

刘冰权, 沙珉, 谢长瑜, 等. 江西赣县清溪地区土壤硒地球化学特征和水稻根系土硒生物有效性影响因素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 740 - 750.

LIU Bing-quan, SHA Min, XIE Chang-yu, et al. Geochemical Characteristics of Soil Selenium and Influencing Factors of Selenium Bioavailability in Rice Root Soils in Qingxi Area, Ganxian County, Jiangxi Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 740 - 750.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202107230082】

# 江西赣县清溪地区土壤硒地球化学特征和水稻根系土硒生物有效性影响因素

刘冰权<sup>1</sup>, 沙珉<sup>1</sup>, 谢长瑜<sup>1</sup>, 周强强<sup>1</sup>, 魏星星<sup>1</sup>, 周梵<sup>2</sup>

(1. 江西省地质调查研究院, 江西 南昌 330030;

2. 江西省地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队, 江西 南昌 330002)

**摘要:**江西赣南地区是典型的硒缺乏地理分布区,但近年来研究成果表明该地区稻谷富硒率高,土壤与稻谷富硒存在不一致的原因尚不明确,探讨土壤和稻谷硒含量特征和土壤硒的生物有效性,对赣南地区富硒土地资源利用和富硒农产品开发具有重要意义。本文以赣县清溪地区为研究对象,采用电感耦合等离子体质谱/发射光谱(ICP-MS/OES)等方法测定了研究区1734件表层土壤、57组稻谷及配套根系土硒等元素含量及硒形态地球化学指标;系统分析了区内土壤硒含量和分布特征、稻谷硒含量特征,探讨了根系土硒生物有效性的影响因素。结果表明:研究区表层土壤以足硒、富硒区为主,土壤硒含量与成土母岩关系密切,不同成土母岩区土壤硒含量规律为:古生代变质岩 > 中生代花岗岩 > 新元古代变质岩 > 中生代陆源碎屑岩 > 新生代第四系。根系土硒含量均未达到富硒土壤标准,稻谷富硒率为64.91%,稻谷对土壤硒的富集能力强(富集系数20.05%),当根系土硒含量 $\geq 0.25\text{mg/kg}$ 时,水稻富硒率高达70.83%,能够稳定产出优质富硒水稻。硒的赋存形态是影响土壤硒生物有效性的主要因素,土壤总硒含量较低时,水溶态、离子可交换态、碳酸盐结合态硒的占比高,从而提升了硒的生物有效性;有机质含量低,对硒吸附能力弱,也是硒生物有效性高的重要原因。本研究认为,赣县清溪地区富硒、足硒土壤开发利用时,综合考虑土壤硒含量、土壤理化指标、硒形态对土壤硒生物有效性的影响,有利于科学指导天然富硒土地划定和富硒水稻产业开发。

**关键词:**土壤; 硒; 电感耦合等离子体质谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法; 地球化学特征; 生物有效性; 影响因素

**要点:**

(1) 赣县清溪地区成土母质是土壤硒含量的主要控制因素。

(2) 揭示了研究区“土壤不富硒而稻谷富硒”现象。

(3) 土壤硒生物有效性主要受到硒赋存形态、pH值和有机质等条件影响。

**中图分类号:** S151.93; O613.52; O657.63; O657.31

**文献标识码:** A

硒是人体必需的重要生命元素,具有重金属解毒、抗肿瘤、抗氧化、增强人体免疫力、阻断基因突变等生物学功能<sup>[1]</sup>。当机体硒缺乏时,会引起克山病

和大骨节病等地方病<sup>[2-3]</sup>,但摄入过量可能造成硒中毒<sup>[4]</sup>。全球五分之一的地区<sup>[5]</sup>,约5~10亿人缺硒<sup>[6]</sup>;中国人群硒摄入量为 $13.3\mu\text{g/d}$ <sup>[1]</sup>,远低于中

收稿日期: 2021-06-22; 修回日期: 2021-07-31; 接受日期: 2021-08-26

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“海峡西岸经济区土地质量地球化学调查”(DD20160321); 中国地质调查局地质调查项目“江西赣州地区土地资源地质环境调查”(J[2014]02-021-024)

作者简介: 刘冰权, 硕士, 高级工程师, 从事生态地球化学及环境地球化学研究。E-mail: 251497867@qq.com。

国营养学会对成年人摄入量 60 ~ 400  $\mu\text{g}/\text{d}$  的推荐值<sup>[7]</sup>,因缺硒导致的地方病已严重危害到中国居民的健康。目前,通过食物摄入补充人体硒元素是一条安全有效的途径。稻米是中国最重要的主食之一,而土壤是稻米硒的基本来源。因此,研究土壤与水稻稻谷硒含量特征,从土壤源头探讨富硒水稻的开发利用前景,对改善中国居民硒摄入水平具有重要意义。

全球土壤硒含量介于 0.01 ~ 2.0  $\text{mg}/\text{kg}$  之间,且分布极不均匀<sup>[8]</sup>。中国是一个缺硒大国,2018 年报道全国 51% 的国土面积存在不同程度的缺硒现象<sup>[9]</sup>。随着多目标地球化学调查与土地质量地球化学调查的实施,发现了大面积富硒土壤,并且开发了大批富硒农产品。但近年来有学者研究发现,足硒土壤区也能生产出较高比例的富硒农作物。例如,2019 年成晓梦等<sup>[10]</sup>对中国大宗农作物及根系土中硒含量特征研究表明,在根系土硒含量介于 0.175 ~ 0.4  $\text{mg}/\text{kg}$  之间的足硒土壤区,水稻、小麦和玉米的富硒率分别为 65%、66% 和 26%。2021 年周墨等<sup>[11]</sup>对江西省赣州市水稻及根系土硒含量特征研究表明,根系土硒含量大于 0.3  $\text{mg}/\text{kg}$  时能稳定产出富硒水稻。可见,土壤硒的生物有效性对农作物硒含量起着决定作用。国内外学者研究表明,土壤硒生物有效性受到土壤类型、土壤理化性质、总硒含量水平等因素的影响<sup>[12-13]</sup>。Supriatin 等<sup>[14]</sup>报道了在低硒土壤中可溶性有机硒是有效硒的主要来源,土壤 pH 值和有机质决定着硒的生物有效性。Li 等<sup>[15]</sup>通过实验认为土壤有机质的吸附作用使硒的生物有效性显著下降。刘秀金等<sup>[13]</sup>对四川省泸州市水稻根系土研究表明,成土母岩对土壤硒含量具有一定的控制作用;有机质与黏土矿物对硒强烈的吸附作用导致了水稻根系土硒的生物有效性较低。王锐等<sup>[16]</sup>对湖北省恩施市典型富硒土壤研究表明,土壤总硒含量与 pH 值是影响土壤硒生物有效性的主要因素。可见由于不同地区自然环境、土壤硒含量、硒赋存形态等存在差异,土壤硒生物有效性的影响因素也不尽相同。

