

影响富硒土壤产出富硒农产品的因素

吴丽霞, 林立弘, 方楚凝 (广东省水文地质大队, 广东广州 510510)

摘要 [目的] 根据不同地质背景的环境质量和产出富硒农产品的质量, 评价不同研究区富硒农产品的优劣。[方法] 研究了汕头市后坪、林招、金浦、兴平、东坑 5 个富硒土壤区 Se 的分布特征、成因来源以及所产出的富硒农产品, 分析了研究区 Se 的迁移、转化和富集规律, 按地质背景的不同分析了土壤有益元素、有毒有害元素的含量及其对农产品品质和富硒能力的影响。[结果] 农产品的富硒主要受农产品类型、地质背景特征和土壤 Se 有效性的影响。[结论] 农产品富硒的机制和 Se 的来源主要受不同地质背景下农产品对重金属元素吸收系数及营养元素含量高低的影响。

关键词 硒; 土壤; 地球化学特征

中图分类号 S153.6 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)12-03546-04

Factors Affecting Output of Se-Rich Agricultural Products in Se-Rich Soil

WU Li-xia et al (Guangdong Hydrogeology Battalion, Guangzhou, Guangdong 510510)

Abstract [Objective] Depending on the environmental quality of the different geological background and the quality of Se-rich agricultural products, the pros and cons of Se-rich agricultural products at different research areas were evaluated. [Method] The distribution of five Se-soil zones at HouPing, JinPu, LinZhao, XingPing and DongKeng in Shantou City, the source, and Se-rich agricultural products were studied. According to different geological backgrounds, the affection of the content of soil beneficial elements was analyzed. In study area, Se-migration, Se-conversion and Se-enrichment patterns, the content of poisonous and harmful elements on the quality of agricultural products and the ability were studied. [Result] Se-rich agricultural products mainly affected by agricultural type, geological background characteristics and soil Se effectiveness. [Conclusion] Mechanisms of Se-rich agricultural products and Se sources were mainly affected by the absorption coefficient of heavy metals and the content of nutrient elements under different geological background.

Key words Se; Soil; Characteristics of geochemistry

Se 是一种分散元素, 在自然环境中分布广泛。低 Se 土壤通常指 Se 含量 $< 0.131 \text{ mg/kg}$ 的土壤; 当土壤 Se 含量 $> 0.400 \text{ mg/kg}$ 则称其为富 Se 土壤, 而 $\geq 3.000 \text{ mg/kg}$ 则属于 Se 过剩土壤或 Se 毒土壤^[1-2]。Se 是促进人类和动物生长的必需微量元素, 当 Se 含量太高时又会对人畜产生毒理作用。适量的 Se 能提高动物机体的抗氧化功能; Se 的代谢产物(如甲基化产物)具有抗癌功效, 可抑制癌症的发生^[3-4]; 含 Se 的抗氧化酶或蛋白可以阻断活性氧和自由基的致病作用; Se 还能抑制 Cd、As、Hg、Ag 等有害元素对机体的伤害^[5]。在食物链中, 由于 Se 主要来源于植物并最终来自于土壤, 土壤 Se 含量、形态及作物对 Se 的吸收、转化等都直接影响食物链中 Se 的水平^[6-7], 因此土壤中的 Se 一直是研究热点。

汕头市富硒土壤分布于低山高丘陵和低丘台地, 山体较平缓, 土壤类型为花岗岩赤红壤, 土层深厚, 土壤较肥沃, 物理性能好, 有团粒结构, 有机质含量在 1.4% 以上, pH 4.6 ~ 7.7, 以微酸性为主, 可进行大面积富硒经济作物开发。为了研究不同土壤地质地球化学特征及地形地貌特征对农作物富 Se 能力的影响, 选取汕头市土壤 Se 含量大于 0.4 mg/kg 的研究区进行详细研究。

1 材料与方法

1.1 研究区概况 汕头市位于广东省东部, 其东北接潮州市饶平县, 北邻潮州市潮安县, 西邻揭阳市揭东县、普宁市, 西南接惠来县, 东南濒临南海。汕头市全境处于 E 116°14' 40" ~ 117°19' 35", N 23°2' 33" ~ 23°38' 50", 北回归线从市区北

