

紫阳富硒区土壤中的硒*

赵成义

(中国科学院新疆地理所, 830011)

任景华 薛澄泽

(西北农业大学环保室)

摘 要

为探讨地方病与环境硒的关系, 本文研究了陕西紫阳富硒区土壤硒的含量, 分布规律以及土壤有效硒与土壤理化性质的关系。结果表明, 因母质和成土条件不同, 土壤含硒量变化各异, 平均值为 0.323 mg/kg 土。水溶态硒占全硒的 $0.1-0.9\%$, KH_2PO_4 浸提态硒占全硒的 $1.1-3.8\%$ 。按照土壤硒的地理分布, 可分为四个区: 中毒区、高硒区、中等含量区、低硒区。硒在土壤剖面中的分布, 都是表土层含量最高, 然后随深度加大而逐渐减少。7种土壤因子对 KH_2PO_4 浸提态硒影响的程度依次为: $\text{CaCO}_3 >$ 粉粒 $>$ 有机质 $>$ 粘粒 $>$ pH $>$ 有效性铁 $>$ 代换量。土壤和植物样品的分析结果表明, KH_2PO_4 浸提态硒能反映土壤对植物的供硒状况。

关键词 硒, 分布, 有效性, 因子

硒是重要的生命元素, 它对人和动物的毒害国内外早有记载^[2,3]。如我国的湖北恩施地区, 早在60年代初就发现人们食用了高硒土壤上生长的蔬菜而导致硒中毒的症状: 脱发、掉指甲、皮层损坏等^[3]。紫阳县双安乡是继湖北恩施之后我国发现的第二个高硒区。最近的医学研究表明, 低硒环境下, 人体易患心血管病、婴幼儿猝死症等多种疾病^[4]。鉴于在土壤-植物-动物和人的生态系统中, 土壤是最基本的因素, 因此, 国外非常重视对土壤硒的研究。国内对土壤硒的研究始于70年代对人体地方性疾病(克山病、大骨节病等)的研究^[5,1]。这种研究仅限于低硒带土壤, 而对高硒区土壤全面研究较少。如何改良高硒土壤, 开发利用富硒生物资源, 改善低硒环境是需要解决的课题。

本文通过地方病的环境地球化学研究, 对紫阳富硒区土壤中的硒进行了系统测定和研究, 以阐明该地区土壤中硒的含量范围及其地理分布。

一、材料与方 法

(一) 土样: 根据紫阳富硒区土壤类型的地理分布, 将采集的土壤样品分成两类: 一类是表层耕作土壤, 共采集不同自然类型的土壤46份; 另一类是剖面土壤, 选择主要土类典型剖面, 并按其发生层次分层采集, 共采集3个剖面, 土样9份。

土壤样品经风干后, 先拣去细根和杂物, 研磨后分别通过 1 mm 和 0.1 mm 的尼龙筛。前者用来测定有效态硒, 后者用作测定土壤全硒。

* 本文系作者研究生论文的一部分。紫阳县科委主任梅紫青同志及毕锦瑕同志协助采样, 在此致谢。

在采集土样的同时,同步采集了春季毛茶(均为一芽和二、三叶混合样)样 10 个。采集后用 0.1% 的洗涤剂洗涤尘物,再用 2 次去离子水冲洗 2 次。另采集玉米种子样 6 个。将全部样品在 $55 \pm 5^\circ\text{C}$ 恒温下烘干后,用带刀片的磨样机粉碎茶叶样品;用齿状的磨样机粉碎玉米种子样品,并全部通过 1mm 尼龙筛。上述样品混合均匀后,保存于磨口的广口瓶中,备测全硒用。

(二) 测定方法: 土壤全硒的测定是将样品先经过 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 混合酸消解,盐酸还原后加 2,3-二氨基萘,再以环己烷萃取后,在荧光分光光度计上测定;土壤有效硒的测定:用 H_2O 、0.05mol/L NaHCO_3 、0.25mol/L KCl 、0.1mol/L KH_2PO_4 分别作浸提剂,土液比为 1:5,在恒温振荡机上振荡 2 小时,经离心、过滤,滤液用荧光法测定。植物硒的测定是将样品先用硝酸浸泡过夜,后用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 混合酸消解,再用荧光法测定。

