

# 黑龙江绥化大宗农作物硒含量特征及影响因素分析

张立<sup>1,2</sup> 杨晨梦<sup>3</sup> 孙广义<sup>3,\*</sup> 毛龙<sup>2</sup> 刘立芬<sup>2</sup> 崔玉军<sup>2</sup>

(1.中国地质调查局 黑土地演化与生态效应重点实验室,沈阳 110034;

2.黑龙江省自然资源调查院 黑龙江省黑土地水土资源研究重点实验室,哈尔滨 150036;

3.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550081)

**摘要:**通过对松嫩平原绥化地区农作物及根系土样品的研究,开展了土壤理化性质、总硒、有效硒、硒形态及农作物硒含量测试,结合统计学方法探究了研究区内主要农作物的样品硒水平差异及其影响因素。结果表明,农作物硒含量为 0.002~0.096 mg/kg,土壤总硒含量为 0.13~0.52 mg/kg,土壤有效硒含量为 0.002~0.007 mg/kg,土壤硒以强有机态硒(31.52%)为主。土壤总硒与有机质相关性较高,与有效硒、氧化还原电位(Eh)相关性较低;土壤有效硒与 pH 显著正相关;农作物硒含量与土壤离子交换态硒、有效硒、pH、Eh 和有机质均有不同程度的相关关系。不同作物对硒元素的富集机理不同,水稻对硒元素的富集能力明显强于玉米。该研究表明可通过一定程度人为控制的土壤特性使得土壤中的硒更有利于农作物吸收,以便使农作物中硒含量能够满足居民硒健康需求,同时该研究为解决地质背景因素引起的天然“缺硒”地区提供了可能的解决途径。

**关键词:** 中国东北; 粮食基地; 土壤硒; 相关性; 影响因素

中图分类号: P595; X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)05-0510-10 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2021.49.041

硒(Se)是维持人体正常生命运转所必需的微量元素,人体硒的摄入不足和过量都会严重影响人体健康。然而,人体硒风险介于硒摄入不足和硒中毒之间的硒安全摄入阈值十分狭窄,这也提高了居民群众潜在的硒风险<sup>[1-2]</sup>。硒一方面可以预防克山病、大骨节病等缺硒性反应症,另一方面硒有提高人体免疫机能、抗氧化、防癌抗癌、保护心血管和心肌健康等作用,因此硒有“生命之源”的美誉<sup>[3-6]</sup>。中国属于缺硒国家,72%的地区不同程度缺硒<sup>[7-8]</sup>。我国土壤中硒分布不均衡,低硒带呈东北-西南走向,不同地区土壤硒含量水平导致其生产出的农产品硒含量有较大差异。人体硒风险通常取决于日常饮食摄入,而人体硒的摄入主要取决于从土壤进入食物链的生物有效性硒水平。适当的农作物耕种方式不但可以缓解自然环境所带来的缺硒困扰,另一方面也可以降低环境中硒过高所带来的暴露风险。土壤作为主要农作物的载体和硒源,是确保农作物硒达标的先决条件,而土壤中硒的有效性强

弱则影响着硒在土壤-植物系统中的运输能力<sup>[1-2]</sup>。硒的生物有效性目前为止尚无明确定义, Leeuwen 等<sup>[9]</sup>(2007)将在生物活动中或环境污染中潜在可利用硒的比例作为硒的生物有效性; Alexander<sup>[10]</sup>(2000)将硒的生物有效性定义为土壤硒中能形成可以产生同化作用或者可能毒性的硒所占的比例。总而言之,硒的生物有效性主要从以下两个方面定义:(1)依据外界与生物间硒交换量的传输效率;(2)基于生物吸收的含量界定。由于测试技术的限制,目前难以准确测量生物对硒的吸收速率或植物与外界硒的交换通量,故本文中所提及的硒生物有效性为植物可直接吸收利用的离子交换态 Se、碳酸盐态 Se、水溶态 Se 以及小分子的有机态 Se 等<sup>[2-4]</sup>。

作为中国最大的粮食生产基地,松嫩平原出现过数次缺硒造成的集体地方病事件。前人对黑龙江硒的研究主要集中在土壤总硒含量、分布特征及影响因素等,而关于农作物硒含量、硒的生物有效性方面的研究较少<sup>[11]</sup>。如戴慧敏等<sup>[12]</sup>(2015)利用

收稿日期: 2020-09-11; 改回日期: 2020-12-25

基金项目: 中国地质调查局黑土地演化与生态效应重点实验室开放课题基金项目(KLEEBL202103); 中国博士后科学基金资助项目(2020T130649、2018M640939); 中国地质调查局项目(1212010511217)。

第一作者简介: 张立(1981-),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为环境地球化学。E-mail: 11741785@qq.com。

\* 通讯作者: 孙广义(1986-),男,博士,助理研究员,研究方向为环境地球化学和金属非传统同位素。E-mail: sunguangyi@mail.gyig.ac.cn。

多目标调查数据对松辽平原中南部土壤进行研究,认为表层土壤以足硒为主,深层土壤以硒反应不足为主,铁锰氧化物、有机质是影响土壤硒含量的主要因素;迟凤琴等<sup>[13]</sup>(2016)通过对采集的400余个耕作层土壤样品及21个主要类型土壤剖面样品进行研究,认为黑龙江省表层土壤总体上处于缺硒及潜在缺硒的水平,土壤有机碳(SOC)、黏粒含量与pH是影响土壤硒含量的主要因素;张立等<sup>[14]</sup>(2019)对黑龙江省海伦市耕层土壤总硒含量及其影响因素进行研究,得出土壤硒含量分布主要受成土母质、SOC和pH影响的结论。近年来,对松嫩平原海伦市和绥棱县耕地土壤硒、农作物硒含量研究结果表明<sup>[15]</sup>,海伦市和绥棱县耕地土壤硒均以足硒为主,不同种类农作物硒含量差异较大,其中海伦市水稻硒平均含量(0.045 mg/kg)明显高于大豆(0.038 mg/kg)和玉米硒平均含量(0.024 mg/kg)。但未开展有关农作物硒生物有效性方面的研究,松嫩平原农作物硒的有效性研究尚属空白。由于上世纪五十年代以后松嫩平原大规模的人为耕种,导致耕地硒水平和土壤环境条件发生了显著变化,造成目前硒在土壤-农作物系统中的迁移转化机制更为复杂。为此,本研究以松嫩平原典型农业生产基地——绥化地区为研究平台,评估典型农业生产模式下的农作物中硒的地球化学特征,探讨当前农业生产过程中农作物硒含量的耦合环境控制因素,为中国大宗粮食中硒的赋存风险把控提供相应的耕种策略。

