

DOI: 10.11766/trxb201511300524

黑龙江省土壤硒分布及其影响因素研究*

迟凤琴^{1, 2} 徐强^{1, 2} 匡恩俊¹ 张久明¹ 魏丹¹ 宿庆瑞¹ 韩锦泽^{1, 2}

(1 黑龙江省农业科学院土壤肥料与环境资源研究所, 黑龙江省土壤环境与植物营养重点实验室, 哈尔滨 150086)

(2 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030)

摘要 黑龙江省处于全国缺硒带的始端, 为研究黑龙江省土壤全硒 (Se) 的含量、分布及其与土壤性质的关系, 在全省采集 400 余个农业土壤 0~20 cm 耕层样品及主要类型土壤剖面样品 (共 21 个剖面各发生层次土样 71 个), 分析了土壤全硒含量、分布规律及其影响因素。结果表明, 黑龙江省土壤全硒含量变幅为 0.008~0.660 mg kg⁻¹, 平均值为 0.147 mg kg⁻¹, 总体上处于缺硒及潜在缺硒土壤范畴, 几乎不存在高硒土壤与硒毒土壤。不同类型土壤中以盐碱土含硒量最低 (0.097 mg kg⁻¹), 而泥炭土最高 (0.273 mg kg⁻¹); 硒在土壤剖面中主要呈现表聚型分布, 也有少数呈现双峰型和心土聚集型分布; 不同区域以大兴安岭地区为最低 (0.115 mg kg⁻¹), 小兴安岭山地最高 (0.198 mg kg⁻¹); 不同行政市以大兴安岭地区最低 (0.115 mg kg⁻¹), 黑河市为最高 (0.228 mg kg⁻¹)。回归分析表明: 土壤全硒含量与土壤有机碳 (SOC)、黏粒含量具有极显著正相关关系, 与 pH 呈极显著负相关。研究区表土层土壤 SOC、黏粒含量与 pH 是影响土壤硒含量的主要因素, 此外土壤母质也是影响硒分布的重要因素; 而土壤 SOC 含量对硒在土壤剖面中的分布与富集起到了至关重要的作用。

关键词 土壤硒; 分布特征; 土壤剖面; 土壤有机碳; 黑龙江省

中图分类号 S158.5; S159.2 **文献标识码** A

硒 (Se) 是人体和动物必需的微量元素, 由于硒缺乏与硒中毒间的含量范围很窄, 硒的生物学功能具有明显的两面性, 硒污染地区的高硒含量可以导致家畜发生“碱性病”与“盲跄症”等慢性中毒症^[1], 而土壤和植物缺硒会导致人和动物发生白肌病、克山病和大骨节病等多种硒缺乏症^[2]。近年来, 越来越多的临床研究数据表明人体补硒可以显著降低癌症的发病率及死亡率^[3], 由此可见环境硒水平与人和动物的健康密切相关。植物硒是人和动物摄入硒的重要来源, 而土壤硒是其最终来源, 基于此, 研究土壤硒对于区域农产品安全以及人体健康具有重要意义。目前, 国内外多地已开展硒形态的相关研究, 但在中国东北此方面的报道主要集中在表土层及全硒含量上^[4]。

硒在地壳中的分布极不均匀, 世界土壤硒含量范围为 0.030~2.000 mg kg⁻¹^[5]。在中国, 王子健等^[6]指出存在一条由东北延伸至西南的低硒地质带, 其重要特征是土壤、植物、粮食和饮水中的硒含量普遍低于全国其他地区。黑龙江省位于全国低硒带的始端, 拥有世界珍贵的黑土资源, 是全国重要的商品粮基地。早在 1935 年黑龙江省克山县就有关于人类克山病的报道, 而家畜的白肌病 (畜禽硒-维生素 E 缺乏综合征) 又相继在 1936 年发现。20 世纪 80 年代郭庆雨和张佳谊^[7]对黑龙江省及呼盟地区表层土壤的调查指出: 土壤硒含量变幅为 0.123~0.194 mg kg⁻¹。此后不久, 徐春青等^[8]对黑龙江省 131 份土样的调查结果指出, 全省土壤硒含量平均值为 0.161 mg kg⁻¹, 变幅为

* 公益性行业 (农业) 科研专项 (201303106, 201303126) 资助 Supported by the Special Fund for Agroscientific Research in the Public Interest (Nos. 201303106 and 201303126)

作者简介: 迟凤琴 (1963—), 女, 黑龙江省勃利县人, 博士, 研究员, 主要从事土壤肥力及作物富硒方面的研究。

E-mail: fqchi2013@163.com

收稿日期: 2015-11-30; 收到修改稿日期: 2016-01-22; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2016-02-25

0.012 ~ 0.631 mg kg⁻¹。近年来,夏学齐等^[9]对黑龙江省松嫩平原南部土壤硒元素循环特征进行研究指出土壤硒含量平均值为0.204 mg kg⁻¹,且总体上属于低硒区。戴慧敏等^[10]对我国东北平原土壤硒的分布特征研究指出东北平原土壤硒含量范围为0.010 ~ 5.300 mg kg⁻¹,平均含量0.184 mg kg⁻¹,且表层土壤以足硒为主,深层土壤以缺硒为主,表层土壤硒含量相对于深层土壤表现出明显的富集特征。以上报道仅限于区域等单一因素,涉及不同类型土壤硒含量影响因素等的综合信息仍未见报道。为此,本研究针对黑龙江省不同地区自然条件和土壤分布,选取了具有代表性的农业土壤样品,调查硒在不同类型土壤中的分配规律,并试图研究土壤理化性质对硒的影响,以期为土壤硒的环境本底调查和表生地球化学研究以及涉及人体健康等奠定基础^[11]。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

黑龙江省位于中国最东北部(43°26' N ~ 53°33' N, 121°11' E ~ 135°05' E),土地总面积47.3万km²,占全国陆地总面积的4.9%,人口3 833万人,全省耕地面积11.78万km²,约占全国耕地面积的9%,居全国第1位。黑龙江省属温带大陆性季风气候,是国内气温最低的省份,冬长夏短。年日照时数为2 621 h,年均降水量370 ~ 670 mm之间。黑龙江省地形地貌复杂,其地势地貌可概括为^[12]:

(1) 大兴安岭山地:北段的呼玛县,平均海拔1 000 m,土壤类型主要为暗棕壤、沼泽化黑土和白浆化黑土。东坡的甘南和龙江两县,平均海拔270 ~ 400 m,土壤多为山地棕壤和少量草甸黑钙土。

(2) 小兴安岭山地:西麓的嫩江和德都县土壤类型主要为棕壤、黑土、草甸土、沼泽土和白浆土。东南麓的伊春地区,平均海拔为647 m的山地和丘陵,年均降水量647 mm,土壤多为山地暗棕壤和草甸暗棕壤,pH为5.0 ~ 6.0。