供试土壤的理化性质和含硒量见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质和含硒量¹⁾

Table 1 The physical and chemical properties and the Se contents of the soils used in the experiment

| 土壤 Soil | 样品号 No. | pH | 有机质 O.M. (mg/kg) | 代换量 CEC (cmol/kg) | 粉粒 <0.01mm Silt (%) | 粉粒 <0.002mm Clay (%) | 有效性铁 Free iron oxide (mg/kg) | 碳酸钙 CaCO_3 (mg/kg) | 全硒 Total Se (mg/kg) |
|------------|-----------------|------|---------------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 粗骨黄褐土 | H ₁ | 8.12 | 10.4 | 10.6 | 40.7 | 20.3 | 19.5 | 210.0 | 23.530 |
| 粗骨黄褐土 | H ₂ | 8.09 | 7.3 | 11.8 | 51.5 | 25.3 | 15.3 | 163.0 | 17.050 |
| 粗骨黄褐土 | H ₃ | 7.83 | 4.6 | 11.8 | 54.2 | 25.0 | 18.4 | 108.0 | 5.980 |
| 普通黄褐土 | H ₄ | 6.60 | 14.6 | 12.4 | 51.5 | 27.7 | 18.4 | 8.8 | 2.756 |
| 普通黄褐土 | H ₅ | 5.58 | 9.3 | 12.3 | 53.5 | 27.1 | 14.9 | 12.5 | 1.846 |
| 普通黄褐土 | H ₆ | 5.62 | 6.6 | 11.9 | 51.9 | 25.5 | 13.2 | 6.3 | 0.451 |
| 粗骨黄棕壤 | H ₇ | 6.11 | 19.4 | 11.5 | 52.8 | 23.9 | 11.4 | 18.8 | 3.120 |
| 粗骨黄棕壤 | H ₈ | 5.83 | 14.6 | 11.7 | 53.5 | 24.7 | 15.0 | 38.8 | 2.091 |
| 粗骨黄棕壤 | H ₉ | 5.64 | 9.8 | 10.9 | 49.9 | 21.8 | 12.9 | 12.5 | 0.338 |
| 粗骨黄褐土 | G ₁ | 7.66 | 18.8 | 12.9 | 61.5 | 29.7 | 12.0 | 15.7 | 0.324 |
| 粗骨黄褐土 | G ₂ | 4.52 | 39.3 | 12.9 | 43.4 | 27.8 | 22.1 | 8.5 | 1.823 |
| 粗骨黄褐土 | G ₃ | 4.24 | 37.6 | 10.1 | 44.1 | 18.6 | 23.6 | 7.3 | 1.701 |
| 粗骨黄褐土 | G ₄ | 5.7 | 15.8 | 9.36 | 41.5 | 15.7 | 18.1 | 6.9 | 1.721 |
| 粗骨黄褐土 | G ₅ | 6.61 | 32.3 | 10.2 | 44.7 | 18.9 | 18.8 | 7.7 | 1.276 |
| 粗骨黄褐土 | G ₆ | 6.20 | 26.3 | 9.34 | 51.2 | 32.1 | 20.8 | 9.8 | 3.265 |
| 粗骨黄褐土 | G ₇ | 5.37 | 19.1 | 11.1 | 43.2 | 22.3 | 12.9 | 7.8 | 1.485 |
| 普通黄棕壤 | G ₈ | 5.38 | 22.5 | 12.6 | 58.4 | 28.3 | 14.0 | 11.9 | 2.932 |
| 粗骨黄褐土 | G ₉ | 5.55 | 23.3 | 14.7 | 54.5 | 36.6 | 16.8 | 7.6 | 1.880 |
| 粗骨黄褐土 | G ₁₀ | 5.83 | 17.2 | 12.0 | 52.6 | 25.8 | 13.5 | 1.3 | 1.986 |
| 粗骨黄褐土 | G ₁₁ | 5.57 | 22.9 | 21.8 | 48.8 | 23.5 | 28.6 | 47.5 | 2.930 |
| 粗骨黄褐土 | G ₁₂ | 8.01 | 17.5 | 13.3 | 60.7 | 31.1 | 6.75 | 71.9 | 1.363 |
| 粗骨黄褐土 | G ₁₃ | 6.74 | 14.2 | 12.3 | 60.3 | 27.1 | 8.75 | 9.7 | 0.371 |

1) 土壤性质的测定方法均为常规方法。

二、结果与讨论

(一) 紫阳富硒区土壤含硒水平及分布

紫阳县自然地理环境由西南到东北变异较大, 组成土壤的母质以及土壤形成的地球化学环境也各不相同。49 个表层土壤全硒量的分析结果(表 2)表明, 土壤全硒含量大小顺序为: 黄褐土 > 黄棕壤 > 棕壤 > 水稻土(因潮土面积小, 采样点数少, 故未参加统计)。