江西省赣县清溪地区是赣南重要的农耕地。2014 年 1 : 5 万土地质量地球化学调查发现,清溪地区稻谷根系土硒含量低,但稻谷硒含量和富硒率较高,稻谷富硒而土壤不富硒现象给富硒特色农业发展带来困惑。然而,关于清溪地区土壤硒含量和生物有效性的研究尚未见报道。因此,研究该地区土壤硒含量特征和生物有效性影响因素,对于指导

区内富硒农产品开发具有现实意义。本文通过采集表层土壤、水稻稻谷及根系土样品,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、原子荧光光谱法(AFS)等方法分析土壤硒含量、重金属含量、pH 值、有机质、稻谷及配套根系土硒含量、重金属含量、硒有效态和硒形态含量,研究赣县清溪地区土壤硒含量特征和硒生物有效性的影响因素,为富硒土地资源科学利用与富硒农产品开发提供地球化学依据。

## 1 研究区概况

清溪地区位于江西省赣州市赣县东北部(图 1),包括江口、吉埠、南塘、三溪、田村、石莞等乡镇,总面积约 445  $\text{km}^2$ 。区内中部、北部及东南部地势高,东北部、西北部及西南部地势低,其间夹有山间条带状谷地。研究区位于南华造山系南岭隆起带的东南部,地壳经历了从元古代到新生代的多旋回构造运动,地质构造复杂。区内自新元古代至新生代地层均有出露,以古生代变质岩和中生代陆源碎屑岩分布较广,其他地层仅见零星出露。区内中生代岩浆活动强烈,岩浆岩分布面积占总面积的 50% 以上。土地利用类型主要有水田、旱地、园地、林地、草地、水浇地等。其中水田面积 87.20  $\text{km}^2$ , 占比 19.60%, 主要分布在白鹭乡—田村镇与吉埠镇—江口镇区域。主要土壤类型为红壤和水稻土,分别占 65% 和 32%。水稻是区内第一大经济作物,主要分布在南塘镇东部、白鹭乡—田村镇、石莞乡—吉埠镇—江口镇等地区,具有发展特色农业和富硒产业的巨大潜力。

## 2 实验部分

### 2.1 样品采集及处理

以土地利用现状图为基础,综合考虑成土母质、地貌特征、土壤类型等因素,选择采样单元格内代表性地块布设土壤采样点(图 1)。在布设采样点 50m 范围采集 4 ~ 6 个样等份组合成 1 件表层土壤样品。采样密度控制在 3 ~ 7 件/ $\text{km}^2$ , 平均采样密度为 4 件/ $\text{km}^2$ 。耕地区土壤采样深度 0 ~ 20cm, 园地或适宜开发为园地的地区土壤采样深度 0 ~ 60cm, 采集的样品挑出根系、秸秆、石块等杂物,充分混合后留取约 1.5kg。共采集表层土壤样品 1734 件。

