

· 环境地质 ·

北京房山南部地区富硒土壤生物有效性特征及来源

安永龙^{1,2}, 黄 勇², 张艳玲¹, 曲雪妍¹

AN Yonglong^{1,2}, HUANG Yong², ZHANG Yanling¹, QU Xueyan¹

1. 中国地质环境监测院, 北京 100081;

2. 北京市地质勘察技术院, 北京 102218

1. *China Institute of Geo-environmental Monitoring, Beijing 100081, China;*

2. *Beijing Institute of Geo-exploration Technology, Beijing 102218, China*

摘要:依据北京房山南部地区详细的土壤地质调查数据,通过土壤有效 Se 的累频分级,发现土壤 Se 全量与有效 Se 在空间分布上呈现很好的一致性。进一步的相关分析表明,表层土壤中元素 C、N、S、有机质及重金属元素 Cd、Pb、Cu、Zn 的含量与土壤 Se 含量相关性较高,与元素 P 含量及 pH 值的相关性较低。通过对研究区普遍种植的 6 种农作物、经济作物和蔬菜中 Se 与对应根系土中 Se 含量的相关性研究,发现小麦和玉米的富 Se 能力最强,是提升农产品附加值的备选品种。土壤剖面 Se 全量的垂向分布特征表明,Se 属于表聚型,且随着远离山前,Se 有效态所占比例越来越高,难迁移态中的比例越来越低;最后结合地质学、大地构造学、岩石地球化学等方面综合论证,得出研究区富 Se 土壤中的 Se 主要来自杨家屯煤系地层,途径以周口店河和马刨泉河为主,大石河为辅。

关键词:北京房山;富硒土壤;生物有效性;相关性;来源分析

中图分类号:P595;X142 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2020)02/03-0387-13

An Y L, Huang Y, Zhang Y L, Qu X Y. Bioavailability and source analyses of Se-enriched soil in the south of Fangshan district, Beijing. *Geological Bulletin of China*, 2020(2/3): 387-399

Abstract: According to the detailed soil geological survey data in the south of Fangshan, Beijing, it is found that the total amount of soil selenium is consistent with the available Selenium in spatial distribution through the cumulative frequency classification of soil available Selenium. Further correlation analysis showed that the content of elements C, N, S, organic matter and heavy metal elements Cd, Pb, Cu, Zn in surface soil had a high correlation with the content of selenium in soil, and a low correlation with the content of element P and pH value. Through the relevant study on selenium in six crops, cash crops and vegetables planted in the study area and selenium content in corresponding root soil, it is found that wheat and maize had the strongest Selenium enrichment ability and were the alternative varieties to enhance the added value of agricultural products. The vertical distribution characteristics of total selenium in soil profile show that selenium belongs to surface accumulate type, and with the distance from the mountain front, the proportion of effective selenium is higher and the proportion of difficult to migrate is lower; Finally, combined with the comprehensive demonstration of geology, geotectonics and petrochemistry, it is concluded that the selenium elements in the selenium rich soil in the study area are mainly

收稿日期:2019-07-12;修订日期:2019-10-30

资助项目:北京市政府公益性项目《北京市土壤地质环境监测网运行项目》(编号:PXM2019_158307_000002)、《北京市土地资源质量综合评价(第一阶段:生态地球化学子课题试点)》和中国地质调查局项目《全国地质灾害数据更新与服务》(编号:DD20190638)

作者简介:安永龙(1988-),男,硕士,工程师,从事地质学、环境地球化学、地质灾害等研究。E-mail: aylzj@163.com

from the coal measures strata of Yangjiatun, and the main ways are Zhoukoudian River and Mapuiquan River, supplemented by Dashihe River.

Key words: Fangshan District of Beijing; selenium-rich soil; influencing factor; correlativity; source analysis

硒(Se)是一种生物必需的微量元素,是谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-px)的活性成分,是有机体的一种重要的保护性因子^[1]。研究表明,硒具有抗衰老、抗辐射、防癌、抗癌、增强机体免疫力等生物学功能^[2-5],因此享有“心脏守护神”“生命的火种”“天然解毒剂”等美誉。硒的过量或缺乏都会产生不同的生物效应,生物体硒不足会引起克山病、大骨节病、白肌病等地方性疾病或心脑血管、高血压类疾病等,硒过量同样会导致“蹒跚症”“碱毒症”等慢性中毒症的发生^[6-8]。

北京属于贫硒地区,位于中国北东—南西向低硒带中^[9],平原区94%的土壤Se含量低于 0.3×10^{-6} ,土壤Se背景值仅为 0.18×10^{-6} 。因此北京房山地区的富硒土地显得尤为珍贵。此前有部分学者对北京平原区富硒土壤进行了研究。黄洪等^[10]在房山平原区以4个点/ km^2 的采样密度采集表层土壤样品2435件及部分农作物样品,采用全国A层土壤背景值累频分级法划定出富硒区范围,并研究了富硒区内农作物中Se与土壤中Se的空间对应关系;郭莉等^[11]利用2005年对北京市平原区表层和深层土壤所采样品数据进行研究分析,结合相关性分析、地统计等方法得出,北京西部炭质页岩的风化可能为平原区土壤硒的来源。本次研究在以往工作基础上,对研究区按照64个点/ km^2 的采样点密度采样,局部地区可达400件/ km^2 ,对于进一步剖析房山地区富硒土地资源利用和功能性农产品开发,重新认识富硒区硒的物质来源有着更精准的意义,为政府今后提高富硒农产品附加值、打造富硒特色小镇等服务首都建设工作奠定基础。

1 研究区概况

研究区位于北京市西南部,隶属于北京市房山区,房山区面积为2019 km^2 ,地势西北高东南低,形成西、北、东三面环山的地貌特征。大房山、大西山、三角山山脉等均系太行山分支,其中百花山为最高峰,海拔2035m。农作物以小麦和玉米为主,经济作物有磨盘柿子、花椒、核桃、梨等。房山西北部山区建有燕山石化原油储运厂和煤矿,因此享有京

郊“林果之乡”“煤炭之乡”之美誉,土壤类型以潮土、褐土、水稻土、沼泽土为主,土壤亚类主要包括壤质潮土、复石灰性褐土、湿潮土型水稻土、湿潮土等12类。土壤成土母质主要为马家沟组灰岩、白云岩,石盒子组粉砂岩和粗砂岩,杨家屯组灰黑色砂岩、页岩及煤层,窑坡组黑色粉砂岩、泥岩夹煤层,以房山岩体等为主。研究区位于房山区琉璃河镇附近,区内水系以大石河、马刨泉河、周口店河为主,马刨泉河上游建有牛口峪水库。

2 材料和方法

2.1 样品采集

本次研究于2016年4—7月共采集表层土壤样品5541件(图1)。其中表层土壤采集深度为0~20 cm,采样时需向定位点四周辐射10 m左右,采集3~5个分样点,等组分组合为一个组合样,每个采样单元内采集的土样类型尽量做到基本一致,采样时尽量避开局部污染地区、垃圾堆放地区及回填土地区。随机选取2784件样品进行土壤有效Se测试。

农作物样品采自表层土壤样品的同一点位,农作物种类共6种,样品总数535件,优先考虑样品的代表性,按照对角线法或“五点梅花”法选取5~6个子样点,四周距地边2 m以上,每个样点采集1 m \times 1 m样方,然后混合为一个样品,样品重量至少为500 g。采集新鲜样品时,立即装入聚乙烯塑料袋,扎紧袋口,以防水分蒸发。样品在刚采集的新鲜状态下冲洗,用湿布擦净表面污染物,然后再用蒸馏水冲洗1~2次。

2.2 样品测试

表层土壤15项元素和有效Se是由北京一零一生态地质检测有限公司分析测试,采用X射线荧光光谱法(XRF)测定S元素,电感耦合等离子体光谱法测定土壤中Cd元素,管式炉燃烧红外吸收法测定土壤中有机碳,氧化燃烧—气相色谱法测定N、C元素,电感耦合等离子体光谱法测定土壤中Cr、Cu、Ni、P、Pb、Zn元素,微波消解/原子荧光法测定Hg、As、Se元素。

