南疆焉耆盆地土壤-小麦系统硒耦合关系及生物 有效性

赵 禹¹, 白 金¹, 刘 拓¹, 梁 楠¹, 王 超², 杨生飞¹, 蒋 莉³ ZHAO Yu¹, BAI Jin¹, LIU Tuo¹, LIANG Nan¹, WANG Chao², YANG Shengfei¹, JIANG Li¹

1.中国地质调查局西安地质调查中心,陕西 西安 710054;

2.新疆地矿局第三地质大队,新疆 库尔勒 841000;

3.新疆矿产实验研究所,新疆乌鲁木齐 830000

1.Xi' an Center of Geological Survey, CGS, Xi' an 710054, Shaanxi, China;

2.No.3 Geological Party, Xinjiang Bureau of Exploration and Development of Mineral Resources, Korla 841000, Xinjiang, China;

3. Minerals Experimental Institute of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumqi 830000, Xinjiang, China

摘要:为研究土壤-小麦系统硒的关联性,采集南疆焉者盆地小麦主要种植区小麦及对应根系土样品,通过相关分析、多元逐步线性回归方法,探讨土壤、小麦中 Se 含量及形态,查明影响小麦中硒的主要控制因素。结果表明,强有机质结合态硒 (SOM-Se)和残渣态硒(Re-Se)是土壤硒的主要赋存形态,占土壤总 Se 含量的 65.15%;土壤中硒受土壤风化程度、土壤质地和有机质含量影响明显;小麦籽粒中硒主要以有机硒形式存在,无机硒仅占全 Se 含量的 6.39%,小麦硒的可给性高;土壤总 Se 含量可以很好地指示小麦 Se 含量水平,水溶态硒(Sol-Se)、离子交换态硒(Ex-Se)为有效硒的重要指标。基于土壤总 Se、B、SOM 构建的小麦硒吸收模型,可解释小麦吸收硒 67% 的方差。结合实际生产,给出了研究区高效富硒(含硒)小麦判别标准。据此编制富硒土壤高效利用区划图,有效地支撑了焉者盆地富硒小麦标准化管理和面粉加工,提高了富硒土壤划定的科学性和实用性。

关键词:焉者盆地;土壤-小麦;有效硒;有机硒;高效利用 中图分类号:P595;S15 文献标志码:A 文章编号:1671-2552(2020)12-1960-11

Zhao Y, Bai J, Liu T, Liang N, Wang C, Yang S F, Jiang L.Se coupling relation and biological effectiveness study of the soilwheat system in Yanqi Basin, southern Xinjiang. *Geological Bulletin of China*, 2020, 39(12):1960–1970

Abstract: Wheat is an important grain crop in southern Xinjiang. Samples of wheat and corresponding root soil were collected from the main planting areas of wheat in Yanqi Basin of southern Xinjiang in order to study the correlation of Se in the soil-wheat system. Correlation analysis and multiple stepwise linear regression were used to find out the main controlling factors of Se in wheat by study of the content and Se speciation in soil and wheat, and the results show that strong organic matter bound Se (SOM-Se) and residual Se (Re-Se) are the main existing forms of Se, accounting for 65.15% of total Se in soil. The content of Se in soil is highly impacted by the degree of soil weathering, soil texture and organic matter. Organic Se is the mainly form in wheat, and inorganic Se accounts for 6.39%, which shows that Se in wheat is of high availability for human beings. The total Se in soil can indicate the content of Se in wheat, and water-soluble Se (Sol-Se) and ion-exchange Se (Ex-Se) are important indexes of Se available. The regression models based on total Se, B, SOM can explain the variance of 67% of Se in wheat. The standard of high effective Se-rich (Se-containing) wheat in the study

资助项目:中国地质调查局项目《新疆耕地区土地质量地球化学调查》(编号:DD20190521)和新疆巴音郭楞蒙古自治州自然资源局科技成果转化项目《新疆焉耆盆地1:5万土地质量地球化学调查》(编号:XJCYZB-KEL-2019166)

收稿日期:2020-06-01;修订日期:2020-10-22

作者简介:赵禹(1988-),男,硕士,工程师,从事环境地球化学研究。E-mail:zhaoyu01@mail.cgs.gov.cn

通讯作者:刘拓(1964-),男,硕士,教授级高级工程师,从事应用地球化学研究。E-mail:ltuo@mail.cgs.gov.cn

area are given in combination with the factor of actual production, and the zoning map of high-efficiency utilization of Se-enriched soil is made, which supports the standardized management of Se-enriched wheat and flour processing, and improves the scientificity and practicability of Se -enriched soil delineation.