综合考虑成土母质、土壤类型、地貌景观、水稻产区等空间分布特征,按 1 件/ $4\text{km}^2$  的密度系统采

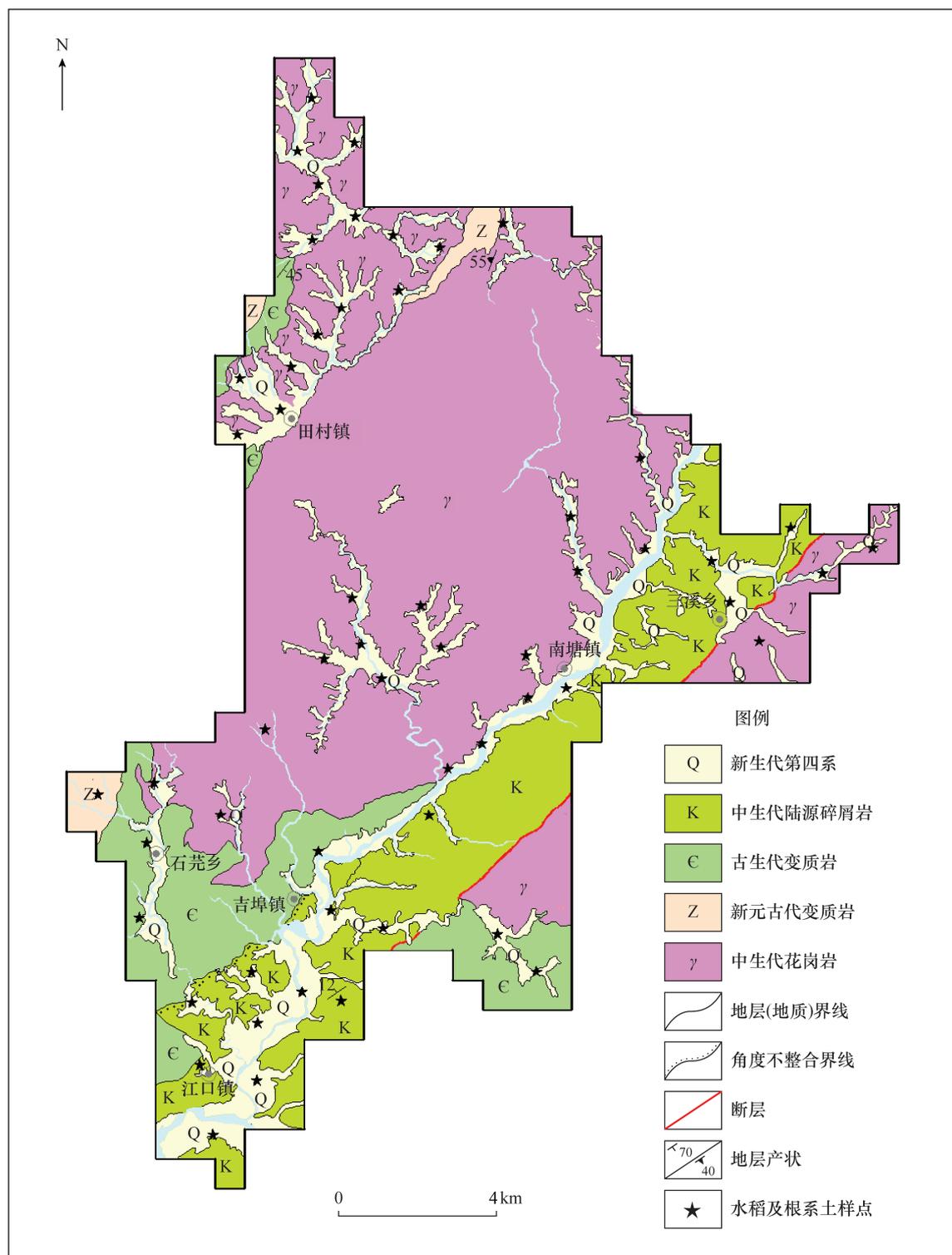


图1 研究区地质和水稻采样点位置示意图

Fig. 1 Geology and rice sampling sites in the study area

集水稻稻谷样品。每个采样点采用对角线法划分4个采样子区,每个采样子区采集5~20株稻穗混合为一样品,样品质量约2kg。同时配套采集了0~20cm根系土,共采集稻谷及根系土样品57组。

表层土壤与根系土样品自然晾干后用木槌轻轻敲打,使土块破碎至自然粒级状态,再过20目尼龙筛,用四分法除去多余样品后混匀,装纸袋外套塑料袋备用。

稻谷样品用清水冲洗掉表面肥料、农药、动物残留体等污渍,再用蒸馏水冲洗2~3次,自然晾干后除去多余样品装入无污染玻璃瓶备用。

## 2.2 样品分析测试

### 2.2.1 土壤样品全量分析测试

土壤样品pH值、有机质、硒、砷、镉、汞、铬、铜、铅、锌、镍分析测试由国土资源部武汉矿产资源监督检测中心完成。在过20目筛土壤样品中取30g,采用离子电极法(ISE)测定pH值;剩余土壤样品用无污染的行星磨粉粉碎至200目后,取10g试样装玻璃瓶于45℃烘两小时后采用原子荧光光谱法(AFS)测定硒、砷、汞<sup>[17-18]</sup>;取40g试样装玻璃瓶于105℃烘2h后采用ICP-MS法测定镉、铅、铜、锌,采用ICP-OES法测定铬、镍,采用氧化还原法(VOL)测定有机碳含量后再乘以1.724获得土壤有机质的含量。

### 2.2.2 土壤样品形态分析测试

土壤样品有效硒、形态硒分析测试由国土资源部合肥矿产资源监督检测中心完成。其中,有效硒采用AFS法测定,形态硒采用ICP-OES、AFS等方法测定硒水溶态、离子可交换态、碳酸盐结合态、腐植酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态和残渣态的含量。

### 2.2.3 稻谷样品分析测试

稻谷样品硒、砷、镉、铬、汞、铅分析测试由国土资源部合肥矿产资源监督检测中心完成。稻谷样品称重后置于70℃烘箱烘干,再称重计算含水率,脱去外壳为糙米,用无污染研磨机研磨至40目,混合均匀后采用ICP-MS法测定硒、砷、镉、铬、汞、铅的含量<sup>[19]</sup>。

### 2.2.4 分析测试质量

选定的分析方法符合《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258—2014)、《生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005-3),并按规范要求监控分析质量。准确度和精密度的监控合格率均为100%,报出率为100%,分析数据质量符合规范要求。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表层土壤硒含量和分布特征

赣州市1:25万多目标区域地球化学调查成果显示,表层土壤硒含量平均值为0.27mg/kg。研究区表层土壤数据经迭代剔除(平均值±2倍标准差),土壤硒含量范围为0.07~1.58mg/kg,平均值

为0.32mg/kg,高于赣州市土壤平均含量和全国背景值(0.29mg/kg)<sup>[20]</sup>。土壤硒变异系数为0.36,属中等变异,说明研究区土壤硒分布较为均匀。

按照《土地质量地球化学评价规范》(2014年12月报批稿)土壤硒等级划分标准,赣县清溪地区富硒土壤面积85.57km<sup>2</sup>,占总面积的22.03%;足硒土壤(0.175~0.4mg/kg)面积298.06km<sup>2</sup>,占总面积的76.74%;硒含量低于0.175mg/kg的土壤面积占比仅为1.23%。依据《土地质量地球化学评价规范》(2014年12月报批稿)土壤环境质量综合等级划分标准,优质(清洁等级)富硒土壤面积达78.18km<sup>2</sup>,占区内富硒土壤面积的90.19%。总体来看,赣县清溪地区表层土壤以足硒为主,其次为富硒土壤,且优质富硒土地资源丰富,主要分布在研究区田村镇以南、吉埠镇以北区域,空间分布上与古生代寒武纪牛角河组地层和花岗岩体有较好的耦合关系。

岩石在长期的风化、剥蚀、搬运、沉积等地球内力与外力综合作用下,发育形成土壤。成土母质是形成土壤的基本原始物质,也是元素的最初来源。由于不同成土母质所含成分存在差别,导致风化后发育的土壤中元素含量存在显著的差异,已有研究表明从变质岩到岩浆岩和沉积岩,硒的含量逐步下降<sup>[21]</sup>。清溪地区成土母质主要有新生代第四系、中生代陆源碎屑岩、中生代花岗岩、古生代变质岩、新元古代变质岩等5种类型(表1)。不同成土母质区土壤硒含量变化顺序为:古生代变质岩>中生代花岗岩>新元古代变质岩>中生代陆源碎屑岩>新生代第四系,区内成土母质区土壤硒含量规律与前人研究结果基本一致。研究区古生代变质岩区土壤硒含量均值达0.37mg/kg,分别是陆源碎屑岩与第四系分布区土壤硒含量的1.3倍、1.4倍。该地层岩性主要为寒武纪板岩、炭质板岩、硅质岩,且含有石煤层,土壤硒含量高与成土母质为富含硒的黑色岩系有关<sup>[22-23]</sup>。同时,石煤层在自然出露或人工开采情况下,在还原条件下形成的富含硒的硫化物发生分解进入水或土壤<sup>[24-25]</sup>,也促进了土壤硒含量富集。花岗岩区土壤硒含量均值为0.35mg/kg,高于研究区土壤硒平均值(0.32mg/kg),与福建省龙海市花岗岩区土壤硒含量(0.36mg/kg)非常接近<sup>[26]</sup>。区内湿润多雨的气候,大面积分布的花岗岩体在风化成土过程中,活性元素淋失较快,以亚硒酸盐形式存在的硒较为稳定,不易淋失<sup>[27]</sup>,造成土壤呈现硒的富集。中生代陆源碎屑岩区土壤硒含量均值为0.28mg/kg,这与成土母岩(砂岩、粉砂岩)本身硒含