## 1 研究区概况

松嫩平原地处中纬度亚洲大陆东岸,属于中温带。冬季在极地大陆气团控制下,气候严寒干燥;夏季受副热带海洋气团的影响,降水集中,气候温暖湿润,具有明显的大陆性季风气候的特征,因而一年中的太阳高度角变化及各季节间的太阳辐射量的变化均较大,致使气候年变化大,冬季漫长而严寒,夏季短促而炎热。松嫩平原区 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 积温的分布由南向北变化范围为 $2\ 200\sim 2\ 800^{\circ}\text{C}$ ,南北相差很大,呈明显的纬向分布。研究区地处松嫩平原中东部,积温范围在 $2\ 400\sim 2\ 600^{\circ}\text{C}$ 之间,位于绥化市和哈尔滨市的连接地带,行政区划包括绥化市北林区、望奎县、庆安县和哈尔滨市巴彦县,地理坐标为 $126^{\circ}30'\sim 127^{\circ}45'\text{E}$ , $46^{\circ}22'\sim 47^{\circ}02'\text{N}$ ,面积约 $4\ 950\text{ km}^2$ 。研究区属温带大陆性季风气候,年平均

气温 $3.3^{\circ}\text{C}$ ,年平均降水量 $543.5\text{ mm}$ 。境内主要水系为松花江水系和呼兰河水系,土地肥沃,集中连片,地势平坦,适合开展大规模农牧业机械化耕作。主要土壤类型有黑土、草甸土和黑钙土,土地利用以耕地为主,其次为草地和林地。绥化市是世界三大黑土带之一东北平原的黑土核心地带,是国家重要的商品粮基地。据统计,研究区所处的松嫩平原粮食产量连续七年居中国粮食产量首位,是中国寒地黑土特色农业物产之乡,主要粮食作物有玉米(32%)、水稻(27%)等<sup>[16]</sup>。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集与处理

考虑到研究区广泛种植的大宗农作物类型为玉米和水稻,结合研究区土壤类型,在兼顾代表性和均匀性原则的条件下布设采样点位,配套采集根系土壤样品和各类农作物籽实样品各154件(图1)。野外采样方法技术依据DZ/T 0295-2016《土地质量地球化学评价规范》,在采集农作物籽实时同时采集作物根系土壤。玉米和水稻样品采集于农作物收获盛期,均无风晴天时进行,采样时避开病虫害作物。利用GPS定点中心位,采集5~10个作物籽实然后等量混匀组成一个混合样品。样品采集后,立即装入聚乙烯塑料袋,每件农作物样品重量均不少于3 kg。根系土采样深度0~20 cm,确定3~5个子样点,由各子样等量混合组成一件样品装入样品袋。采样时均满足各子样点位种植的作物种类和土壤类型相同,且距中心位距离10~20 m。

根系土样品,自然风干后,对干燥的样品用粉碎机粉碎,过0.84 mm(20目)尼龙筛,混匀后称重200 g装入牛皮纸袋送实验室分析。在实验室取30 g(20目)土壤样品装袋用作pH分析,其余土壤样品用无污染玛瑙球磨机研磨至0.074 mm(200目)备用。采集的水稻籽实样品需要先用清水冲洗表面泥土,再用蒸馏水清洗,放入冷冻干燥机进行干燥,然后用粳米机去壳,再用蒸馏水轻轻淘洗,将残留的米壳洗去,晾干后称鲜样重量。玉米籽实样品直接用清水冲洗、蒸馏水清洗、晾干后称其鲜样重量。将鲜样置于干燥机中进行干燥,待样品完全干燥后进行称重,计算干湿比。干燥后的样品用万能粉碎机粉碎后装入样品袋备用。

