

# 土壤—作物系统中硒的地球化学特征及影响因素研究(代序 2)

唐沫岚<sup>1</sup>, 范博伦<sup>1</sup>, 姚凌阳<sup>2</sup>, 安子怡<sup>3</sup>, 鲍征宇<sup>1,2,4</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院,湖北 武汉 430074;2. 中国地质大学(武汉)浙江研究院 浙江 杭州 311305;3. 国家地质实验测试中心,北京 100037;  
4. 贵州省耕地质量地球化学调查评价办公室专家委员会,贵阳 550000)

**[摘要]** 硒是人体和动物必需的微量元素,而植物硒是人体摄入硒的重要来源。探究土壤—作物系统中硒的地球化学特征及其影响因素,从土壤地球化学的角度评价硒的生物有效性、进而建立富硒农作物模型具有重要意义。本文描述了世界和中国土壤中硒含量的分布情况,并从成土母质和土壤理化性质方面分析土壤中硒含量的影响因素。由于土壤中的硒形态是评价土壤硒生物有效性的关键,本文对土壤生物有效性硒的提取方法进行评述,且从土壤硒的赋存形态、土壤生物有效性硒的主控因素出发,探究土壤理化性质对农作物吸收硒的影响。此外,本文归纳总结了基于土壤理化性质的农作物硒含量回归模型,旨在分析农作物硒含量的主要影响因素,并以此预测农作物中的硒含量。

**[关键词]** 土壤—作物系统;地球化学特征;硒生物有效性;化学浸提;回归模型

**[中图分类号]** P652;S159;O613.52 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2020)-04-0417-09

## 1 引言

硒是人体和动物生命活动所必需的微量元素(Rayman, 2000),由瑞典化学家 Berzelius 于 1817 年采用黄铁矿制取硫酸时发现。硒在人体内有益性与有害的含量界限很小,人体日摄入硒量小于 40  $\mu\text{g}$  会导致缺硒,日摄入量大于 400  $\mu\text{g}$  会引发硒中毒(Fordyce, 2013)。人体缺硒会导致克山病、大骨节病以及癌症死亡率升高,而过度摄入硒则会引起硒中毒,包括肠胃不适、脱发、脱甲、神经损伤等症状(Fraczek and Pasternak, 2013)。据估计,全世界有 50~100 万人缺硒,硒缺乏是一个亟需解决的全球性健康问题(Valdiglesias et al., 2010)。我国有 51% 的县(市)土壤存在不同程度的缺硒情况(Dinh et al., 2018a),且中国人均硒摄

入量仅为 26  $\mu\text{g}/\text{day}$  (Ge and Yang., 1993),远低于世界卫生组织(WHO)推荐的日摄入量 55  $\mu\text{g}$  标准。人体主要通过食物获得硒,其中植物硒是人体摄入硒的主要来源,而土壤中硒的地球化学特征及其对生物有效性硒的影响是决定植物吸收硒的主要因素(况琴, 2019)。因此,探究土壤—植物系统中硒的地球化学特征及其影响因素,从土壤地球化学的角度评价硒的生物有效性、进而建立富硒农作物模型具有重要意义。

## 2 土壤中的硒含量

硒作为一种稀有分散元素,在地壳中含量很低,地壳丰度在 0.05~0.09  $\text{mg}/\text{kg}$  之间(Rudnick and Gao, 2003; Taylor and McLennan, 1995; Wedepohl, 1995)。据统计,世界土壤的硒含量范围为

**[收稿日期]** 2020-09-02 **[修回日期]** 2020-10-25

**[基金项目]** 地质调查标准化与标准制修订(2019-2021)子项目,富硒作物成分和硒形态分析标准物质研制(DD20190475)。

**[作者简介]** 唐沫岚(1993—),女,博士研究生,主要研究方向为硒的环境地球化学。邮箱 molan\_tang@cug.edu.cn。

**[通讯作者]** 鲍征宇(1958—),男,教授,主要从事地球化学、农业地质研究。邮箱 zybao@cug.edu.cn。

0.01~2.0 mg/kg,平均值为0.4 mg/kg (Fordyce, 2007)。美国地质调查局资料表明,美国土壤硒含量范围在0.1~5.32 mg/kg,最富硒地区分布在美洲大平原,最缺硒地区主要分布在美国东北部(US Geological Survey, 2008)。英国土壤总硒量分布在0.1~4.0 mg/kg之间,其中总硒量小于1.0 mg/kg的土壤占95% (White and Broadley, 2005)。同一国家不同区域硒含量差异较大,印度西北部地区表层土壤中的硒含量就存在着明显的地域差异,例如 Jainpur 地区土壤硒含量范围为2.3~11.6 mg/kg,而 Barwa 地区土壤硒含量平均值为3.1 mg/kg (Bajaj et al., 2011)。