量低,形成的低硒地质背景密切相关<sup>[28]</sup>。综上所述,区内土壤硒含量明显受成土母质的控制,古生代黑色岩系含石煤层与中生代花岗岩是土壤硒的重要来源,也影响着富硒土壤的空间分布。

表1 研究区不同成土母质区土壤硒含量对比

Table 1 Comparison of Se contents in soils derived from different parent rocks in the study area

成土母质	土壤硒含量范围 (mg/kg)	硒平均值 (mg/kg)	样品数 (件)
新生代第四系	0.07 ~ 0.90	0.26	346
中生代陆源碎屑岩	0.08 ~ 0.84	0.28	262
中生代花岗岩	0.09 ~ 1.58	0.35	930
古生代变质岩	0.13 ~ 1.17	0.37	164
新元古代变质岩	0.14 ~ 0.71	0.32	26

### 3.2 稻谷及根系土硒含量特征

研究区 57 件稻谷及配套根系土样品硒含量统计结果见表 2。根系土硒含量介于 0.14 ~ 0.36 mg/kg 之间,平均值为 0.24mg/kg,未见有富硒土壤。值得注意的是,根系土对应的稻谷样品中硒含量最大值为 0.10mg/kg,平均值为 0.04mg/kg,参照《富硒稻谷》(GB/T 22499—2008)标准,有 37 件样品为富硒稻谷,占稻谷样品总数的 64.91%。研究区稻谷富硒率高,反映了土壤硒较高的生物有效性。生物富集系数是反映农作物对土壤元素吸收能力强弱的一项重要指标,区内稻谷生物富集系数平均值为 20.05%,分别是重庆黔江区和广西浔郁平原水稻生物富集系数的 1.54 倍、1.85 倍<sup>[29-30]</sup>,也高于赣州市青塘—梅窖地区水稻的生物富集系数(16%)<sup>[25]</sup>。说明稻谷对土壤硒吸收能力强也可能是稻谷富硒率高的原因之一。

需要指出的是,农作物重金属污染问题在一定程度上制约着富硒农产品的开发。参照《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017),研究区 37 件富硒稻谷中有 34 件重金属含量低于国家食品安全标准限值,安全率高达 91.89%。本次

表2 研究区稻谷与根系土硒含量特征及稻谷富集系数

Table 2 Characteristics of Se contents in rice and root soil and enrichment coefficient of rice in the study area

硒含量	最大值	最小值	平均值	标准差	变异系数	重庆黔江区	广西浔郁平原	赣州青塘—梅窖地区
						(王锐等,2020 <sup>[29]</sup> )	(陈锦平等,2018 <sup>[30]</sup> )	(周墨等,2018 <sup>[25]</sup> )
根系土硒含量(mg/kg)	0.36	0.14	0.24	0.05	0.23	0.43	0.546	0.34
稻米硒含量(mg/kg)	0.10	0.02	0.04	0.02	0.35	0.05	0.059	0.06
硒生物富集系数(%)	63.42	8.58	20.05	9.73	0.49	13.00	10.80	16.00

研究以 0.05mg/kg 的间隔对水稻根系土硒含量进行分级,统计对应的稻谷硒与重金属含量(表 3)。当根系土硒含量  $\geq 0.15$ mg/kg 时,对应的稻谷富硒率为 65.45%,超标率为 7.27%;当根系土硒含量  $\geq 0.20$ mg/kg 时,稻谷富硒率为 66.67%,超标率为 6.66%;根系土硒含量  $\geq 0.25$ mg/kg 时,稻谷富硒率为 70.83%,且稻谷重金属含量全部低于国家食品安全标准限值,说明随着土壤硒含量的增加,稻谷富硒率与安全率显著提高。试验表明,施加 120kg/hm<sup>2</sup> 硒肥后,大米对镉累积下降了 25%<sup>[31]</sup>;而土壤硒浓度的增加,稻米中汞的含量显著下降<sup>[32]</sup>。可见,土壤硒与重金属存在一定的拮抗关系,硒的高含量能够抑制生物对重金属的吸收,降低重金属的毒性<sup>[33-34]</sup>。本次分析也证明了在高硒环境下,稻谷对重金属的吸收能力下降。

表3 研究区根系土硒含量分级及其对应稻谷的富硒率与重金属超标率

Table 3 Classification of Se contents in root soil, corresponding Se-enrichment rate and heavy metal excess rate of rice in the study area

根系土硒含量水平 (mg/kg)	富硒水 稻样本 (件)	超标水 稻样本 (件)	水稻样本 (件)	富硒率 (%)	超标率 (%)
Se 含量 $\geq 0.15$	36	4	55	65.45	7.27
Se 含量 $\geq 0.20$	30	3	45	66.67	6.66
Se 含量 $\geq 0.25$	17	0	24	70.83	0

总体来说,研究区稻谷富硒率远高于土壤富硒率,说明以 0.4mg/kg 划定富硒土壤存在一定的误判或漏判。区内土壤硒含量  $\geq 0.25$ mg/kg 时,稻谷富硒率超过 70%,依据中国地质调查局发布的《天然富硒土地划定与标识(试行)》(DD2019-10),可以根据土壤硒含量或产出农作物富硒率来划定天然富硒土地资源。当土壤硒含量未达到富硒标准,但产出的农作物富硒率大于 70% 时,也可将其划入富硒土地。

### 3.3 根系土硒生物有效性影响因素

土壤硒生物有效性指土壤有效态硒与总硒含量的比值,能够反映土壤中硒的生物可利用程度<sup>[13]</sup>。研究认为土壤硒的形态是除总硒以外影响硒生物有效性和迁移转化最为重要的因素<sup>[35]</sup>,此外土壤质地、pH值、有机质、阳离子交换量、氧化还原电位等因素也不同程度地制约着硒的生物有效性<sup>[1,36]</sup>。本次研究主要选择土壤硒形态、pH值、有机质等因素,探讨其对土壤硒生物有效性的影响。