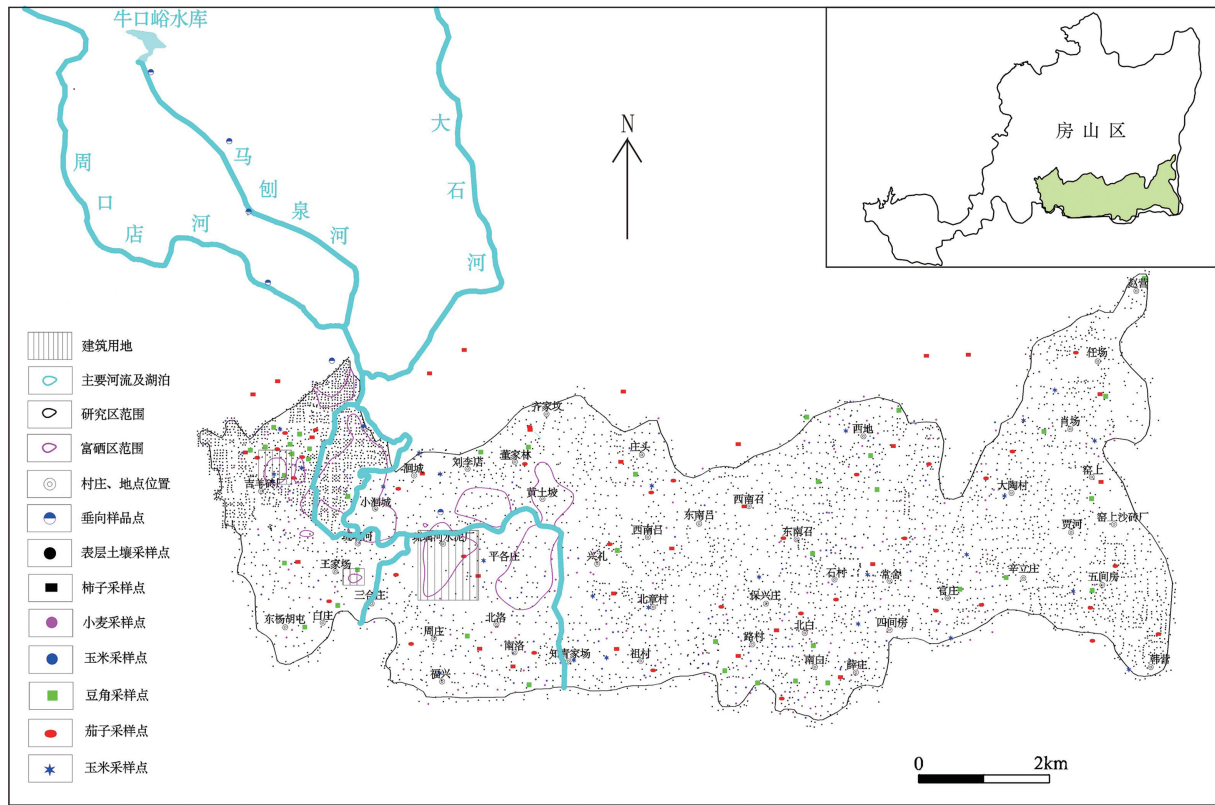


图 1 研究区范围及采样点位置

Fig. 1 Map of the study area, showing the sampling locations

有效 Se 测试方法:称风干土样(通过 2mm 筛) 10.0 g 于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 沸水,摇匀后,置于 160℃电热板上加热,10 min 后取下,冷却后过滤,取 5 mL 滤液于聚四氟乙烯烧杯中,加 HNO₃、H₂O₂,于 100℃电热板蒸至小体积后,加(1+1)盐酸后加热还原,转移至比色管中,用 AFS(原子荧光光谱法)测定有效 Se。

农作物由北京农业质量标准与检测技术研究中心分析测试,Se 的测试方法采用氢化物发生原子荧光光谱法,检出限为 0.001×10⁻⁶。

Se 七种形态(水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰结合态、强有机结合态、残渣态)分析测试由华北有色地质勘查局燕郊中心实验室承担,采用连续提取法,提取试剂选择水、NaAc 溶液、MgCl₂ 溶液、HONH₃ Cl 溶液、Na₄P₂O₇溶液等,随后采用 AFS 法进行测定。

2.3 数据处理

由于全国硒背景值含量分布存在较大差异,目前还没有出台全国或北京地区玉米和小麦农产品

富硒标准,尽管陕西、湖南等省出台了地方标准,但是不适用于北京地区,因此本次研究参考中国总膳食调查成果^[12],选定北方的河北省谷类每人日消费量 584.1 g,蔬菜每人日消费量 285.6 g 计算得出玉米、小麦和蔬菜的富硒推荐值。选取中国营养学会推荐 Se 供给量 50×10⁻⁶~250×10⁻⁶为安全有效范围,研究假设测定 Se 中 70%的摄入量来自谷类,6%的摄入量来自蔬菜进行计算。

计算公式为:

$$I_i = \sum C_{i,j} \cdot D_j \quad (1)$$

式中:I_i为元素 I 日摄入量;C_{i,j}为元素 I 在 j 类食品中的浓度;D_j为 j 类食品的日消费量。

计算得出 Se 元素在谷类食物中的浓度为 0.06×10⁻⁶,在蔬菜中的浓度为 0.01×10⁻⁶,即本次研究过程中玉米、小麦和蔬菜的富硒下限值。

计算农作物中 Se 的富集系数^[13],计算公式如下:

$$\text{富集系数} = \frac{\text{农作物中 Se 含量}}{\text{根系土 Se 含量}} \times 100\% \quad (2)$$

本文采用 Excel 2016 及 SPSS 13.0 对数据进行统计和差异显著性检验;应用 Mapgis 6.7 和 Grapher 8.0 绘制相关图件。

3 结果与分析

3.1 土壤全硒含量特征

虽然土壤全 Se 含量不能代表硒的生物有效性,但它是衡量土壤潜在供应能力和储量的重要指标^[14]。前人对于富硒土地的划分有不同看法,本次研究参照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016),定义 Se 含量大于等于 0.4×10^{-6} 为富硒土地,据此划定研究区富硒区范围,且为了突出富硒程度,在分级中增加 0.6×10^{-6} 等级,进行 Se 全量的评价(表 1)。

如图 2 所示,富硒土壤分布具有明显的沿河流分布的特征,在东侧永定河流域 Se 含量低,而在西侧大石河流域的中下游含量偏高,呈较明显的带状、椭圆状分布,面积约 7.3 km^2 。本次研究实地调查发现,富硒区内的琉璃河水泥厂地区、吉羊砖厂地区和王家场地区均为建筑用地,面积约 1.3 km^2 ,因此研究区内真正具有可利用价值的富硒土地面积约为 6 km^2 。统计发现整个研究区满足富硒标准的样品共计 595 件,占富硒区总样品数的 10.7%,平均值为 0.223×10^{-6} ;富硒区满足富硒标准的样品数为 408 件,占富硒区总样品数的 80.3%,平均值为 0.478×10^{-6} ,标准离差 0.116,变异

表 1 Se 元素评价

Table 1 Evaluation table of Se

等级	标准				本次研究
	[15]	[16]	[17]	[18]	
缺硒(缺乏)	≤ 0.1	—	< 0.125	< 0.125	< 0.125
少硒(边缘)	$0.1 \sim 0.2$	$0.1 \sim 0.2$	$0.125 \sim 0.175$	$0.125 \sim 0.175$	$0.125 \sim 0.175$
一般(适量)	—	—	$0.175 \sim 0.25$	$0.175 \sim 0.40$	$0.175 \sim 0.40$
足硒(较高)	$0.2 \sim 0.4$	$0.2 \sim 0.4$	$0.25 \sim 0.4$	—	$0.40 \sim 0.60$
富硒(高)	> 0.4	> 0.4	$0.4 \sim 3$	$> 0.4 \sim 3.0$	$> 0.6 \sim 3.0$
过量硒(过剩)	—	—	≥ 3	> 3.0	> 3.0

