壤硒形态分析及其迁移富集规律[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(2): 103–107
- [20] 吴文良, 张征, 卢勇, 等. 江西省丰城市“中国生态硒谷”创意产业的发展战略[J]. *农产品加工*, 2010(3): 72–75
- [21] 徐文, 唐文浩, 邝春兰, 等. 海南省土壤中硒含量及影响因素分析[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(6): 3026–3027
- [22] 李杰, 杨志强, 刘枝刚, 等. 南宁市土壤硒分布特征及其影响因素探讨[J]. *土壤学报*, 2012, 49(5): 1012–1020
- [23] 章海波, 骆永明, 吴龙华, 等. 香港土壤研究. 土壤硒的含量、分布及其影响因素[J]. *土壤学报*, 2005, 42(3): 404–410
- [24] Qin H B, Zhu J M, Liang L, et al. The bioavailability of selenium and risk assessment for human selenium poisoning in high-Se areas, China[J]. *Environment International*, 2013, 52: 66–74
- [25] 刘铮. 中国土壤微量元素[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996
- [26] Donald J L. Trace metals in soils, plants and animals[J]. *Advances in Agronomy*, 1972, 24: 267–325
- [27] 张海虎. 青海再次发现大规模连片富硒土壤资源[N]. *青海日报*, 2015-10-04
- [28] 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
- [29] 程伯容, 鞠山见, 岳淑婧, 等. 我国东北地区土壤中的硒[J]. *土壤学报*, 1980, 17(1): 55–61
- [30] 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
- [31] 张晓平, 张玉霞. 西藏土壤中硒的含量及分布[J]. *土壤学报*, 2000, 37(4): 558–562
- [32] 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
- [33] 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, 22(1): 89–93
- [34] 夏卫平. 中国一些岩粉中硒的比较研究[J]. *环境科学学报*, 1990, 10(2): 125–131
- [35] 姬丙艳, 张亚峰, 马瑛, 等. 青海东部富 Se 土壤及 Se 赋存形态特征[J]. *西北地质*, 2012, 45(1): 302–306
- [36] Rayman M P. Food-chain selenium and human health: Emphasis on intake[J]. *Journal of Nutrition*, 2008, 100: 254–268
- [37] Varo P, Alfthan G, Ekhol M P, et al. Selenium intake and serum selenium in Finland: Effects of soil fertilization with selenium[J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 1988, 48: 324–329
- [38] Terry N, Zayed A M, Frankenberger J W T, et al. Environmental chemistry of selenium[M]. New York: Marcel Dekker, 1998: 633–657
- [39] Govasmark E, Steen A, Strom T, et al. Status of selenium and vitamin E on Norwegian organic sheep and dairy cattle farms[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 2005, 55: 40–46
- [40] Zhang Y Q, Moore J N. Selenium fractionation and speciation in a wetland system[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(8): 2613–2619
- [41] Shardendu U, Salhani N, Boulyga S F, et al. Phytoremediation of selenium by two helophyte species in subsurface flow constructed wetland[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 967–973
- [42] Harada T, Takahashi Y. Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil-water system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(5): 1281–1294
- [43] Pyrzyńska K. Determination of selenium species in environmental samples[J]. *Microchim Acta*, 2002, 140: 52–55
- [44] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 上海不同地区土壤中硒的形态分布及其有效性研究[J]. *土壤学报*, 1998, 35(3): 398–403
- [45] 朱建明, 秦海波, 李璐, 等. 湖北恩施渔塘坝高硒土壤中硒的结合态[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(4): 772–777

- [46] Sharmasarkar S, Vance G F. Fractional partitioning for assessing solid-phase speciation and geochemical transformations of soil selenium[J]. *Soil Science*, 1995, 160(1): 43–55
- [47] 张艳玲, 潘根兴, 胡秋辉, 等. 江苏省几种低硒土壤中硒的形态分布及生物有效性[J]. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8(3): 355–359
- [48] 王子健, 孙喜平, 孙景芳. 土壤样品中硒的结合态分析[J]. *中国环境科学*, 1988, 8(6): 51–54
- [49] Pezzarossa B, Piccotino D, Petruzzelli G. Sorption and desorption of selenium in different soils of the Mediterranean Area[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1999, 30(19/20): 2669–2679
- [50] 李永华, 王五一. 硒的土壤环境化学研究进展[J]. *土壤通报*, 2002, 33(3): 230–233
- [51] Levesque M. Some aspects of selenium relationships in eastern Canadian soils and plants[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1974, 54(2): 205–214
- [52] Singh M, Singh N, Relan P. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soils[J]. *Soil Science*, 1981, 132(2): 134–141
- [53] 廖金凤. 海南省土壤中的硒[J]. *地域研究与开发*, 1998, 17(2): 65–68
- [54] Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometer[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 133–139
- [55] Nowak J, Kaklewski K, Ligocki M. Influence of selenium on oxido-reductive enzymes activity in soil and plants[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2004, 36: 1553–1558
- [56] Sabine G, Scott M L, Donald L S. Predicting selenite adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance mode[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 5750–5762
- [57] Zhu Y G, Pilon-Smits E A H, Zhao F J, et al. Selenium in higher plants: Understanding mechanism for biofortification and phytoremediation[J]. *Trend in Plant Science*, 2009, 14(8): 436–442
- [58] Kamei-Ishikawa N, Tagami K, Uchida S. Sorption kinetics of selenium on humic acid[J]. *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 274(3): 555–561
- [59] 赵美芝. 影响土壤中硒有效性的若干因子[J]. *土壤*, 1991, 23(5): 236–240

Distribution and Influential Factors of Soil Se in Eastern Qinghai Province

SONG Xiaoke¹, LI Zongren¹, WANG Jingui^{1,2*}

(1 College of Agriculture and Animal Husbandry, Qinghai University, Xining 810016, China;

2 State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: Selenium (Se) in plants is considered as the main source of selenium intake by human body, and most plants absorb Se from soils. Therefore, Se contents in soil directly affect Se content in food. In this study, farmland soils were studied in Ping'an area of Qinghai Province, and total Se contents in soils and Se speciation and valence states were determined by atomic fluorescence spectrometry. The distribution of total Se contents in farmland soils and its relationship with soil parent materials and soil types were studied. The results showed that total Se content ranged from 0.089 to 0.782 mg/kg with an average of 0.418 mg/kg, and 58% of soils belongs to Se-rich soils. Total Se content of cultivated light chestnut soil was the highest in the study area, with an average value of 0.574 mg/kg; while was the lowest in irrigated loess, with an average value of 0.293 mg/kg. Se content in red mudstone of Paleogene-Neogene period Xining group was the highest, with an average value of 0.82 mg/kg. Se enrichment in Se-rich soil in Ping'an area is mainly due to the weathering of red mudstone of Paleogene-Neogene period Xining group. Organic matter-bound Se is the main Se speciation in soils, and iron-manganese oxides-bound Se was the least. Se⁶⁺ was the main valence in soluble, exchangeable and carbonate-bound Se. Se content in Se-rich soil is suitable in Ping'an area, and it has a good prospect of exploitation and utilization due to the high potential in Se supply and less pollution from external environment.

Key words: Eastern Qinghai; Farmland soil; Selenium (Se); Distribution; Influencing factors