表 2 紫阳县不同类型土壤表土硒含量

Table 2 Selenium contents of different topsoils in Ziyang county

| 土壤类型 Soil type | 样次 No. of samples | 全硒量 (mg/kg) Total Se | 95%置信区间 95% confidence interval |
|-------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 潮土 | 1 | 0.124 | — |
| 水稻土 | 3 | 0.157±0.076 | 0.081—0.233 |
| 普通黄褐土 | 8 | 0.229±0.067 | 0.183—0.275 |
| 粗骨黄褐土 | 23 | 1.197±0.964 | 0.803—1.591 |
| 普通黄棕壤 | 5 | 0.191±0.126 | 0.081—0.301 |
| 粗骨黄棕壤 | 5 | 0.193±0.086 | 0.118—0.268 |
| 棕壤 | 4 | 0.167±0.018 | 0.149—0.185 |

该区以巴山山脉为主体, 山脉西段米仓山成土母质多为石灰岩、变质岩及花岗岩的风化物, 土壤全硒量为 0.094—0.375mg/kg, 变化颇大; 东段大巴山主要为早古生代变质岩系, 其中广泛分布的含煤(石炭)地层和煤炭都富集了大量的硒, 岩石含硒量高达 2.5—6.9mg/kg, 石炭含硒 5.63—32.06mg/kg, 因此整个地区土壤全硒量一般都比较丰富, 均在 0.3mg/kg 土以上。其中双安乡土壤全硒高达 23.53mg/kg, 水溶态硒为 56.38 μg/kg, 已达到和超过国外硒毒土壤水平¹⁷⁾。

据 22 个土样分析结果, 紫阳县土壤水溶态硒含量变幅为 2.21—56.38 μg/kg, 平均值为 12.35 μg/kg; KH_2PO_4 浸提态硒变幅为 14.90—331.80 μg/kg, 平均值为 82.98 μg/kg。其中水溶态硒大于 4 μg/kg 的占 75%, KH_2PO_4 浸提态硒大于 50 μg/kg 的占 82.4%。统计分析表明, 土壤全硒与上述两种形态的硒均呈极显著正相关(相关系数 r 分别为 0.87 和 0.97)。

由于土壤硒分布具有明显的区域性差异, 又因硒含量在分布上与各种自然地理条件有关, 特别是与片状分布的土壤类型关系密切而呈现一种不连续分布, 故用分级统计图法编绘土壤硒含量分布图(省略)。根据土壤硒含量水平以及分级结果, 全县可划分为 4 个区(表 3): 中毒区、高硒区、中等含量区、低硒区。可供本区开发富硒生物矿产资源进行经济区划参考。

表 3 紫阳县主要农业土壤硒含量分布

Table 3 The distribution of Se in the main agricultural of Ziyang county

| 分布 Area | 样数 No. of samples | 全硒量 Total Se (mg/kg) | 90%置信区间 90% confidence interval |
|------------|----------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 低硒区 | 23 | 0.173±0.010 | 0.156—0.190 |
| 中等含量区 | 8 | 0.391±0.034 | 0.326—0.456 |
| 高硒区 | 14 | 2.109±0.187 | 1.788—2.430 |
| 中毒区 | 4 | 17.63±1.894 | 13.18—22.08 |

(二) 硒在土壤剖面中的分布

对全县不同土壤类型的 2 个耕作土壤和一个自然土壤剖面硒含量进行了逐层分析。结果表明,无论是全硒还是有效硒在剖面中都是表土层含量最高,然后随土层加深而逐渐减少(图 1)。母质不同,土壤发育类型不同,在土壤剖面中硒的分布表现出极大差异。水溶态硒和 KH_2PO_4 浸提态硒及其在剖面中的分布状况除受全硒量之影响外,主要还与土壤各层次的理化性质、剖面淋溶作用的程度以及生物富集有关,淋溶作用使其在剖面中的分布产生差异,生物富集作用使表土有效态硒含量明显增加。在剖面中,水溶态硒、 KH_2PO_4 浸提态硒分别占全硒的 0.1—0.9% 和 1.1—3.8%。