注:“—”表示未提及,括号内为本次研究划分等级名称,单位为 10^{-6}

系数 0.242,含量较稳定。可见富硒区内硒均值明显高于研究区范围,表明富硒区的土壤地质条件异于外围。

对研究区内的 12 种土壤亚类中 Se 的分布特征进行统计,土壤样品类型主要为壤质潮土、复石灰性褐土、湿潮土型水稻土、湿潮土、硫酸盐盐潮土(表 2)。单要素方差分析结果显示, $F=150.7, p < 0.05$,判断土壤类型对土壤 Se 含量具有显著性影响。由 Se 含量平均值可见,只有湿潮土和湿潮土型水稻土 Se 含量大于 0.3×10^{-6} ,这 2 类土壤的粒度较细且富含有机质较高,因此对 Se 有较好的吸附作用,是典型的富硒土壤类型^[19-20]。统计发现,此次划分出的富硒区主要土壤类型为壤质潮土、湿潮土、湿潮土型水稻土,与分析结果一致。

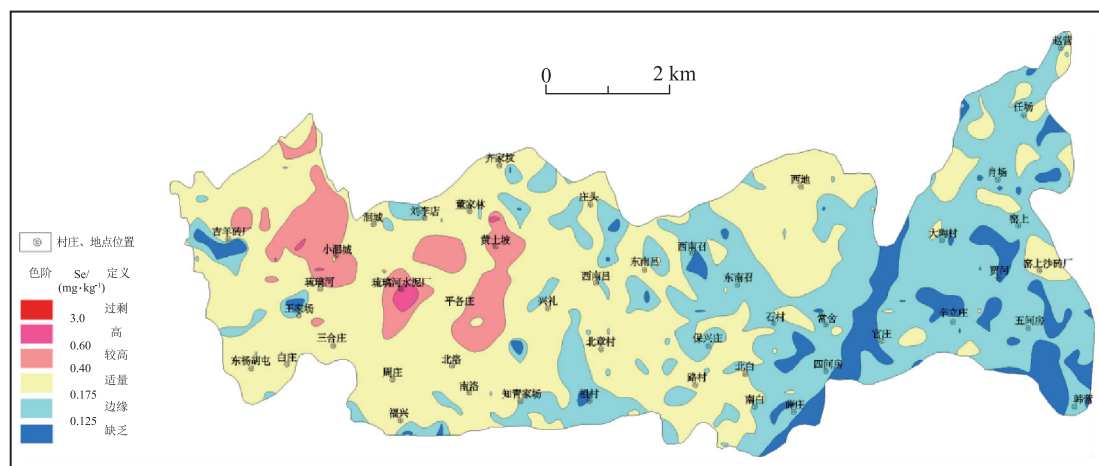


图 2 Se 元素地球化学分级图

Fig. 2 Geochemical classification map of Se

表 2 研究区 Se 元素在不同土壤类型中的分布特征
Table 2 Distribution characteristics of Se in different types of soil in the research region

土壤类型	计数 /件	最小值 / 10^{-6}	最大值 / 10^{-6}	中位数 / 10^{-6}	平均值 / 10^{-6}
草甸沼泽土	193	0.064	0.652	0.177	0.182
潮褐土	124	0.077	0.512	0.186	0.209
冲积物脱潮土	26	0.081	0.885	0.233	0.246
复石灰性褐土	1256	0.028	1.033	0.204	0.224
洪积冲积物脱潮土	59	0.065	0.313	0.186	0.188
流动风沙土	17	0.077	0.465	0.139	0.16
硫酸盐盐潮土	406	0.086	0.362	0.191	0.191
壤质潮土	2004	0.035	0.866	0.155	0.175
砂质潮土	26	0.069	0.254	0.14	0.152
湿潮土	555	0.045	0.851	0.348	0.345
湿潮土型水稻土	777	0.047	1.56	0.314	0.302
粘质潮土	98	0.029	0.375	0.186	0.182

3.2 土壤有效 Se 含量特征

自然界中,农作物可以直接吸收利用土壤中的有效 Se,是食物链传递 Se 的关键环节^[21]。本次研究对 2784 个点进行土壤有效 Se 测试,统计后发现研究区表层土壤中有效 Se 含量范围为 $0.001 \times 10^{-6} \sim 0.094 \times 10^{-6}$,约占土壤 Se 全量的 5.92%,该比例与前人研究结果一致^[22]。富硒区共有土壤有效 Se 样品 233 件,土壤中有有效 Se 含量为 $0.006 \times 10^{-6} \sim 0.094 \times 10^{-6}$,平均值为 0.022×10^{-6} ,略大于 0.02×10^{-6} ^[23],可见有效 Se 含量较高。参照《土地质量地球化学评价

规范(2016)》,对全部数据采用平均值 ± 3 倍离差连续剔除异常数据,直至服从正态分布,之后按照 20%、40%、60%、80%百分位值进行适当调整,给出有效 Se 五等划分标准(图 3)。如图 3 所示,有效 Se 高值区分布范围与富硒区分布范围存在一致性,但也有局部地区存在差异,正因如此,本次研究中富硒区以外局部地区仍分布有呈片状的富硒农产品,主要原因是分布有高含量有效 Se。例如在西地附近有 7 件富硒玉米样品,南洛以南地区有 5 件富硒小麦样品。

土壤中有有效 Se 含量受 Se 全量的控制,有时两者之间也可以相互转化,如图 4,本次研究发现两者之间存在显著的正相关关系,相关系数 $R = 0.706$ 。因此土壤中 Se 全量高时有利于向农作物提供更多的有效 Se。

3.3 影响土壤 Se 含量变化的因素

相关研究认为,C、N、S、P 和有机质(80%~90%为腐殖质)、pH 值及部分重金属元素与土壤 Se 具有一定的相关性^[24-26],一般土壤有机质对硒具有很强的吸附作用,并且在有机质分解过程中可能会促进硒的活化^[27],故有机质含量与土壤 Se 含量呈正相关关系,但是由于硒一般以和腐殖质缔合的形态存在,有机质含量如果较高,硒的生物有效性就会降低^[28]。选取 5541 件土壤样品进行统计,结果显示,Se 与 C、N、S、P 和有机质都具有非常显著的相关性,有机质 $> N > C > S > P$,其中有机质相关系数(R)高达 0.808,两者拟合为一条很好的直线(图 5),可见研究区有机质对 Se 的吸附作用很强,符合