### 2.2 样品测试分析

土壤硒的测定采用氢化物发生原子荧光光谱

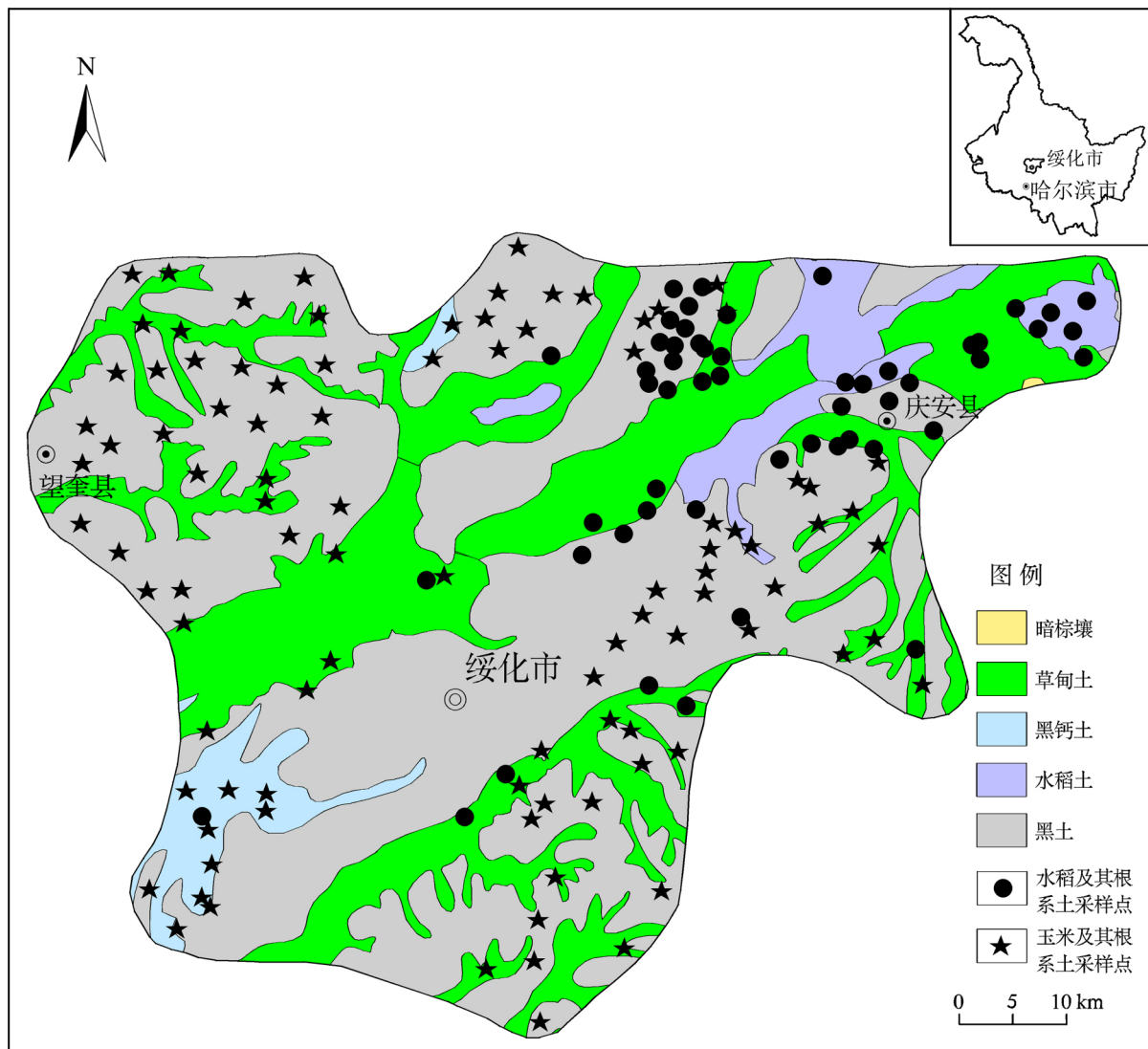


图1 研究区位置及采样点位图

Fig.1 Map of the study area with the sampling locations

法(HG-AFS);土壤有机碳(SOC)采用容量法;pH采用玻璃电极法;Eh采用铂电极直接测定法;土壤有效硒含量用 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 浸提,AFS测定。从采集的土壤样品中随机抽取10件进行硒形态分析,采用分步提取法提取硒形态:用 $\text{H}_2\text{O}$ 提取水溶态硒,用 $\text{MgCl}_2$ 提取离子交换态硒,用 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 提取碳酸盐态硒,用 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提取腐殖酸态硒,用 $\text{HONH}_3\text{Cl}$ 提取铁锰氧化态硒,用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 提取强有机结合态硒,用 $\text{HNO}_3-\text{HF}$ 提取残渣态硒<sup>[17-18]</sup>。农作物样品硒含量测定用 $\text{HNO}_3$ 微波消解后采用AFS分析<sup>[19-20]</sup>。

所有样品分析测试工作由黑龙江省地质矿产实验测试研究中心完成,选取国家一级土壤地球化学标准物质GBW(GSS1-5)进行12次测试,分别统

计各测试元素(或项目)平均值与标准值之间的对数差( $\Delta \lg \bar{C}$ )和相对标准偏差( $RSD\%$ ),结果表明各元素分析方法的准确度及精密度均能满足地球化学调查规范要求。其中标准物质的测试指标对数差 $\Delta \lg \bar{C}$ 均 $<0.05$ ,对数差的标准偏差小于0.17, $RSD\% \leq \pm 30\%$ 所选用的分析方法检出限、报出率均满足DD2005-03《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》和DZ/T 0295-2016《土地质量地球化学评价规范》中的要求,分析数据准确、可靠。

### 2.3 数据处理

文中土壤有机质(OM)利用土壤有机碳(SOC)与土壤有机质(OM)之间的换算关系,即Van Bemmelen转换公式计算( $\text{OM} = \text{SOC} \times 1.724$ , OM和

SOC 的单位均为 g/kg)。文章中统计分析采用 IBM SPSS Statistics 19 软件进行处理,研究区图件的矢量化采用 ArcGIS 10.2 软件。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 土壤和农作物硒含量特征

##### 3.1.1 土壤硒含量

从表 1 农作物根系土总硒、有效硒和不同形态硒的含量来看,总硒平均值为 0.32 mg/kg,高于全国表层土壤硒平均含量 0.29 mg/kg<sup>[21]</sup>,变异系数 19.06%。硒元素空间分布比较均匀。依据谭见安<sup>[22]</sup>(1996)对我国生态环境硒界限值的划分,将土壤硒含量小于 0.125 mg/kg 划分为缺硒土壤,0.125~0.175 mg/kg 划分为有硒潜在不足土壤,0.175~0.40 mg/kg 划分为足硒土壤,0.40~3.0 mg/kg 划分为富硒土壤,大于 3.0 mg/kg 划分为高硒暴露风险土壤。研究区土壤硒水平处于足硒水平(87.66%),少数表层土壤存在潜在硒不足(2.60%)及富硒特征(9.74%)。作为松嫩平原的重要粮食生产地区,绥化地区土壤总硒处于安全范围之内,但土壤总硒含量一般不能反映土壤对植物的供硒水平,只能作为土壤硒的容量指标。因此,为较全面地评估绥化地区粮食产业的硒健康风险,土壤硒的有效特征可以作为进一步详细衡量土壤供硒能力的指标<sup>[2-3,5]</sup>。

绥化地区根系土壤有效硒为 0.002~0.007 mg/kg,平均含量 0.003 mg/kg,相对较低。利用土壤硒的有效度来表征硒的生物有效性,根系土

壤硒有效性为 0.5%~2.6%,平均值仅为 1.11%,略低于河北张家口克山病重病村<sup>[23]</sup>(1.43%),低于张家口地区非病村(6.88%)。从硒的七种形态分析结果来看,硒平均含量由高到低依次为强有机态>残渣态>腐殖酸态>离子交换态>铁锰氧化态>碳酸盐态>水溶态。土壤硒以强有机态硒(平均值 31.52%)为主,其次为残渣态硒(26.36%)和腐殖酸态硒(25.15%),易被作物吸收利用的离子态、水溶态和碳酸盐态硒含量均较低,说明研究区土壤硒的生物有效性相对较低。松嫩平原一直处于我国“低硒”带上,随着人为因素的介入,虽然土壤中总硒含量得到了普遍的提升,但土壤硒有效含量偏低的特征表明绥化地区农作物硒安全仍存在较大风险。

##### 3.1.2 农作物硒含量

研究区大宗农作物玉米、水稻耕种面积占总粮食耕种面积的 59.8%和 15.6%<sup>[16]</sup>。为了准确反映研究区主要农作物硒健康风险问题,我们针对玉米和水稻进行了研究,发现不同作物种类硒含量差异明显(表 2)。水稻样品中硒含量在 0.009~0.081 mg/kg 之间,平均含量为 0.043±0.015 mg/kg;玉米样品硒含量在 0.002~0.096 mg/kg 之间,平均含量为 0.028±0.015 mg/kg。整体上,水稻样品平均硒含量高于玉米样品。与松嫩地区甘南县农作物硒水平比较,玉米果实中的 Se 含量接近,然而甘南县根系土平均 Se 含量为 0.209 mg/kg,说明绥化地区土壤中 Se 的生物有效性低于甘南县<sup>[24]</sup>。按照《富硒稻谷》(GB/T 22499-2008)标准规定<sup>[25]</sup>,富硒水

