

湖北恩施地区土壤-植物系统中Se元素的地球化学特征

郭宇¹, 鲍征宇^{1,2}, 马真真¹, 李慧³, 魏昌华³, 严森¹

GUO Yu¹, BAO Zheng-yu^{1,2}, MA Zhen-zhen¹,

LI Hui³, WEI Chang-hua³, YAN Sen¹

1. 中国地质大学(武汉)/生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)/地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

3. 中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074

1. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education/China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources/CUG, Wuhan 430074, Hubei, China;

3. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China

摘要:在对恩施地区典型农业活动区——芭蕉、长平和鱼塘坝三地土壤中Se元素含量进行调查的基础上,通过与富Se土壤质量标准进行对比,发现除长平地区外,其余两地分别属于富Se和高Se地区,并通过土壤理化性质、形态分析和土壤中所生长的植物进行比较,初步研究了Se在土壤-植物体系中迁移转化的规律。结果表明:整体来看,鱼塘坝地区属于超富Se地区,植物中Se的含量也最高,长平地区属于非富Se地区,芭蕉地区则属于中等富Se地区;植物对Se的吸收受一定的土壤理化性质的影响,不同类型的植物对Se的吸收富集相差较大;形态分析研究表明,鱼塘坝地区土壤中生物可利用的Se含量较高,而芭蕉地区土壤中残渣态Se的比例较高,表现为Se的生物可利用性低于鱼塘坝地区。

关键词:恩施地区;土壤;Se;植物;形态

中图分类号:P595;P151.9+3

文献标志码:A

文章编号:1671-2552(2012)01-0151-05

Guo Y, Bao Z Y, Ma Z Z, Li H, Wei C H, Yan S. Geochemical characteristics of selenium in the soil-plants system of Enshi area, Hubei Province. *Geological Bulletin of China*, 2012,31(1):151-155

Abstract: The survey of selenium content of soil in such typical agricultural areas as Bajiao, Changping and Yutangba was carried out. On the basis of the investigation and the comparison with the Se-rich soil quality standards, Bajiao and Yutangba were found to be Se-rich and highly Se-rich areas respectively. Based an investigation of the physical and chemical properties of soil, speciation and plants growing in the soil, the authors conducted a preliminary study of the migration and transformation of selenium in the soil-plant system. Three aspects of results have been obtained. First, the selenium content of soils and plants is quite high in Yutangba but rather low in Changping. Second, the physical and chemical properties of soil have a certain influence on the selenium absorption of plant, with different types of plants showing remarkable difference in the absorption and enrichment of selenium. Third, speciation analysis shows that the bioavailability of selenium in Yutangba soil is higher than that in Bajiao, while the Bajiao soil has a higher proportion of residual selenium, showing that its bioavailability of selenium is lower than that of Yutangba area.

Key words: Enshi area; soil; selenium; plant; speciation

收稿日期:2011-04-12;修订日期:2011-11-14

资助项目:中国地质调查局项目《恩施地区富硒石煤资源综合利用研究》(编号:1212011120324)

作者简介:郭宇(1984-),男,在读博士,研究方向为环境地球化学。E-mail:174563241@qq.com

通讯作者:鲍征宇(1958-),男,教授,博士生导师,研究方向为环境地球化学。E-mail:zybao@cug.edu.cn

Se 是人体必需的微量元素之一,具有多方面的生理功能。缺 Se 会导致克山病和大骨节病^[1],适量地摄入 Se 能增强机体免疫力、防癌、抗癌、抗衰老,然而摄入 Se 元素过多则会引起中毒^[2]。Se 作为地壳中的一种分散元素,在地壳中的含量极低,其地壳丰度为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.09 \times 10^{-6}$,在地表的地质、地理分布也极不均匀^[3]。