Key words: Yanqi Basin; soil-wheat; Se available; organic Se; high-efficiency utilization

硒(Se)是人体必需的微量元素之一,具有多方 面的生理功能,对人体健康具有重要作用,Se的摄 入量不足和过量都会影响人体的健康,Se 从有益作 用到有害作用的含量范围十分狭窄,当人体摄入量 小于 40 µg/d 时,认为人体处于缺 Se 状况,而当摄 入量大于 400 μg/d 时,则会出现 Se 中毒症状^[1-3]。 Se 的毒性和生物利用率在很大程度上取决于 Se 的 化学状态,在动植物组织中 Se 主要以有机形态(含 硒蛋白、含硒氨基酸等)存在,其次为无机形态(硒 酸盐、亚硒酸盐)^[4]。不同生物对硒的积累程度不 同,小麦是中国主粮之一,在谷类中聚硒能力优于 水稻、玉米等粮食作物^[5],是实现中国硒膳食营养健 康的有效途径。人体或动植物体内的 Se 最终来源 于土壤^[6],土壤全 Se 含量一般不能反映土壤对植物 的供 Se 水平,只能作为土壤供 Se 的潜在水平,故常 用土壤有效硒含量衡量土壤的供 Se 能力。水溶态 和离子交换态的 Se 在土壤溶液中游离或在土壤颗 粒表面吸附较弱,对于环境敏感,易于被植物和土 壤微生物吸收,被称为土壤有效硒^[7],土壤中 Se 的 有效性不仅受控于土壤全 Se 含量,更重要的是取决 于 Se 的赋存形态^[8],同时还与土壤中的微量元素、 土壤粒度、铁锰氧化物含量、耕作方式、湿度、温度、 根系深度等其他因素的影响有关[9-13]。

农作物是 Se 在土壤-植物-人体系统中迁移的 中间载体,也是调控人体内 Se 含量水平的重要角 色^[14],既要关注农作物可食部位的 Se 含量是否达 到富 Se 食品的要求,也要关注其可食部位的主要 Se 形态是否能被人体吸收和利用,才能全面地评判该 农作物是否真正具有营养学价值。目前,国内富 Se 食品的标准主要参考《食品安全国家标准预包装食 品营养标签通则 GB28050—2011》,要求富 Se 食品 中全 Se 含量≥0.15 mg/kg,然而,动物或人体对食 物 Se 的吸收利用率的研究较少,目前主要通过人工 模拟胃肠实验的方式研究食物的生物可给性,缺乏 食物 Se 生物可给性的判别标准。相关研究表明,动 物对各种形态的 Se 都具有摄取能力,其中硒代蛋氨 酸为主动转运,是最有效的 Se 形态,硒代半胱氨酸、 亚硒酸盐为被动转运^[4];不同消化吸收阶段、作物种 类均会导致 Se 的生物可给性存在差异^[15-16]。

土壤、农作物中 Se 的分布、赋存形态、土壤-作物系统中 Se 的迁移转化特征等一直是 Se 研究关注的热点^[17-19]。本文基于土壤-小麦地球化学数据, 重点研究土壤、小麦中 Se 含量及赋存形态,加强土 壤不同形态 Se 与生物有效性的关联性分析,确定影 响小麦 Se 生物有效性的关键因素,明确小麦 Se 的 可给性,提出研究区小麦 Se 含量的预测模型,向地 方政府提供富 Se 土地资源高效利用区划建议,为富 Se 小麦开发提供重要参考。研究成果对于中国南 疆地区富 Se 土壤高效利用和富 Se 产业高质量发展 具有重要示范引领作用。

1 研究区概况

焉耆盆地位于新疆巴音郭楞蒙古自治州境内, 为南天山山脉之间的中生代断陷盆地^[20],是典型的 绿洲-荒漠交错地区,在行政区上包括新疆维吾尔 自治区和硕、和静、焉耆和博湖县,是新疆绿洲经济 发展的核心示范区之一。研究区气候属于暖温带 大陆性干旱荒漠气候[21],因受博斯腾湖水域的调 节,冷热变化相对和缓,日照时间长,热量较丰富, ≥10℃的年积温 3700℃,农作物生长期为 4—9月, 以小麦、番茄、辣椒、小茴香等为主,盆地中心城市 焉耆县拥有80 km² 全国绿色食品原料(春小麦)标 准化生产基地。研究区耕作土壤类型以潮土、盐化 潮土为主,少量为草甸盐土;园地区为潮土、盐化潮 土;草地区为漠土、棕漠土、荒漠风沙土;林地区为 草甸盐土、结壳盐土。以往土地质量地球化学调查 表明, 焉耆盆地绿洲区土壤 Se 含量介于 0.07~1.80 mg/kg之间,平均值为 0.33 mg/kg,高于全国土壤 Se 含量 0.29 mg/kg。依据中国地质调查局《天然富 硒土地划定与标识 DD2019-10(试行)》中富 Se 土 壤划分标准(Se≥0.3 mg/kg), 馬耆盆地 75% 土壤达 到富 Se 标准,富 Se 土壤 Se 含量均值为 0.47 mg/kg, 是标准值的 1.56 倍, 与目前全国已开发天然富 Se 土 壤地区相比,焉耆盆地具有富 Se 土壤集中连片、地 势平坦利于开发的优势,同时,调查发现天然富 Se 农产品达 17 种,富 Se 产业发展资源基础优越^①。

2 材料与方法

2.1 样品采集

样品采集于 2019 年 6—7 月份,综合考虑小麦 主要种植区及土壤 Se 异常情况进行点位的布设,焉 耆盆地 4 个县域均有点位分布(图 1)。在选定的地 块上采用 5 点组合的方式,土壤样品采取 0~20 cm 的耕作层土壤,共采集 128 件;随机抽取其中 66 处 土壤采样点,同点位采集成熟期小麦样品,在子样 品处采集 0.5 m×0.5 m 范围内麦穗,5 个子样品组 成 1 件小麦样品,共采集 66 件。土壤样品在室内阴 凉处风干,用木棍压碎,去除植物根系、石块等杂物 后,用橡皮锤敲碎过 20 目筛后用四分法取 200 g样 品送实验室;小麦样品人工脱粒自然风干后按四分 法缩分 200 g送实验室。