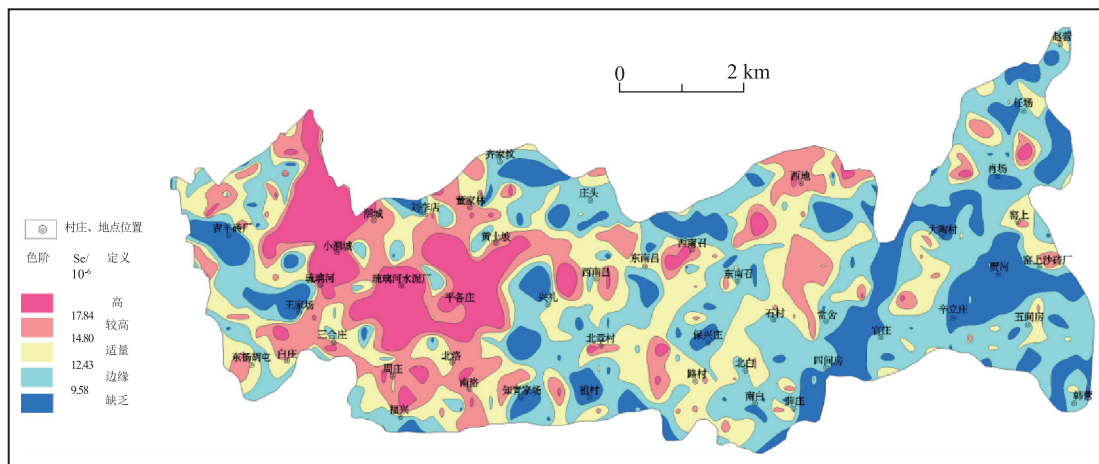


图 3 有效 Se 地球化学分级图

Fig. 3 Geochemical grading map of available Se

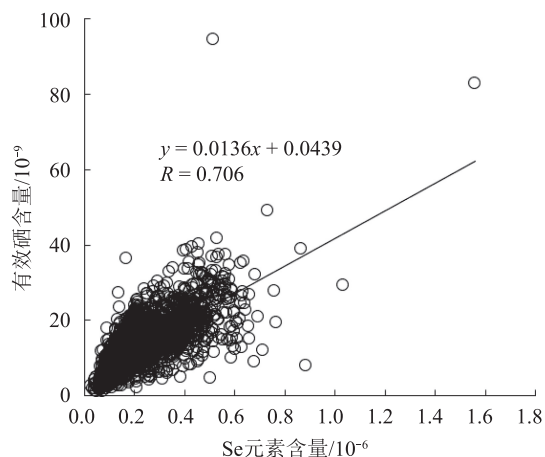


图4 Se元素与有效Se相关性图解

Fig. 4 Correlation diagram between Se and available Se

房山地区表层土壤Se的表生富集规律。8项金属元素中Cd、Pb、Cu、Zn与Se具有较强的相关性,其中Cd和Pb的相关性最明显,相关系数(R)分别为0.692和0.723。此外,这4种重金属元素之间也存在显著的相关性(表3),表明Se与Cd、Pb、Cu、Zn的来源可能相同^[29]。煤炭和黑色页岩风化的土壤中重金属较富集^[30-31],研究区西北部山区出露大量杨家屯煤系地层(C_{2+3}),主要为煤层及黑色页岩层,也可作为本次研究中硒来源于杨家屯煤系地层的证据。

土壤中能被农作物直接吸收利用的有机态氮非常少,大部分以无机态存在,表层土壤中Se与N呈显著性正相关关系,表明研究区表层土壤中N能协同土壤中Se含量的增加。

由于在元素周期表中Se与S同属一族元素,化学性质相似,两者呈显著的相关关系,相关系数 $R=0.56$,土壤中S与Se之间能够相互吸附固定,有利于Se元素的富集。但是在S元素过高时,两者会产生局部拮抗作用,会抑制农作物对Se的吸收。

表3 四种重金属元素之间的相关性

Table 3 Correlation table between four heavy metals

元素	Cu	Pb	Zn	Cd
Cu	1			
Pb	0.614	1		
Zn	0.687	0.646	1	
Cd	0.540	0.630	0.567	1

土壤中P元素与有效Se同样具有弱相关关系,相关系数 $R=0.271$,一般情况下,土壤中磷灰石是P元素的主要赋存形式,但是磷灰石更易吸附土壤中的亚硒酸盐,与Se之间存在竞争吸附关系。因此推测,研究区土壤中亚硒酸盐是Se的主要存在形式^[22,32]。有关研究表明,在一定条件下P与Se之间会产生相互拮抗作用或促进作用,土壤中Se含量较低和使用低浓度硒肥时,P可促进农作物对Se的吸收,反之,P会对Se的吸收产生抑制作用^[33]。

pH值是土壤中重要的理化性指标之一,有效Se的存在形式与生物可利用性受其影响较大,是亚硒酸盐与硒酸盐之间的转化剂。在碱性土壤中无机硒易被氧化为迁移能力较强的硒酸盐(SeO_4^{2-}),硒酸盐是一种可溶性硒,易被农作物吸收利用。在酸性或中性土壤中无机硒一般转化为易被土壤中胶体复合物吸附的亚硒酸盐(SeO_3^{2-}),与某些氢氧化物反应形成难溶性复合体。大量研究表明,随着pH值的不断降低,这种吸附作用会不断升高,使硒的生物可利用性降低。本次研究发现,pH值与有效Se呈低负相关关系,可能是由于在多雨季碱性环境下的有效Se易被淋滤的缘故。此外,如果pH值较高,会加速土壤中硒的运移和溢出,当pH值大于7.5时,Se易挥发^[34-35],还会受海拔^[36-38]、温度、人为活动^[19,39-40]等外界条件的控制。

相关研究表明,如果Se含量达到一定的上限值,农作物对重金属的吸收会降低,甚至出现拮抗作用。赵淑章等^[41]认为,小麦中过氧化氢酶的活性会被Hg抑制,因此Se对Hg具有明显的拮抗作用,并且在有机酸作用下,Se和Hg在土壤中易形成难溶于水的HgSe。李春喜等^[42]认为,一定条件下,Se与As在农作物中可能会形成一种稳定的Se-As复合物。当Se含量超过一定值时,会降低农作物对Cd的吸收与积累^[43]。

在一定程度上,适当增加土壤有机质、施用氮、磷肥,减小土壤酸碱度有助于土壤有效Se的提高。

3.4 土壤-农作物中Se元素迁移规律

在土壤中,不是所有形式的硒都能被农作物所利用,这要取决于不同状态硒的溶解性和存在形态。按价态划分硒的形态主要包括硒化物(Se^{2-})、元素态硒(Se^0)、亚硒酸盐(SeO_3^{2-})、硒酸盐(SeO_4^{2-})、有机态硒化物、挥发态硒等^[44],其中亚硒