表 1 根系土总硒、有效硒和硒形态含量特征统计

Table 1 Statistics of total selenium, available selenium and selenium speciation in root soil

指标	样本数/件	变幅/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	标准差/(mg/kg)	变异系数/%
总硒	154	0.13~0.52	0.32	0.061	19.06
有效硒	154	0.002~0.007	0.003	0.001	33.33
水溶态硒	10	0.001~0.003	0.002	0.001	50.00
离子交换态硒	10	0.020~0.046	0.031	0.010	32.26
碳酸盐态硒	10	0.008~0.014	0.011	0.002	18.18
腐殖酸态硒	10	0.053~0.121	0.083	0.022	26.51
铁锰氧化态硒	10	0.010~0.014	0.012	0.001	8.33
强有机态硒	10	0.061~0.144	0.104	0.027	25.96
残渣态硒	10	0.066~0.123	0.087	0.018	20.69

表 2 农作物硒含量特征统计

Table 2 Statistics of selenium content in crops

农作物种类	样本数/件	变幅/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	标准差/(mg/kg)	变异系数/%
水稻	55	0.009~0.081	0.043	0.015	34.88
玉米	99	0.002~0.096	0.028	0.015	53.57

稻加工的大米硒含量在 0.04~0.30 mg/kg 之间,为富硒水稻;富硒玉米尚无国家标准,本次研究按照富硒水稻的标准作为富硒玉米的评价标准。结果表明,研究区有 32 件水稻和 14 件玉米达到《富硒稻谷》规定界限值。

### 3.2 土壤硒与土壤性质的关系

土壤中硒元素的含量受很多因素的影响,如成土母质、土壤质地、土壤理化性质、人类活动、降雨等,其中成土母质和土壤性质是影响土壤硒含量的最主要因素<sup>[26]</sup>。然而在土壤成土过程中,成土母质对硒含量的影响逐渐降低,而土壤理化性质对硒含量影响增强<sup>[27]</sup>。研究区成土母质主要为湖积冲积物、高漫滩堆积物和低漫滩堆积物,其中由湖积冲积物发育的耕作层土壤占研究区面积的 80% 以上。因此,研究区土壤硒含量主要受土壤理化性质的影响。表 3 为研究区土壤理化性质特征统计表,由表可见,各项指标的变异系数均小于 40%,空间分布较均匀。对土壤硒含量与土壤理化性质之间进行相关性分析,水稻根系土硒含量与有机质呈显著正相关关系(图 2a),相关系数  $r = 0.60$  ( $n = 55$ ,  $P < 0.01$ );玉米根系土硒含量与有机质呈显著正相关关系(图 2b),相关系数  $r = 0.41$  ( $n = 99$ ,  $P < 0.01$ );

玉米根系土硒含量与有效硒含量呈显著正相关关系(图 2c) 相关系数  $r = 0.27$  ( $n = 99$ ,  $P < 0.01$ );玉米根系土硒含量与 Eh 呈显著负相关关系(图 2d),相关系数  $r = -0.25$  ( $n = 99$ ,  $P < 0.05$ )。以往研究表明,有机质对硒的影响主要表现为吸附和固定作用,土壤有机质含量越高,对硒元素的吸附和固定能力就越强<sup>[28]</sup>。从图 2 根系土硒含量与土壤理化性质相关关系图来看,研究区土壤有机质对硒的吸附作用较强,这与绥化地区耕作层土壤硒表生富集的规律相吻合。同时,对研究区土壤有效硒与土壤理化性质的关系进行了研究,结果发现,水稻和玉米根系土有效硒含量均与 pH 呈显著正相关关系(图 3a 和图 3b),与土壤有机质、Eh 无显著相关性。在土壤中由于 pH 升高会减少颗粒对 Se 的吸附,从而导致土壤中可移动的硒含量增加,同时随着 pH 的上升,土壤中主要能被生物可利用的 Se(VI) 水平会增加,而在酸性土壤中 Se 易与铁铝氧化物、有机质结合形成络合物,从而降低硒的迁移性和有效性,不易被农作物吸收<sup>[29-33]</sup>。土壤有效硒与 Eh 相关性较低,可能是因为研究区绝大部分土壤处于氧化环境下( $Eh > 400$  mV),不利于土壤有效硒的产生。