域通过, 总面积 $2\,124 \text{ km}^2$ (含南澳县)。气候属南亚热带海洋性气候, 全年气候温和, 阳光充足, 热量丰富, 降水集中在夏、秋季, 年平均气温 $21 \sim 22 \text{ }^\circ\text{C}$, 月平均气温 $13.2 \sim 28.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 气候条件十分适合农作物生长^[8-9]。

5 处研究区为后坪、林招、金浦、兴平、东坑。后坪土壤 Se 含量在 0.7 mg/kg 以上, 属花岗岩赤红壤。研究区面积约 1.05 km^2 。区内基本为山区, 分布晚白垩世 ($K_2\gamma\pi$) 花岗斑岩和晚侏罗世黑 ($J_3\gamma$) 云母花岗岩, 高程一般在 100 m 以下。林招土壤 Se 含量在 $0.5 \sim 0.8 \text{ mg/kg}$ 之间, 属花岗岩赤红壤。研究区面积约 1.42 km^2 。区内基本为山区, 分布晚白垩世 ($K_2\gamma\pi$) 花岗斑岩和早白垩世 ($K_1\gamma\delta$) 花岗闪长岩, 高程在 150 m 以下。金浦土壤 Se 含量大部分在 $0.4 \sim 0.5 \text{ mg/kg}$ 之间, 属潜育型水稻土三角洲沉积土田。研究区面积约 2 km^2 。该区为第四系全新统中组 (Q_4^{2al}) 冲积粉质黏土和第四系全新统上组 (Q_4^{3mc}) 海陆交互堆积。兴平土壤 Se 含量大部分在 $0.4 \sim 0.6 \text{ mg/kg}$ 之间, 属潜育型水稻土三角洲沉积土田和小部分花岗岩赤红壤。该区为晚侏罗世 ($J_3\gamma$) 黑云母花岗岩, 第四系全新统中组 (Q_4^{2al}) 冲积粉质黏土。东坑土壤 Se 含量在 $0.5 \sim 0.7 \text{ mg/kg}$ 之间, 属花岗岩赤红壤。研究区面积约 2.46 km^2 。该区为晚侏罗世 ($J_3\gamma$) 黑云母花岗岩。

1.2 样品采取方法

1.2.1 土壤样采取。

1.2.1.1 表层土壤样的采取方法。 避开明显的点状污染地域, 刮去地表的浮土, 自地表而下连续采取 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤样品, 并在样点直径 15 m 范围内采取 3 件子样组合为一件 1 kg 样品。

1.2.1.2 深层土壤样的采取方法。 使用洛阳铲挖 200 cm , 按土壤剖面特征分为耕作层 (A) — 犁底层 (P) — 渗育层

(W)—潜育层(G)—母质层(C)分别采样,2~3点组成一个1 kg土壤样。将表层与深层土壤样在室内过筛,风干,备用。

1.2.2 作物样的采取。植物样品以可食部分为主。样品采集点一般位于有效态样品采集点附近或同点位,平均约12件样品/hm²。在生态环境好、地形地貌变化大、地质背景多样的重点区域,样品密度相对大。所采作物样品包括水稻样59件、花生样30件、黄豆样7件。

1.3 样品检测 元素As、Hg和Se含量分析采用原子荧光光谱法;元素Cd含量分析采用等离子体质谱法(ICP-MS);元素Cr、Zn、Ni、Cu、Pb分析采用X射线荧光光谱法。样品由国土资源部合肥矿产资源监督检测中心检测。测试过程中加入土壤国家标准样品GBW07401进行分析质量控制。除全量外,还检测Se的水溶态、离子交换态、弱有机结合态、强有机结合态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物吸附态、残渣态及各价态。所有样品的报出率为100%,准确度和精密度监控样合格率达97%~100%。

按>20、20~60、60~120、120~160目各粒级,检测土壤Se的含量。水溶态Se的测定方法为0.25 mol/L KCl提取,室温(25℃)连续振荡1 h;交换态及碳酸盐结合态Se的测定方法为0.7 mol/L KH₂PO₄提取,室温(25℃)连续振荡4 h;铁锰氧化物结合态Se的测定方法为2.5 mol/L HCl提取,

90℃水浴中间隙振荡50 min;有机结合态及元素态Se的测定方法为浓度5% K₂S₂O₈和1:1 HNO₃按体积比4:1提取,95℃水浴中间隙振荡3 h;残渣态Se的测定方法同总Se。