(3) 东南部山地:为张广才岭、老爷岭和完达山构成,境内包括多个县市,海拔高低不一,在100 ~ 1 000 m之间,年均降水量500 ~ 700 mm,土壤类型以山地棕壤和白浆土为主,小部分为草甸土和草甸沼泽土。

(4) 松嫩平原:位于全省的中西部,由松花江、嫩江侵蚀和冲积而成,地势平坦海拔100 ~ 200 m,土壤类型主要为黑土、黑钙土、风沙土及盐碱土等。

(5) 三江平原:由黑龙江、松花江、乌苏里江冲积而成,包括有建三江、宝泉岭和红兴隆农管局的多数农场,海拔50 ~ 100 m,年均降水量570 mm,地势低洼,近江区域土质多砂,透水性强,大片沼泽地多为潜育化草甸土和沼泽土,pH为6.0 ~ 7.0。

1.2 样品采集与处理

于2013—2014年间,对上述5个自然地理区域具有代表性的土壤进行了GPS定位采样。对表层土壤以梅花形多点采样法,垂直采集地表至20 cm深处的土柱,保证上下采集均匀,去除样品中草根、砾石砖块等杂物,混匀并用四分法取约2 kg土样,共采集400余个表层土壤样品;土壤剖面样品的采集采用人工挖井,井深一般为2 m,按照自然发生层次和机械分层结合的方式采集样品。原则上,耕作层独立采样,厚达10 cm者独立采样,<10 cm者并层采样,样品质量为2 kg左右,共采集21个典型土壤剖面不同发生层次样品(n=71)。全部带回实验室,风干,磨碎,分别过不同孔径尼龙筛后装瓶备用。采集的土壤类型包括黑土、白浆土、黑钙土、暗棕壤、草甸土、风沙土、泥炭土、针叶林土、沼泽土和盐碱土等,研究区及采样点分布见图1。

1.3 土壤理化性质测定

土壤全硒的测定采用中华人民共和国国家环境保护标准HJ680-2103《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法》^[13]推荐的HCl-HNO₃法消解。称取风干、过筛(0.15 mm)的土壤样品0.1 ~ 0.5 g(精确至0.000 1 g)置于聚四氟乙烯消解内罐中,于通风橱中依次顺序加入6 ml HCl和2 ml HNO₃,若有剧烈反应可加弯口漏斗浸泡过夜,次日将消解内罐嵌入消解外罐和保护支架,一并置于微波消解仪(上海新拓XT-9916型密闭式智能微波消解/萃取仪)炉腔中。消解液加12 mol L⁻¹盐酸将Se⁶⁺还原为Se⁴⁺进行测定。硒测定采用氢化物发生-原子荧光光谱法,仪器为北京海光AFS-230E双道原子荧光光度计,检出限为0.008 μg g⁻¹,并加入空白及国家标准物质(土壤GSS-10)进行分析质量控制。

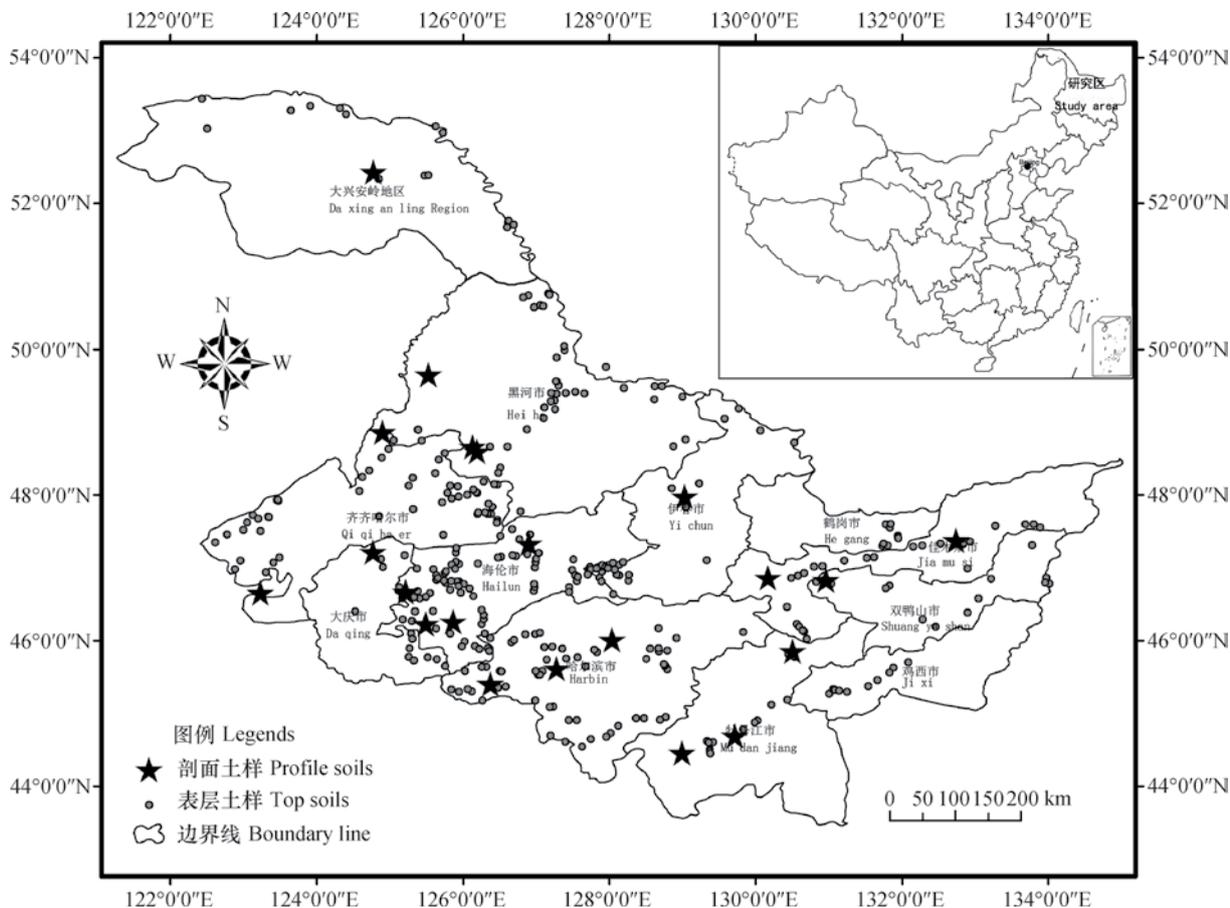


图1 研究区及采样点分布图

Fig. 1 Research area and sampling sites

表1 土壤的基本理化性质 ($n=370$)Table 1 General physico-chemical properties of the soil in the research area ($n=370$)

	pH (H ₂ O)	有机碳 SOC (g kg ⁻¹)	黏粒 Clay (%)	粉粒 Silt (%)	砂粒 Sand (%)
平均值 Mean	7.10	25.10	14.61	57.32	28.07
变幅 Range	5.08 ~ 11.44	2.45 ~ 100.8	5.93 ~ 28.95	36.71 ~ 80.07	0.53 ~ 56.33
标准差 SD	1.09	12.67	3.54	8.68	10.99
变异系数 CV (%)	15.37	50.49	24.23	15.15	39.14