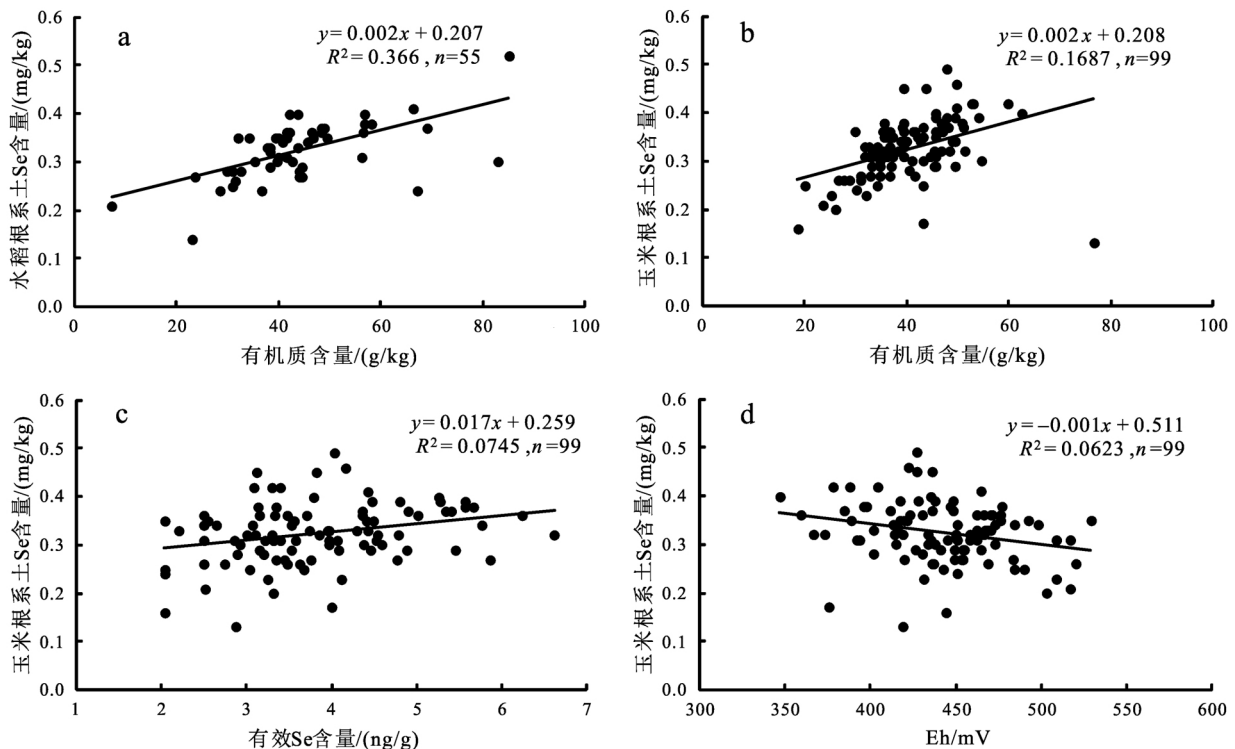


图 2 根系土 Se 含量与土壤理化性质之间的相关关系

Fig.2 Correlation between soil Se and physical-chemical properties of soil

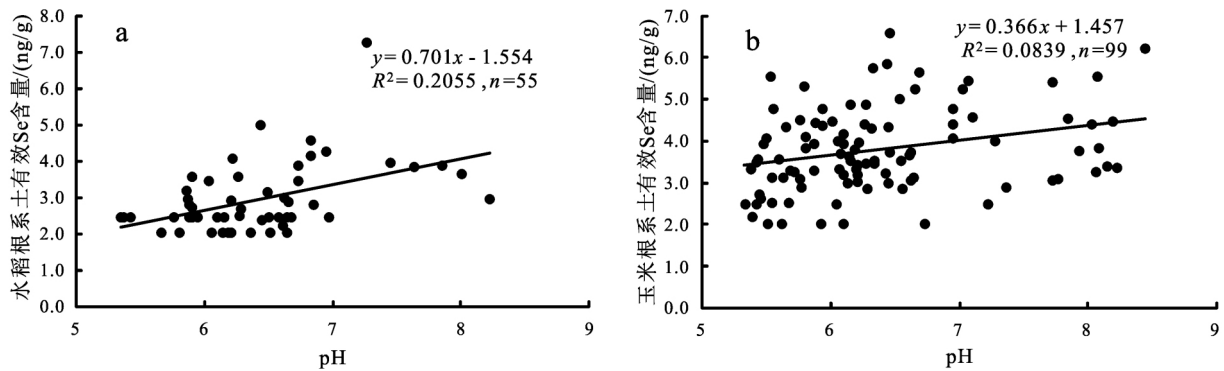


图 3 根系土有效 Se 含量与 pH 的相关关系

Fig.3 Correlation between soil available Se and pH

表 3 土壤理化性质统计

Table 3 Statistics of soil physical and chemical

properties <span style="float: right;">n = 154</span>				
指标	变幅	平均值	标准差	变异系数 / %
pH	5.33~8.44	6.39	0.73	11.42
有机质 / (g/kg)	7.41~84.99	41.36	10.88	26.31
Eh/mV	347~529	448	34.99	7.81

### 3.3 影响农作物硒含量的因素

农作物硒含量主要来源于土壤,除了受土壤硒含量及其有效性影响外,还与农作物种类有关<sup>[1-2,4,6,34]</sup>。土壤理化性质通过影响土壤硒含量、土壤硒的有效性进而影响农作物硒的含量,因此探讨农作物 Se 含量对影响因素的响应十分必要<sup>[2,26-27]</sup>。

#### 3.3.1 土壤性质对农作物硒含量的影响

将  $Se_{rice}$  和  $Se_{corn}$  分别记作水稻籽实硒含量和玉米籽实硒含量,对  $Se_{rice}$ 、 $Se_{corn}$  和土壤理化性质进行相关性分析,结果表明, $Se_{corn}$  与土壤有效硒 ( $r = 0.51, P < 0.01$ )、pH ( $r = 0.53, P < 0.01$ ) 显著正相关(图 4a 和图 4b), $Se_{corn}$  与 Eh 显著负相关(图 4c) 相关系数  $r = -0.40 (n = 99, P < 0.01)$ , $Se_{corn}$  与土壤有机质无显著相关关系; $Se_{rice}$  与土壤有机质显著负相关(图 4d) 相关系数  $r = -0.35 (n = 55, P < 0.01)$ ;  $Se_{rice}$  与有效硒、pH 和 Eh 无显著相关关系。土壤 pH 会影响土壤黏土矿物对土壤硒的吸附,进而影响土壤中硒的有效性<sup>[35]</sup>。当土壤溶液呈酸性-中性时,土壤中硒的有效性较低,随着 pH 升高,硒的有效性也相应提高<sup>[36]</sup>。以往不少研究表明,农作物硒含量会随着土壤有机质含量的升高而增加,本次研究结果  $Se_{rice}$  与有机质含量之间存在一定的负相关,这与赵妍等<sup>[37]</sup>(2011)、周小娟等<sup>[38]</sup>(2016)的研究结果一

致。有机质含量越高,对土壤硒的固定作用就越强,硒的有效性就会降低<sup>[39-42]</sup>。Eh 对  $Se_{corn}$  的影响主要是由于其对 pH 的影响,通过传导作用影响了  $Se_{corn}$ 。而 pH 以及 Eh 对土壤中 Se 的形态有十分重要的影响,该结果说明研究区稻米中 Se 含量水平受土壤理化性质影响较小,受土壤有机质含量影响较大。除了土壤理化性质以及金属离子吸附等因素影响外,人为施肥这一因素也是导致农作物中 Se 含量较低的主要原因之一<sup>[1]</sup>。绥化地区人为化肥使用年平均施肥量为  $428.7 \text{ kg/hm}^2$ ,比甘南县年平均施肥量( $289.2 \text{ kg/hm}^2$ )高出 48.23%<sup>[16]</sup>。而研究区与甘南县两者玉米果实中 Se 含量并无显著差异 ( $P > 0.1$ )<sup>[24]</sup>,绥化地区表现出土壤中 Se 迁移能力低这一特点,因此我们推测有可能是耕地中与有机质、铁锰氧化物结合的硒所占比例较高,或是由于化肥的使用增加了耕地中农作物生物量,从而导致植株利用硒的竞争加剧或者硒在植物间的分散。