我国表层土壤中硒含量平均值为0.29 mg/kg (何振立, 1998),且分布很不均匀。湖北恩施和陕西紫阳是我国两个典型的富硒地区,土壤硒含量分别高达87.3 mg/kg和36.07 mg/kg (Qin et al., 2013; Cui et al., 2017),也是曾经发生过硒中毒的地区。谭建安(1989)和《天然富硒土地划定与标识》(DD2019-10)将0.4 mg/kg作为我国中酸性土壤的富硒标准阈值。按照此标准,我国在贵州省发现大面积富硒土壤,其土壤最高硒含量达到14.3 mg/kg (麻杰磊等, 2020)。中国的低硒带呈东北-西南走向,其土壤硒含量平均值仅为0.1 mg/kg,显著低于中国其他地区土壤硒含量(王子健, 1993)。

### 3 土壤中总硒含量的影响因素

#### 3.1 成土母质

自然土壤中硒含量分布很不均匀,主要受多种因素的影响。王美珠等(1996)认为土壤硒含量的高低主要是由于母质类型不同导致的,高硒成土母质主要是二叠纪和寒武-奥陶纪的硅质页岩以及含碳的硅质页岩,其次为二叠纪的长兴组灰岩和玄武质火山灰岩等;而低硒成土母质则为第四纪沉积物,例如湖沼相沉积物、长江冲积物、黄淮海冲积物等。不同成土母质的总硒含量呈现出一定的差异性,主要是因为母岩种类、物质来源、物质组成以及不同地层年代气候、生物、地形、构造运动等的差异,且总硒含量随着沉积时代由新

到老有增高的变化趋势(杨志强等, 2014)。贵州省不同成土母岩耕地表层土壤硒元素背景值为黑色页岩(0.61 mg/kg)>玄武岩及辉绿岩(0.58 mg/kg)=千枚岩(0.58 mg/kg)>灰岩(0.54 mg/kg)>泥、砂、砾(0.53 mg/kg)>白云岩(0.48 mg/kg)=泥(页)岩(0.48 mg/kg)>花岗岩(0.42 mg/kg)>变余砂(砾)岩(0.40 mg/kg)>板岩(0.39 mg/kg)>变余凝灰岩(0.38 mg/kg)>砂岩(0.37 mg/kg)>紫红色砂页岩(0.32 mg/kg)(蔡大为等, 2020)。

#### 3.2 土壤理化性质

##### 3.2.1 土壤酸碱度及氧化还原电位

土壤中的总硒还受土壤pH值和氧化还原条件影响,Elrashidi et al.等(1987)认为当 $pE+pH > 15$ 时,硒酸盐为硒的稳定价态; $7.5 < pE+pH < 15$ 时,亚硒酸盐是硒的稳定价态; $pE+pH < 7.5$ 时,硒化物和有机硒是硒的稳定价态。即在中性或偏碱性通气性良好的土壤中,硒以 $Se^{6+}$ 的形式为主,易溶于水,也是植物吸收土壤无机硒的主要形态;在偏酸性土壤中,硒以 $Se^{4+}$ 的形式存在,迁移淋溶较弱,不易被植物吸收利用而易于在土壤中富集;还原性土壤中 $Se^{2-}$ 含量较高,硒以稳定的硫化物或有机形式存在,迁移性较弱且易富集。

##### 3.2.2 土壤有机质

研究(张钟华等, 2020)表明土壤硒含量与土壤有机质存在显著正相关关系,证明有机质对硒具有一定的吸附与固结作用,土壤里约80%的硒与腐殖质结合,在土壤中快速固定下来,一般来说,与富里酸结合的硒能被植物吸收,而与胡敏酸结合的硒植物难以吸收(王子健, 1993)。

##### 3.2.3 土壤质地

土壤质地对硒的影响主要体现在富铁铝锰氧化物、氢氧化物和黏土矿物对硒的吸附作用上。Matos et al.等(2017)研究发现,土壤硒含量范围在 $0.30 \text{ mg/kg} \pm 0.03 \text{ mg/kg}$ 到 $5.97 \text{ mg/kg} \pm 0.20 \text{ mg/kg}$ 之间时,硒与土壤中 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、黏粒和有机质具有正相关关系,与土壤中 $SiO_2$ 具有负相关关系。杨志强等(2014)研究广西北部湾沿海经济区富硒土壤,发现土壤硒与 $Al_2O_3$ 、 $TFe_2O_3$ 和Mn呈极显著正相关,表明在富铁、锰和铝的环境中,硒易于富集。这是因为在酸性、富铁铝氧化物