土壤粒径分布 (particle size distribution, PSD) 用Malvern 2000激光粒度仪测定; 土壤有机碳 (soil organic carbon, SOC) 用HT1300干法测定, 仪器为德国耶拿 (Analytikjena) 公司生产的 multi N/C 2100型号有机碳/全氮分析仪。土壤pH用无CO₂水浸提, pH计测定; 土壤电导率 (electric conductivity, EC) 用电导仪测定; 剔除异常值后的土壤理化性质见表1。

1.4 数据处理

描述性统计分析、Pearson相关分析、方差分

析等运用Microsoft Excel 2016和SPSS 19.0等软件完成; 地图绘制采用ArcGIS 10.2软件完成; 应用SigmaPlot 12.7 绘制散点图等。

2 结果与讨论

2.1 黑龙江省表层土壤硒含量

根据谭见安^[14]对我国硒元素生态景观安全阈值的划分: 缺硒土壤 (≤ 0.125 mg kg⁻¹)、边缘硒土壤 ($0.125 \sim 0.175$ mg kg⁻¹)、中等硒土

壤 ($0.175 \sim 0.40 \text{ mg kg}^{-1}$)、高硒土壤 ($0.40 \sim 3 \text{ mg kg}^{-1}$)、过量硒土壤 ($\geq 3 \text{ mg kg}^{-1}$)，结合表2与表3可以看出：黑龙江省绝大多数土壤 (70.54%) 属于缺硒及潜在缺硒土壤范畴， 28.38% 的土壤处于中等硒含量水平，几乎不存在高硒土壤与硒毒土壤 (1.08%)。对全部土壤进行异常值剔除，统计的370个土壤样品的硒含量平均值为 0.147 mg kg^{-1} (表4)，变幅为 $0.008 \sim 0.660$

mg kg^{-1} ，平均值略高于程伯容等^[15]的研究结果，与同为低硒带上的张家口市低硒病区^[16]和青藏高原克山病区^[17]相比较为接近，远低于湖北恩施州硒毒地区^[18]，低于广西省丰城市^[19]及香港富硒地区^[20]，同时低于我国内地^[21]及世界土壤^[22]平均硒含量。可以考虑通过补充外源硒的方法给当地谷物富硒，以提高居民人体硒含量。

表2 硒含量安全阈值与人体健康的关系

Table 2 Safety threshold value of Se concentration in topsoil related to human health

土壤范畴 Soil category	硒浓度阈值 ^[14] Se concentration (mg kg^{-1})	效应 Effect	黑龙江省硒分布 Percentage of research area (%)
缺硒Deficient	≤ 0.125	硒缺乏Se deficient	46.76
边缘Marginal	$0.125 \sim 0.175$	潜在缺硒Potentially Se deficient	23.78
中等Moderate	$0.175 \sim 0.40$	足硒Se sufficient	28.38
高硒High	$0.40 \sim 3$	富硒Se-rich	1.08
过量Excess	≥ 3	硒中毒Se poisoning	0

表3 研究区与其他地区表土层硒含量

Table 3 Se contents in the topsoils in the study area and other regions of China

地区 Region	平均值 Mean (mg kg^{-1})	变幅 Range (mg kg^{-1})	参考文献 References
黑龙江省Heilongjiang Province	0.147	$0.008 \sim 0.660$	本文This paper
东北平原Dongbei Plain	0.184	$0.01 \sim 5.3$	[10]
中国东北Northeast China	0.108	$0.015 \sim 0.540$	[15]
河北省，张家口市 Zhangjiakou City, Hebei Province	0.136	$0.043 \sim 0.263$	[16]
青藏高原，克山病区 Kaschin disease stricken area, Tibetan Plateau	0.130	$0.050 \sim 0.260$	[17]
湖北省，恩施市 Enshi City, Hubei Province	9.360	$2.700 \sim 87.3$	[18]
江西省，丰城市 Fengcheng City, Jiangxi Province	0.538	$0.400 \sim 0.990$	[19]
香港Hong Kong SAR	0.760	$0.070 \sim 2.260$	[20]
中国大陆Mainland China	0.290	$0.050 \sim 0.990$	[21]
世界World	0.200	-	[22]

2.2 黑龙江省不同类型土壤硒分布

硒在不同类型土壤中差异显著, 具体表现为 (算术平均值, mg kg^{-1} , 表4): 盐碱土 (0.097) < 风沙土 (0.099) < 针叶林土 (0.121) < 黑钙土 (0.123) < 白浆土 (0.139) < 黑土 (0.140) < 草甸土 (0.147) < 沼泽土 (0.156) < 暗棕壤 (0.175) < 泥炭土 (0.273)。这一研究结果与日本学者Hidekazu等^[23]的研究相一致, 即由于泥炭土含有大量的有机质, 酸度高, 保水保肥能力强, 有利于硒酸盐等物质的积累。方差分析表明: 泥炭土硒含量显著高于研究区其他类型土壤 ($p < 0.05$)。在所有土壤类型中, 暗棕壤硒含量变化幅度最大 (69.64%), 这是由于暗棕壤区地形复杂, 农业开垦时间长短不一, 加之农业利用方式多样性, 使得该土壤硒含量的变异系数偏高。

此外, 土壤母质是土壤硒含量的主要决定因素。在本研究的10种土类中 (表4), 泥炭土硒含量最高, 这主要源于河湖冲积物中化学物质的积累以及硒在迁移过程中被黏土矿物或有机碳吸附, 以胶体形式最终沉积在含碳质的地层中。而相同母质发育的盐碱土是由于其特殊的属性造成的, 盐碱土中由于 Na^+ 分散作用导致黏粒含量较低, 从而影响硒的含量; 此外, 盐碱土较高的pH能增强硒的甲基化, 从而增加硒在土壤中的迁移性^[24]。由风积沙积物母质发育而来的风沙土由于其黏粒和有机质含量较低导致了土壤含硒量偏低。在母质相同的情况下, 往往有机质含量越高, 硒的含量也越高, 草甸土、黑土、白浆土和黑钙土均是由低硒的黄土状母质与河湖沉积物母质发育而来的, 硒的含量是随着有机质含量的增加而增加 (图2), 这与王松山