湖北恩施地区是中国典型的高 Se 区,其中鱼塘坝地区被认为是 Se 含量最高的地区。据宋成祖^[4]研究,渔塘坝地区富 Se 炭质岩中 Se 含量为 $100 \times 10^{-6} \sim 2590 \times 10^{-6}$,最高达 8390×10^{-6} ;郑宝山等^[5]采集到的岩石样品最高含 Se 为 6471×10^{-6} ,富 Se 岩层分布区内的玉米平均含 Se 量达 $(4.17 \pm 3.40) \times 10^{-6}$;Fordyce 等^[6]系统采集、研究了恩施地区土壤、作物、饮水、头发等样品;冯彩霞^[7]系统研究了渔塘坝 Se 矿区 Se 的矿物学,显示 Se 以自然硒、独立矿物、类质同像和有机吸附 4 种形式赋存于矿床中;朱建明等^[8]认为,在恩施渔塘坝的高 Se 土壤中,有相当一部分因素要归咎于人为影响,当地居民使用石煤熏土作肥的耕作习惯直接导致了田地土壤 Se 的增加,是影响土壤 Se 富集的重要因素。

本文在前人研究的基础上,选取恩施地区典型的农业活动区域,调查了恩施地区不同区域土壤和植物 Se 含量的水平,探讨了 Se 的迁移转化规律和可能的影响因素,重点研究了土壤 Se 含量与土壤理化性质的关系,并建议当地政府在 Se 资源开发过程中,应该合理地规划与保护。



图 1 采样点位示意图

Fig. 1 Locations of sampling sites

1 研究区概况

研究区位于湖北省西南部,地处湘、鄂、渝三省市交汇处的恩施土家族苗族自治州,总面积约为 $2.4 \times 10^4 \text{ km}^2$,辖恩施、利川两市和巴东、宣恩、建始、咸丰、鹤峰、来凤六县。州内岩石出露以沉积岩为主,富 Se 岩层广泛发育,其中以二叠系茅口组炭质硅质岩段 Se 元素浓集系数最高。区内土壤 Se 含量因不同母岩出露区变化较大,泥质页岩、石英砂岩成土的地区 Se 含量一般不高。但若夹有富 Se 黑色岩系的出露,也可形成范围较窄的高 Se 区,而不含富 Se 黑色岩系的成土母岩,则不形成高 Se 区。

2 样品采集与分析方法

2.1 样品采集与预处理

样品采集于 2010 年 8 月,采集点位于湖北省恩施地区的芭蕉、鱼塘坝和长平三地,如图 1 所示。在选定的田块上采用多点采样,每 5 个子样混合为一个组合样,土壤样品取 0~20cm 的耕作层土壤,共采集 21 个土壤样品,植物样品采集于对应的土壤上的植物。土壤样品在室内阴凉处风干,用木棍压碎,拣去样品中的碎石、沙砾、植物残体等杂物,过 20 目筛后用四分法取 100~200g 样品,其中 1/2 用振动碎样机磨碎,过 200 目 (0.074mm) 尼龙筛,装入聚乙烯塑料袋中备用。植物样品在实验室内先用自来水冲洗 3 次,然后用蒸馏水冲洗 3 次,室温下晾干,选取可食用的部分置于 60℃ 烘箱中烘至恒重,用植物碎样机粉碎过 60 目 (0.280mm) 塑料筛,密封储存于聚乙烯塑料袋中备用。

2.2 样品测试与分析

土壤样品的消解采用混酸消解法:称取 0.25g 土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入 5mL 的混酸溶液(硝酸:高氯酸=4:1),加入 2mL 氢氟酸溶液,盖上坩埚盖。冷消解过夜后,将坩埚放置在可控温电热板上,调节温度为 150℃。在消解过程中不断加入混酸溶液,以防坩埚内的样品被蒸干。待样品变得透明时,取下坩埚冷却到室温,转移消解罐(坩埚)中的样品到 25mL 的比色管中,用 50% 的 HCl 5mL 清洗消解罐(坩埚),然后转移到比色管中。再用少量蒸馏水清洗消解罐内壁,转移到比色管中,最后将比色管放入 100℃ 沸水浴中水浴加热 0.5h,然后冷却至室温。用 10% 的 HCl 定容到 25mL,摇匀。