需要指出的是,硒从土壤到植物的迁移还与土壤硒形态有关。对研究区农作物硒含量与土壤硒的形态进行相关性分析,发现离子交换态 Se 与农作物 Se 呈显著正相关关系(图 5a),相关系数  $r = 0.61 (n = 10, P < 0.05)$ 。由于水稻根系土中水溶态 Se 含量较低 ( $< 0.002 \text{ mg/kg}$ ),受仪器检出限制,农作物 Se 含量与水溶态 Se 含量之间没有明显线性相关 ( $r = 0.12, P > 0.1$ )。土壤中的离子交换态 Se 主要由  $Se(IV)$  与含水氧化物、黏土矿物以及腐殖质结合组成,是生物潜在利用吸收的硒形态之一,其生物可利用性和水溶性均远小于水溶态硒<sup>[1]</sup>。结果说明绥化地区离子交换态 Se 是农作物根系土中生物可利用硒的主要形态,是农作

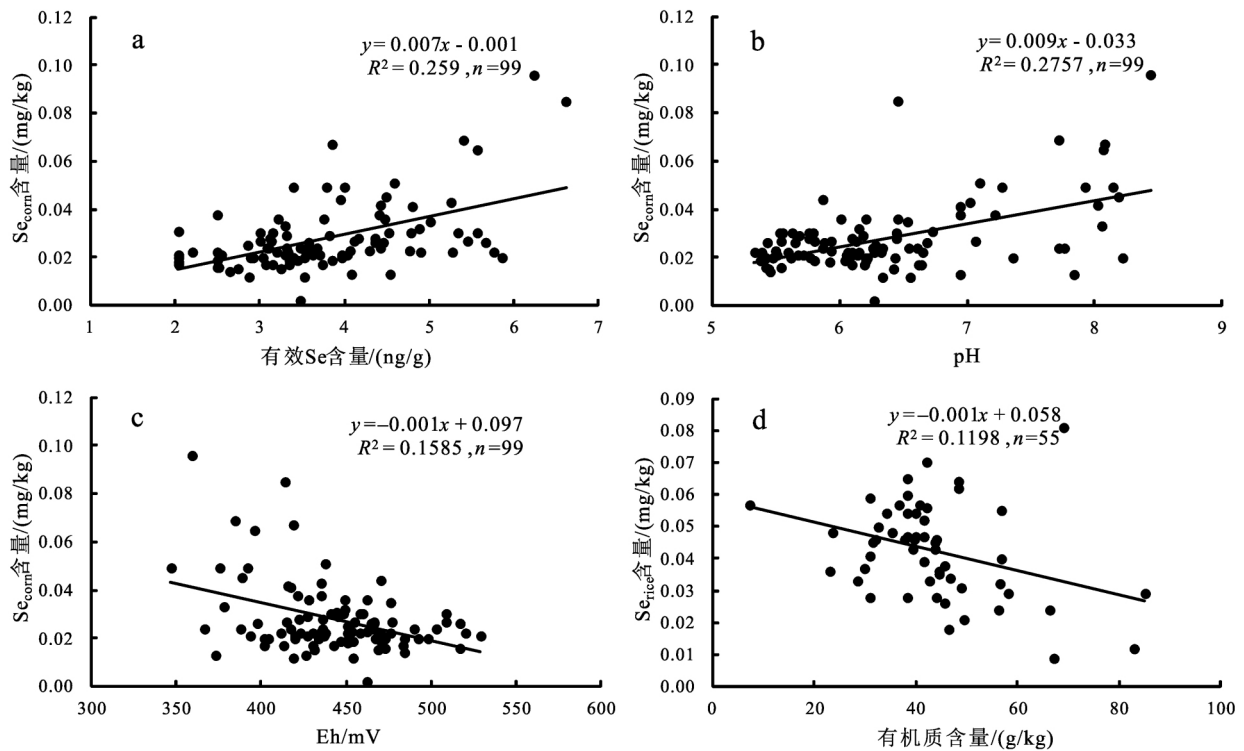


图4 农作物 Se 含量与土壤理化性质相关关系图

Fig.4 Correlation between Se in crops and physical-chemical properties of soil

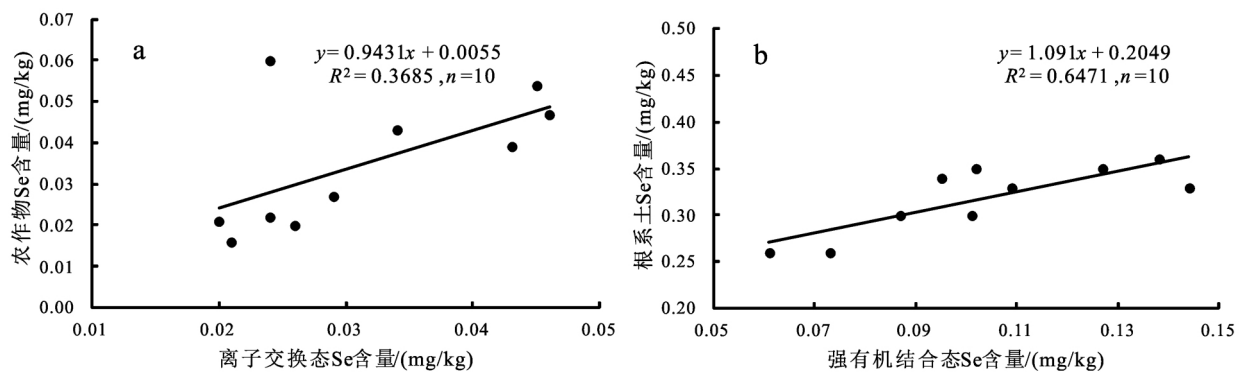


图5 农作物 Se 含量与离子交换态 Se 含量、根系土 Se 含量与强有机态结合态 Se 的相关关系图

Fig.5 Correlation between Se content in crops and ion-exchangeable Se, Se in root soil and strong organic Se

物主要的硒源,同时,土壤中根系土 Se 与强有机结合态 Se 也呈显著正相关关系(图 5b),相关系数  $r = 0.80$  ( $n = 10$ ,  $P < 0.05$ ),土壤中其他形态 Se 与土壤总 Se 之间并无显著线性相关。有趣的是,绥化地区水稻根系土样品中强有机态 Se 含量均高于残渣态等其他形态 Se 含量,说明该地区土壤中 Se 含量主要受有机质含量所影响。因此要改变该地区农作物硒水平现状,通过减少耕地中人为化肥的使用量作为增加硒生物可利用性的手段值得

考虑。

### 3.3.2 农作物富集能力的差异

硒的地球化学性质的差异影响土壤元素的地球化学行为及农作物对元素的吸收能力<sup>[43]</sup>。农作物籽实硒含量水平还与其本身的富集能力有关,土壤生长环境相同,作物种类不同,对硒元素的累积也会有差异。利用生物富集系数来反映农作物对元素的累积效应,农作物对某种元素的生物富集系数越高,它对该元素的吸收能力也越强<sup>[44]</sup>。以硒为