表4 黑龙江省不同类型土壤全硒分布

Table 4 Total Se contents in different types of soil in Heilongjiang Province

土壤类型	成土母质	样本数	平均值 \pm 标准差	变幅	变异系数
Soil type	Parent material	Samples (<i>n</i>)	Average \pm SD (mg kg^{-1})	Range (mg kg^{-1})	CV (%)
盐碱土	河湖沉积物	8	0.097 \pm 0.05	0.025 ~ 0.171	55.74
Saline-alkali soil	River and lake sediments				
沙土	风积、冲积物	5	0.099 \pm 0.05	0.036 ~ 0.156	48.48
Sandy soil	Aeolian and alluvial deposits				
针叶林土	花岗岩和玄武岩风化物	12	0.121 \pm 0.06	0.014 ~ 0.210	48.60
Coniferous forest soil	Granite and basalt detritus				
黑钙土	火山岩风化物、淤积物	17	0.123 \pm 0.03	0.081 ~ 0.181	22.73
Chernozem	Volcanic and sediment				
白浆土	河湖黏土沉积物	18	0.139 \pm 0.06	0.029 ~ 0.265	40.01
Lessive	Fluvial and lacustrine clay sediments				
黑土	黄土状母质	164	0.140 \pm 0.08	0.013 ~ 0.475	56.65
Black soil	Loessal parent material				
草甸土	冲积、洪积物	65	0.147 \pm 0.08	0.008 ~ 0.374	52.17
Meadow soil	Alluvial and deluvial deposits				
沼泽土	河湖黏土沉积物	5	0.156 \pm 0.07	0.063 ~ 0.220	44.58
Swamp soil	Fluvial and lacustrine clay sediments				
暗棕壤	花岗岩和玄武岩风化物	70	0.175 \pm 0.12	0.039 ~ 0.660	69.64
Dark brown soil	Granite and basalt detritus				
泥炭土	河湖沉积物	6	0.273 \pm 0.01	0.256 ~ 0.292	5.01
Peat	River and lake sediments				
总计Total		370	0.147 \pm 0.09	0.008 ~ 0.660	58.99

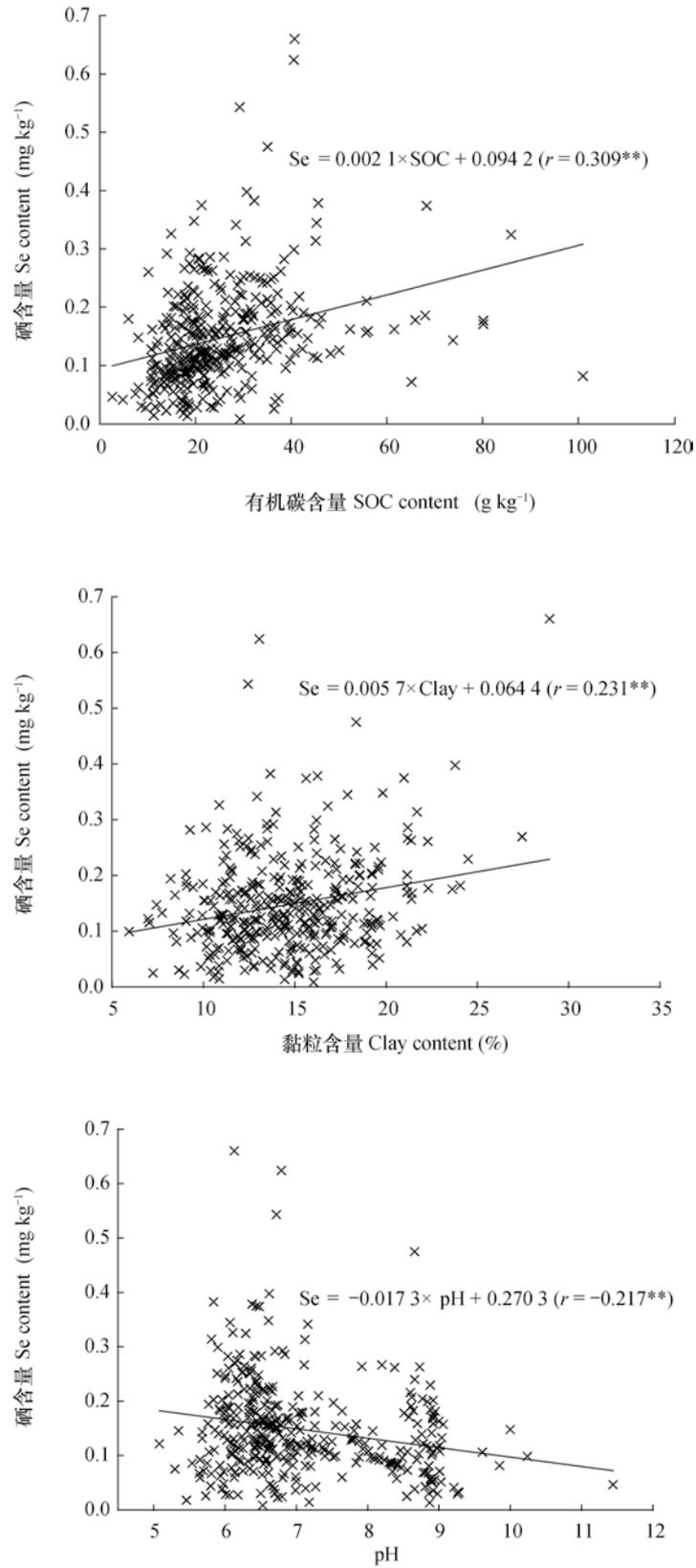


图2 黑龙江省表层土壤 ($n=370$) 硒含量与有机碳、黏粒和pH的关系

Fig. 2 Relationships of Se content with organic carbon, clay content and pH in topsoils of Heilongjiang, coded according to soil types ($n=370$)

等^[25]的研究结果一致。虽然针叶林土与暗棕壤发育自相同的花岗岩和玄武岩风化物,但由于针叶林土地形高于暗棕壤,其母质风化较弱,酸性淋溶作用较强,使土壤中部分铁铝硒化物被富里酸类活化并随水移动,导致硒含量降低,此外地形条件也能使地表硒重新分配。气候也是影响土壤硒的重要因素,朴河春和刘广深^[26]指出,我国从东北到西南的缺硒带是由于自东亚季风气候形成以来,气候的干湿交替和冻融作用作为地表生物地球化学作用的基本驱动力,造成土壤硒的长期挥发和损失,这也正是黑龙江省处于全国缺硒带的主要原因。