植物样品采用微波消解法:称取 0.25g 样品放入微波消解罐内,往消解罐内依次加入 0.5mL H_2O_2 、2mL HNO_3 和 6mL 蒸馏水,待微波消解仪消解好后冷却至室温。剩余步骤同土壤样品消解方法。

土壤 pH 的测定采用 2.5:1 的水土比,即称取 10g 土壤于 25mL 蒸馏水中,经磁力搅拌机搅拌均匀后,静置 30min,用台式 pH 计测量上清液。

土壤和植物样品中 Se 的分析均采用原子荧光法,仪器为北京普析通用有限责任公司 PF6 双道原子荧光仪。其中,土壤的处理过程中加入标准物质 GSS-5 和 GSS-6,植物的处理过程中加入茶叶标准物质 GBW10016 和黄豆标准物质 GBW10013,根据标准物质与重复样品的测定,数据结果可靠。

3 结果与讨论

3.1 土壤中 Se 含量总体特征

本次研究所采集的 21 个土壤样品分别位于芭蕉、鱼塘坝和长平地区。由于不同地点土壤 Se 含量相差较大,故采用对数含量作图,以便研究 Se 总体含量特征,如图 2 所示。

土壤富 Se 含量标准为大于 0.4mg/kg,据此做富 Se 土壤标准曲线,可以看出所有 21 个样品中,只有长平的 2 个样品没有达到富 Se 土壤的标准。总体来看,芭蕉地区所有样品都高于富 Se 土壤标准,属于富 Se 地区;鱼塘坝地区所有样品均远高于富 Se 土壤标准,该区属于高 Se 地区,其中最高值达到了 56.74mg/kg,超过标准上百倍;长平地区整体均值尚未达到富 Se 土壤标准,因此不属于富 Se 区域。鱼塘坝地区土壤高含量 Se 的成因大多数研究者认为是

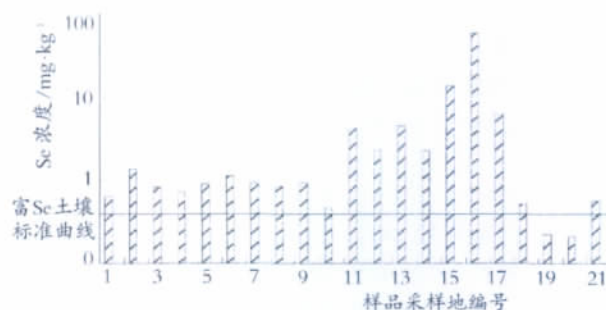


图 2 不同区域土壤样品 Se 含量对数分布图

Fig. 2 Logarithmic distribution map of Se content in soil samples from different regions

样品采样地编号 1~10 采自芭蕉地区,11~17 采自鱼塘坝地区,18~21 采自长平地区

富 Se 炭质岩石的暴露和风化。朱建明等^[9]则认为,田地中人为播撒的富 Se 炭质岩碎粒和火土(石煤熏土)施肥是该地区高含量 Se 的重要来源。

3.2 植物中 Se 含量分布特征

植物中 Se 含量是决定食物链 Se 水平的重要环节,人和动物获得 Se 直接或间接地来自于植物。本次研究共采集植物样品 22 件,植物种类涉及茶叶、玉米、土豆、黄豆、遏蓝菜叶和茎。不同种类植物 Se 含量和采样地如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,茶叶中的 Se 含量普遍较低,甚至无法检出,而遏蓝菜中的 Se 却高达百万分之几十。其中遏蓝菜茎中的 Se 含量略大于叶中的含量,说明 Se 可能更易于富集在遏蓝菜的茎内。玉米、土豆、黄豆等植物中的 Se 含量略高于茶叶但远低于遏蓝菜。植物中 Se 含量的高低不仅与其所生长土壤的本底值有关,还与植物的生理结构密切相关。为了研究不同植物的富 Se 能力,现用各植物样品 Se 的富集系数作图(图 3),其中富集系数为植物中 Se 含量与土壤中 Se 含量的比值。