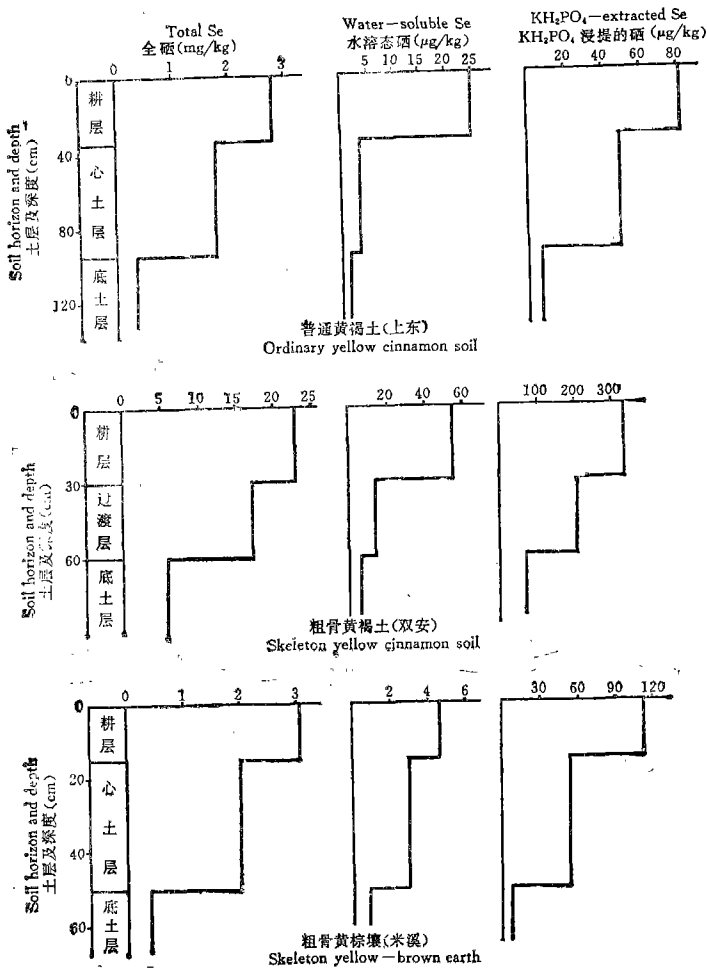


图 1 不同土壤剖面中全硒、水溶态硒及 KH_2PO_4 浸提的硒的垂直分布

Fig. 1 Vertical distribution of total Se, water-soluble Se and KH_2PO_4 -extracted Se in the profiles of different soils

(三) 土壤中硒的有效性

土壤硒对植物的有效性可用植物对硒的吸收量进行检验。硒在土壤中以不同形态存在,包括硒酸盐 (Se^{6+})、亚硒酸盐 (Se^{4+})、元素硒 (Se^0)、硒化物 (H_2Se) 以及有机硒化合

物等。其中能被植物有效地吸收的是硒酸盐、部分亚硒酸盐及有机硒化合物。由于土壤的物理化学性质极其复杂, 因此对不同形态的硒至今仍难于分离和鉴定^[6]。目前一般把水溶态硒作为土壤有效硒, 但由于水溶液的缓冲能力弱, pH 易发生变化, 加上水的浸提能力弱, 对许多有效硒含量低的土壤, 使测定产生困难, 反之对土壤全硒量高的土壤, 用水浸提的硒也并不高, 如紫阳双安乡土壤全硒量为 23.53mg/kg, 水溶态硒含量为 56.38 μ g/kg, 仅占全硒的 0.24%。因此, 用水溶态硒来反映土壤对植物的供硒状况, 应视不同情况讨论之。为研究何种形态的硒能反映高硒区土壤对植物供硒的实际状况, 本研究同时选择水、0.05mol/L NaHCO₃、0.25mol/L KCl、0.1mol/L KH₂PO₄ 分别作浸提剂来浸提土壤有效硒, 从而加以比较。