与有机质、黏闭性土壤环境中,硒主要以  $\text{Se}^{4+}$  形式存在,易被铁铝锰氧化物吸附固定,并与其氧化物、氢氧化物形成  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$  等难溶化合物次生富集,且随着土壤风化程度增加,硒含量随之增加(周国华,2020)。这也说明了表层土壤硒含量除了受成土母质影响外,土壤理化性质对土壤硒含量有重要影响,成土过程次生富集作用是决定土壤硒含量的重要因素。

## 4 硒的生物有效性和土壤有效硒的测定

土壤是植物硒的主要来源,硒在土壤中以多种价态(VI、IV、0和-II价)和形态(吸附态、有机结合态、残渣态等)存在,不同形态的硒在土壤中表现出不同的迁移性和生物有效性,其中能被植物吸收利用的主要为硒酸盐、部分亚硒酸盐和有机硒化合物,因此研究土壤中硒的赋存形态对于了解硒在环境中的存在形式、分布和毒性至关重要。

土壤中的硒多以不同的化学形态存在,不同形态硒的生物有效性差异较大,且各形态之间不断发生相互转化,准确评估土壤中硒的生物有效性对于硒缺乏地区的生物强化或硒地区的风险评估具有重要意义。在不同的土壤有效硒的分析方法中,目前应用较多的方法包括单一浸提法和顺序提取法。

### 4.1 单一浸提法

对于土壤有效硒的单一浸提方法,不同的学者对不同的土壤类型提出了不同的分析方法。如 Ghani et al. 等(2003)和 Houba et al. 等(2000)分别用  $0.01 \text{ mol/L CaCl}_2$  和热水提取土壤中的有效硒。黄春雷等(2013)在探讨浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素时用  $0.4 \text{ mol/L HNO}_3$  溶液作为浸提土壤有效硒的溶液。瞿建国等(1998)认为  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  均可作为土壤有效硒的浸提。温国灿等(2007)对福建酸性土壤有效硒的浸提条件优化研究表明  $0.5 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  是酸性土壤的最佳提取剂。对此,中华人民共和国农业农村部制定了标准《土壤有效硒的测定 氢化

物发生原子荧光光谱法》(NY/T 3420-2019),使用  $0.10 \text{ mol/L KH}_2\text{PO}_4$  溶液对土壤中的有效硒进行浸提。

### 4.2 顺序提取法

与单一浸提法相比,顺序提取法使用不同的试剂,根据土壤中各形态硒结合方式的不同,由弱到强地提取出来,因而可以更全面地评价土壤中不同形态硒的含量。Tessier et al. 等(1979)最早使用顺序提取技术研究土壤中重金属或准金属的赋存形态,将河流底部沉积物中的硒形态划分为可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机结合态和残渣态五种形态。国家标准《土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序》(GB/T 25282-2010)采用欧共体标准局顺序提取方案(BCR法),将土壤硒形态划分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态,或直接用水溶液单提取的水溶态。但无论是 Tessier 法还是 BCR 法均主要针对土壤中的金属元素,并不适合于硒的形态分析。事实上,许多研究者提出了针对准金属元素硒的化学性质的顺序提取方案。Cutter (1985)把沉积物和生物成因颗粒物中的硒形态简化为可交换相、碳酸盐相、铁锰氧化物相和有机物相。Kulp and Pratt (2004)研究南达科他州和怀俄明州上白垩纪富硒碳质页岩,提出七级连续化学提取方案,将样品中硒的结合态分为:水溶态、可交换态、有机结合态、元素态、碳酸盐结合态、硫化物/硒化物结合态、残渣态。朱建明等(2007)在恩施富硒碳质岩和土壤样品中硒矿物学研究的基础上,将硒形态划分为水溶态、可交换态、有机结合态、元素态、酸溶性提取态、硫化物/硒化物态和残渣态硒。中国地质大学(武汉)鲍征宇教授团队与国家地质实验与分析测试中心合作,长期致力于岩石和土壤中硒的形态分析方法研究,针对全国主要富硒区的富硒岩石与富硒土壤的特点,将岩石和土壤中的硒形态划分为水溶态、可交换态、有机结合态、酸溶态和残渣态,提出了相应的提取方法,并成功研制了相应的标准物质(唐沫岚等,2018; Tang et al., 2020; Fan et al., 未发表)。