2.3 黑龙江省土壤剖面硒分布

硒在土壤剖面中的分布受多种因素的影响,大致可以分为:(1)表聚型;(2)上下高中间低的双峰分布型;(3)心土聚型;(4)均匀分布类;(5)底聚型。从表5可以看出:黑龙江省典型土壤剖面中硒的分布基本上属于表聚型,即随土壤深度的增加硒浓度降低;也有少数属于双峰分布型,如岗地白浆土、草甸白浆土和红土母质黑土;还有少数呈现出明显的心土聚型分布,如绥化市的泥页岩黑土、黑河市的表浅黑土、砾石底黑土和大兴安岭的棕色针叶林土。

硒在剖面上的分异特征是一定水热条件下生物小循环和地质大循环综合作用的结果。干旱、半干旱地区的土壤硒一般呈现出表聚型的剖面分布特征。源于同一母质的土壤,土壤有机碳(SOC)含量高的其全硒含量一般也高^[27]。由表5可以看出土壤SOC在剖面中的分布规律与硒相似,即也基本上属于表聚型分布。对21个剖面中各发生层次的土壤硒含量按平均值加减3倍标准差剔除异常值,统计的68个样品硒含量与土壤SOC之间呈极显著的正相关关系($r=0.407^{**}$, $n=68$)。由此可见,土壤SOC含量对硒在土壤剖面中的分布与富集起到了至关重要的作用。而土壤硒的心土聚型分布多见于我国东南部地区^[28],此种分布规律可能归因于表层土壤中有机质含量较低,加之酸雨作用加速了表层土壤中活性硒的淋出,使硒元素易于随渗滤水向下迁移,而在东北地区硒的心土聚型分布并不多见。

2.4 黑龙江省不同区域土壤硒分布

土壤硒含量不仅在不同土壤类型区差异显著,而且不同区域差异也非常大,小兴安岭山地土壤硒含量极显著高于其他地区($p < 0.001$)。

具体表现为(算术平均值, mg kg^{-1} , 表6):大兴安岭地区(0.115) < 松嫩平原(0.131) < 三江平原(0.137) < 东南部山地(0.137) < 小兴安岭山地(0.198)。其中,由于东南部山地地势地貌复杂,土壤硒含量在该区变异性较强,达到62.96%。而在不同行政市中,土壤硒含量也表现出明显的差异性(表6, mg kg^{-1}):大兴安岭行政区(0.115) < 大庆(0.122) < 佳木斯(0.123) < 牡丹江(0.128) < 齐齐哈尔(0.129) < 哈尔滨(0.129) < 鸡西(0.138) < 绥化(0.142) < 七台河(0.144) < 双鸭山(0.148) < 鹤岗(0.150) < 伊春(0.188) < 黑河(0.228)。研究结果表明,大兴安岭行政区和大庆市(这些地区含盐碱土、风沙土和针叶林土较多)土壤硒含量低于 0.175 mg kg^{-1} ,属于硒缺乏区;其他地区属于硒潜在缺乏区;而黑河市与伊春市(暗棕壤较多)土壤硒含量较高,方差分析表明此二地土壤硒含量分别显著高于全省其他地区($p < 0.05$),这可能归因于这些地区暗棕壤分布相对富集。各行政市区土壤硒的变异系数在17%~66%之间,说明硒含量分布不均匀,在同一区域受人为农业活动影响变化也比较大。燃煤等也是影响土壤硒含量的重要因素,魏明辉等^[29]发现燃煤对于环境中硒(主要以 SeO_2 形式存在)的影响范围可以达到几十千米。鸡西、七台河、双鸭山和鹤岗均是煤炭主产区,土壤硒含量仅次于黑河与伊春市(暗棕壤区)。土壤硒含量在省会城市哈尔滨的变异性最大(66.03%),这可能与人类活动密集给土壤带来有机、无机污染物以及人为农耕活动的干扰等因素有关。

2.5 影响土壤硒含量及分布的主要因素

研究区表层土壤硒含量与土壤SOC和黏粒含量均呈现极显著的正相关关系($r=0.309$, $p < 0.001$; $r=0.231$, $p < 0.001$);而土壤硒含量与pH间呈现负相关性($r=-0.217$, $p < 0.001$)(图2)。

土壤硒含量与土壤理化性质关系密切。土壤pH是土壤的基本性质之一,是影响土壤肥力的重要因素。众多研究表明,土壤pH可以影响硒在土壤中的存在价态、形态和土壤对硒的吸附固定作用,李永华等^[24]认为土壤pH可以影响土壤中硒的甲基化,土壤pH越高,硒的甲基化越强,从而增加硒在土壤中的迁移性。而Goh和Lim^[30]认为土壤酸碱度可控制硒与土壤组分(Fe、Al、Ca和Mg等离子)的吸附和解吸过程。本文的研究结果与上

表5 土壤硒与有机碳在土壤剖面中的分布

Table 5 Distribution of Se (mg kg^{-1}) and SOC (g kg^{-1}) in soil profile ($n=21$) relative to horizon depth (cm) and soil types

土壤类型 Soil type	市区 City	层次 Horizon	深度 Depth (cm)	硒 Se (mg kg^{-1})	土壤有机碳 SOC (g kg^{-1})
岗地白浆土 Upland lessive soil	哈尔滨 Harbin	A	0 ~ 40	0.219	7.74
		A _w	40 ~ 50	0.117	1.20
		B	50 ~ 120	0.205	5.07
		C	120 ~	0.149	4.66
草甸白浆土 Meadow lessive soil	佳木斯 Jiamusi	A _w	0 ~ 40	0.286	17.85
		A	40 ~ 55	0.275	4.66
		AB	55 ~ 90	0.309	6.76
		B	90 ~	0.276	11.6
暗棕壤 Dark brown earth	哈尔滨 Harbin	A ₀	0 ~ 15	0.186	15.73
		A ₁	15 ~ 50	0.118	11.26
		AB	50 ~ 83	0.07	2.1
		B	83 ~	0.112	3.93
白浆化暗棕壤 Albic dark brown earth	牡丹江 Mudanjiang	A ₁	0 ~ 7	0.144	25.55
		A _w	7 ~ 14	0.143	23.04
		A	14 ~ 33	0.149	19.08
		BC	33 ~	0.123	12.36
潜育暗棕壤 Gley dark brown earth	哈尔滨 Harbin	A ₀	0 ~ 20	0.124	62.06
		A ₁	20 ~ 60	0.088	31.96
		B	60 ~ 80	0.099	15.52
草甸暗棕壤 Meadow brown soil	黑河 Heihe	A	0 ~ 33	0.19	19.03
		AB	33 ~ 76	0.157	5.72
		B	76 ~ 112	0.163	2.31
泥页岩黑土 Shale black soil	绥化 Suihua	A	0 ~ 51	0.291	25.22
		AB	51 ~ 85	0.617	13.13
		B	85 ~ 115	0.477	19.51
		C	115 ~	0.314	3.68
白浆化黑土 Albic black soil	哈尔滨 Harbin	A	0 ~ 46	0.265	25.8
		A _w	46 ~ 58	0.117	3.3
		B	58 ~ 90	0.153	2.74
		C	90 ~	0.112	1.53
草甸黑土 Meadow black soil	佳木斯 Jiamusi	A	0 ~ 15	0.165	9.08
		AB	15 ~ 50	0.124	1.99
		B	50 ~ 70	0.045	0.23
		C	70 ~	0.051	1.23
砾石底黑土 Gravel bottom black soil	黑河 Heihe	A	0 ~ 30	0.171	20.54
		B	30 ~ 74	0.233	5.19
		BC	74 ~ 130	0.197	3.79