#### 3.3.1 土壤硒形态

土壤硒的不同赋存形态,其生理活性和有效性均有显著差异。Qin等<sup>[37]</sup>认为土壤有效硒含量主要取决于硒的赋存形态,而水溶态、离子可交换态、碳酸盐结合态硒含量之和近似等于有效态硒含量<sup>[38]</sup>。本次研究将水溶态、离子可交换态、碳酸盐结合态硒归为活动态硒,将腐植酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态和残渣态硒归为稳定态硒。

相关分析显示(表4),活动态硒含量随着总硒的升高也随之增加( $r=0.52, p<0.05$ ),增加的活动态硒主要为水溶态( $r=0.85, p<0.01$ ,图2a),离子可交换态硒、碳酸盐结合态硒含量与总硒相关性不

显著,相关系数分别为0.13、0.06,这与马迅等<sup>[39]</sup>对江西丰城生态硒谷土壤总硒与形态的相关分析一致。但王仁琪等<sup>[40]</sup>对陕西安康水稻根系土的研究发现,土壤总硒与水溶态、离子可交换态、碳酸盐结合态硒关系极为显著,这是由于不同地区成土母岩

表4 研究区根系土总硒与各形态硒含量、形态比例的相关系数( $n=14$ )

Table 4 Correlation coefficients of total Se in root soil vs. its species content and proportion in the study area

硒形态	各形态硒含量与土壤总硒的相关系数	硒形态	各形态硒比例与土壤总硒的相关系数
水溶态	0.85**	水溶态	-0.54*
离子可交换态	0.13	离子可交换态	-0.66**
碳酸盐结合态	0.06	碳酸盐结合态	-0.74**
腐植酸结合态	0.74**	腐植酸结合态	-0.09
铁锰氧化态	0.70**	铁锰氧化态	-0.64**
强有机结合态	0.84**	强有机结合态	-0.20
残渣态	0.93**	残渣态	0.40
活动态	0.52*	活动态	-0.75**
稳定态	0.99**	稳定态	0.75**

注:“\*\*”代表在0.01水平下显著相关;“\*”代表在0.05水平下显著相关。

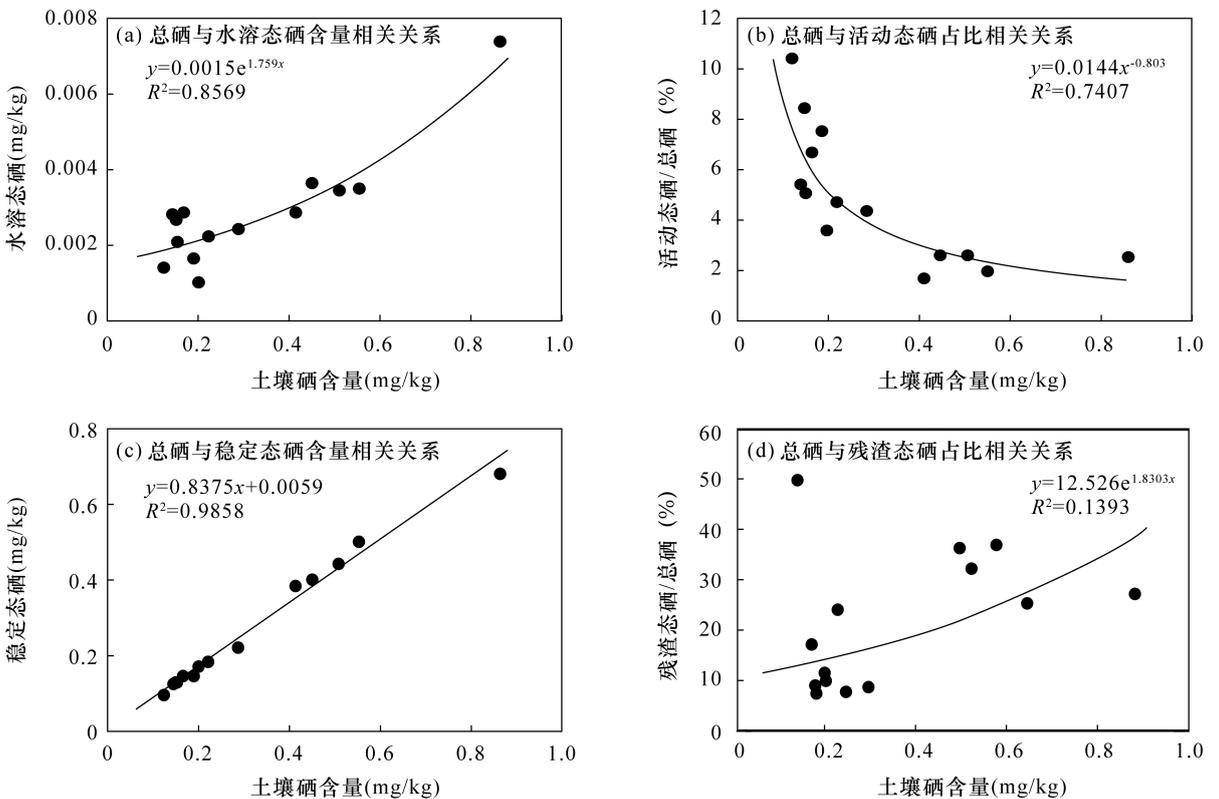


图2 研究区根系土总硒与水溶态硒、活动态硒、稳定态硒、残渣态硒的散点图

Fig.2 Scatter plots of total Se in root soil vs. water soluble Se, active Se, stable Se and residual Se in the study area

不同、土壤中矿物组成和理化性质也存在差别,导致土壤总硒与硒形态的相关性有所差异。活动态硒占比与土壤总硒呈极为显著的负相关性( $r = -0.75$ ,  $p < 0.01$ )。由图2b可知,当土壤总硒含量小于 $0.4 \text{ mg/kg}$ 时,随着总硒含量减少,活动态硒占比迅速上升;土壤总硒大于 $0.4 \text{ mg/kg}$ 时,活动态硒占比基本稳定在 $0.02\%$ 左右,其他形态的硒比例升高,与王锐等<sup>[16]</sup>对恩施土壤硒生物有效性的研究结果类似。

稳定态硒含量和占比与土壤总硒均存在极为显著的正相关性,相关系数分别为 $0.99$ 、 $0.75$  ( $p < 0.01$ ,图2c),但除残渣态硒以外,其他各稳定态硒占比与总硒均为负相关,说明总硒含量的增加主要以残渣态存在(图2d)。这可能是因为受到成土母质的影响,总硒含量高的土壤中存在较多的含硒类矿物,呈现出相对稳定的状态,导致残渣态硒比例明显增加<sup>[40]</sup>。