2.2 样品分析

样品测试分析工作由新疆矿产实验研究所承担。128件土壤样品测定指标包括 pH、主量和微量 元素、全 Se,其中 66件土壤样品进行 Se 的形态分析,并依据 Se 形态含量结果,分高、中、低抽取 29件 土壤样品增测硒酸盐及亚硒酸盐;小麦籽粒分析全 Se 及各形态 Se。

采用连续提取法分析土壤 Se 的形态,提取剂依 次为水、氯化镁、醋酸-醋酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟 胺、过氧化氢和氢氟酸,采用原子荧光光谱法(AFS) 进行测定。顺序获取水溶态硒(Sol-Se)、离子交换 态硒(Ex-Se)、碳酸盐结合态硒(Can-Se)、腐殖质 结合态硒(Hab-Se)、铁锰氧化物结合态硒(Ox-Se)、强有机质结合态硒(SOM-Se)和残渣态硒 (Re-Se)共7种形态。

土壤中 Se 的价态主要是选择 Sol-Se 和 Ex-Se, 分别测定其硒酸盐(Se⁶⁺)和亚硒酸盐(Se⁴⁺)组成。 用水提取 Sol-Se,用磷酸二氢钾-磷酸氢二钾提取 Ex-Se,取两份溶液,一份以硼氢化钾还原,用原子 荧光法直接分析 Se⁴⁺;另一份溶液加过硫酸钾、盐 酸-二溴化钾加热,冷却后用原子荧光法分析总 Se, 总 Se 减掉 Se⁴⁺得 Se⁶⁺。

小麦中 Se 形态的测定参考《富硒农产品 GH/ T1135—2017》中"附录 A 硒代氨基酸含量的测 定",采用液相色谱分离原子荧光法测定,测定硒酸 盐、亚硒酸盐、硒代蛋氨酸(SeMet)、硒甲基硒代半 胱氨酸(SeMeCys)、硒代胱氨酸(SeCys,)共 5 种



图 1 研究区范围及采样点位置示意图

Fig. 1 Sampling location of the study area

形态。

土壤和小麦中全 Se 均采用原子荧光光谱法,检 出限为 0.001 mg/kg。其他指标严格按照《生态地 球化学评价样品分析技术要求(试行)DD2005— 03》标准进行,采用国家标准物质(GBW 系列)并插 入重复样进行分析质量监控,测试分析合格率、检 出限、回收率及分析灵敏度均符合相关规范要求。

2.3 数据处理

数据整理采用 Excel 2010 软件(微软公司,美国),相关分析及多元逐步回归分析采用 SPSS19.0 软件(IBM 公司,产地),柱状图、散点图和饼图绘制 采用 Origin8.0(OriginLab 公司,美国)和 CoreldrawX4 (Corel 公司,加拿大),利用 ArcGIS 10.0(ESRI 公 司,美国)绘制了富 Se 土壤高效利用区划图。

3 结 果

3.1 土壤中 Se 含量及形态特征

3.1.1 土壤全 Se 含量

土壤全 Se 含量(记作 Se_{tot},下同)代表土壤供 Se 的潜在水平^[22]。研究区 Se_{tot}介于 0.13~0.84 mg/ kg 之间,算术平均值为 0.39 mg/kg,中位值为 0.36 mg/kg,变异系数为 0.32,为中等变异;土壤 pH 值为 7.91~8.97。根据中国地质调查局《天然富硒土地划 定与标识 DD2019—10(试行)》中富 Se 土壤划分标 准(Se \geq 0.3 mg/kg),128 件土壤样品中有 80.7% 达 到富 Se 土壤标准。

3.1.2 土壤 Se 形态

Se 在土壤中的生物有效性不仅取决于其总 Se 含量,而且还取决于 Se 赋存的形态和价态,不同形 态的 Se 有显著的地球化学差异,影响 Se 在土壤环 境中的迁移、循环和生物可利用性^[8-9],因此,研究 土壤中 Se 的不同形态和价态比研究总 Se 更有意 义^[23-25]。66 件根系土壤 Se 的形态统计结果表明: 按 Se 的提取顺序 Sol-Se、Ex-Se、Can-Se、Hab-Se、 Ox-Se、SOM-Se 和 Re-Se 含量,平均值分别为 0.007 mg/kg、0.028 mg/kg、0.015 mg/kg、0.066 mg/ kg、0.010 mg/kg、0.140 mg/kg、0.100 mg/kg、8形态 Se 在全 Se 中占比分别为 2.05%、7.5%、4.19%、 18.36%、2.75%、38.46%、26.69%,其中 SOM-Se 与 Re-Se 二者占 Se_{tot}的 65.15%,为土壤中 Se 的主要赋 存形态(图 2-a)。