土壤经风干后,过0.15 mm筛,按水土比10:1的比例加入浸提液,振荡后4 000 r/min离心10 min,所得上清液作Se含量测定。其残渣供下一形态提取。

1.4 数据处理 所有分析结果用Excel和Statistical 6.0统计软件进行分析。

2 结果与分析

2.1 母质Se含量特征 在不同时代地层岩石遭受风化作用形成的土壤中,以晚白垩世母质的土壤中Se背景含量最高,平均为0.68 mg/kg;其次为晚侏罗世,为0.57 mg/kg。与中国土壤平均值^[10-11]相比,晚侏罗世、晚白垩世、早白垩世母质的土壤中硒有较明显的富集,富集系数分别为1.97、2.34、1.72。第四系土壤硒富集程度相对较低,以海陆交互相富集程度最低。

与广东各类母质形成的土壤硒元素平均值0.244 mg/kg相比,晚侏罗世、晚白垩世、早白垩世、第四系中组海陆交互相、第四系中组冲积黏土、第四系上组土壤硒的富集系数分别为2.34、2.79、2.05、1.19、1.31和1.43。由表1可知,汕头市土壤硒以晚白垩世分布区最高,其次为晚侏罗世分布区。

表1 不同地质背景土壤元素含量特征

地质	Se//mg/kg	Cu//mg/kg	Zn//mg/kg	As//mg/kg	Cd//mg/kg	Cr//mg/kg	Hg//mg/kg	Ni//mg/kg	Pb//mg/kg	pH
晚侏罗世黑云母花岗岩	0.57	8.92	58.28	2.06	0.09	17.96	0.10	5.93	32.78	5.15
晚白垩世花岗岩斑岩	0.68	7.80	73.31	1.87	0.07	18.52	0.12	8.33	39.05	5.31
早白垩世花岗岩闪长岩	0.50	9.79	74.54	1.87	0.09	26.30	0.10	8.04	39.93	5.80
第四系中组海陆交互相	0.29	13.51	75.63	5.04	0.12	31.79	0.16	10.66	36.11	6.61
第四系中组冲积黏土	0.32	14.82	97.46	2.17	0.13	31.99	0.18	8.56	32.07	6.34
第四系上组	0.35	19.10	107.96	8.47	0.15	42.39	0.29	16.76	47.59	6.40

研究表明,硒多富集于表层土壤中,向深部至母质层迅速降低,除晚白垩世母质土壤为深层富集外,其他土壤均为表层较强-强富集,总体规律为表层土壤硒含量>深层土壤硒含量>岩石硒含量。这与表层富铁铝、有机质(85%~90%为腐殖质)含量丰富有关。

2.2 富Se土壤形成模式 对富硒研究区源岩区风化剖面、沉积区土壤剖面的研究表明,优质富硒土壤的形成必须经历3个阶段,即源岩遭受风化淋溶、元素释放,风化物被流水、风力等介质搬运,同时发生物理、化学分选,下游水盆地接受沉积,经成土作用形成富硒土壤等。以林招富硒研究区为例,建立富硒土壤的形成模式。

由于受人类种植活动的影响,在自然风化剥蚀淋溶过程中,源岩区中石英、钾长石、碳酸盐、Ca²⁺、Fe³⁺、有机质遭受氧化分解,首先释放出大量的重金属、硒、Ca²⁺、CO₃²⁻、H⁺等,导致源区土壤、水等环境介质中重金属含量增加。尤其重要的是,风化产物受重力作用和流水作用从高处的源区经过一定距离(2~3 km)的物理搬运和化学搬运。在搬运过程中,受流水冲刷和颗粒撞击作用、重力的影响,岩屑逐渐变小,易迁移的盐基离子增多,形成碱性环境,介质中重金属等

与CO₃²⁻形成碳酸盐,在中途发生沉淀,硒、钙、镁等向下远距离迁移,最终在地势较低的丘间谷地沉积下来(图1)。

由表2可知,丘间谷地土壤中硒和盐基离子含量丰富,重金属As、Cd、Cr、Hg、Ni、Pb等含量大为减少,林招沉积区土壤重金属含量分别占源区的75.42%、34.72%、39.31%、45.21%、43.38%、50.74%,Cu、Zn、Se含量分别是源区的49.50%、52.57%和43.35%。