综上所述,土壤总硒在很大程度上决定着各形态硒的含量,水溶态、离子可交换态、碳酸盐结合态硒对土壤硒的生物有效性起着重要作用,土壤总硒含量较低时,活动态硒占比较高,是造成硒生物有效性高的主要原因。

### 3.3.2 土壤 pH

pH值通过影响土壤硒的价态,进而影响硒的生物有效性。硒主要以 $\text{Se}^{2-}$ 、 $\text{Se}^0$ 、 $\text{Se}^{4+}$ 、 $\text{Se}^{6+}$ 四种价态存在于土壤中,酸性土壤中的硒主要以亚硒酸盐( $\text{SeO}_3^{2-}$ )形式存在,而碱性土壤中的硒主要以硒酸盐( $\text{SeO}_4^{2-}$ )形式存在<sup>[12,16]</sup>。相关分析显示pH值与硒生物有效性存在正相关性,相关系数 $r = 0.50$  ( $p < 0.01$ ),说明土壤pH值的升高能够提高硒的生物有效性,这是因为硒酸盐具有可溶性与活动性,易被植物吸收。此外,pH值的升高抑制了硒酸盐老化,也可提高其生物有效性<sup>[35,41]</sup>。已有研究表明,富硒的碱性土壤更有利于富硒农产品开发<sup>[42]</sup>。研究区土壤pH变化于 $4.58 \sim 5.87$ 之间,平均值为 $5.07$ ,以酸性-强酸性为主,可施加适量的生石灰、燃煤炉渣等改良剂合理调节pH值<sup>[43]</sup>,提高土壤硒的生物有效性。

### 3.3.3 土壤有机质

有机质含量不仅体现土壤肥力水平,也对土壤硒的生物有效性影响显著。有学者研究认为有机质种类与组成的不同对土壤硒生物有效性的影响差异极大<sup>[1,14,44]</sup>。一方面土壤有机质在矿化作用下,释放出大量的有机硒增加了有效硒的含量,从而提高了硒的生物有效性;另一方面有机质对土壤硒具有

吸附固定作用,造成硒的活性和迁移能力降低<sup>[15,35]</sup>。研究区土壤有机质与硒生物有效性存在一定的负相关性,相关系数 $r = -0.49$  ( $p < 0.01$ ),说明土壤有机质对硒的吸附和固定作用更为显著,有机质含量越低,硒的生物有效性越高。与刘秀金等<sup>[13]</sup>对四川省泸州市水稻根系土硒生物有效性的研究结论一致。赣县清溪地区土壤有机质平均值为 $1.55\%$ ,有机质的低含量也是土壤硒生物有效性高的主要原因。

## 4 结论

本文研究了江西省赣县清溪地区表层土壤硒含量与分布特征、根系土与稻谷硒含量特征,分析了根系土硒生物有效性的影响因素。结果表明,研究区以足硒土壤为主,其次为富硒土壤,表层土壤硒含量与成土母岩关系密切;根系土硒含量 $\geq 0.25 \text{ mg/kg}$ 时,能够稳定产出天然富硒稻谷;硒形态是影响硒生物有效性的主要原因,土壤总硒含量较低时,水溶态、离子可交换态、碳酸盐结合态硒占比较高,从而提升了硒的生物有效性;土壤有机质含量低,也是硒生物有效性高的主要原因。

研究成果为赣县清溪地区天然富硒土地划定与富硒水稻开发提供了重要依据,也为相似地区开展土壤硒含量及生物有效性研究提供了思路。此外,由于土壤硒生物有效性受到诸多因素影响,建议今后在富硒土壤开发利用时开展专项调查研究。

## 5 参考文献

- [1] 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.  
Zhou G H. Research progress of selenium-enriched land resources and evaluation methods[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(3):319-336.
- [2] 熊咏民,杨晓莉,张丹丹,等. 硒的生物学效应与环境相关性疾病的研究进展[J]. 土壤,2018,50(6):1105-1112.  
Xiong Y M, Yang X L, Zhang D D, et al. Research progress in biological function of selenium and environmentally associated diseases[J]. Soils,2018,50(6):1105-1112.
- [3] Smits J E, Krohn R M, Akhtar E, et al. Food as medicine: Selenium enriched lentils offer relief against chronic arsenic poisoning in Bangladesh[J]. Environmental Research,2019,176:108561. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108561>.

- [4] 彭晓敏,高愈希.自然界中的硒及其生物学效应[J].化学教育,2019,40(17):1-8.  
Peng X M, Gao Y X. Selenium in nature and its biological effects [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2019, 40(17): 1-8.
- [5] Fordyce F M. Selenium deficiency and toxicity in the environment [M]//Selinus O. Essentials of medical geology (revised edition). British Geological Survey, 2013:373-416.
- [6] Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, et al. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46: 571-579.
- [7] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.  
Chinese Nutrition Society. Chinese dietary reference intakes [M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [8] Fordyce F. Selenium geochemistry and health [J]. AMBIO: A Journal of the Human Environment, 2007, 36(1): 94-97.
- [9] Dinh Q T, Cuia 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.
- [10] 成晓梦, 马荣荣, 彭敏, 等. 中国大宗农作物及根系土中硒的含量特征与富硒土壤标准建议 [J]. 物探与化探, 2019, 43(6): 1367-1372.  
Cheng X M, Ma R R, Peng M, et al. Characteristics of selenium in crops and roots in China and recommendations for selenium-enriched soil standards [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43(6): 1367-1372.
- [11] 周墨, 唐志敏, 张明, 等. 赣州市水稻及根系土中硒的含量特征与富硒土壤界限值 [J]. 地质通报, 2021, 40(4): 604-609.  
Zhou M, Tang Z M, Zhang M, et al. Selenium contents of rice and rhizosphere soil and threshold value of selenium-rich soil in Ganzhou of Jiangxi Province [J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(4): 604-609.
- [12] Favorito J E, Eick M J, Grossl P R, et al. Selenium geochemistry in reclaimed phosphate mine soils and its relationship with plant bioavailability [J]. Plant and Soil, 2017, 418(1): 541-555.
- [13] 刘秀金, 杨柯, 成杭新, 等. 四川省泸州市页岩和碳酸盐岩区水稻根系土 Se 含量和生物有效性的控制因素 [J]. 地质通报, 2020, 39(12): 1919-1931.  
Liu X J, Yang K, Cheng H X, et al. Control factors of selenium content and bioavailability of rice root soil in shale and carbonate rock areas, Luzhou City, Sichuan Province [J]. Geological Bulletin of China, 2020, 39(12): 1919-1931.
- [14] Supriatin S, Weng L P, Comans R N J. Selenium-rich dissolved organic matter determines selenium uptake in wheat grown on low-selenium arable land soils [J]. Plant Soil, 2016, 408: 73-94.
- [15] Li Z, Liang D, Peng Q, et al. Interaction between selenium and soil organic matter and its impact on soil selenium bioavailability: A review [J]. Geoderma, 2017, 295(3): 69-79.
- [16] 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.  
Wang R, Yu T, Yang Z F, et al. Bioavailability of soil selenium and its influencing factors in selenium-enriched soil [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2018, 27(7): 1647-1654.
- [17] 钱薇, 唐昊冶, 王如海, 等. 一次消解土壤样品测定汞、砷和硒 [J]. 分析化学, 2017, 45(8): 1215-1221.  
Qian W, Tang H Y, Wang R H, et al. Determination of mercury, arsenic and selenium in soils by one-time digestion [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(8): 1215-1221.
- [18] 李蕾, 苏园, 陈楚国, 等. 微敞开体系快速石墨消解-原子荧光法测定食品及土壤中的硒 [J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1098-1104.  
Li L, Su Y, Chen C G, et al. Fast determination of selenium in food and soils by micro-open graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1098-1104.
- [19] 欧朝接, 吴琼婧, 韦东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量 [J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 5-8.  
Ou C J, Wu Q J, Wei D, et al. Determination of chromium, nickel, copper, arsenic cadmium and lead in rice by ICP-MS with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 5-8.
- [20] 魏复盛. 中国土壤元素平均值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.  
Wei F S. Background values of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [21] 魏振山, 涂其军, 唐蜀虹, 等. 天山北坡乌鲁木齐至沙湾地区富硒土壤地球化学特征及成因探讨 [J]. 物探与化探, 2016, 40(5): 893-898.  
Wei Z S, Tu Q J, Tang S H, et al. A discussion on the