植物中 Se 的富集系数主要体现了植物吸收富集 Se 的能力。从图 3 中可以看出,富 Se 能力最强的植物还是遏蓝菜,玉米也表现出较强的富集能力,土豆除了一个极值点外其余相对较低,整体富 Se 能力最低的是茶叶。通过富集系数的对比,可以筛选出最富 Se 的植物遏蓝菜和次富 Se 的植物玉米、土豆,其中玉米和土豆是大宗农作物,可以大力推广富 Se 的玉米和土豆。此外,玉米可以经过加工制成富 Se 的饲料,从而饲养出富 Se 的鸡蛋和猪肉;土豆可以打造精品路线,成为人们餐桌上的营养美食。

3.3 土壤理化特征与土壤 Se 含量的关系

影响土壤 Se 含量的因素有很多,主要有成土母质、成土过程、土壤质地、土壤有机质和人为因素^[10]。土壤 Se 的含量在很大程度上取决于成土母质的组成和性质,随着成土过程的加深,母质对土壤的影响逐渐减弱,理化性质的影响逐渐加强。本次研究共测得土壤 pH、TOC、TS、TN 共 4 项理化指标,各指标按区域分别取平均值,如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,所有土壤均为酸性土壤,高 Se 区鱼塘坝的土壤具有相对较高的 pH 值,而其余两地的 pH 则较低。土壤 pH 主要影响 Se 的存在形式,酸性土壤有利于 Se 的还原,亚硒酸盐是 Se 的主要存在形式;在偏碱性的土壤中,亚硒酸盐被氧化成

表 1 不同植物中 Se 含量的分布

Table 1 Se content distribution in different plants			
样号	类别	Se/mg·kg ⁻¹	采样地
S1	茶叶	0.13	芭蕉
S2	茶叶	0.08	芭蕉
S3	茶叶	0.12	芭蕉
S4	茶叶	0.11	芭蕉
S5	茶叶	0.15	芭蕉
S6	茶叶	ND	芭蕉
S7	茶叶	0.25	芭蕉
S8	茶叶	ND	芭蕉
S9	茶叶	0.19	芭蕉
S10	玉米	0.59	芭蕉
S11	玉米	0.17	鱼塘坝
S12	玉米	1.16	鱼塘坝
S13	土豆	1.47	鱼塘坝
S14	土豆	0.03	鱼塘坝
S15	遏蓝菜叶	39.89	鱼塘坝
S16	遏蓝菜茎	65.25	鱼塘坝
S17	遏蓝菜叶	59.50	鱼塘坝
S18	黄豆	0.44	鱼塘坝
S19	玉米	0.88	长平
S20	玉米	0.54	长平
S21	玉米	0.10	长平
S22	土豆	3.10	长平

注:ND 表示未检出

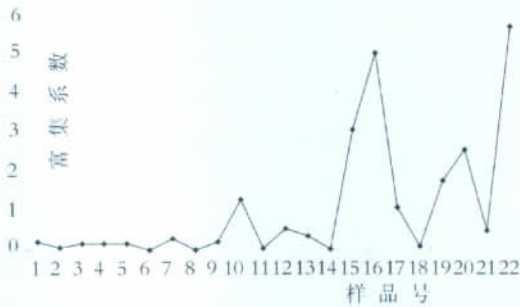


图 3 植物 Se 富集系数

Fig. 3 Se enrichment coefficients of plants

硒酸盐,硒酸盐比亚硒酸盐更易溶于水,且不像亚硒酸盐易于与铁锰氧化物形成稳定的配合物或复合沉淀,因此易于溶解于土壤中被植物吸收利用。土壤 Se 的含量与有机质(TOC)的含量呈正相关,表明土壤有机质越多,质地越粘重,且对 Se 具有较强的吸附作用,因此土壤中 Se 的含量就越高。土壤中总硫