硒酸盐和亚硒酸盐是植物吸收 Se 的主要形式。

通过对 29 件土壤样品中 Se 的赋存价态分析,结果 表明,硒酸盐占 Se_{tot}的 2.9%~9.9%,平均值为5.4%, 亚硒酸盐占 Se_{tot}的 4.2%~13.3%,平均值为 8.5%。 硒酸盐和亚硒酸盐主要存在于 Sol-Se 和 Ex-Se 中, Sol-Se 中二者含量相当,分别占比 44.9%、55.1%; Ex-Se 中以亚硒酸盐为主,二者分别占比 34.5%、 65.5%(图 2-b、c)。相比硒酸盐,亚硒酸盐很容易 被黏粒与三价铁铝形成的难溶复合体吸附,使 Se 在 土壤中的迁移能力降低^[26-28],因此,研究区 Sol-Se 较 Ex-Se 生物有效性更高。

3.2 小麦中 Se 含量及形态特征

3.2.1 小麦中全 Se 含量

66 件小麦籽粒 Se 含量(记作 Se wheat,下同)为 0.004~1.086 mg/kg,算术平均值为0.185 mg/kg,变 异系数为0.81,表明研究区小麦 Se 含量具有较大的 空间分异性。小麦主要作为面粉原材料,而面粉多 以预包装食品形式销售,因此参考《食品安全国家 标准预包装食品营养标签通则 GB28050—2011》中 富 Se 食品标准,将 Se≥0.15 mg/kg 作为富 Se 小麦 划分标准。经统计,有 30 件小麦样品达到富 Se 标 准,富 Se 率为 45.5%。

3.2.2 小麦中 Se 形态

人体无法合成自身所需的 Se 形态,自然界中 Se 主要通过 Se 代蛋氨酸 SeMet 的形式直接结合到植



物蛋白质,从而进入食物链^[29-30]。Se 代蛋氨酸是谷 物籽粒中的主要存在形态,同时也是人体的最佳 Se 补充剂^[31-33]。本文在焉耆县富 Se 小麦标准化种植 核心区采集 3 件小麦样品测定其 Se 形态组成,结果 表明,XM01、XM02、XM03 三件小麦籽粒中全 Se 含量分别为 0.16 mg/kg、0.41 mg/kg、0.30 mg/kg, 均为富 Se 小麦,籽粒中 Se 主要以有机硒形式存在, 分别占Se_{wheat}的 89.88%、96.05%、94.90%。SeMet 是 小麦中 Se 的主要成分,占比平均值为 72.31%(图 3);其次为 SeCys2,占比平均值为 18.41%; SeMeCys 仅占 2.9%。小麦籽粒中无机硒以硒酸盐、亚硒酸盐 2 种形式存在,分别占全 Se 的 6.39%,且以硒酸盐为 主。焉耆盆地小麦有机硒占比高,表明研究区小麦 不仅符合富 Se 要求,而且 Se 的可给性高,品质非常 优质。

4 讨 论

4.1 土壤中 Se 含量影响因素

风化系数(*CIA*)是土壤风化程度的重要参数, 风化程度越大,*CIA* 值越大^[34];硅铁铝比率(sfa)利 用土壤矿物组成可以对土壤质地进行初步划分,土 壤质地越粗,sfa 值越大^[35]。对土壤 Se_{tot}与土壤中主 量、微量元素和主成分指标进行 Pearson 相关分析 (表1),研究主要元素指标对 Se 的控制作用。结果 表明,Se_{tot}与 SiO₂、Na₂O、sfa 呈显著负相关,而与 FeO、Fe₂O₃、P₂O₅、MnO、*CIA* 呈显著正相关(图



4),表明随着土壤风化程度的增加及土壤质地变 细,土壤中Se被粘土矿物和Fe-Mn氧化物吸附,造 成Se含量增加^[36-39]。Settot与Cu、Zn、Fe等亲硫元素 表现为显著正相关关系,推测成土源岩应为富含 Cu、Zn、Fe等硫化物矿物的岩石。

土壤 Se_{tot}与 SOM 相关性最好(R = 0.545, P < 0.01),且 SOM 与 Hab-Se、SOM-Se 均呈明显正 相关关系(图 5-a、b),而与其他形态 Se 不具备相关 性,表明土壤中 Se 能够以有机质结合的形式存在, 在土壤中被固定下来。土壤 Se_{tot}与 pH 值相关性 小,主要是由于研究区 pH 值变化范围较小(7.91~ 8.97),变异系数仅为 0.03 造成。Se 的 7 种形态中 Can-Se 受 pH 值影响最敏感(R = 0.363, P < 0.01); Ex-Se 在土壤颗粒表面吸附较弱,同样易受到酸碱 环境的影响(图 5-c、d)。

4.2 小麦中 Se 含量影响因素

Pearson 相关系数表明, Se_{wheat}与 Se_{tot}呈显著相 关性(*R*₁=0.745, *P*<0.01), 且相关系数大于其他所 有指标,表明研究区土壤 Se_{tot}可以很好地指示小麦 Se 含量水平。Se_{wheat}与土壤中 Se 的 7 种形态均呈显 著相关性, 但除 Ox-Se 外, 其他 6 种形态与 Se_{wheat}相 关系数差别不大, 不能很好地判别土壤各种 Se 形态 对 Se_{wheat}的影响程度, 为更好地对 Se_{wheat}与土壤中各 项指标进行关联性分析, 研究土壤对小麦 Se 含量的 主要影响因素, 在控制土壤 Se_{tot}条件下, 通过偏相关 分析(表 2), 对比土壤各理化指标, 特别是 Se 的赋 存形态对小麦 Se 含量的影响程度, 不仅能全面掌握 土壤中生物有效硒的特征, 也有利于 Se 的潜在生物 有效性评价。