- geochemical features and origin of selenium - rich soil on the northern slope of the Tianshan Mountains from Urumqi to Shawan County [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2016, 40(5): 893 - 898.
- [22] 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.
- Yu T, Yang Z F, Wang R, et al. Characteristics and sources of soil selenium and other elements in typical high selenium soil area of Enshi [J]. *Soils*, 2018, 50(6): 1119 - 1125.
- [23] Long J, Luo K. Trace element distribution and enrichment patterns of Ediacaran—Early Cambrian, Ziyang selenosis area, central China; Constraints for the origin of selenium [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172: 211 - 230.
- [24] 李娟, 龙健, 汪境仁. 贵州开阳地区土壤中硒的地球化学特征[J]. *土壤通报*, 2004, 35(5): 579 - 582.
- Li J, Long J, Wang J R. Geochemical characteristics of selenium in soils of Kaiyang region, Guizhou Province [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(5): 579 - 582.
- [25] 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 - 1300.
- Zhou M, Chen G G, Zhang M, et al. Geochemical characteristics and influencing factors of selenium in soils of south Jiangxi Province: A typical area of Qingtang—Meijiao [J]. *Geoscience*, 2018, 32(6): 1292 - 1300.
- [26] 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.
- Cao R H. Study on selenium content of surface soils in Longhai, Fujian and its influencing factors [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(3): 282 - 288.
- [27] 熊平生. 江西赣县花岗岩型红土剖面常量元素地球化学特征 [J]. *高校地质学报*, 2015, 21(3): 553 - 558.
- Xiong P S. Major elements geochemical characteristics of the granite - type laterite profile in Gan Xian, Jiangxi Province [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2015, 21(3): 553 - 558.
- [28] 杨妍萍, 刘晓端, 刘久臣, 等. 川西高原地区岩石中硒的地球化学特征和影响因素[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 115 - 126.
- Yang Y P, Liu X D, Liu J C, et al. Geochemical characteristics of selenium in rocks from the western Sichuan Plateau [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 115 - 126.
- [29] 王锐, 邓海, 贾中民, 等. 硒在土壤 - 农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值[J]. *环境科学*, 2020, 41(12): 5571 - 5578.
- Wang R, Deng H, Jia Z M, et al. Distribution characteristics of selenium in a soil - crop system and the threshold of selenium - rich soils [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(12): 5571 - 5578.
- [30] 陈锦平, 刘永贤, 潘丽萍, 等. 浔郁平原不同作物的硒富集特征及其影响因素 [J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1155 - 1159.
- Chen J P, Liu Y X, Pan L P, et al. Selenium accumulation characteristics and influential factors of different crops in Xunyu Plain [J]. *Soils*, 2018, 50(6): 1155 - 1159.
- [31] 管文文, 戴其根, 张洪程, 等. 硒肥对水稻生长及其重金属累积的影响 [J]. *土壤*, 2018, 50(6): 1165 - 1169.
- Guan W W, Dai Q G, Zhang H C, et al. Effect of selenium fertilization on rice growth and accumulation of heavy metals in rice (*Oryza sativa*) [J]. *Soils*, 2018, 50(6): 1165 - 1169.
- [32] 洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞. 贵州丹寨县土壤 - 水稻中硒和重金属的积累及迁移特征 [J]. *地球与环境*, 2021, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1139.p.20210630.1108.001.html>.
- Hong T, Kong X S, Yue X F. Translocation and accumulation of selenium and heavy metals in paddy soil - rice plant system in Danzhai County, Guizhou Province [J]. *Earth and Environment*, 2021, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1139.p.20210630.1108.001.html>.
- [33] 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.
- [34] 王锐, 侯宛苓, 李雨潼, 等. 高硒高镉区土地安全区划方法 [J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5524 - 5530.
- Wang R, Hou W L, Li Y T, et al. Land safety zoning method in high - selenium and high - cadmium areas [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(12): 5524 - 5530.
- [35] 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.
- Liang D L, Peng Q, Cui Z W, et al. Progress on selenium bioavailability and influential factors in soil [J]. *Current Biotechnology*, 2017, 7(5): 374 - 380.
- [36] 赵禹, 白金, 刘拓. 南疆焉耆盆地土壤 - 小麦系统硒耦合关系及生物有效性 [J]. *地质通报*, 2020, 39