(TS)的含量与 Se 表现出一定的负相关性,这是因为 Se 和 S 为同族元素,最外层电子结构相似,化学性质有某些相似性,因此 Se 具有强烈的亲硫性,它可以取代硫化物矿物中 S 的位置^[11],从而使它们表现出一种负的相关性。土壤中总氮(TN)的含量是土壤肥力的重要指标,从表 2 中可以看出高 Se 区鱼塘坝的土壤具有较高的土壤肥力,而长平地区土壤肥力相对较弱。

3.4 富 Se 土壤形态分析

土壤中 Se 的全量分析是确定土壤 Se 营养状况(或污染水平)和环境容量的重要手段,但全量 Se 却不能很好地提供 Se 的生物可利用性、活动性和毒性方面的信息,不同形态的 Se 有显著的地球化学差异,影响着 Se 在土壤环境中的迁移、循环和生物可利用性^[12]。为了更好地了解土壤中 Se 的赋存形态、生物可利用性、生物地球化学循环转化等过程,目前 Se 含量的研究更多地关注土壤中 Se 的赋存形态^[13]。国内外的研究者针对不同地区的样品提出了不同的土壤 Se 的连续化学提取方法,如 Sharmasarkar 等^[14]的六步法、Martens 等^[15]的四步法、吴少尉等^[16]的五步法和朱建明等^[12]的七步法。鉴于本次实验土壤样品的性质和总 Se 含量水平,选用 Martens 等^[15]的四步法进行实验,实验结果如表 3 所示。

本次实验所采用的样品土壤 1、2 均采自鱼塘坝地区,土壤 3 采自芭蕉地区,每个样品平行重复 3 次。从表 3 中可以看出,鱼塘坝高 Se 区的土壤水溶态 Se 含量较高,芭蕉地区的样品则几乎提取不出水溶态的 Se,水溶态 Se 主要是 SeO_4^{2-} ,部分为 SeO_3^{2-} 和可溶性有机 Se,这一部分 Se 是最容易发生迁移和对生物产生作用的。

与水溶态 Se 的情况类似,磷酸盐可交换态 Se 在土壤中的含量也是鱼塘坝地区远高于芭蕉地区。磷酸盐可交换态 Se 主要吸附在氧化物矿物和粘土

表 2 土壤 Se 含量与土壤理化性质

Table 2 Soil Se content in relation to physical-chemical properties of soil

采样区(N)	Se/mg·kg ⁻¹	pH	TOC/%	TS/%	TN/%
芭蕉(10)	0.87	4.45	1.68	0.11	0.16
鱼塘坝(7)	12.76	6.42	1.97	0.09	0.23
长平(4)	0.38	4.80	1.28	0.76	0.07

颗粒上配位可交换的 SeO_3^{2-} , 可交换态 Se 中的主要成分 SeO_3^{2-} 虽然不像 SeO_4^{2-} 那样活泼, 然而对植物吸收是有效的, 并且可通过配位交换反应或阴离子竞争发生淋滤损失, PO_4^{3-} 比 SeO_3^{2-} 离子具有更强的交换能力, 因此 PO_4^{3-} 可迅速取代吸附在矿物上的 SeO_3^{2-} 。有机结合态 Se 是不容易被植物吸收利用的, 但是在一定的环境条件下它可以转化为植物可利用的形

态, 属于潜在可利用态, 在土壤中的含量依然是鱼塘坝地区远大于芭蕉地区。残渣态中的 Se 主要存在于矿物的晶格中, 无法进入到环境中, 因此也无法被植物吸收和利用。从表 3 中可以看出, 与鱼塘坝地区土壤 Se 的形态分布相比, 芭蕉地区土壤中的 Se 更多地存在于残渣态中, 即 Se 的植物可利用性远小于鱼塘坝地区的土壤, 这表明在总 Se 含量相近的不同地区 Se 的存在形态可能有较大的差异, 从而使动植物对 Se 产生不同的响应。