2.3 土壤类型对Se有效性的影响 由表3可知,Se及大多数元素在<0.075 mm的粒径上富集程度最高,0.125~0.250 mm的粒径上含量次之。这是由于<0.075 mm的粒径为黏粒,土壤相对致密黏稠,保肥、保水能力较强,对元素的吸附能力较强。在0.125~0.250 mm的粒径适中,富含有机质及铁锰氧化物,能吸附Se及其他元素。

在不同土壤类型的剖面上,Se均表现为表层富集。其中,表层土壤硒富集程度以水稻土高于红壤。调查发现,富硒区土壤质地较多为砂性,一般为含砾砂壤土。由于土壤砂性强,漏水、漏肥情况较严重,因此土壤溶液中大部分Ca²⁺、Mg²⁺等随水流失,造成土壤pH下降,土壤酸化速度加快,Eh升高,重金属Cd、Ni溶出,活性增强,亚硒酸盐易被土壤铁锰

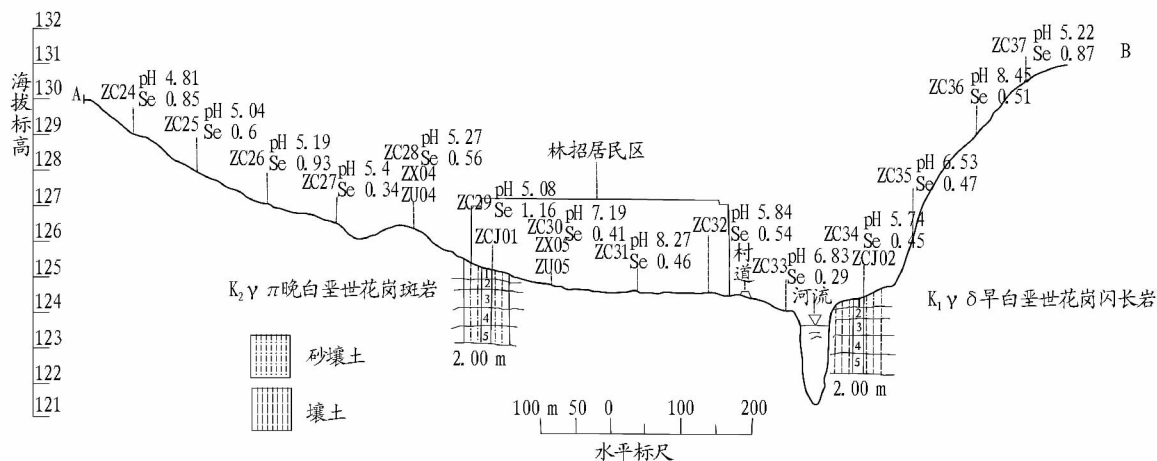


图1 林招地质剖面

表2 林招富硒研究区元素分布特征

元素	晚白垩世源	早白垩世源	沉积区	沉积区/源区
	区//mg/kg	区//mg/kg	mg/kg	%
As	1.60	1.88	2.63	75.42
Cd	0.10	0.12	0.07	34.72
Cr	16.60	32.40	19.30	39.31
Hg	0.06	0.12	0.08	45.21
Ni	6.00	11.20	7.50	43.38
Pb	36.20	42.10	39.70	50.74
Cu	5.06	11.79	8.34	49.50
Zn	76.20	69.20	76.40	52.57
Se	0.66	0.62	0.55	43.35
pH	5.14	6.73	6.49	54.67

氧化物、有机质吸附,较少进入水溶液。

黏质土壤保水保肥能力较强,土壤 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较高, Si 、 S 含量较低,土壤偏碱性,有机质含量相对较低。该类

表3 各粒径 Se 及其他元素含量

粒度//mm	Se	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
<0.075	0.51	6.45	0.171	43.70	0.372	15.57	48.2	18.21	137.0
0.075~0.096	0.09	2.92	0.054	19.20	0.022	5.41	26.7	3.04	50.3
0.096~0.125	0.09	2.45	0.105	10.06	0.023	3.76	24.0	3.01	34.6
0.125~0.250	0.20	4.64	0.137	16.68	0.232	6.33	38.0	10.66	71.5
0.250~0.850	0.13	3.87	0.114	11.09	0.167	4.67	30.3	7.22	53.7