## 5 土壤性质对农作物硒含量的影响

### 5.1 土壤硒赋存形态

硒在土壤中以不同的形式存在,其中植物可以直接从土壤中吸收利用的硒形态为有效硒,这部分硒是决定作物硒含量的主要因素。通常将土壤硒生物有效量与硒全量的比值定义为土壤硒有效度,用来表征土壤硒生物有效性(周国华,2020)。一般而言,总硒含量高的土壤其有效性硒含量也会高,部分研究表明也土壤中总硒与有效硒含量呈正比(李娟等,2005)。付中彪等(2019)研究表明水稻硒含量与根系土总硒和生物有效硒含量都具有较好的正相关性。然而谢邦廷(2017)发现河南焦作博爱县小麦 Se 与根系土 Se 弱相关,剔除离群数据后不再相关,同时还发现湖北仙桃张沟镇和四川绵竹齐天镇根系土硒-水稻硒无直接相关性,说明影响作物对根系土硒吸收的机理复杂,作物硒量并不完全取决于根系土硒含量高低。通常情况下,土壤中的水溶态硒和可交换态硒被认为是生物有效性硒(Li et al., 2016)。Favorito et al. 等(2017)研究表明,西方紫苑硒含量与土壤水溶态硒和磷酸盐提取态硒的组合具有很强的相关性,且与水溶态硒中硒酸盐的相关性也很强。说明农作物中的硒含量在一定程度上取决于土壤中的硒含量,但更大程度上取决于土壤硒的有效性硒形态。

然而土壤中的各种硒形态会通过氧化-还原作用、生化作用和甲基化作用相互转化,硒形态又与土壤理化性质例如土壤 pH 值、氧化还原电位(Eh)、有机质、黏土矿物等有关。

### 5.2 土壤生物有效性硒的主控因素

#### 5.2.1 土壤酸碱度及氧化还原电位

土壤 pH 由于可以影响着土壤氧化物、有机质和黏土矿物对土壤硒的吸附,对土壤中硒的存在形态和有效性有着很大的影响。一方面土壤酸碱度可直接影响硒与铁铝离子的吸附和解析过程;另一方面通过影响 CEC、矿物质的吸附量和微生物

物种类等因素来影响土壤硒的赋存形态(况琴,2019)。在中酸性土壤中,Se<sup>4+</sup>广泛存在,且易被土壤中的胶体复合物吸附,与铁铝氢氧化物形成难溶的复合物,致使硒的生物有效性相对偏低。吸附作用随着 pH 值升高而降低,随着 pH 升高,土壤黏土矿物和半倍氧化物边缘正电荷减少,其吸附和结合的亚硒酸盐也被释放出来,增强硒的生物有效性。而硒在碱性土壤中以 Se<sup>6+</sup>、有机态硒形式存在,可迁移性、有效性很高相关研究也表明,土壤 pH 升高,土壤水溶态硒的含量显著增加,硒的生物有效性增加(张艳玲等,2002);谢邦廷(2017)研究也发现,水稻和小麦硒对根系土硒的迁移系数与土壤 pH 值呈正相关,说明土壤碱性越强,土壤硒有效性较高,易被作物吸收利用。

土壤的氧化还原状况是通过影响硒元素的价态变化而改变硒在土壤中的有效性,从而影响硒的生物有效性(安梦鱼等,2017)。在氧化条件下,硒的主要形态是硒酸盐,土壤中硒的有效性明显提高,而土壤氧化电位降低将 Se<sup>6+</sup>还原为难溶且易沉淀的 Se<sup>4+</sup>。在高度还原条件下,厌氧微生物可将高价态硒还原为 Se<sup>0</sup>和 Se<sup>2-</sup>,元素态硒是最稳定的,而负二价硒可以形成稳定的金属硒化物,植物很难吸收,使得硒生物有效性降低。

#### 5.2.2 土壤有机质

土壤有机质对硒有效性具有双向影响。一方面土壤有机质能增强硒的生物有效性;土壤有机质受微生物的矿化作用会释放出硒,从而在一定程度上增加土壤中硒的有效性;在低 pH 值和高有机质的环境下,土壤中的小分子有机酸可以溶解和释放土壤中的硒(Dinh et al., 2018b),且土壤中的小分子有机酸结合态硒也是植物可吸收硒的一部分;同时,当有机质作为有机-无机复合体黏粒并且吸附阴离子时,会有利于硒的循环,从而提高硒的生物有效性(安梦鱼等,2017)。另一方面,土壤有机质对硒具有吸附固定作用,土壤中的高分子量有机酸的含氧官能团可与硒络合或螯合,从而降低硒的生物有效性。例如 Johnsson(1991)发现犁底层有机质含量上升时,谷物中硒的浓度有研究表明,土壤有机质对硒的吸附解析作用取决于有机质的组分含量,土壤富里酸含量高时,硒