4 结 论

整体来看, 鱼塘坝地区属于超富 Se 地区, 植物中 Se 的含量也最高, 长平属于非富 Se 地区, 芭蕉则属于中等富 Se 地区。植物对 Se 元素的吸收在一定程度上受土壤理化性质的影响, 不同类型的植物对 Se 的吸收富集相差较大。形态分析结果表明, 鱼塘坝地区土壤中生物可利用的 Se 含量较高, 而芭蕉地区土壤中残渣态 Se 的比例较高, 表现为 Se 的生物可利用性低于鱼塘坝地区。此外, 影响植物吸收 Se 的因素较多, 除本文研究的几项指标外, 植物吸收土壤 Se 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、季节变化等其它因素的影响有关。值得一提的是, 人为施肥、引水灌溉、垃圾农用、大量杀虫剂的施用等会增加土壤 Se 的含量^[17], 但也会引入各种有毒、有害重金属元素的含量, 因此在具体研究中要区分对待。

致谢: 工作中得到中国地质大学帅琴教授和邓娅敏副教授的指导和帮助, 在此表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] 彭安, 王子健. 硒的环境生物无机化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 239.
- [2] 谭见安. 环境生命元素与克山病: 生态化学地理研究[M]. 北京: 中

表 3 土壤硒形态分析结果

Table 3 Analytical results of soil Se morphology

样 品	水溶态	可 交 换 态	有机结合态	残渣态	加和
	H_2O	$0.1\text{M K}_2\text{H}_2\text{PO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4(\text{pH}=7.0)$	$0.1\text{M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	HNO_3	ΣSe
土壤 1	0.014	0.037	0.076	0.892	1.019
土壤 2	0.005	0.010	0.026	0.433	0.474
土壤 3	0.000	0.001	0.005	0.534	0.540

国医药科技出版社, 1996: 265.

- [3] 杨礼茂. 鄂西南地区硒资源及其综合开发[J]. 地域研究与开发, 1998, 17(4): 72-76.
- [4] 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积型硒矿化区概况[J]. 矿床地质, 1989, 8(3): 83-88.
- [5] 郑宝山, 严良荣, 毛大钧, 等. 鄂西的硒资源及其开发战略研究[J]. 自然资源学报, 1993, 8(3): 204-212.
- [6] Fordyce F M, Zhang G, Green K, et al. Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive disease in Enshi District, China[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15: 117-32.
- [7] 冯彩霞. 扬子地块周边 ϵ 、 p 硅岩建造中硒的富集机理对比研究[D]. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文, 2004.
- [8] 朱建明, 左维, 秦海波, 等. 恩施硒中毒区土壤高硒的成因: 自然硒的证据[J]. 矿物学报, 2008, 28(4): 397-400.
- [9] Jianming Zhu, Wei Zuo, Xiaobing Liang, et al. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19: 461-467.
- [10] 章海波, 骆永明, 吴龙华, 等. 香港土壤研究——土壤硒的含量、分布及其影响因素[J]. 土壤学报, 2005, 42(3): 404-410.
- [11] Tokunaga T, Pickering I, Brown G. Selenium transformations in ponded sediments[J]. Soil Science Society of America Journal, 1996, 60: 781-790.
- [12] 朱建明, 秦海波, 李璐, 等. 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, 2007, 26(3): 209-213.
- [13] 李莉萍, 王军. 土壤-植物系统中硒的赋存形态及其分析方法研究进展[J]. 热带农业科学, 2009, 29(2): 58-66.
- [14] Sharmasarkar S, Vance G F. Fractional Partitioning for Assessing Solid-Phase Speciation and Geochemical Transformations of Soil Selenium[J]. Soil Science, 1995, 160(1): 43-55.
- [15] Martens D A, Suarez D L. Selenium Speciation of Soil/Sediment Determined with Sequential Extractions and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(1): 133-139.
- [16] 吴少尉, 池泉, 陈文武, 等. 土壤中硒的形态连续浸提方法的研究[J]. 土壤, 2004, 36(1): 92-95.
- [17] 李永华, 王五一. 硒的土壤环境化学研究进展[J]. 土壤通报, 2002, 33(6): 229-233.