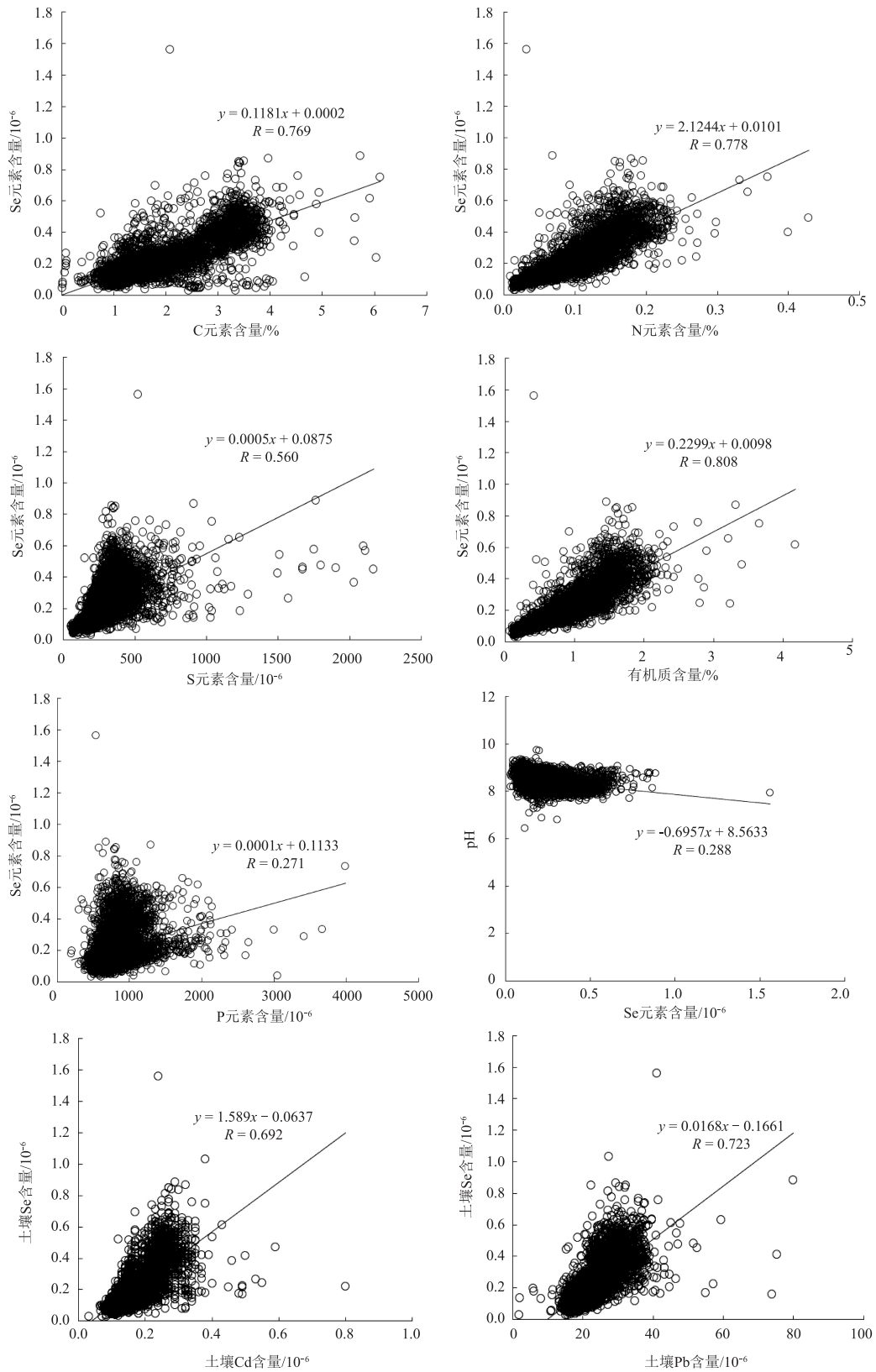


图 5 土壤 Se 元素与几种因素之间的相关关系图

Fig. 5 Correlation diagram between soil Se and several factors

酸盐和硒酸盐溶于水,易被农作物吸收利用,其余类型均不易被农作物直接吸收利用,除非在强酸、强碱、风化淋滤作用等特殊条件下,矿物晶格受到破坏^[34],硒才能再次被农作物体利用,因此硒的可溶性和生物有效性的变异程度较大^[45]。

不同种类农作物对土壤硒的富集及吸收能力存在差异。本次研究分别采集 203 件小麦、204 件玉米、28 件柿子、35 件茄子、39 件豆角、26 件西红柿样品,同时测试分析了其对应的根系土样品,通过研究不同种类农作物与根系土之间的相关性及其农作物中 Se 含量对土壤硒的富集系数全面讨论土壤的富硒潜力及如何提高农作物的附加值。

将所测农作物 Se 含量值对比前面计算出的 3 类富硒下限值,发现研究区玉米富硒率为 50%、小麦富硒率为 20%、蔬菜富硒率为 0%。结果可能是由于蔬菜类农作物较粮食作物生长周期短且本身水分含量较大的缘故。将全部农作物的根系土全量与其有效 Se 含量进行相关分析,二者均呈现显著的正相关关系,相关系数(R)均大于 0.6;将农作物中 Se 含量和对应根系土中有效 Se 进行相关分析,发现柿子、茄子和西红柿为负相关关系,其余为正相关关系,且除小麦($R=0.245$)和玉米($R=0.306$)低度相关外,其余不显著,可见小麦和玉米对根系土中的有效 Se 利用率较高;将农作物中 Se 含量和对应根系土中 Se 全量进行相关分析,发现柿子、茄子和西红柿仍为负相关关系,其余为正相关关系,且除小麦($R=0.245$)、玉米($R=0.306$)和茄子($R=0.223$)低度相关外,其余相关不显著(表 4)。

富硒系数(富集系数)是反映农作物吸收 Se 强弱的指标。统计研究区中 535 组农作物与根系土的配套数据,富硒系数分布特征见表 5。富硒系数平均值由大到小依次为:小麦>玉米>豆角>西红柿>柿子>茄子,可见农作物中玉米和小麦富硒效果最好。主要是由于大宗类农作物相比蔬菜作物具有较长的生长周期,能够对土壤中的有效 Se 进行充分吸收积累。

因此对研究区的小麦和玉米进一步统计分析,可见根系土中 Se 全量大于 0.4×10^{-6} 的地区和有效 Se 大于 14.8×10^{-9} 的地区,玉米和小麦富硒比例远高于非富硒区。并且玉米和小麦富硒根系土中有效 Se 所占比例为 Se 全量的 2 倍以上,说明有效 Se 对于富硒玉米和小麦的分布起关键性作用(表 6)。

表 4 研究区 Se 元素回归方程

Table 4 Regression equations of Se in the study area

参数	方程式	农作物种类	样本数(N)	相关系数(R)
	$y=0.0156x+0.017$	小麦	203	0.631
	$y=0.0138x+0.0382$	玉米	204	0.637
Y:土壤 Se 全量	$y=0.0109x+0.0593$	柿子	28	0.821
X:土壤有效 Se 含量	$y=0.0109x+0.0567$	茄子	35	0.742
	$y=0.0108x+0.0611$	豆角	39	0.675
	$y=0.0122x+0.0281$	西红柿	26	0.796
	$y=0.0007x+0.0306$	小麦	203	0.245
	$y=0.0019x+0.0068$	玉米	204	0.306
Y:作物中 Se 元素含量	$y=-0.0317x+5.6349$	柿子	28	0.084
X:土壤有效 Se 含量	$y=-0.0594x+5.8785$	茄子	35	0.15
	$y=0.0225x+5.5989$	豆角	39	0.061
	$y=-0.0017x+5.0212$	西红柿	26	0.006
	$y=0.0258x+0.0342$	小麦	203	0.226
	$y=0.0993x+0.0109$	玉米	204	0.343
Y:作物中 Se 元素含量	$y=-3.744x+6.0184$	柿子	28	0.131
X:土壤 Se 全量	$y=-6.0171x+6.3167$	茄子	35	0.223
	$y=2.4383x+5.391$	豆角	39	0.106
	$y=-1.1066x+5.252$	西红柿	26	0.061

注:土壤 Se 全量单位为 10^{-6} ,有效 Se 含量单位为 10^{-9} ,作物中 Se 含量中小麦和玉米单位为 10^{-6} ,其余单位为 10^{-9}

表 5 不同作物 Se 含量及富硒系数

Table 5 Selenium content in different plants and enrichment coefficients

作物种类	样本数(N)	富硒系数		富硒系数	
		最小值/%	最大值/%	中位数/%	平均值/%
小麦	203	5.27	49.31	18.90	19.32
玉米	204	2.42	155.33	12.65	16.04
柿子	28	0.38	9.91	2.25	2.42
茄子	35	0.42	5.25	2.18	2.36
豆角	39	1.03	8.12	2.78	3.02
西红柿	26	0.62	6.35	2.24	2.51

表 6 作物及根系土壤分类统计参数

Table 6 Statistical parameters for classification of crops and rhizospheric soils

作物种类	非富硒玉米	富硒玉米	非富硒小麦	富硒小麦
样品数/件	181	23	190	13
作物硒平均值/ 10^{-6}	0.025	0.102	0.039	0.065
土壤硒总量平均值/ 10^{-6}	0.222	0.316	0.232	0.316
根系土壤总量分类	$\geq 0.4 \times 10^{-6}$			
	$< 0.4 \times 10^{-6}$			
样品数/件	13	7	20	4
	168	16	170	9
比例/%	7.2	30.4	10.53	30.77
	92.8	69.6	89.47	69.23
土壤有效 Se 平均值/ 10^{-9}	13.69	17.74	13.90	17.92
根系土壤有效 Se 分类	$\geq 14.8 \times 10^{-9}$			
	$< 14.8 \times 10^{-9}$			
样品数/件	70	17	69	9
	111	6	121	4
比例/%	38.67	73.97	36.31	69.23
	61.33	26.03	63.69	30.77