为讨论不同地质背景对农作物富硒的影响,将农作物样品按品种归类为水稻与豆科(花生、黄豆)。水稻 Se 与土壤 Se 为正相关关系,相关系数为 0.30,即随着土壤中 Se 含量增加或降低,水稻中 Se 含量也相应地增加或降低。豆科植物中 Se 含量与土壤中 Se 含量无明显的相关关系。水稻中 Se 与土壤中 Zn、As、Cr、Ni 等重金属元素呈负相关关系,说明重金属元素对水稻吸收土壤中 Se 有不利的影响。

在不同地质背景下,农产品 Se 含量有一定的规律,如侏罗世及白垩世母质的土壤所产农产品 Se 含量大致相当,第四系中组土壤所产农产品 Se 含量有一定差异,但远高于第四系上组土壤所产农产品 Se 含量。所以,将侏罗世及白垩世母质的土壤作为花岗岩母质土壤,与第四系中组、第四系上组土壤分别讨论不同地质背景下土壤元素对作物 Se 的影响。

土壤除 Se 含量较高外,由于土壤有机质、铁锰结核含量较低,对 Se 的吸附能力较弱,加之土壤的碱性环境,Se 的有效性也较高,抑制了重金属的活化。

2.4 影响农作物富硒的主要因素 根据《富硒稻谷(GB/T22499-2008)》及安康市地方标准《富硒食品硒含量分类标准(DB6124.01-2010)》,在所采集的 59 件水稻样品中,有 25 件富硒,富硒率为 42.37%;在 30 件花生样品中,有 27 件富硒,富硒率为 90%;7 件黄豆样品全部富硒。

不同农作物对土壤元素的富集能力有差异。该研究表明,富集能力大小顺序为黄豆>花生≥水稻。水稻、花生、黄豆植物均属于高富集作物,富集系数分别为 12.57%、15.36% 和 13.25%。所以,作物品质和种类对富硒能力的影响较大。

由表 4、5 可知,花岗岩赤红壤上的水稻中 Se 含量与 Mg 呈负相关关系,与 Se 呈正相关关系,与其他元素相关性不明显,第四系中组、上组的水稻土中 Se 含量与 N、K、Corg、Mg、S、Fe、Mn、B、As、Cr、Ni、Pb、pH 表现出较强的相关关系;花岗岩赤红壤上的豆科与 N、Corg、B、Se、Hg 呈正相关关系,第四系中组的豆科中 Se 含量与 P、K、Mg、Fe、Cu、Mo、pH 具有一定的相关关系。

由表 6 可知,农作物与水溶态 Se 及水溶态+离子交换态 Se 呈较明显的负相关关系;水稻 Se 与弱有机结合态 Se 呈正相关关系,与残渣态 Se 呈极强正相关关系;豆科 Se 与碳酸盐态 Se、弱有机结合态 Se 呈极强正相关关系,与铁锰结合态 Se、强有机结合态 Se 呈极强正相关关系。这说明种植于第四系的农产品 Se 主要来源于有机质,矿物分解出的稳定形态的 Se 在一定条件下转化为可被作物吸收利用的 Se;种植

于侏罗世及白垩世母质土壤的农产品 Se 主要来源于有机质 和被铁锰结核颗粒吸附的 Se。

表 4 不同地质背景水稻与土壤元素相关系数

类别	N	P	K	Corg.	Ca	Mg	S
花岗岩赤红壤水稻 Se	0.056	-0.200	-0.093	0.016	-0.006	-0.308	-0.239
第四系中组水稻 Se	-0.413	-0.224	0.304	-0.382	0.142	0.600	-0.513
第四系上组水稻 Se	-0.597	0.175	0.471	-0.554	-0.556	-0.536	-0.428
类别	Fe	Mn	Cu	Zn	Mo	B	As
花岗岩赤红壤水稻 Se	-0.113	-0.144	-0.112	-0.232	0.116	-0.159	-0.023
第四系中组水稻 Se	0.572	0.496	-0.068	-0.051	-0.235	-0.728	-0.760
第四系上组水稻 Se	-0.322	-0.239	-0.234	-0.194	-0.296	-0.465	-0.231
类别	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se	pH
花岗岩赤红壤水稻 Se	0.078	-0.065	0.012	-0.047	0.025	0.300	0.082
第四系中组水稻 Se	-0.074	-0.083	-0.104	-0.336	-0.477	-0.130	-0.527
第四系上组水稻 Se	-0.188	-0.420	-0.036	-0.394	-0.418	-0.060	-0.403