有效性高;而胡敏酸含量高时,则硒的有效性降低(张艳玲等,2002)。

### 5.2.3 土壤质地

土壤质地对硒的有效性主要体现在黏土矿物对硒的吸附作用上,黏土矿物带正电,能够吸附土壤中的 Se 含氧阴离子(Loganathan et al., 2014),使得水溶性硒含量下降,植物可吸收的土壤中的硒含量减少。易道德等(1985)的研究表明,相对于粘质土壤,水稻在砂质土壤中水稻更易富集硒元素;Johnsson(1991)研究发现,当提高土壤中泥质比例时,作物吸收的硒含量降低;Eich-Greatorex et al. (2007)也发现,在同样条件下,砂质土壤作物硒含量比泥质土壤作物硒含量高。

同时,由于静电相互作用的影响,土壤中的铁铝锰氧化物、氢氧化物对土壤中的 Se 具有较强的螯合能力和吸附作用,带负电的  $\text{Se}^{4+}$  和  $\text{Se}^{6+}$  可以吸附在带正电 Fe/Al/Mn 氧化物表面(Li et al., 2016),无定形铁能与  $\text{Se}^{6+}$  形成稳定的内球络合,其氢氧化物能够与硒发生共沉淀,进而降低土壤中硒的生物有效性(冯璞阳等,2016)。谢邦廷(2017)的研究表明,水稻对根系土硒的富集系数与根系土  $\text{SiO}_2$  含量呈正相关关系,与土壤  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  呈负相关,说明砂质土壤( $\text{SiO}_2$  高)有利于水稻对硒的吸收累积,而富含铁铝氧化物的粘质土壤硒生物有效性更低。然而曾庆良等(2018)和 Supriatin et al. (2016)的研究显示土壤中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和黏土矿物有利于增加土壤中硒的生物有效性,可能是由于被吸附的硒在一定的物理化学条件下被释放,进而被植物所吸收。

### 5.2.4 土壤中其他离子

离子间的相互作用也会影响土壤硒的生物有效性。Liu et al. (2016)研究表明,硫与硒同属,硒酸盐对于作物的硫酸盐转运蛋白有高亲和性,在缺硫的环境下会引起作物根部硫酸盐转运蛋白的表达,从而提高硒酸盐的吸收;然而足量的硫酸盐会阻碍硫酸盐转运蛋白转录的表达,进而影响作物吸收硒酸盐。另外,土壤中磷酸盐可置换出土壤固定吸附位上的亚硒酸盐,从而增加硒的生物有效性。而部分研究的统计分析结果显示作物硒

的迁移转化与土壤磷含量呈负相关(谢邦廷,2017),这可能是由于磷含量高的土壤或者施用磷肥的土壤可显著增加作物生物量,导致作物体内硒含量稀释降低,而并非土壤  $\text{PO}_4^{3-}$  降低了土壤硒有效性(周国华,2020)。

## 5.3 农作物富硒模型

人体所需的硒元素主要来源于食物,其中食用天然富硒农产品是当前国内外公认的最为安全的补硒措施。以农作物为载体可以借助作物自身的生理代谢将毒性大、人体利用率低的无机态硒转化为毒性小、人体利用率高的有机态硒,通过食物链的方式达到人体补硒的目的。

许多研究也以土壤理化性质为自变量、作物硒含量为因变量建立回归模型,探究影响农作物硒含量的土壤性质因素,进而通过土壤中的理化性质预测农作物中的硒含量。近年来的农作物富硒模型归纳见表1。由表1可见,土壤中的总硒、有效态硒、有机质、可溶性有机碳、pH值、黏土矿物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、有效态硫等因素均可以影响农作物吸收的硒含量。

## 6 结论与展望

土壤中的硒资源分布并不均匀,总硒含量主要受成土母质和 pH 值、氧化还原电位、有机质、黏土矿物等土壤理化性质的影响。同时,土壤中硒的赋存形态对于了解硒在环境中的存在形式、分布和毒性至关重要,常见的土壤硒形态提取方法包括单一浸提法和顺序提取法。农作物中的硒含量在一定程度上取决于土壤中的硒含量,但更大程度上取决于土壤硒的有效性硒形态,而土壤中硒的生物有效性主要受到多种土壤理化性质的影响。其中,建立农作物硒回归模型是分析土壤性质对作物硒的影响、预测农作物硒含量的重要手段。然而此方法是建立在统计分析基础上的,选择样品时应注重样品的代表性,尽量选择作物硒含量范围大的样品,模型的普遍适用性还需要进一步的研究。