综上所述,对研究区所采农作物与根系土的相关性分析,认为研究区种植玉米、小麦等大宗作物会有效提高农产品附加值,可以将土壤中的 Se 元素充分利用,最大限度地转化到农作物中,通过向食物链迁移进而转化到人体中^[46-47]。

3.5 研究区 Se 元素来源分析

土壤中 Se 的主要来源一般为成土母质、大气干湿沉降^[48-50]、灌溉水、人为因素^[23-24, 51]等,其中成土母质是土壤中微量元素的主要来源,是决定土壤微量元素含量与分布特征的重要因素。

不同学者对土壤剖面中 Se 含量的变化模式进行过大量的研究^[52-53],总结为 4 种类型:①均匀型,由表层至底层含量变化不明显;②表聚型,随着深度增加含量逐渐降低;③中间突变型,土壤受淋滤作用影响较大,元素向下迁移;④递增型,随着深度增加含量逐渐升高。

本次研究从土壤地球化学方面探讨富硒区硒的来源,沿马刨泉河由上游牛口峪水库附近开始至下游刘李店村附近,依次均匀布设了 7 条垂向剖面(Y1~Y7)(图 1),对样品进行测试分析。Y2~Y7 各剖面深度均为 2 m,按地表以下 0~20 cm、20~

40 cm、40~60 cm、60~100 cm、100~150 cm、150~200 cm 进行采样, Y1 剖面总长 3m,增加 200~250 cm和 250~300 cm 两件样品,共采集样品 44 件,保证同层样品均匀混合,测试 Se 全量和形态,Se 全量在各条剖面上的变化趋势见图 6。

本次研究发现 7 条剖面均显示表层土壤中 Se 含量最高,随深度增加含量不断降低,属于表聚型。但剖面 Y1 在 2 m 以下有增加趋势,主要是因为 Y1 位于山前地带,坡积物堆积较薄,0~2 m 基本以棕黄色粘质砂土为主,而 2 m 以下多以棕灰色砂土为主,含有大量砾石,砾石成分以灰黑色粉砂岩、页岩为主,属于杨家屯煤系地层。如图 7 所示,将 7 条剖面的表层土壤 Se 全量作为研究对象,结合河流流向及土壤质地进行研究,发现粘土较砂土更容易富集硒,粘土的颗粒较细,因而表面能较大,可以吸收汇聚大量的有机质^[54],从而吸附更多的 Se。所以河流将上游地区富含硒的母源层剥蚀搬运,当遇到土壤质地较细的粘土时会大量沉积形成富硒土壤^[55]。

Se 的 7 种形态中,按照农作物吸收的难易程度及在土壤中可迁移能力的大小可分为 2 类,即易被农作物直接吸收利用的有效态(水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态)和化学性质较稳定且不易被农作物直接吸收利用的难迁移态(腐殖酸结合态、铁锰结合态、强有机结合态、残渣态)。7 条垂向剖面有效态硒分布如图 8 所示,可见剖面 Y1、Y6、Y7 属于表聚型,其余属于中间突变型,说明有效态容易受到淋滤作用的影响而发生垂向迁移。难迁移态硒垂向分布如图 9 所示, Y1 与全量 Se 分布相似, Y2 和 Y3 属于表聚型,其余属于均匀型。发现了不同硒形态在不断迁移过程中的特点,即位于山前的剖面 Y1、Y2、Y3 在有效态中所占比例较低,但在难迁移态中的比例较高;与此相反,位于平原区的剖面 Y4、Y5、Y6、Y7 在有效态中所占比例较高,但在难迁移态中的比例较低。

从地质学方面分析,经过实地调查发现,土壤 Se 在房山平原西北部的山前地带含量偏高,而该山前地带出露石炭系—二叠系含煤地层。据前人研究,煤系地层中明显富集 Se、S 元素,两者是类质同象关系,呈显著共消长关系。研究区上游有 3 条河流,分别是位于周口店附近的周口店河与马刨泉河、坨里附近的大石河,该地区的土壤 Se 都处于富集

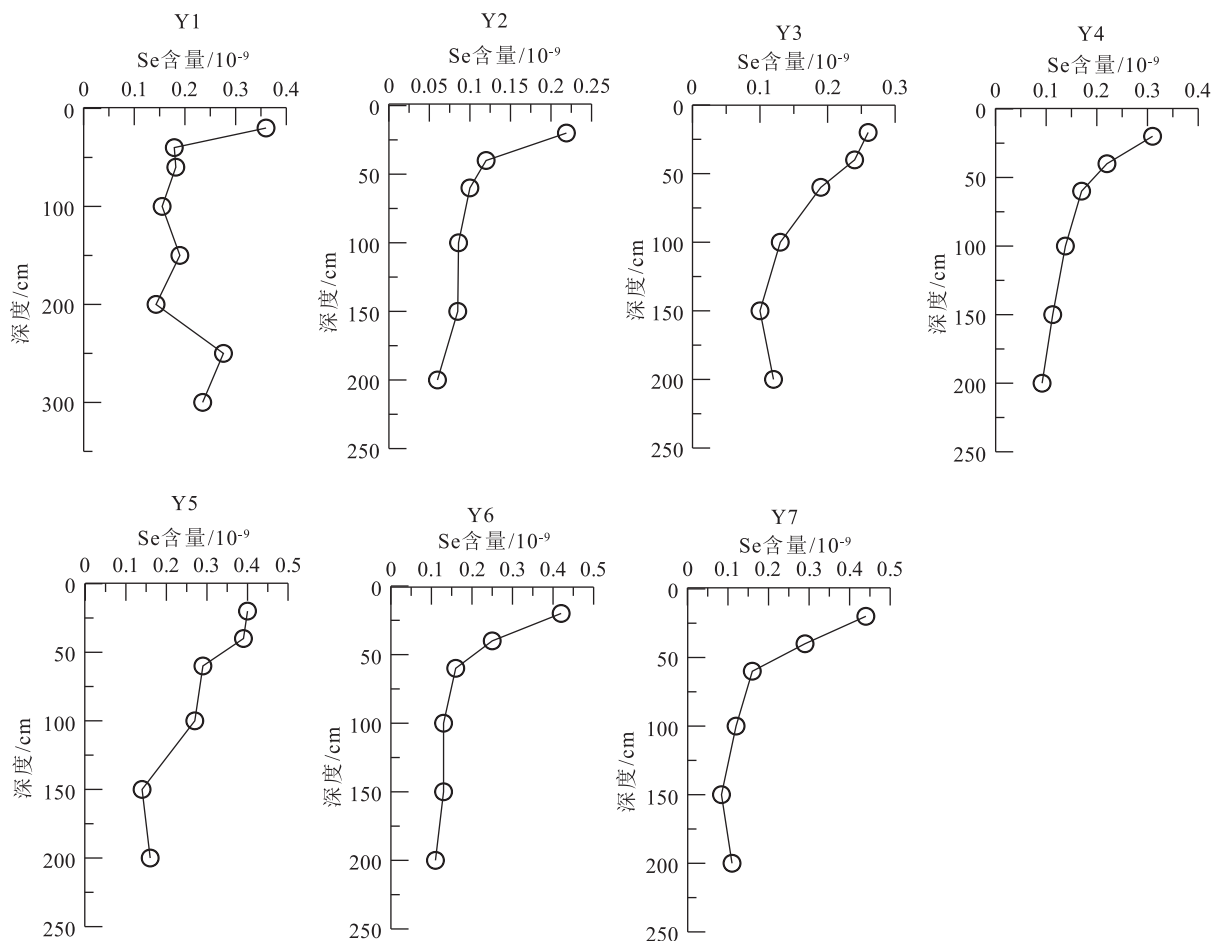


图6 土壤垂向样品 Se 元素含量

Fig. 6 Content of Se in deep soil samples

状态。本次研究实地发现,这3条河流都流经含煤地层,尤其是杨家屯煤系地层(C_{2+3}),周口店河与马刨泉河位于大石河以西约4 km和约8 km处,而且位于马刨泉河上游的牛口峪水库就建于杨家屯煤系地层之上。周口店河与马刨泉河出山后先行汇合,再与大石河于石楼镇吉羊村汇合,然后河流流向在琉璃河镇老泗城由自北向南改为自西向东,形成一个大拐弯,岩石破碎产物在河流的冲刷沉积作用下,细粒物质在河流汇合的下游地区沉积,导致石楼镇吉羊村与琉璃河镇西部土壤Se富集,成为富硒区。由于大石河出山口距离河流汇合处的富硒区更远,成土母岩的风化产物被河流搬运的路径更长,导致大石河流域土壤Se具有被稀释的特点,即对下游研究区土壤富硒的影响程度不如周口店河与马刨泉河明显。因此可以判断,研究区土壤Se的来源主要是周口店河与马刨泉河携带的成土母质,