续表

土壤类型	市区	层次	深度	硒	土壤有机碳		
Soil type	City	Horizon	Depth (cm)	Se (mg kg ⁻¹)	SOC (g kg ⁻¹)		
表潜黑土	黑河	A	0 ~ 50	0.198	33.11		
Shallow black soil	Heihe	AB	50 ~ 80	0.253	33.01		
		B	80 ~	0.213	12.53		
		A	0 ~ 24	0.155	15.04		
红土母质黑土	黑河	A	0 ~ 24	0.155	15.04		
		Black soil derived from red clay	Heihe	B	24 ~ 49	0.076	5.13
		C	49 ~ 160	0.165	1.02		
草甸土	佳木斯	A	0 ~ 30	0.285	21.5		
		Meadow soil	Jiamusi	AB	30 ~ 55	0.276	18.86
		B	55 ~ 100	0.171	10.41		
石灰性草甸土	绥化	A	0 ~ 19	0.195	13.71		
		Calcareous meadow soil	Suihua	AB	19 ~ 61	0.054	3.23
		B	61 ~	0.037	1.37		
沟谷草甸土	伊春	A ₀	0 ~ 20	0.23	48.46		
		Gully meadow soil	Yichun	A ₁	20 ~ 110	0.2	31.29
		A	0 ~ 34	0.134	11.01		
草甸栗钙土	齐齐哈尔	Meadow chestnut soil	Qiqihaer	B	34 ~ 67	0.069	5.95
		BC	67 ~ 101	0.069	6.93		
		C	101 ~	0.061	5.65		
		A ₀	0 ~ 11	0.106	76.92		
棕色针叶林	大兴安岭	Brown Coniferous Forest	Daxing'anling	A	11 ~ 34	0.463	14.34
		B	34 ~ 82	0.187	5.12		
		C	82 ~	0.158	1.92		
		A	0 ~ 54	0.169	31.66		
火山灰土	黑河	Volcano ash soil	Heihe	A ₂	54 ~ 108	0.145	22.72
		BC	108 ~	0.148	27.77		
		A	0 ~ 13	0.083	8.52		
栗钙风沙土	齐齐哈尔	Aelian sand chestnut soil	Qiqihaer	AC	13 ~ 38	0.055	1.82
		C	38 ~	0.04	1.67		
		A	0 ~ 23	0.069	2.13		
草甸盐土	绥化	Meadow saline soil	Suihua	AB	23 ~ 55	0.056	1.84
		B	55 ~ 106	0.041	1.91		
		A	0 ~ 21	0.13	18.46		
钙质石质土	牡丹江	A	0 ~ 21	0.13	18.46		
Calcareous Lithosol soil	Mudanjiang	C	21 ~	0.026	0		

注: A₀: 腐殖质层; A: 淋溶层; A₁: 淋溶层1; A₂: 淋溶层2; A_w: 白浆层; AB: 过渡层; B: 淀积层; BC: 过渡层; C: 母质层
 Horizon: A₀: Humus layer; A: Leaching layer; A₁: Leaching layer 1; A₂: Leaching layer 2; A_w: Albic horizon; AB: Transient layer; B: Deposition layer; BC: Transient layer; C: Parent material layer

表6 黑龙江省不同区域土壤全硒分布

Table 6 Total Se contents in different types of soils in Heilongjiang Province

行政市 City	样本数 Samples	平均值 Average (mg kg ⁻¹)	变幅 Range (mg kg ⁻¹)	标准差 SD	变异系数 CV (%)	硒反应程度 Se Effect
大兴安岭地区 Daxing'anling region	16	0.115	0.014 ~ 0.210	0.06	49.69	缺硒Deficient
大庆Daqing	31	0.122	0.025 ~ 0.204	0.04	35.76	缺硒Deficient
佳木斯Jiamusi	25	0.123	0.028 ~ 0.286	0.07	60.09	缺硒Deficient
牡丹江Mudanjiang	12	0.128	0.039 ~ 0.218	0.06	43.47	边缘Marginal
齐齐哈尔Qiqihaer	57	0.129	0.030 ~ 0.475	0.08	61.22	边缘Marginal
哈尔滨Harbin	64	0.129	0.013 ~ 0.383	0.09	66.03	边缘Marginal
鸡西Jixi	10	0.138	0.043 ~ 0.265	0.07	50.21	边缘Marginal
绥化Suihua	53	0.142	0.036 ~ 0.314	0.07	45.86	边缘Marginal
七台河Qitaihe	4	0.144	0.099 ~ 0.190	0.05	34.38	边缘Marginal
双鸭山Shuangyashan	15	0.148	0.008 ~ 0.282	0.08	56.84	边缘Marginal
鹤岗Hegang	10	0.150	0.109 ~ 0.180	0.03	17.84	边缘Marginal
伊春Yichun	29	0.188	0.093 ~ 0.398	0.09	50.17	中等Moderate
黑河Heihe	44	0.228	0.097 ~ 0.660	0.12	54.24	中等Moderate
总计Total	370	0.147	0.008 ~ 0.660	0.09	58.99	边缘Marginal

述结论相吻合，即土壤pH越高，土壤中的硒越容易遭到淋失导致含量下降，而涉及降水、土壤氧化还原电位等综合作用的联动影响，需要进一步深入研究。

Shand等^[31]以及Wang和Chen^[32]研究认为：与土壤细粉粒及黏粒相结合的土壤金属氧化物及有机物质富集硒的效果显著，土壤中的黏粒对硒有较强的富集作用，黏粒含量越高，土壤的保肥性越好，能有效地减少硒的流失，本文的研究结果基本与之吻合（表5，图2），即黑龙江省表土层土壤SOC和黏粒含量与硒含量呈极显著正相关关系。值得注意的是：对于21套土壤剖面也进行了黏粒、pH等其他指标的测定，但其与硒含量之间的关系并不显著，故上述（表5）分析中并未提及。因此，本研究认为影响黑龙江省剖面土壤硒含量分布的主要因素是土壤SOC含量。综上，土壤SOC含量无论是在表土层还是在土壤剖面中均对土壤硒的分布与富集起到了决定性的分配作用，这可能是由于研究区具有大量黑土和暗棕壤等富含有机质的土壤，土壤有机组分中的硒多以与土壤有机化合物结合的方式存在，土壤SOC含量较黏土矿物具有更强的吸附能力^[33]等原因所致。今后可在相对控制某