偏相关分析结果表明,Sol-Se、Ex-Se 与 Se_{wheat} 相关性最好,为正相关关系,表明水溶态和离子交 换态的 Se 易于被小麦吸收,是最主要的有效硒存在 形式,与以往大量研究结论一致^[27-28];Ex-Se 中硒酸 盐与 Se_{wheat}偏相关系数($R_2 = 0.212$)大于亚硒酸盐 ($R_2 = -0.182$)(图 6-b),而 Sol-Se 中亚硒酸盐与 Se_{wheat}偏相关系数($R_2 = 0.517$)大于硒酸盐($R_2 =$ -0.125)(图 6-a),这也解释了 Ex-Se 与 Se_{wheat}偏相 关系数($R_2 = 0.349$)大于 Sol-Se 与 Se_{wheat}偏相关系 数($R_2 = 0.313$)的原因,虽然土壤中的亚硒酸盐和硒 酸盐都是植物吸收 Se 的主要价态,但硒酸盐能更有 效地增加植株体内的 Se 含量^[40](图 6-c、d)。偏相 关分析表明,SOM、SOM-Se、Ox-Se 与 Se_{wheat}呈负

				physic		- rr stores in	~~	
指标	Se	Sol-Se	Ex-Se	Can-Se	Hab-Se	Ox-Se	SOM-Se	Re-Se
pН	-0.161	-0.040	-0.340 * *	-0.363 * *	-0.155	-0.278*	-0.095	-0.329 * *
Ν	0.297 * *	0.210	0.002	-0.037	0.270*	0.061	0.172	0.090
Р	0.119	0.137	0.091	0.042	0.134	0.164	0.057	0.089
К	0.059	0.043	0.121	0.070	0.073	-0.009	0.042	0.344 * *
Cu	0.451 * *	0.185	0.094	0.102	0.288*	0.108	0.310 *	0.386 * *
Zn	0.445 * *	0.149	0.043	0.069	0.250*	0.070	0.268 *	0.358 * *
В	0.254 * *	0.035	0.108	0.233	0.154	0.368 * *	0.258 *	0.356 * *
Fe	0.351 * *	0.125	0.045	0.005	0.232	-0.017	0.207	0.418 * *
Mn	0.273 * *	-0.012	0.053	0.089	0.195	0.078	0.240	0.501 * *
S	0.093	-0.092	0.052	0.196	-0.120	0.170	-0.037	0.266*
Pb	0.223*	0.257 *	0.141	0.027	0.279*	-0.051	0.192	0.393 * *
As	0.335 * *	0.188	0.131	0.061	0.265 *	-0.022	0.203	0.506 * *
Hg	0.339 * *	0.385 * *	0.162	0.075	0.403 * *	-0.016	0.452 * *	0.351 * *
Cd	0.374 * *	0.271 *	0.067	0.006	0.388 * *	-0.016	0.256 *	0.373 * *
Cr	0.419 * *	0.202	0.068	-0.015	0.244*	-0.001	0.203	0.370 * *
Cl	0033	-0.169	0.072	0.242	-0.068	0.167	-0.067	0.173
SOM	0.545 * *	0.127	-0.086	0.018	0.418 * *	-0.001	0.452 * *	0.099
SiO_2	-0.300 * *	-0.031	0.180	0.046	-0.113	-0.056	-0.183	0.052
Al_2O_3	0.081	0.121	0.133	0.006	0.113	-0.084	0.026	0.354 * *
Fe_2O_3	0.341 * *	0.146	0.070	0.038	0.221	0.020	0.200	0.438 * *
FeO	0.405 * *	-0.022	-0.096	0.005	0.217	0.023	0.295 *	0.227
MnO	0.176 *	0.011	0.085	0.140	0.187	0.128	0.250*	0.524 * *
CaO	0.080	0.051	-0.188	-0.163	-0.008	-0.098	-0.021	-0.303 *
K_2O	0.004	0.054	0.135	0.074	0.065	-0.006	0.009	0.342 * *
Na ₂ O	-0.412 * *	-0.142	0.099	0.045	-0.295 *	-0.036	-0.331 * *	-0.091
MgO	0.181*	-0.183	-0.045	0.213	-0.001	0.373 * *	0.203	0.019
P_2O_5	0.318 * *	0.015	0.187	0.355 * *	0.268*	0.375 * *	0.397 * *	0.358 * *
sfa	-0.366 * *	-0.151	0.012	0.023	-0.212	0.011	-0.200	-0.341 * *
CIA	0.432 * *	0.193	-0.017	-0.062	0.318 * *	-0.042	0.298*	0.282*

表 1 土壤中 Se 与理化指标相关系数 Table 1 Correlation between Se and physical and chemical properties in soil

注:Se 与理化指标相关分析样本数为128件,Se 各形态与理化指标相关性分析样本数为66件;*为在0.05水平上显著相关,**为在0.01水平上显著相关



图 4 土壤 Cu、Zn、SOM、CIA、sfa 与 Se_{tot}关系散点图 Fig. 4 Scatter plots between soil Cu,Zn,SOM,CIA,sfa and Se_{tor} content



图 5 土壤 pH 值、SOM 与 Se 形态关系散点图 Fig. 5 Scatter plots between soil pH, SOM and Se speciation