其次是大石河携带成土母质。

从大地构造方面分析,研究区周边的含煤岩系地层受形成太平山帚状断裂带的影响,含煤岩系地层多次重复出现,并增加了母源层的破碎程度^[56],从而使后期河流与之充分接触并搬运。加之燕山期的房山岩体与石炭系含煤地层接触,地层发生浅区域变质,硒的沸点为682.9℃,实验证明,在高温条件下能扩大硒的类质同象的范围,因此受燕山期房山岩体侵位的影响,岩体与太原组含煤地层发生热接触作用,造成地层内部硒进一步活化迁移^[57-58]。

从岩石学地球化学方面分析,大量研究表明,黑色页岩和煤层系是富硒土壤中Se的主要来源^[59-62]。郭莉等^[11]对房山大石河流域各类岩石进行了取样,并分析了Se含量,测试结果显示侏罗系煤层中Se含量为 0.256×10^{-6} ,石炭系太原组煤层中

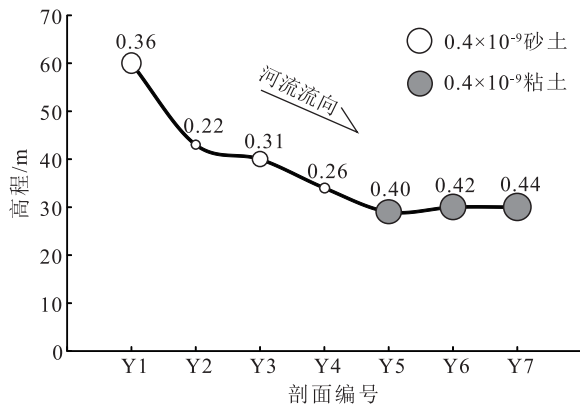


图 7 硒来源分析图

Fig. 7 Analytical chart of Se source

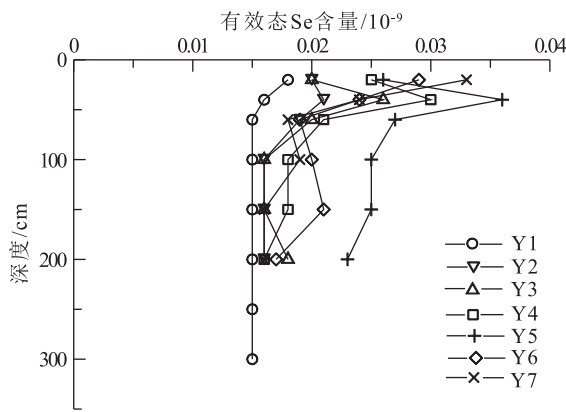


图 8 土壤剖面有效态硒随深度变化曲线

Fig. 8 Variation of available Se with depth in soil profile

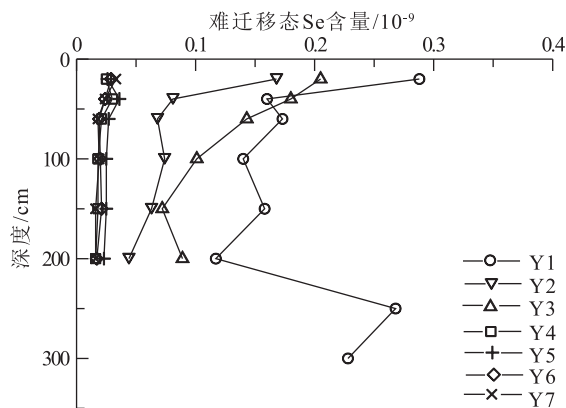


图 9 土壤剖面难迁移态硒随深度变化曲线

Fig. 9 Variation of soil Se with depth in soil profile

Se 含量高达 1.178×10^{-6} , 其余组系砂岩、灰岩等含量为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.086 \times 10^{-6}$ 。由此可知, 富硒区内的硒主要来源于西北部山区中的含煤层。含煤岩系地层出露较多, 煤层中的有机质和成岩期形成的矿物质充当了硒的捕集器^[63]。

综上所述, 就成土母质方面, 无论从地质学、大地构造角度, 还是从岩石地球化学角度进行分析, 都证明研究区富硒土壤中的 Se 来自杨家屯煤系地层, 其中以周口店河和马刨泉河来源途径为主, 而大石河为辅。

4 结 论

(1) 分级评价后确定研究区具有可利用价值的富硒土地面积为 6 km^2 , Se 全量与有效 Se 在空间分布上存在一致性, 两者具有显著的相关关系, 空间上富硒玉米和小麦的分布主要取决于有效 Se 的分布。

(2) 表层土壤中元素 C、N、S、有机质及重金属元素 Cd、Pb、Cu、Zn 与土壤 Se 具有显著的正相关关系, P 与有效 Se 具有低正相关关系, pH 值与有效 Se 呈低负相关关系。

(3) 6 种农作物中玉米和小麦中的 Se 元素含量与土壤中的有效 Se 含量、Se 全量的相关性比其他作物显著, 并且 Se 的富集系数较高, 玉米和小麦在富硒区内的富硒比例远高于非富硒区, 因此研究区种植玉米和小麦这类大宗作物会有效提高农产品附加值。

(4) 成土母质成因方面, 从 7 条土壤剖面 Se 全量水平及垂向分布特点可以判定 Se 属于表聚型分布, 硒形态垂向分布特点是随着远离山前的距离不断增加, Se 有效态所占比例越来越高, 难迁移态中的比例越来越低, 呈反向趋势; 同时结合地质学、大地构造学、岩石地球化学共同论证出研究区富硒土壤中的 Se 来自杨家屯煤系地层, 其中以周口店河和马刨泉河来源途径为主, 大石河为辅。

致谢: 感谢中国地质环境监测院李瑞敏教授对本文提出的宝贵意见。

参 考 文 献

[1] 陈怀满. 环境土壤学(第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
 [2] Rayman M. The importance of Selenium to human health[J]. Lancet, 2000, 356: 233-241.
 [3] Cao Z H, Wang X C, Yao D H, et al. Selenium geochemistry of paddy