表1 土壤-农作物硒含量回归模型汇总表

Table 1 Summary of regression models for Se content in soil-crop systems

地点	作物种类	回归模型	R <sup>2</sup> 或 R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	p	参考文献
贵州 开阳县	水稻 (n = 90)	(糙米 Se, mg/kg) = 0.157 + 0.032 (Se, mg/kg)	0.79	<0.05	(李娟等, 2005)
		(秸秆 Se, mg/kg) = 0.645 + 2.54 (Se, mg/kg)	0.92	<0.01	
		(糠 Se, mg/kg) = 0.372 + 6.54 (Se, mg/kg)	0.87	<0.01	
广西 鹿寨县	水稻 (n = 28)	(水稻根 Se, mg/kg) = 1.0776 (Se, mg/kg) <sup>0.8061</sup>	0.72	<0.01	(张靖源等, 2016)
		(水稻茎 Se, mg/kg) = 0.1732 (Se, mg/kg) <sup>0.8486</sup>	0.66	<0.01	
		(水稻籽 Se, mg/kg) = 0.1010 (Se, mg/kg) <sup>0.7282</sup>	0.39	<0.01	
湖北恩 施沙地乡	玉米 (n = 53)	lg(玉米籽 Se, mg/kg) = 0.079(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %) + 1.418 lg(Se, mg/kg) - 1.98	0.81	<0.001	(曾庆良等, 2018)
江西 赣州市	水稻 (n = 128)	(水稻籽 Se, mg/kg) = 0.0254 + 0.091(Se, mg/kg) - 0.0118(有机质, %) + 0.00662pH	0.31	<0.001	(付中彪等, 2019)
江西 赣州市	花生 (n = 68)	(花生籽 Se, mg/kg) = 0.0451 + 0.105(Se, mg/kg) - 0.0103(有机质, %)	0.53	<0.001	(唐沫岚, 未发表)
江西 赣州市	茶叶 (n = 17)	(茶叶 Se, mg/kg) = -0.509 + 0.316(Se, mg/kg) - 0.0517(有机质, %) + 0.118pH	0.37	0.03	(唐沫岚, 未发表)
英国	小麦 (n = 10)	(小麦 Se, μg/kg) = 7.66 + 0.0954(Se, μg/kg) - 1.530(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -S, mg/kg)	0.70	0.006	(Stroud et al., 2010)
		(小麦 Se, μg/kg) = -10.32 + 0.1085(Se, μg/kg) - 1.916(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -S, mg/kg) + 2.515(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Se, μg/kg)	0.86	0.004	
比利时	芹菜 (n = 18)	log(芹菜 Se, μg/kg) = -3.63 - 0.19pH + 0.92lg(Se, mg/kg)	0.48	<0.01	(De Temmerman et al., 2014)
荷兰	麦芽 (n = 19)	lg(麦芽 Se, μg/kg) = 3.09 + 1.01lg(CaCl <sub>2</sub> -Se, μg/kg) - 1.23lg(CaCl <sub>2</sub> -DOC, mg/kg) < 0.85	<0.001		(Supriatin et al., 2016)
		lg(麦芽 Se, μg/kg) = 0.07 + 0.19lg(CaCl <sub>2</sub> -pH) + 0.15lg(黏土, %)	0.58	<0.001	

[参考文献]

安梦鱼,张青,王煌平,等. 2017. 土壤植物系统硒累积迁移的影响因素及调控[J]. 中国农学通报, 33(11):64-68.

蔡大为,李龙波,蒋国才,等. 2020. 贵州耕地主要元素地球化学背景值统计与分析[J]. 贵州地质, 37(3):233-239.

冯璞阳,李哲,者渝芸,等. 2016. 我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究[J]. 环境科学, 37(08):3160-3168.

付中彪,何宁洁,鲍征宇,等. 2019. 赣南地区水稻-根系土系统中硒含量影响因素分析[J]. 地质科技情报, 38(05):220-229.

韩笑,周越,吴文良,等. 2018. 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, 037(006):1177-1183.

何振立. 1998. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 中国环境

科学出版社.

黄春雷,宋明义,魏迎春. 2013. 浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨[J]. 环境科学, 34(11):4405-4410.

况琴. 2019. 丰城地区土壤有效硒的调控及作物富硒研究[D]. 南昌大学.

李娟,龙健,汪境仁. 2005. 黔中地区水稻土的含硒量及其对糙米硒含量的影响[J]. 土壤通报, (04):571-574.

麻杰磊,史宝平,陈群,等. 2020. 贵州省金沙县耕地土壤硒含量特征及其影响因素分析[J]. 贵州地质, 37(03):378-383.