表 4 供试土壤有效硒和植物(毛茶)硒含量

Table 4 The contents of soil available Se and plant (Tea) Se in the experiment

| 样号 No. | 水溶性硒 H ₂ O-Se (μ g/kg) | NaHCO ₃ 浸提态硒 NaHCO ₃ -Se (μ g/kg) | KCl 浸提态硒 KCl-Se (μ g/kg) | KH ₂ PO ₄ 浸提态硒 KH ₂ PO ₄ -Se (μ g/kg) | 毛茶含硒量 ¹⁾ Tea-Se (mg/kg) |
|-----------------|--|--|-------------------------------------|--|--|
| H ₁ | 56.38 | 157.20 | 134.10 | 331.80 | (27.50) |
| H ₂ | 13.03 | 97.62 | 86.94 | 209.70 | |
| H ₃ | 4.71 | 38.75 | 28.11 | 64.58 | |
| H ₄ | 24.37 | 75.57 | 31.56 | 82.19 | (0.590) |
| H ₅ | 4.21 | 29.09 | 12.04 | 49.11 | |
| H ₆ | 1.12 | 6.81 | 1.96 | 5.99 | |
| H ₇ | 4.64 | 21.17 | 27.60 | 117.50 | (0.427) |
| H ₈ | 3.01 | 16.41 | 18.48 | 55.82 | |
| H ₉ | 0.92 | 3.23 | 1.79 | 4.91 | |
| G ₁ | 9.20 | 11.65 | 2.89 | 14.94 | (0.410) |
| G ₂ | 6.87 | 87.34 | 19.32 | 75.11 | 1.009 |
| G ₃ | 5.12 | 78.65 | 20.07 | 55.11 | 1.116 |
| G ₄ | 2.87 | 49.78 | 37.35 | 55.76 | 1.436 |
| G ₅ | 2.34 | 81.39 | 27.31 | 60.74 | 1.227 |
| G ₆ | 2.31 | 51.84 | 21.88 | 75.75 | 1.271 |
| G ₇ | 5.83 | 74.87 | 22.87 | 54.50 | 1.313 |
| G ₈ | 15.08 | 98.20 | 33.99 | 110.1 | 2.558 |
| G ₉ | 23.15 | 79.45 | 16.36 | 69.00 | 1.758 |
| G ₁₀ | 15.67 | 63.25 | 27.01 | 63.35 | 1.364 |
| G ₁₁ | 11.68 | 19.12 | 13.48 | 41.31 | 1.768 |
| G ₁₂ | 9.92 | 63.38 | 14.86 | 59.56 | (0.468) |
| G ₁₃ | 2.21 | 31.06 | 1.89 | 60.76 | (0.668) |

1) 带括号的为玉米籽粒含硒量, 其余为茶叶含硒量。

从表 4 可见, 在研究范围内, 毛茶含硒量均在 1.000mg/kg 以上, 最高达 2.558mg/kg, 表明陕南茶区是明显的相对富硒区。

对紫阳县 16 个点的各土壤有效硒与当地生产的茶叶、玉米籽粒的硒含量分别进行了统计分析(表 5)。结果表明, 水溶态硒、NaHCO₃ 浸提态硒与植物含硒量均未达到显著相关, KCl 浸提态硒和 KH₂PO₄ 浸提态硒与植物含硒量均达到显著相关。用植物含硒量(y)与各有效态硒(x)进一步作多元逐步回归分析, 结果仅 KH₂PO₄ 浸提态硒被保留, 求得

回归方程为: $y = -4.25 + 0.063x_4$, 复相关系数 $R = 0.9108^{***}$, 达到极显著水平。表明只有 KH_2PO_4 浸提态硒能反映土壤对植物的供硒状况, 可用来作为土壤有效硒的代表, 而其他形态的硒则不能。

表 5 各种有效态硒与茶叶、玉米硒之间的相互关系

Table 5 Correlation coefficients among different soil available Se and tea Se or corn Se

| 项目 Item | x_1 $\text{H}_2\text{O-Se}$ ($\mu\text{g/kg}$) | x_2 $\text{NaHCO}_3\text{-Se}$ ($\mu\text{g/kg}$) | x_3 KCl-Se ($\mu\text{g/kg}$) | x_4 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Se}$ (mg/kg) | y plant-Se (mg/kg) |
|--|--|---|--|---|---------------------------------------|
| x_1 $\text{H}_2\text{O-Se}$ | 1 | | | | |
| x_2 $\text{NaHCO}_3\text{-Se}$ | 0.6944 | 1 | | | |
| x_3 KCl-Se | 0.8313 | 0.7622 | 1 | | |
| x_4 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Se}$ | 0.8308 | 0.7274 | 0.9523 | 1 | |
| y Plant-Se | 0.8645 | 0.7057 | 0.9510** | 0.9544** | 1 |