相关关系,主要是由于有机质对 Se 的吸附作用限制 了小麦对 Se 的吸收^[7.32]。Re-Se 作为成土母岩风 化的产物,一般存在于碳酸盐、粘土和矿物晶格中, 性质稳定,不易迁移释放,很难进行生物有效硒的 转化,因此 Re-Se 与 Sewheat 相关性小。

除 Se 外的其他土壤理化指标中, Se_{wheat}与 B、 SOM、Cu、Zn 具有一定相关性, 而与 pH、N、P、K 相 关性弱。



Fig. 6 Scatter plots between Sol-Se, Ex-Se, valence states of Se and Se_{wheat}

彡态 及理化指标相关系数
>忿及埋化指标相大系

北右	相关系	偏相关	北标	相关系	偏相关
1日 仰小	数 R ₁	系数 R ₂	1日 12小	数 R1	系数 R ₂
pН	-0.097	0.126	Na ₂ O	0.112	0.396
Ν	0.091	-0.034	MgO	-0.204	-0.407
Р	0.163	0.127	P_2O_5	0.095	-0.284
К	-0.042	-0.216	MnO	0.026	-0.277
S	-0.078	-0.171	Sol-Se	0.609 * *	0.313
As	0.079	-0.194	Ex-Se	0.757 * *	0.349
Se	0.745 * *	/	Can-Se	0.503 * *	-0.217
В	-0.100	-0.463	Hab-Se	0.634 * *	-0.077
Pb	0.070	-0.184	Ox-Se	0.381 * *	-0.252
Cu	-0.025	-0.389	SOM-Se	0.618 * *	-0.293
Zn	-0.074	-0.413	Re-Se	0.643 * *	0.004
SOM	-0.043	-0.382	#Se4+	0.590 * *	0.047
SiO_2	0.191	0.348	#Se ⁶⁺	0.459*	-0.017
Al_2O_3	0.063	-0.063	#Sol-Se4+	0.756 * *	0.517
Fe_2O_3	-0.019	-0.313	[#] Sol-Se ⁶⁺	0.268	-0.125
FeO	-0.134	-0.422	#Ex-Se4+	0.460*	-0.182
CaO	-0.075	0.021	#Ex-Se ⁶⁺	0.632 * *	0.212
K_2O	-0.033	-0.190			

	Table 2	Correlatio	n between	Se _{wheat}	and Se	tot 9	
Se	speciation	, physical	and chemic	al pro	perties	in so	il

注: #表示样本数为 29 件, 其他为 66 件; *为在 0.05 水平上显著 相关, ** 为在 0.01 水平上显著相关

4.3 小麦中 Se 吸收模型

为利用土壤地球化学调查成果对小麦 Se 含量 进行预测,并提高预测准确度,采用多元线性回归 分析的方法开展小麦 Se 吸收预测模型建立。前文 结果表明,小麦 Se 含量主要取决于土壤 Se_{tot}及 Se 的赋存形态,通过 Se_{wheat}与 Se_{tot}(进入法)、Se 七种形 态(逐步进入法)进行回归分析,建立小麦 Se 吸收 预测模型,为 Se_{wheat}=0.528Se_{tot}+8.176 Ex-Se -13. 935 Can-Se -0.031,模型中各指标含量单位均为 mg/kg。回归模型可决定系数 R²为 0.72,可靠性好 (图 7-a),因此,Se_{tot}、Ex-Se 和 Can-Se 可以作为研 究区小麦 Se 预测的有效评价指标。

然而,往往土壤地球化学调查中 Se 的形态分析 不易获得,且仅作为综合研究使用,因此有必要建 立 Se_{wheat}与土壤常见理化指标之间的吸收预测模 型。通过 Se_{wheat}与 Se_{tot}(进入法)、pH、N、P、K、B、 Cu、Zn、SOM 等指标(逐步进入法)进行回归分析, 建立小麦 Se 吸收预测模型为 Se_{wheat} = 0.906Se_{tot} -0.004 B -0.064SOM+0.182,模型 SOM 含量单位





为%,其他指标含量单位为 mg/kg。回归模型可决 定系数 R²为 0.67,表明利用土壤中 Se_{tot}、B 和 SOM 对小麦中 Se 进行预测,可解释小麦吸收 Se 67% 的 方差(图 7-b)。该预测模型综合考虑了土壤 Se、土 壤养分、微量元素等多方面因素,能较全面地解释 土壤 Se 的生物有效性。

4.4 富 Se 土壤高效利用区划

小麦品质受地理环境影响,日常生产的面粉并 非单一地区来源小麦加工而成,以新疆巴州明有食 品有限公司为例,该公司用于生产面粉的小麦中, 60%为焉耆盆地本地小麦,其余40%主要来自南疆 四地州。151件小麦数据统计结果表明,南疆四地 州小麦 Se 含量平均值为0.09mg/kg(未发表数据), 依据《食品安全国家标准预包装食品营养标签通则 GB28050—2011》中富 Se 面粉、含 Se 面粉要求,同 时以小麦加工面粉过程中 Se 的保有率约为80%计 算^②,折算出小麦评价标准(表3)。规定能够生产 出富 Se 面粉的小麦称为高效富 Se 小麦,能够生产 出含 Se 面粉的小麦称为高效含 Se 小麦,其他小麦 则为普通小麦,三者对应的土壤依次称为高效富 Se 小麦生产区、高效含 Se 小麦生产区和普通小麦 生产区。