表 5 不同地质背景豆科与土壤元素相关系数

类别	N	P	K	Corg.	Ca	Mg	S
花岗岩赤红壤豆类 Se	0.308	0.140	-0.084	0.284	-0.183	-0.075	0.223
第四系中组豆类 Se	-0.058	-0.378	0.463	-0.126	-0.123	-0.396	-0.012
类别	Fe	Mn	Cu	Zn	Mo	B	As
花岗岩赤红壤豆类 Se	-0.154	-0.006	-0.135	-0.161	-0.124	0.477	0.009
第四系中组豆类 Se	-0.354	-0.097	-0.330	-0.077	-0.393	0.075	0.159
类别	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se	pH
花岗岩赤红壤豆类 Se	-0.028	0.044	0.330	-0.165	-0.091	0.297	-0.108
第四系中组豆类 Se	-0.054	-0.177	-0.229	0.183	0.214	0.047	0.409

表 6 作物 Se 与 Se 化学形态的相关系数

类别	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	弱有机结合态	铁锰结合态	强有机结合态	残渣态	可溶态
作物 Se	-0.401	-0.260	0.352	0.463	0.285	0.174	0.823	-0.334
水稻 Se	-0.423	-0.229	0.255	0.432	-0.019	-0.192	0.939	-0.418
豆类 Se	-0.308	-0.440	0.631	0.621	0.946	0.956	-0.006	-0.230

3 结论

水稻和豆类均为富硒农产品。不同地质背景和土壤类型均能产出富硒农产品,但是富硒的机制和 Se 的来源不同。花岗岩赤红壤农产品富硒主要与土壤性质对 Se 的有效性影响有关;农产品的 Se 主要来源于有机质和被铁锰结核颗粒吸附的 Se;第四系土壤农产品富硒主要与营养元素与 Se 的协同作用有关,主要来源于有机质及稳定形态的 Se 向可吸收利用形态的转化。

从富硒土壤及富硒农产品的质量而言,侏罗系及白垩系母质土壤各项重金属元素受地质背景的影响为主,较少受到人类活动的影响,其上农产品对重金属元素的吸收率适中,能促进农产品对 Se 的吸收利用;第四系土壤受人类活动的影响较大,其上农产品对重金属元素的吸收系数较高,抑制农产品对 Se 的吸收利用。

从营养元素而言,侏罗系及白垩系母质土壤营养元素含量相对较低,作物富硒主要是因为土壤的物理性质符合 Se 向有效形态转化;第四系土壤营养元素含量相对较高,作物富硒主要是因为多项元素与 Se 的协同作用,所以第四系土

壤产出的农产品品质上可能优于侏罗系及白垩系母质土壤。

参考文献

- [1] 刘兴艳,朱静平,陈研.成都市龙泉驿区土壤含硒量的研究[J].西南大学学报:自然科学版,2008,30(12):74-78.
- [2] 李家熙,张光第,葛晓云.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,2000:54-58.
- [3] 廖金凤.土壤环境中的硒对人和动物健康的影响[J].广东微量元素科学,2002,9(3):20-23.
- [4] 陈以水,熊红.硒与癌症[J].广东微量元素科学,2002,9(10):44-46.
- [5] 赵中秋,郑海雷,张春光.土壤硒及其与植物硒营养的关系[J].生态学杂志,2003,22(1):22-25.
- [6] 张瑞宇,周文斌.重庆城口主要资源植物含硒量调查及评价[J].西南农业大学学报,2003,25(3):270-274.
- [7] 宋代军,李建文.奶山羊牛奶及体组织硒含量研究[J].西南农业大学学报,1995,17(6):557-560.
- [8] 任久江.气候波动对水稻产量的影响[J].西南农业大学学报,1991,13(3):275-279.
- [9] 程方民,钟连进.不同气候生态条件下稻米品质性状的变异及主要影响因子分析[J].中国水稻科学,2001,15(3):187-191.
- [10] 朱晓华,杨秀春,蔡运龙.中国土壤空间分布的分形与分维[J].土壤学报,2005(6):881-888.
- [11] 许炼烽,刘腾辉.广东土壤环境背景值和临界含量的地带性分异[J].华南农业大学学报,1996(4):58-62.