一变量的前提下，采用定量模型技术、同位素示踪等手段分析硒的有效性、硒形态的真实影响因素和定量规律^[34]。

3 结 论

黑龙江省土壤全硒含量变幅为0.008 ~ 0.660 mg kg⁻¹，平均值为0.147 mg kg⁻¹。绝大多数土壤（70.54%）属于缺硒及潜在缺硒土壤范畴，28.38%的土壤处于中等硒含量水平，几乎不存在高硒土壤与硒毒土壤（1.08%）。鉴于黑龙江省系全国产粮第一大省，可以考虑通过外施硒肥使作物富硒来弥补土壤硒的不足。不同类型土壤中以盐碱土含硒量最低（0.097 mg kg⁻¹），而泥炭土最高（0.273 mg kg⁻¹）；硒在土壤剖面中主要呈现表聚型分布，也有少数呈现双峰分布型和心土聚集型分布；不同地区以大兴安岭地区为最低（0.115 mg kg⁻¹），小兴安岭山地最高（0.198 mg kg⁻¹）；不同行政市以大兴安岭地区最低（0.115 mg kg⁻¹），黑河市为最高（0.228 mg kg⁻¹）。相关及回归分析表明：土壤全硒含量与土壤有机碳、黏粒含量具有极显著正相关关系，与pH呈极显著负相关。研究

区表土层土壤SOC、黏粒含量与pH是影响土壤硒含量的主要因素,土壤母质也是影响硒分布的重要因素,诸因素中土壤SOC含量对硒在土壤剖面中的分布与富集起到了至关重要的作用。

参考文献

- [1] Ohlendorf H M. Bioaccumulation and effects of selenium in wildlife//Selenium in agriculture and environment. 1989. SSSA Special Publication No. 23. Madison, WI: Soil Science Society of America. 133—177
- [2] Wang J, Li H R, Li Y H, et al. Speciation, distribution, and bioavailability of soil selenium in the Tibetan Plateau Kashin-Beck Disease area—A case study in Songpan County, Sichuan Province, China. *Biological Trace Element Research*, 2013, 156 (1/3) : 367—375
- [3] Rayman M P. Selenium and human health. *Lancet*, 2012, 379 (9822) : 1256—1268
- [4] 徐强, 迟凤琴, 匡恩俊, 等. 方正县土壤硒的分布特征及其与土壤性质的关系. *土壤通报*, 2015, 46 (3) : 597—602
- Xu Q, Chi F Q, Kuang E J, et al. Distribution characteristics of selenium in Fangzheng County and its relationship with soil properties (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2015, 46 (3) : 597—602
- [5] Ure A M, Berrow M L. The elemental composition of soils//Environmental chemistry (2nd Ed). London: HJM Bowen, The Royal Society of Chemistry. 1982: 94—204
- [6] 王子健, 赵利华, 彭安. 低硒带土壤中硒的挥发过程研究. *环境化学*, 1989, 8 (2) : 7—11
- Wang Z J, Zhao L H, Peng A. Selenium evaporation from soils of Chinese Se-deficient belt (In Chinese). *Environmental Chemistry*. 1989, 8 (2) : 7—11
- [7] 郭庆雨, 张佳宜. 黑龙江省及内蒙呼伦贝尔盟地区畜禽常用植物性饲料及土壤含硒量的调查. *黑龙江八一农垦大学学报*, 1982 (2) : 31—51
- Guo Q Y, Zhang J Y. The survey of conventional plant feed of livestock and soil selenium content, Heilongjiang Province and Inner Mongolia Hulunbeier area (In Chinese). *Journal of Heilongjiang Bayi Agricultural University*, 1982 (2) : 31—35
- [8] 徐春青, 傅有丰, 徐忠宝, 等. 黑龙江省土壤、饲料中硒的含量及其分布. *东北农学院学报*, 1986, 17 (4) : 399—406
- Xu C Q, Fu Y F, Xu Z B, et al. Selenium content and distribution in soil and feed in Heilongjiang Province (In Chinese). *Journal of Northeast Agricultural College*, 1986, 17 (4) : 399—406
- [9] 夏学齐, 杨忠芳, 薛圆, 等. 黑龙江省松嫩平原南部土壤硒元素循环特征. *现代地质*, 2012, 26 (5) : 850—858, 864
- Xia X Q, Yang Z F, Xue Y, et al. Geochemical circling of soil Se on the Southern Song-Nen Plain, Heilongjiang Province (In Chinese). *Geoscience*, 2012, 26 (5) : 850—858
- [10] 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. *土壤学报*, 2015, 52 (6) : 11356—1364
- Dai H M, Gong C D, Dong B, et al. Distribution of soil sSelenium in the Northeast China Plain and its influencing factors (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 (6) : 1356—1364
- [11] Li M, Xi X H, Xiao G Y, et al. National multi-purpose regional geochemical survey in China. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 139 (1) : 21—30
- [12] 黑龙江省土地管理局, 黑龙江省土壤普查办公室编. 黑龙江土壤. 北京: 农业出版社, 1992
- Land Administration Bureau of Heilongjiang Province, Soil Survey Office of Heilongjiang Province. *Heilongjiang soil* (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1992
- [13] 中华人民共和国国家环境保护标准. 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法: HJ680-2013
- National environmental protection standard of People's Republic of China. HJ 680-2013. Soil and sediment-determination of mercury, arsenic, selenium, bismuth and antimony-Microwave acid dissolution/Hydride generation-atomic fluorescence spectrometric method: HJ680-2013 (In Chinese)
- [14] 谭见安. 环境生命元素与克山病. 北京: 中国医药科技出版社, 1996
- Tan J A. *Environmental life element sand Keshan disease* (In Chinese). Beijing: China Medical Science Press, 1996
- [15] 程伯容, 鞠山见, 岳淑榕, 等. 我国东北地区土壤中的硒. *土壤学报*, 1980, 17 (1) : 55—61
- Cheng B R, Ju S J, Yue S R, et al. Study on the selenium in soils of northeastern China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1980, 17 (1) : 55—61
- [16] 李家熙. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测. 北京: 地质出版社, 2000: 1—204
- Li J X. *Geochemical environment and prediction of Human selenium deficiency and excess features* (In Chinese). Beijing: Geological Publishing House,