- soils in Yangtze River Delta[J]. Environmental International, 2011, 26: 335-339.
- [4] Carey A M, Lombi E, Donner E, et al. A review of recent developments in the speciation and location of arsenic and selenium in rice grain[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 402(10): 3275-3286.
- [5] 魏振山, 涂其军, 唐蜀虹, 等. 乌鲁木齐至沙湾地区平原绿洲带富硒土壤特征及生物效应研究[J]. 新疆地质, 2017, 35(2): 196-200.
- [6] 王延亮, 侯伟, 侯占清, 等. 略论吉林省大骨节病与地质环境的关系[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 577-581.
- [7] Zhu J M, Johnson T M, Finkelman R B, et al. The occurrence and origin of selenium minerals in Se-rich stone coals, spoils and their adjacent soils in Yutangba, China [J]. Chemical Geology, 2012, (1): 27-38.
- [8] Lenz M, Lens P N L. The essential toxin: the changing perception of selenium in environmental sciences [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(12): 3620-3633.
- [9] 刘小明, 李泽琴, 沈松. 土壤中硒的生物可利用性研究进展[J]. 江西农业学报, 2012, 24(9): 120-123.
- [10] 黄淇, 成杭新, 陈出新, 等. 北京市房山区富硒土壤调查与评价[J]. 物探与化探, 2013, (5): 889-894.
- [11] 郭莉, 杨忠芳, 阮起和, 等. 北京市平原区土壤中硒的含量和分布[J]. 现代地质, 2012, (5): 859-864.
- [12] 诸洪达, 高俊全, 尹协瑜, 等. 中国人膳食组成及食入元素和放射性核素摄入量研究(一) 全国性调查结果[J]. 辐射防护通讯, 1996, (2): 2-25.
- [13] 杨德平, 周成河, 饶莉, 等. 玉米籽粒含硒量与土壤硒的关系及施硒肥的富硒效应[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(33): 195-196.
- [14] 张栋, 翟勇, 张妮, 等. 新疆水稻主产区土壤硒含量与水稻籽粒硒含量的相关性[J]. 中国土壤与肥料, 2017, (1): 139-143.
- [15] Blazina T, Sun Y, Voegelin A, et al. Terrestrial selenium distribution in China is potentially linked to monsoonal climate [J]. Nature Communications, 2014, (5): 17-47.
- [16] 李家熙, 张光弟, 葛晓立, 等. 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.
- [17] 谭见安, 李日邦. 环境硒与健康[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1989.
- [18] 《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016). 中华人民共和国国土资源部.
- [19] 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.
- [20] 何伟燕, 王占岐. 福建典型富硒区表层土壤全硒含量的分布特征[J]. 贵州农业科学, 2015, 43(3): 86-90, 95.
- [21] 唐玉霞, 王慧敏, 刘巧玲, 等. 土壤和植物硒素研究综述[J]. 河北农业科学, 2008, (5): 43-45.
- [22] 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.
- [23] 蔡子华, 宋明义, 胡艳华, 等. 湖沼相富硒土壤的发现及其生态学意义[J]. 物探与化探, 2011, 35(2): 248-253.
- [24] 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.
- [25] Umesh C G, Subhas C G. Selenium deficiency in soils and crops and its impact on animal and human health[J]. Current Nutrition & Food Science, 2010, 6(4): 268-280.
- [26] 张东威. 中国土壤中硒及其土壤环境质量标准研究(简报)[J]. 水土保持研究, 1994, 1(5): 112.
- [27] 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.
- [28] 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, (5): 837-849.
- [29] 朱建军, 崔保山, 杨志峰, 等. 纵向岭谷区公路沿线土壤表层重金属空间分异特征[J]. 生态学报, 2006, (1): 146-153.
- [30] 谢淑容, 彭渤, 唐晓燕, 等. 湘中地区发育于黑色页岩上的土壤重金属污染特征[J]. 土壤通报, 2008, (1): 137-142.
- [31] 杨晓燕, 刘小真, 杜翔, 等. 江西地域煤炭中重金属元素分布研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(1): 115-117.
- [32] 杨良策, 李明龙, 陈林, 等. 恩施市高 Se 区农田土壤 Se 地球化学特征[J]. 资源环境与工程, 2016, (6): 852-855, 894.
- [33] 邢丹英, 许少华, 高剑华, 等. 不同硒源后效应对小麦农艺性状与富硒量的影响[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(12): 3009-3010, 3014.
- [34] 王世纪, 吴小勇, 刘军保. 浙北地区土壤硒元素特征及其生态环境效应评价[J]. 中国地质, 2004, (S1): 118-125.
- [35] 陈显著, 李就好. 广州市土壤硒含量的分布及其影响因素研究[J]. 福建农业学报, 2016, 31(4): 401-407.
- [36] 章海波, 骆永明, 吴龙华, 等. 香港土壤研究 II. 土壤硒的含量、分布及其影响因素[J]. 土壤学报, 2005, (3): 404-410.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] Braimah A K, Vlek P L G. The impact of land-cover change on soil properties in northern Ghana[J]. Land Degradation and Development, 2004, 15(1): 65-74.
- [40] 吴文斌, 杨鹏, 唐华俊, 等. 土地利用对土壤性质影响的区域差异研究[J]. 中国农业科学, 2007, (8): 1697-1702.
- [41] 赵淑章, 王绍中, 武素琴, 等. 小麦富硒研究概述与展望[J]. 中国农学通报, 2015, 31(24): 33-36.
- [42] 李春喜, 蒿宝珍, 姜丽娜, 等. 小麦生长发育过程中硒的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2007, (13): 3811-3814.
- [43] He P P, Lv X Z, Wang G Y. Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables [J]. Environment International, 2004, 30(2): 167-172.
- [44] 李慧, 魏昌华, 鲍征宇, 等. 恩施富硒茶叶中 Se 含量与对应土壤中 Se 及重金属元素 As、Cd、U 的关系[J]. 地质科技情报, 2011, 30(3): 103-107.
- [45] 张玉革, 刘艳军, 张玉龙. Se 和 Cd 在土壤-植物系统中的迁移与食品安全[J]. 土壤通报, 2005, (5): 140-146.
- [46] 李瑞敏, 王支农, 曹峰, 等. 晋北大同盆地土地生态安全评价中的土壤 Se 指标[J]. 地质通报, 2007, 26(11): 1424-1428.
- [47] 李瑞敏, 刘永生, 陈有鑑, 等. 农业地质地球化学评价方法研究: 土

- 地生态安全之地学探索[M].北京:地质出版社,2007.
- [48] Sun G X, Meharg A A, Li G, et al. Distribution of soil selenium in China is potentially controlled by deposition and volatilization [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 20953.
- [49] Wen H, Carignan J. Ocean to continent transfer of atmospheric Se as revealed by epiphytic lichens [J]. *Environment Pollution*, 2009, 157: 2790-2797.
- [50] Blazina T, Sun Y, Voegelin A, et al. Terrestrial selenium distribution in China is potentially linked to monsoonal climate [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4717.
- [51] 李静贤, 刘家军. 硒矿产资源研究现状 [J]. *资源与产业*, 2014, 16(2): 90-97.
- [52] 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(农业与生命科学版)*, 1996, 22(1): 89-93.
- [53] 王莹. 硒的土壤地球化学特征 [J]. *现代农业科技*, 2008, (17): 233, 236.
- [54] 曾强, 吴平, 陈星峰, 等. 南平植烟土壤质地状况及其与土壤养分的关系 [J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(5): 2763-2765.
- [55] 王雅玲, 潘根兴, 刘洪莲, 等. 皖南茶区土壤硒含量及其与茶叶中硒的关系 [J]. *农村生态环境*, 2005, (2): 54-57.
- [56] 李东旭. 北京房山北岭向斜形成与形变综合解析 [J]. *现代地质*, 2015, 29(3): 481-493.
- [57] 刘子宁, 窦磊, 游远航. 珠江三角洲台山地区硒的地球化学特征 [J]. *现代地质*, 2014, 28(5): 928-934.
- [58] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. *元素地球化学* [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [59] Parka M, Chon H T, Marton L. Mobility and accumulation of selenium and its relationship with other heavy metals in the system rocks/soil crops in areas covered by black shale in Korea [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 107(2): 161-168.
- [60] Adriano D C. *Trace elements in the terrestrial environment* [M]. New York: Springer-Verlag, 1986: 1-533.
- [61] 徐明星, 潘卫丰, 岑静, 等. 浙北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.
- [62] 王轶, 王祎萍. 黄淮海平原土壤硒环境图(1:1150000) [C] // 郝爱兵, 李瑞敏. *中国地质环境图系*. 北京: 地质出版社, 2018.
- [63] 吴跃东. 安徽石台大山地区硒的地球化学研究 [C] // 安徽省地质学会: 加强地质工作促进社会经济和谐发展——2007年华东六省一市地学科技论坛论文集. 2007: 6.