** $\alpha_{0.01} = 0.92$

土壤有效硒不仅取决于土壤全硒的含量, 而且受土壤理化性质的影响很大。为了研究土壤各因子(pH、代换量、有机质、粉粒、粘粒、有效铁、 CaCO_3)对 KH_2PO_4 浸提态硒的影响, 进行了通径分析。7种土壤因子对 KH_2PO_4 浸提态硒的相关系数的大小顺序为: $\text{CaCO}_3(0.8148) > \text{pH}(0.4626) > \text{粉粒}(-0.2936) > \text{代换量}(-0.1648) > \text{粘粒}(-0.1323) > \text{有效铁}(0.1205) > \text{有机质}(-0.0561)$; 直接通径系数为: $\text{CaCO}_3(0.9827) > \text{粉粒}(0.2441) > \text{有机质}(0.2084) > \text{粘粒}(0.1746) > \text{pH}(0.1602) > \text{有效铁}(-0.1598) > \text{代换量}(-0.1438)$ 。前者反映了各因子与 KH_2PO_4 浸提态硒的密切程度, 后者反映了各因子对 KH_2PO_4 浸提态硒的直接影响力的相对重要程度。结果表明, CaCO_3 是影响土壤有效硒的主要因子, 它可以借助于范德华力将硒吸附于其结核表面; 其次是粉粒、有机质和粘粒对土壤有效硒也显示了较强的直接影响力, 有机质和粘粒可通过静电引力吸持硒素。pH 和有效铁与 KH_2PO_4 浸提态硒都显示了正相关, 但其通径系数为负值, 表明 pH、有效铁对其为直接负影响效应。pH 可通过 CaCO_3 对 KH_2PO_4 浸提态硒产生影响。

为进一步说明土壤各因子对有效硒的影响程度, 通径分析又计算了各个因子对土壤有效硒的决定系数。通过决定系数更直接地反映各因子对有效硒的影响力大小。将全部决定系数按其绝对值大小顺序为: $\text{CaCO}_3 > \text{粉粒} > \text{有机质} > \text{粘粒} > \text{pH} > \text{有效铁} > \text{代换量}$, 其顺序与直接通径系数顺序相同。可见, 无论是直接通径系数, 还是单因子的决定系数, 都表明了 CaCO_3 是最主要的影响因子, 其次是粉粒、有机质、粘粒; 代换量、有效铁、pH 对土壤有效硒的直接影响不明显。

参 考 文 献

1. 李继云, 1982: 陕西省环境中的硒与大骨节病关系的研究。环境科学学报, 第2期, 91—101页。
2. Orrille, A. B., 1964: Selenium. Academic Press, New York and London, 27—50.
3. Yang, G. S., et al., 1983: The relationship of the Se-content food and the Se-toxic disease in China. The Amer. J. of Clinical Nutrition, Vol. 3: 872—888.
4. Chemica Scepta, 1975: The second international symposium on organic selenium and tellurium chemistry. Published by Royal Swedish Academy of Sciences, 96—107.

5. Chen, X. S., et al., 1980: Studies on the relation of selenium and keshan disease. *Biological Trace Element Research*, Vol. 2: 91—107.
6. Davies, B. E., 1980: *Applied soil trace element*. John Wiley and Sons, Chichester. Academic Press, New York, 80—97.
7. Lisk, D. J., 1972: Trace metals in soils, plants, and animals. *Advances in Agro.*, 24: 267--326.

SELENIUM IN SOILS OF SELENIUM-RICH AREAS IN ZIYANG COUNTY

Zhao Chengyi

(*Xinjiang Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, 830011*)

Ren Jinghua and Xue Chengze

(*Northwestern Agricultural University, Shaanxi Province*)

Summary

In order to find out some endemic disease in relation to environmental selenium, the content and the regular distribution of Se in soils of selenium-rich area in Ziyang county have been studied, and the relationship between the soil available Se and soil properties has been discussed. The total Se contents of soils varied with the parent material and soil-forming condition, and the average content of total Se was 0.323 mg/kg, the water-soluble Se content ranged from 0.1% to 0.9%, and the KH_2PO_4 -extracted Se from 1.1% to 3.8%. Selenium-rich rocks and soils were found to be only distributed in the limited areas. According to the geographical distribution of Se in soils of Ziyang county, Four areas could be distinguished follows: 1. selenium-toxic area, 2. high-selenium area, 3. medium-selenium area, and 4. low-selenium area. The Se content of topsoil was the highest, and it decreased with the depth progressively in the soil profile. The degrees of seven soil factors affecting the KH_2PO_4 -extracted Se: $\text{CaCO}_3 > \text{silt} > \text{organic matter} > \text{clay} > \text{pH} > \text{free iron} > \text{CEC}$. The analytical results of the soils and plants have proved that the KH_2PO_4 -extracted Se could reflect the situations of Se supplied by the soil.

Key words Soil selenium, Distribution, Availability, Factor