- 2000: 1—204
- [17] Zhang B J, Yang L S, Wang W Y, et al. Environmental selenium in the Kaschin-Beck disease area, Tibetan Plateau, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2011, 33 (5) : 495—501
- [18] Qin H B, Zhu J M, Liang L, et al. The bioavailability of selenium and risk assessment for human selenium poisoning in high-Se areas, China. *Environment International*, 2013, 52: 66—74
- [19] 吴文良, 张征, 卢勇, 等. 江西省丰城市“中国生态硒谷”创意产业的发展战略. *农产品加工: 创新版*, 2010 (3) : 72—75
- Wu W L, Zhang Z, Lu Y, et al. Expand strategy on creative industry for Chinese ecological Se-tech at Jiangxi Fengcheng (In Chinese). *Agricultural Products Processing: Innovational Edition*, 2010 (3) : 72—75
- [20] 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. *土壤学报*, 2005, 42 (3) : 404—410
- Zhang H B, Luo Y M, Wu L H, et al. The research of soil in Hong Kong II: The content, distribution and influencing factors of selenium (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42 (3) : 404—410
- [21] 刘铮. 中国土壤微量元素. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996
- Liu Z. *Chinese soil trace elements* (In Chinese). Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1996
- [22] Donald J L. Trace metals in soils, plants and animals. *Advances in Agronomy*, 1972, 24: 267—325
- [23] Hidekazu Y, Ayumi K, Mami U, et al. Total selenium content of agricultural soils in Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2009, 55 (5) : 616—622
- [24] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 陕南土壤中水溶态硒、氟的含量及其在生态环境的表征. *环境化学*, 2005, 24 (3) : 279—283
- Li Y H, Wang W Y, Yang L S, et al. The soil water soluble selenium and fluorine and its characterization in ecological environment (In Chinese). *Journal of Environmental Chemistry*, 2005, 24 (3) : 279—283
- [25] 王松山, 梁东丽, 魏威, 等. 基于路径分析的土壤性质与硒形态的关系. *土壤学报*, 2011, 48 (4) : 823—830
- Wang S S, Liang D L, Wei W, et al. Relationship between soil physico-chemical properties and selenium species based on path analysis (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48 (4) : 823—830
- [26] 朴河春, 刘广深. 我国特定的季风气候导致缺硒带形成的初步论据. *地质地球化学*, 1995 (6) : 40—43
- Piao H C, Liu G S. Preliminary evidence for the formation of Se deficiency in a particular monsoon climate in China (In Chinese). *Geology and geochemistry*, 1995 (6) : 40—43
- [27] Carter D L, Brown M J, Robbins C W, Selenium concentrations in alfalfa from several sources applied to a low selenium soil. *Soil Science Society America Proceedings*, 1969, 33 (5) : 715—718
- [28] Zhang H H, Wu Z F, Yang C F, et al. Spatial distributions and potential risk analysis of total soil selenium in Guangdong Province, China. *Journal of Environment Quality*, 2008, 37 (3) : 780—787
- [29] 魏明辉, 陈树清, 谷振飞, 等. 河北平原区表层土壤富硒成因初探. *河北地质*, 2012 (4) : 29—31
- Wei M H, Chen S Q, Gu Z F, et al. The causes of rich surface soil selenium in Hebei plain (In Chinese). *Hebei Geology*, 2012 (4) : 29—31
- [30] Goh K H, Lim T T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in astropical soil: Effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 2004, 55 (6) : 849—859
- [31] Shand C A, Eriksson J, Dahlin A S, et al. Selenium concentrations in national inventory soils from Scotland and Sweden and their relationship with geochemical factors. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 121: 4—14
- [32] Wang M C, Chen H M. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils. *Chemosphere*, 2003, 52 (3) : 585—593
- [33] Wang S S, Liang D L, Wang D, et al. Selenium fractionation and speciation in agriculture soils and accumulation in corn (*Zea mays* L.) under field conditions in Shaanxi Province, China. *Science of the Total Environment*, 2012, 427/428 (12) : 159—164
- [34] Mitchell K, Raoul M C, Thomas M J, et al. Selenium sorption and isotope fractionation: Iron (III) oxides versus iron (II) sulfides. *Chemical Geology*, 2013, 342: 21—28

Distribution of Selenium and Its Influencing Factors in Soils of Heilongjiang Province, China

CHI Fengqin^{1, 2} XU Qiang^{1, 2} KUANG Enjun¹ ZHANG Jiuming¹ WEI Dan¹ SU Qingrui¹ HAN Jinze^{1, 2}

(1 Soil Fertilizer and Environment Resources Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Soil Environment and Plant Nutrition of Heilongjiang Province, Harbin 150086, China)

(2 College of resources and environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract 【Objective】 Heilongjiang Province is the largest grain-producing province of China, and sits at the starting point of the Selenium (Se) -deficient belt of the country. In the light of the physical conditions and soil distribution in various regions of the province, agricultural soil samples, representative of the regions were collected for analysis of Se distribution and exploration of effects of soil physic-chemical properties on it, with a view to providing some providing scientific bases for the survey of environment background and the study of epi-geochemistry of soil selenium as well as human health. 【Method】 More than 400 soil samples from the topsoil layers (0~20 cm) of farmlands all over the province and 21 soil profiles of the major types of soils samples (21 of the province, together with 71 soil samples from genetic horizons of the profiles) were gathered and analyzed for content and distribution of soil Se and their relationships with soil properties, such as pH, SOC (Soil organic carbon) and PSD (Particle size distribution). 【Result】 Results show that the content of total selenium ranges from 0.008 to 0.660 mg kg⁻¹ with a mean value of 0.147 mg kg⁻¹, which means that on the whole the soils are in the category of Se deficiency or potential Se deficiency, with little in the category of high Se or excessive Se (Se-poisoning). Among the types of soils existing in the province, saline-alkali soil is the lowest in Se content (0.097 mg kg⁻¹), while Peat soil the highest (0.273 mg kg⁻¹); In most soil profiles Se accumulates mainly in the surface soil, and declines with soil depth, and in a few of them, Se distribution displays two peaks or one peak in the subsoil layer, too. Among the regions of the province, Daxinganling is the lowest in Se content (0.115 mg kg⁻¹), while Xiaoxinganling the highest (0.198 mg kg⁻¹). Among the administrative regions, Daxing'anling is the lowest (0.115 mg kg⁻¹), while Heihe city the highest (0.228 mg kg⁻¹). Correlation and regression analysis shows that soil Se content is significantly and positively related to soil total organic carbon (SOC) and soil clay content, but negatively to soil pH. 【Conclusion】 So, SOC content, clay content and soil pH are the main factors affecting selenium content of the topsoils in the studied area. Besides, soil parent material is also an important factor affecting the distribution of selenium in the soil. Whatever, SOC content plays a crucial role in the distribution and accumulation of Se in the profiles.

Key words Soil total selenium; Distribution characteristics; Soil profile; Soil organic matter; Heilongjiang Province

(责任编辑: 陈荣府)