据此,依据小麦 Se 吸收预测模型对焉耆盆地 1:5 万土地质量地球化学调查工作区进行富 Se 土 壤高效利用区划(图8),结果表明,评价区高效富 Se 小麦生产区面积 77.7 km²,占调查区耕地面积的 41.45%;高效含 Se 小麦生产区面积 108 km²,占比 57.70%;普通小麦生产区面积 1.6 km²,占比 0.85%。 区划图可有效支撑焉耆盆地富 Se 小麦标准化管理 和面粉加工,提高富 Se 土壤划定的科学性和实 用性。

5 结 论

(1)SOM-Se 与 Re-Se 是研究区土壤 Se 的主要赋存形态,占 Se_{tot}的 65.15%;Sol-Se 以硒酸盐为 主,Ex-Se 中硒酸盐和亚硒酸盐含量相当,使研究区 Sol-Se 较 Ex-Se 生物有效性高。

(2)随着土壤风化程度的增加及土壤质地变 细,土壤中 Se 被粘土矿物、Fe-Mn 氧化物和有机质 吸附,造成 Se 含量增加;Setor与 Cu、Zn、Fe 等亲硫元

表 3 富硒小麦等级划分标准

Table 3	Standard for	classification	of Se-enr	iched wheat	grades
I able 5	Standar a 101	classification	or be em	icheu mileut	Siauci

等级说明	面粉 Se 含量	华 44.18 田	研究区小麦 Se 含量	研究区小	南疆小麦 Se 含量	南疆小	Se 保
	$/(mg \cdot kg^{-1})$	守纵见叻	要求/($mg \cdot kg^{-1}$)	麦占比/%	平均值/(mg・kg ⁻¹)	麦占比/%	有率/%
富 Se 面粉	≥0.15	高效富 Se 小麦	≥0.25	60	0.09	40	80
含 Se 面粉	0.075~0.15	高效含 Se 小麦	0.065~0.25	60	0.09	40	80
普通面粉	< 0.075	普通小麦	<0.065	60	0.09	40	80



图 8 富硒土壤高效利用区划建议图 Fig. 8 Map for high-efficiency utilization of Se-enriched soil

素表现为显著正相关关系,推测物源应为富含 Cu、 Zn、Fe 等硫化物矿物的岩石; Ex - Se 和 Can - Se 对 pH 环境反映最敏感。

(3)研究区小麦籽粒中 Se 主要以有机硒形式 存在, SeMet 是小麦 Se 的主要成分,其次为 SeCys2, MeSeCys 最少;小麦籽粒中无机硒以硒酸 盐、亚硒酸盐 2 种形式存在,仅占全 Se 的 6.39%。 小麦有机硒占比高,表明研究区小麦 Se 的可给性 高,品质优。

(4)研究区土壤 Setter可以很好地指示小麦 Se 含量水平。偏相关分析结果表明, Sol-Se、Ex-Se 与 Setwheat相关性最好, 为有效硒的重要指标; 而有机质 对 Se 的吸附作用限制了小麦对 SOM-Se 的吸收。

(5)利用土壤 Se_{tot}、B、SOM 构建的小麦 Se 多 元逐步线性回归模型对小麦中 Se 进行预测,可解释 小麦吸收 Se 为 67% 的方差。结合实际生 产,给出了研究区高效富 Se(含 Se)小麦判 别标准,据此划定高效富 Se 小麦生产区 77.7 km²,高效含 Se 小麦生产区 108 km², 普通小麦生产区面积 1.6 km²,有效支撑了 焉耆盆地富 Se 小麦标准化管理和面粉加 工,提高了富 Se 土壤划定的科学性和实 用性。

致谢:感谢中国地质大学(北京)余涛 副研究员、青海省第五地质勘查院姬丙艳 高级工程师和审稿专家对本文提出的宝 贵意见,本文得到新疆矿产实验研究所、 巴州明有食品有限公司的帮助,在此一并 表示感谢。

参考文献

- Shardendu U, Salhani N, Boulyga S F, et al. Phytore mediation of selenium by two helophyte species in subsurface flow constructed wetland [J]. Chemosphere, 2003, 50: 967–973.
- [2] Yu T, Hou W L, Hou Q Y, et al. Safe utilization and zoning on natural selenium—rich land resources: a case study of the typical area in Enshi County, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, https://doi.org/10.1007/s10653-020-00519-0.
- [3] Fordyce F.Selenium geochemistry and health[J].Ambio, 2007,36(1): 94–97.
- [4] 樊海峰, 温汉捷, 凌宏文, 等. 表生环境中硒形态研究 现状[J]. 地球与环境, 2006, (2): 19-26.
- [5] 王桂兰, 薛澄泽, 康靖全, 等.(土娄) 土中硒含量和玉米、小麦、谷子 生长的关系[J]. 农业环境科学学报, 1990, (5): 15-18.
- [6] 张艳玲,潘根兴,李正文,等.土壤-植物系统中硒的迁移转化及低 硒地区食物链中硒的调节[J].土壤与环境,2002,(4):388-391.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 郭宇,鲍征宇,马真真,等.湖北恩施地区土壤-植物系统中 Se 元素 的地球化学特征[J].地质通报,2012,31(1):151-155.
- [10] Silva J E C, Wadt L H O, Silva K E, et al. Natural variation of selenium in Brazil nuts and soils from the Amazon region [J]. Chemosphere, 2017, 188: 650–658.
- [11] Michele L W T, Juli W F, John G E, et al. Contaminants from cretaceous black shale: II. Effect of geology, weathering, climate, and land use on salinity and selenium cycling, Mancos Shale landscapes, southwestern United States[J].Applied Geochemistry,2014,46:72–84.