瞿建国,徐伯兴,龚书椿. 1998. 上海不同地区土壤中硒的形态分布及其有效性研究[J]. 土壤学报, (03):398-403.

谭建安. 1989. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京:科学出版社.

唐沫岚,鲍征宇,范博伦,等. 2018. 顺序提取分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒土壤中5种形态硒的含量[J]. 理化检验(化学分册), 54(04):408-412.

- 王美珠,章明奎. 1996. 我国部分高硒低硒土壤的成因初探[J]. 浙江农业大学学报, (01): 89-93.
- 王子健. 1993. 中国低硒带生态环境中硒的环境行为研究进展[J]. 环境化学, (03): 237-243.
- 温国灿,黄艳,郭永玲,等. 2007. 酸性土壤有效硒提取条件优化的研究[J]. 农业环境科学学报, (05): 1996-2000.
- 谢邦廷. 2017. 典型地球化学景观区硒地球化学特征及生态效应[D]. 中国地质大学(北京).
- 杨志强,李杰,郑国东,等. 2014. 广西北部湾沿海经济区富硒土壤地球化学特征[J]. 物探与化探, 38(06): 1260-1264.
- 易道德,吴达先,赖庆旺,等. 1985. 红壤性水稻土氧化还原状态的研究[J]. 江西农业科技, (07): 12-13.
- 张靖源,陈剑平,黄邵华,等. 2016. 广西鹿寨水稻及其种植土壤中硒含量分布特征分析[J]. 南方农业学报, 47(11): 1856-1860.
- 张艳玲,潘根兴,李正文,等. 2002. 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, (04): 388-391.
- 张钟华,季国松,王小洪,等. 2020. 贵州省桐梓县表层土壤硒地球化学特征及影响因素分析[J]. 贵州地质, 37(03): 289-297.
- 曾庆良,余涛,王锐. 2018. 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, 32(01): 105-112.
- 周国华. 2020. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. 岩矿测试, 39(03): 319-336.
- 朱建明,秦海波,李璐,等. 2007. 高硒环境样品中硒的形态分析方法[J]. 矿物岩石地球化学通报, 26(3): 209-213.
- Bajaj M, Eiche E, Neumann T, et al. , 2011. Hazardous concentrations of selenium in soil and groundwater in north-west India [J]. Journal of Hazardous Materials, 189(3): 640-646.
- Cui Z, Huang J, Peng Q, et al. , 2017. Risk assessment for human health in a seleniferous area, Shuang'an, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 24(21): 17701-17710.
- Cutter G A. 1985. Determination of selenium speciation in biogenic particles and sediments[J]. Analytical Chemistry, 57(14): 2951-2955.
- De Temmerman L, Waegeneers N, Thiry C, et al. , 2014. Selenium content of Belgian cultivated soils and its uptake by field crops and vegetables[J]. Science of the Total Environment, 468-469: 77-82.
- Dinh Q T, Cui Z, Huang J, et al. , 2018a. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: A review[J]. Environment International, 112: 294-309.
- Dinh Q T, Wang M, Tran T A T, et al. , 2018b. Bioavailability of selenium in soil-plant system and a regulatory approach[J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology: 1-75.
- Eich-Greatorex S, Sogn T A, Øgaard A F, et al. , 2007. Plant availability of inorganic and organic selenium fertiliser as influenced by soil organic matter content and pH[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 79(3): 221-231.
- Elrashidi M A, Adriano D C, Workman S M, et al. , 1987. Chemical equilibria of selenium in soils: A theoretical development[J]. Soil Science, 144(2): 274-280.
- Favorito J E, Eick M J, Grossl P R, et al. , 2017. Selenium geochemistry in reclaimed phosphate mine soils and its relationship with plant bioavailability[J]. Plant & Soil, 418(1-2): 1-15.
- Fordyce F. 2007. Selenium geochemistry and health [J]. Ambio: 94-97.
- Fordyce F M. 2013. Selenium deficiency and toxicity in the environment[M]. Springer, 375-416.
- Fraczek A and Pasternak K. 2013. Selenium in medicine and treatment [J]. Journal of Elementology, 18(1): 145-163.
- Ge K and Yang G. 1993. The epidemiology of selenium deficiency in the etiological study of endemic diseases in China [J]. American Journal of Clinical Nutrition, 57(2 Suppl): 259S-263S.
- Ghani A, Dexter M, Perrott K W. 2003. Hot-water extractable carbon in soils: A sensitive measurement for determining impacts of fertilisation, grazing and cultivation [J]. Soil Biology and Biochemistry, 35(9): 1231-1243.
- Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. , 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent[J]. Communications in Soil science & Plant Analysis, 31(9-10): 1299-1396.
- Johnsson L. 1991. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH [J]. Plant and Soil, 133(1): 57-64.
- Kulp T R and Pratt L M. 2004. Speciation and weathering of selenium in upper cretaceous chalk and shale from south Dakota and Wyoming, USA [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 68(18): 3687-3701.
- Li J, Peng Q, Liang D, et al. , 2016. Effects of aging on the fraction distribution and bioavailability of selenium in three different soils [J]. Chemosphere, 144: 2351-2359.
- Liu X, Zhao Z, Hu C, et al. , 2016. Effect of sulphate on selenium uptake and translocation in rape (Brassica napus L.) supplied with selenate or selenite [J]. Plant and Soil, 399(1): 295-304.
- Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. , 2014. Removal and recovery of phosphate from water using sorption [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 44(8): 847-907.
- Matos R P, Lima V M P, Windmüller C C, et al. , 2017. Correlation between the natural levels of selenium and soil physicochemical characteristics from the Jequitinhonha Valley (MG), Brazil [J]. Journal of Geochemical Exploration, 172: 195-202.
- Qin H, Zhu J, Liang L, et al. , 2013. The bioavailability of selenium and risk assessment for human selenium poisoning in high-Se areas, China [J]. Environment International, 52: 66-74.
- Rayman M P. 2000. The importance of selenium to human health [J]. The Lancet, 356(9225): 233-241.
- Rudnick R and Gao S. 2003. Composition of the continental crust [M]. Treatise Geochem 3: 1-64.
- Stroud J L, Broadley M R, Foot I, et al. , 2010. Soil factors affecting selenium concentration in wheat grain and the fate and speciation of Se fertilisers applied to soil [J]. Plant and Soil, 332(1): 19-30.
- Supriatin S, Weng L, Comans R N J. 2016. Selenium-rich dissolved or-