例,定义硒元素生物富集系数( $CF = Se_{\text{农作物}} / Se_{\text{根系土}} \times 100\%$ )。绥化地区农作物籽实中硒的生物富集系数统计结果见表 4,并按照作物种类绘制了箱线图(图 6)。结果显示,不同作物对硒的富集能力差异明显,水稻对硒元素的富集能力明显强于玉米。

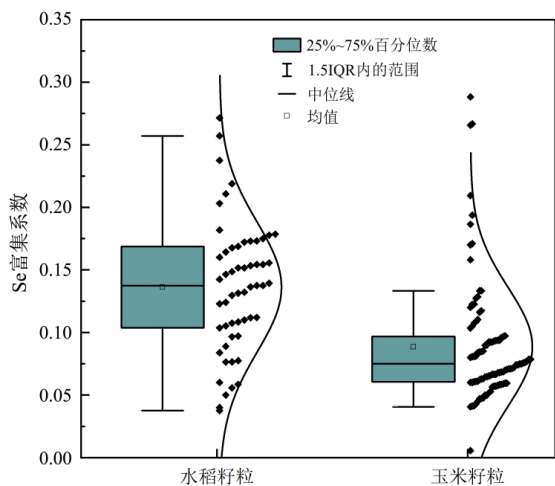


图 6 绥化地区农作物中 Se 的富集系数箱线图

Fig.6 Box plot of Se enrichment coefficient of crops in Suihua area

表 4 农作物的硒富集系数统计

Table 4 Statistics of selenium enrichment coefficient of crops

农作物种类	样本数/件	变幅/1%	平均值/1%
水稻	55	3.75~27.14	13.63
玉米	99	0.56~28.82	8.85

以往研究表明,土壤硒和农作物硒之间一般存在正相关关系,但也有研究报道称这种相关性不明

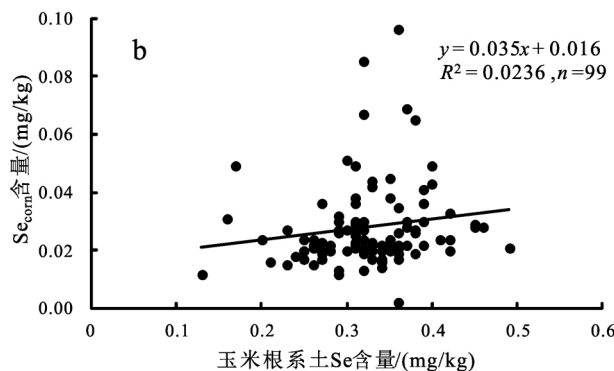
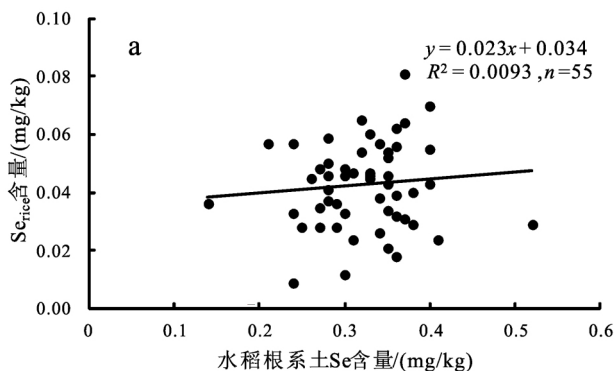


图 7 农作物 Se 含量与根系土 Se 含量相关关系图

Fig.7 Correlations between Se content in crops and Se content in root soil

显,作物硒含量受作物种类和土壤等诸多因素的影响<sup>[45]</sup>。通过研究区农作物籽实硒与其根系土硒作相关性分析(图 7a 和图 7b),发现农作物根系土的 Se 水平不能左右农作物的硒含量,农作物自身的 Se 运输和富集差异是导致果实中硒含量差异的重要因素。

## 4 结论

1) 绥化地区农作物根系土壤以足硒为主,从硒的形态分布来看,土壤硒以强有机态硒为主,其次为残渣态硒和腐殖酸态硒,土壤硒的生物有效性相对较低,该地区农作物硒安全仍存在较大风险;部分水稻和玉米样品达到《富硒稻谷》规定界限值。

2) 土壤总硒与有机质、有效硒显著正相关,与 Eh 有负相关关系;土壤有效硒与 pH 显著正相关;农作物硒与土壤离子交换态硒显著正相关;玉米硒含量与土壤有效硒、pH 显著正相关,与 Eh 显著负相关,水稻硒含量与土壤有机质显著负相关,说明绥化地区土壤中有机质是限制农作物有效吸收硒的主要因素之一。

3) 不同作物对硒元素的富集机理不同,水稻对硒元素的富集能力强于玉米。根系土中 Se 水平不能完全左右农作物的硒含量,农作物自身的 Se 运输能力和富集差异是导致果实中硒含量差异的重要因素。因此,在绥化地区以水稻种植逐渐代替玉米种植可以减缓当地农作物的缺 Se 风险,除此以外适宜的利用天然物料人为调控土壤酸碱度,杜绝人工肥料过度使用的情况,以提高土壤硒的生物有效性是改善当地农业生态中缺硒的积极手段。