- (12):1960-1970.
- Zhao Y, Bai J, Liu T, et al. Se coupling relation and biological effectiveness study of the soil-wheat system in Yanqi Basin, southern Xinjiang [J]. Geological Bulletin of China, 2020, 39(12):1960-1970.
- [37] Qin H B, Zhu J M, Lin Z Q, et al. Selenium speciation in seleniferous agricultural soils under different cropping systems using sequential extraction and X-ray absorption spectroscopy [J]. Environmental Pollution, 2017, 225:361-369.
- [38] 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.
- Xie W, Yang Y D, Hou J Y, et al. Bioavailability of selenium and its influencing factors in soil of Jizhou District, Tianjin [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(10):2306-2316.
- [39] 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素 [J]. 安全与环境学报, 2017, 17(4):1588-1593.
- Ma X, Zong L G, Zhu X D, et al. Effectiveness and influential factors of soil selenium in selenium valley, Fengcheng, Jiangxi [J]. Journal of Safety and Environment, 2017, 17(4):1588-1593.
- [40] 王仁琪, 张志敏, 晁旭, 等. 陕西省安康市西部稻田土壤硒形态特征与水稻富硒状况研究 [J]. 中国地质, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20201019.1838.020.html>.
- Wang R Q, Zhang Z M, Chao X, et al. A study of the selenium speciation in paddy soil and status of selenium-enriched rice in western part of Ankang, Shaanxi Province [J]. Geology in China, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20201019.1838.020.html>.
- [41] Wang D, Liang D L, Zhou F, et al. Selenate redistribution during aging in different Chinese soils and the dominant influential factors [J]. Chemosphere, 2017, 182:284-292.
- [42] 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.
- Zhou X J, Zhang Y, Zhu L L, et al. Research on selenium distribution and effectiveness in the farm system in Zhuru and Xiaosi areas, Wuhan City [J]. Geological Science and Technology Information, 2016, 35(4):158-163.
- [43] 谢邦廷, 贺灵, 江官军, 等. 中国南方典型富硒区土壤硒有效性调控与评价 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(3):273-281.
- Xie B T, He L, Jiang G J, et al. Regulation and evaluation of selenium availability in Se-rich soils in southern China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3):273-281.
- [44] 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.

## Geochemical Characteristics of Soil Selenium and Influencing Factors of Selenium Bioavailability in Rice Root Soils in Qingxi Area, Ganxian County, Jiangxi Province

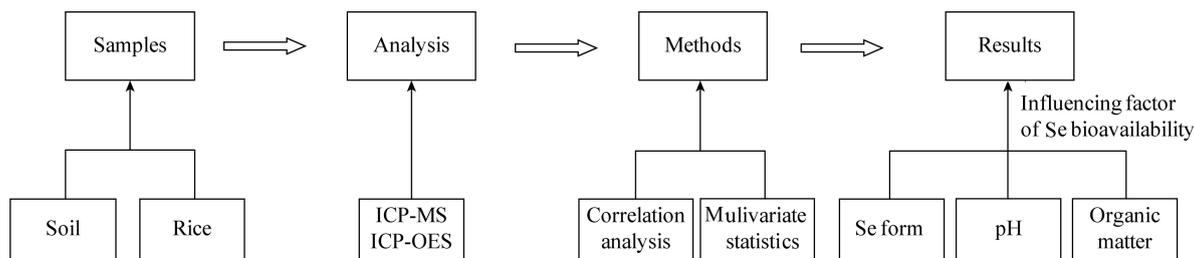
LIU Bing-quan<sup>1</sup>, SHA Min<sup>1</sup>, XIE Chang-yu<sup>1</sup>, ZHOU Qiang-qiang<sup>1</sup>, WEI Xing-xing<sup>1</sup>, ZHOU Fan<sup>2</sup>

(1. Geological Survey of Jiangxi Province, Nanchang 330030, China;

2. The Ganxi Brigade of Geological Survey, Bureau of Geology and Mineral Exploration & Development of Jiangxi Province, Nanchang 330002, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) Soil parent material was the key controlling factor affecting the soil selenium content in Qingxi area, Ganxian County.
- (2) The phenomenon of “selenium is not rich in soil but in rice” in the study area was revealed.
- (3) The bioavailability of selenium in soil was mainly affected by the form of selenium, pH and organic matter.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** The south of Jiangxi Province is a typical geographical distribution area of selenium deficiency. However, some research results in recent years indicate that the rice has high selenium content. The reasons for inconsistency about selenium enrichment between soil and rice is still not clear. It is important to discuss the characteristics of selenium content in soil and crops for the utilization of selenium – enriched land resources and the development of selenium – enriched agricultural products.

**OBJECTIVES:** To understand the reasons of inconsistency about selenium content between soil and crops in Qingxi area, Ganxian County.

**METHODS:** Samples of 1734 topsoil, 57 sets of rice and corresponding root soil were collected from Qingxi area. The content of selenium and its speciation geochemistry in these samples were determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry and inductively coupled plasma – optical emission spectrometry. The selenium content and distribution characteristics in soil and rice were systematically analyzed, and the influencing factors of selenium bioavailability in root soil were discussed.

**RESULTS:** The topsoil in the area was dominated by selenium – enriched soil and selenium – sufficient soil. The selenium content in soil were closely related to soil parent rocks. The rules of soil selenium content in different parent – rock areas were as follows: Paleozoic metamorphic rocks > Mesozoic granite > Neoproterozoic metamorphic rocks > Mesozoic terrigenous clastic rocks > Cenozoic quaternary. The selenium content in root soil were lower than 0.4mg/kg, and selenium – enrichment rate of rice was 64.91%, indicating that it had a high capacity to enrich selenium in the soil (enrichment coefficient was 20.05%). When the selenium content in root soil was more than 0.25mg/kg, the rate of selenium – enrichment reached up to 70.83%, and would produce high – quality selenium – enriched rice stably. The form of selenium was the main factor to influence selenium bioavailability in soil. When the content of total selenium in soil was low, water – soluble, ion – exchangeable and carbonate – bound selenium accounted for a high proportion, which enhanced the bioavailability of selenium. The weak ability of selenium adsorption by low content organic matter was also an important factor for the high bioavailability of selenium.

**CONCLUSIONS:** Selenium content in soil, soil physical and chemical index and the influence of selenium form on bioavailability of selenium in soil should be comprehensively considered when exploiting selenium – enriched soil and selenium – sufficient soil in Qingxi area, Ganxian County. It is beneficial to scientifically guide the delimitation of natural selenium – enriched land and develop selenium – enriched rice.

**KEY WORDS:** soil; selenium; inductively coupled plasma – mass spectrometry; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry; geochemical characteristics; bioavailability; influencing factor