- ganic matter determines selenium uptake in wheat grown on low-selenium arable land soils[J]. *Plant and Soil*, 408(1):73-94.
- Tang M, Fan B, Yao L, et al. ,2020. Preparation and certification of reference materials ( GBW07397, GBW07398, GBW07399 and GBW07400) for selenium and other trace element mass fractions. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44 ( 2 ): 375-384.
- Taylor S R and McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Reviews of Geophysics*, 33(2):293-301.
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 51(7):844-851.
- US Geological Survey. 2008. Selenium in counties of the conterminous states[R].
- Valdiglesias V, Púasaró E, Méndez J, et al. ,2010. In vitro evaluation of selenium genotoxic, cytotoxic, and protective effects: A review [J]. *Archives of Toxicology*, 84(5):337-351.
- Wedepohl K H. 1995. The composition of the continental crust [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(7):1217-1232.
- White P J and Broadley M R. 2005. Biofortifying crops with essential mineral elements [ J ]. *Trends in Plant Science*, 10 ( 12 ): 586-593.

## Geochemical Characteristics and Impact Factors of Selenium in Soil-Crop Systems

**Tang Mo-lan<sup>1</sup>, Fan Bo-lun<sup>1</sup>, Yao Ling-yang<sup>2</sup>, An Zi-yi<sup>3</sup>, Bao Zheng-yu<sup>1,2,4</sup>**

(1. *Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China*; 2. *Zhejiang Institute, China University of Geosciences, Hangzhou 311305, Zhejiang, China*; 3. *National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China*; 4. *Expert Committee of Guizhou Cultivated Land Quality Geochemical Investigation and Evaluation Office, Guiyang 550000, Guizhou China*)

[ **Abstract** ] Selenium (Se) is an essential trace element for human and animals, and plant Se plays an important source of human Se intake. It is of great significance to explore the geochemical characteristics and influencing factors of selenium in soil-crop system, to evaluate the Se bioavailability from the perspective of soil geochemistry, and to establish regression models of selenium in soil-crop systems. This paper described the distribution of Se content in world and China, and analyzed the influencing factors of selenium content in soil from the aspects of parent material and soil physical and chemical properties. As the speciation and fractionation of Se in soil is the key to evaluate the soil Se bioavailability, this paper reviews the extraction methods of soil Se fractionation, and explores the effects of soil physical and chemical properties on crop Se uptake based on soil Se speciation and the main control factors of soil Se bioavailability. In addition, this paper summarized the regression models of crop Se content based on soil physical and chemical properties, aiming to analyze the main influencing factors of crop Se content and predict the Se content in crops.

[ **Key Words** ] Soil-crop system; Geochemical characteristics; Se bioavailability; Chemical extraction; Regression model