## 参 考 文 献

- [1] Dinh Q T, Cui Z W, Huang J, et al. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: A review [J]. *Environment International*, 2018, 112: 294–309.
- [2] Dinh Q T, Li Z, Tran T A T, et al. Role of organic acids on the bioavailability of selenium in soil: A review [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 618–635.
- [3] Li Z, Liang D L, Peng Q, et al. Interaction between selenium and soil organic matter and its impact on soil selenium bioavailability: A review [J]. *Geoderma*, 2017, 295: 69–79.
- [4] Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, et al. Selenium: Biochemical role as a component of glutathione peroxides [J]. *Science*, 1973, 179 (4073): 588–590.
- [5] Schwarz K, Foltz C M. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration [J]. *Nutrition*, 2002, 79(12): 3292–3293.
- [6] 郦逸根,董岩翔,郑浩,等. 地质因素影响下的硒在土壤—水稻系统中的迁移转化[J]. *物探与化探*, 2007, 31(1): 77–80.
- [7] 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.
- [8] 夏学齐,杨忠芳,薛圆,等. 黑龙江省松嫩平原南部土壤硒元素循环特征[J]. *现代地质*, 2012, 26(5): 850–858, 864.
- [9] Leeuwen C J V, Vermeire T G. Risk Assessment of chemicals: An introduction [M]. Berlin: Springer Netherlands, 2007.
- [10] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20): 4259–4265.
- [11] 王锐,余涛,杨忠芳,等. 富硒土壤硒生物有效性及影响因素研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2018, 27(7): 1647–1654.
- [12] 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): 1356–1364.
- [13] 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.
- [14] 张立,刘国栋,吕石佳,等. 黑龙江省海伦市农耕地土壤硒分布特征及影响因素[J]. *现代地质*, 2019, 33(5): 1046–1054.
- [15] 李光辉,张立,刘国栋,等. 黑龙江省“两大平原”综合改革试验区典型市县富硒土地环境调查研究[M]. 哈尔滨: 黑龙江人民出版社, 2017.
- [16] 黑龙江省统计局. 黑龙江统计年鉴 2017 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
- [17] 于勤勤. 恩施富硒区硒元素迁移转化规律及开发研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
- [18] 徐明星,潘卫丰,岑静,等. 浙江平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离[J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2775–2781.
- [19] Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride-generation atomic absorption spectrophotometry [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(1): 133–139.
- [20] International Organization for Standardization, Geneva. Milk-Determination of urea content-Enzymatic method using difference in pH (Reference method) [S]. London: British Standards Institution, 2004.
- [21] 刘铮. 中国土壤微量元素[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996.
- [22] 谭见安. 环境生命元素与克山病[M]. 北京: 中国医药科技出版, 1996.
- [23] 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.
- [24] 崔玉军,李延生,刘国栋,等. 黑龙江省松嫩平原南部多目标区域地球化学调查报告[R]. 内部研究报告, 2010.
- [25] 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. GB/T 22499–2008 富硒稻谷[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [26] 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.
- [27] 魏然,侯青叶,杨忠芳,等. 江西省鄱阳湖流域根系土硒形态分析及其迁移富集规律[J]. *物探与化探*, 2012, 36(1): 109–113.
- [28] 谢薇,杨耀栋,侯佳渝,等. 天津市蓟州区富硒土壤成因与土壤硒来源研究[J]. *物探与化探*, 2019, 43(6): 1373–1381.
- [29] 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.
- [30] Li J, Peng Q, Liang D L, et al. Effects of aging on the fraction distribution and bioavailability of selenium in three different soils [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2351–2359.
- [31] 王张民,袁林喜,朱元元,等. 我国富硒农产品与土壤标准研究[J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1080–1086.
- [32] 冯璞阳,李哲,者渝芸,等. 我国 18 种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究[J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 3160–3168.
- [33] 谢薇,杨耀栋,侯佳渝,等. 天津市蓟州区土壤硒的有效性及其影响因素[J]. *环境化学*, 2019, 38(10): 2306–2316.
- [34] 周国华. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 319–336.
- [35] 周越,吴文良,孟凡乔,等. 土壤中硒含量、形态及有效性分析[J]. *农业资源与环境学报*, 2014, 31(6): 527–532.
- [36] 徐文. 硒的生物有效性及植物对硒的吸收[J]. *安徽农学通报*, 2009, 15(23): 46–47, 67.
- [37] 赵妍,宗良纲,曹丹,等. 江苏省典型茶园土壤硒分布特性及其有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2467–2474.
- [38] 周小娟,张嫣,祝莉玲,等. 武汉市侏儒—消泗地区农田系统中硒的分布特征及有效性研究[J]. *地质科技情报*, 2016, 35(4): 158–

163, 171.

- [39] 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.
- [40] 安永龙, 黄勇, 张艳玲, 等. 北京房山南部地区富硒土壤生物有效性特征及来源[J]. 地质通报, 2020, 39(2/3): 387-399.
- [41] 杨奎, 李湘凌, 张敬雅, 等. 安徽庐江潜在富硒土壤硒生物有效性及其影响因素[J]. 环境科学研究, 2018, 31(4): 715-724.
- [42] 马明, 姚凌阳, 谢淑云, 等. 江西于都银坑—桥头—马安地区不同富硒农作物地球化学适生模型的建立[J]. 现代地质, 2019, 33(5): 1063-1069.
- [43] 吕瑶瑶. 典型生态地带硒元素生物有效性的控制机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- [44] 马迅, 宗良纲, 诸旭东, 等. 江西丰城生态硒谷土壤硒有效性及其影响因[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(4): 1588-1593.
- [45] 郭璐. 作物对外源硒酸盐和亚硒酸盐动态吸收的差异及其机制研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014.

## Characteristics and Influencing Factors of Selenium Content of Staple Crops in Suihua Area of Heilongjiang Province

ZHANG Li<sup>1,2</sup>, YANG Chenmeng<sup>3</sup>, SUN Guangyi<sup>3</sup>, MAO Long<sup>2</sup>, LIU Lifeng<sup>2</sup>, CUI Yujun<sup>2</sup>

(1. China Geological Survey, Key Laboratory for Evolution and Ecological Effect in Black Soil, Shenyang 110034, China;

2. Heilongjiang Institute of Natural Resources Survey, Key Laboratory of Black Soil and Water Resources Research of Heilongjiang Province, Harbin 150036, China; 3. Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, State Key

Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** The selenium content and influencing factors of staple crops in Suihua area of Songnen Plain were investigated by analyzing the physical and chemical properties of soil, the content of soil total selenium, available selenium, selenium speciation, and crop selenium. Statistical methods were used to explore the main factors affecting soil selenium content and crop selenium content. The results indicated that the content of selenium in crops ranged from 0.002 to 0.096 mg/kg, the content of total selenium in soil ranged from 0.13 to 0.52 mg/kg, and the content of available selenium in soil ranged from 0.002 to 0.007 mg/kg, strong organic selenium is the main form of soil selenium (31.52%). Correlation analysis showed that soil total selenium had a high correlation with organic matter, but a low correlation with available selenium and redox potential (Eh); soil available selenium was significantly positively correlated with pH; selenium content in crops had different degrees of correlation with soil ion-exchangeable selenium, available selenium, pH, Eh and organic matter. The enrichment mechanism of selenium in different crops was different. The enrichment ability of selenium in rice was significantly stronger than that in maize. The results showed that the Se content in soil could be better absorbed by crops through the artificially controlled soil characteristics, so that the Se content in crops could meet the health needs of residents. At the same time, the study provides a possible way to solve the natural "selenium deficiency" caused by geological background factors.

**Key words:** Northeast China; crop production base; soil selenium; correlativity; influencing factors