- [12] Xu Y F,Hao Z,Li Y H,et al.Distribution of selenium and zinc in soilcrop system and their relationship with environmental factors [J]. Chemosphere, 2020, 242.
- [13] 商靖敏,罗维,吴光红,等.洋河流域不同土地利用类型土壤硒 (Se)分布及影响因素[J].环境科学,2015,36(1):301-308.
- [14] 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.
- [15] 陆晓奇, 王健, 朱元元, 等. 典型富硒植物中硒形态和生物可给性研究[J]. 土壤, 2018, 50(6): 1229-1234.
- [16] 赵晗,蔡超.恩施地区玉米硒的生物可给性及其健康风险评估[J].江 苏农业科学,2018,46(4):228-236.
- [17] 姜超强,沈嘉,祖朝龙.水稻对天然富硒土壤硒的吸收及转运[J]. 应用生态学报,2015,26(3):809-816.
- [18] Chang C Y, Yin R S, Wang X, et al.Selenium translocation in the soilrice system in the Enshi seleniferous area, Central China [J]. The Science of the Total Environment, 2019,669: 83–90.
- [19] Yu T, Yang Z F, Lv Y Y, et al. The origin and geochemical cycle of soil selenium in a Se-rich area of China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 97–108.
- [20] 陈建军.新疆焉耆盆地中生代原盆面貌及其演化与改造[D].西 北大学博士学位论文,2007.
- [21] 麦麦提吐尔逊・艾则孜,阿吉古丽・马木提,买托合提・阿那依提,等.焉耆盆地小麦地土壤重金属污染及生态风险[J].农业环境科学学报,2017,36(5):921-929.
- [22] 唐玉霞, 王慧敏, 刘巧玲, 等. 河北省麦田土壤硒的含量、形态及其 有效性研究[J]. 华北农学报, 2010, 25(S1): 194-197.
- [23] Shardendu, Salhani N, Boulyga S F, et al. Phytoremediation of selenium by two helophyte species in subsurface flow constructed wetland[J].Chemosphere,2003,50(8): 967–973.
- [24] 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.
- [25] Susanta Paikaray.Origin, Mobilization and Distribution of Selenium in a Soil/Water/Air System: A Global Perspective With Special Reference to the Indian Scenario[J].Clean–Soil, Air, Water, 2016, 44(5): 474–487.
- [26] Cary L, Naveau A, Migeot V, et al. From Water-rock Interactions to the DNA: A Review of Selenium Issues [J]. Procedia Earth and

Planetary Science, 2017, 17: 698-701.

- [27] 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.
- [28] 韩笑,周越,吴文良,等.富硒土壤硒含量及其与土壤理化性状的 关系——以江西丰城为例[J].农业环境科学学报,2018,37(6): 1177-1183.
- [29] 王琪.水稻和小麦对有机硒的吸收、转运及形态转化机制[D].中国农业大学博士学位论文,2017.
- [30] Whanger P D.Selenium and its relationship to cancer: an update[J]. The British Journal of Nutrition, 2004, 91(1): 11–28.
- [31] Schrauzer G N. Selenomethionine and selenium yeast: appropriate forms of selenium for use in infant fomuilas and nutritional supplements[J].Journal of Medicial Food, 1998, 1(3): 201–206.
- [32] Dai Z H, Muhammad I, Muhammad R, et al. Dynamics of Selenium uptake, speciation, and antioxidant response in rice at different panicle initiation stages [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 691: 827–834.
- [33] 龚如雨,钟松臻,张宝军,等.富硒、非富硒大米有机硒的组成及硒 的可利用度分析[J].食品研究与开发,2017,38(20):11-15.
- [34] 徐树建, 倪志超, 丁新潮. 山东平阴黄土剖面常量元素地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(2): 353-359.
- [35] 张秀芝,赵相雷,李波.基于区域土壤元素地球化学的河北平原土 壤质地类型划分[J].第四纪研究,2017,(1):25-35.
- [36] 孙朝,侯青叶,杨忠芳,等.典型土壤环境中硒的迁移转化影响因素研 究——以四川省成都经济区为例[J].中国地质,2010,37(6):1760-1768.
- [37] 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.
- [38] 曾庆良,余涛,王锐.土壤硒含量影响因素及富硒土地资源区划研 究——以湖北恩施沙地为例[J].现代地质,2018,32(1):105-112.
- [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] Cartes P, Gianfreda L, Mora M L. Uptake of selenium and its antioxidant activity in ryegrass when applied as selenate and selenite forms[J].Plant and Soil, 2005, 276(1/2): 359–367.
- ①中国地质调查局西安地质调查中心.新疆焉耆盆地1:5万土地质量地球化学调查2019年度成果报告.2019.

②巴州明有食品有限公司.面粉质量手册.2018.