

宁夏固原原州区土壤及农作物硒 地球化学特征及其研究意义



Pre-pub. on line: www.
geojournals.cn/georev

周文辉¹⁾, 李雪珍²⁾, 李永春¹⁾, 高琪¹⁾, 杨忠芳²⁾, 段轶仁²⁾

1) 中国地质调查局呼和浩特自然资源综合调查中心, 呼和浩特, 010010;

2) 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京, 100083

内容提要: 硒(Se)是人类和动物必需微量元素之一,为科学预测作物硒含量,实现富硒土地资源合理开发利用。本研究系统采集并分析了13042个表层土壤样品和313套玉米、164套马铃薯及其对应的根系土样品,研究了该区土壤Se含量分布特征及影响因素,分别建立了马铃薯、玉米可食部分Se含量的BP神经网络预测模型,对富Se农作物种植区进行了合理规划。结果表明:土壤Se含量均值是0.164 $\mu\text{g/g}$,空间分布不均匀,研究区内清水河平原地区出现富硒区且连片分布。研究区土壤硒元素含量主要受其成土母质控制,岩石经风化剥蚀、随河水迁移和农业灌溉,伴随着有机质含量增加,造成第四系冲洪积平原Se含量增加。研究区马铃薯、玉米籽实富Se率分别为82.32%和38.02%,且重金属含量不超标,具备开发富硒农产品的潜力。农作物籽实Se含量主要与根系土中Se、S、pH和有机质含量有关,通过作物籽实Se含量预测模型规划出研究区富Se马铃薯种植区面积为1050.11 km^2 ,富Se玉米种植区面积19.19 km^2 。该认识可为当地富硒农产品种植区规划及作物种植调整提供依据。

关键词: 表层土壤;分布特征;富Se农作物;预测模型;宁夏固原

近年来,硒(Se)作为人类和动物必需微量元素之一,与人类健康的关系日益受到人们的重视。Se的生物学功能具有多面性,适量的Se对于生物体具有积极促进作用,可增强动物的免疫力,增强人体的抗癌抗衰老能力(张艳玲等,2002;刘军平等,2020);过量的Se会导致慢性或急性中毒,甚至会影响人类神经和智力发育(Rayman, 2000; Wilber, 1980);缺乏Se可导致人畜发生克山病、白肌病、大骨节病等(张丽珊等,1990;吕瑶瑶等,2012; Adams et al., 1999)。

众多土壤、环境等领域学者为查清土壤硒的含量、形态、来源、空间分布特征及其控制因素等开展了大量研究(孙朝等,2010;时章亮等,2020;王锐等,2020; Qin et al., 2013; 梁楠等,2020; 顾涛等,2020; 易芬等,2022)。中国地质学会及时开展了天然富硒土地认定工作(高梦瑶等,2020, 2021)。土壤作为陆地系统元素表生地球化学循环的核心,为植物生长提供养分,植物可以通过食物链提供Se以满足人体需要(张艳玲等,2002)。人们对补Se的认识

与需求越来越强,而进食富Se食物是日常生活中最安全有效的补Se途径(Vu et al., 2019; 高柱等, 2014),所以利用富Se土地种植和开发天然富Se农产品具有重要意义。

固原市原州区地区土壤中重金属元素含量低、有益元素含量高,尤其是Se。故该地区具有利用富Se土壤、优先规划和开发天然富Se农产品的巨大潜力。这是提高农产品经济价值、发展效益农业的新途径。本文以固原市原州区为研究区,在土地质量地球化学调查取得的土壤主要理化指标以及大宗农作物和根系土Se含量等数据,研究土壤Se分布规律、大宗农作物籽实和根系土之间Se迁移转化规律及其影响因素,建立大宗农作物籽实Se含量的预测模型,以期研究区合理开发利用富硒农产品提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

固原市原州区地处宁夏回族自治区南部,总面

注:本文为中国地质调查局项目河套平原五原—固原耕地区土地质量地球化学调查(编号:DD20191015)的成果。

收稿日期:2022-07-10;改回日期:2023-01-17;网络首发:2023-01-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2023.01.105

作者简介:周文辉,男,1980年生,正高级工程师,主要从事土地质量地球化学调查和研究;Email:zhouwenhui8005@163.com。通讯作者:

李雪珍,女,1992年生,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学;Email:xuezhenli615@163.com。

积 2739 km²,东经 105°08′~106°32′,北纬 35°34′~36°38′。区内主要水系是清水河,发源于六盘山(张树海和魏固宁,2012)。地貌类型以黄土丘陵为主,占全区的总面积的 52.3%。地处黄土高原暖温半干旱气候区,是典型的大陆性季风气候,年平均气温 5~7℃,区内年平均降水量 492.2 mm,降水集中在

7、8、9 三个月。区内黄绵土分布面积最大,约占总面积的 64.7%,其他土壤类型有黑垆土、新积土、潮土、灰褐土和粗骨土(图 1a)。主要土地利用方式为旱地,主要大宗农作物为玉米和马铃薯。该区成土母岩复杂,出露的地层主要为第四纪风积物黄土,古近系—新近系泥岩、砂岩;白垩纪泥岩、灰岩、页岩

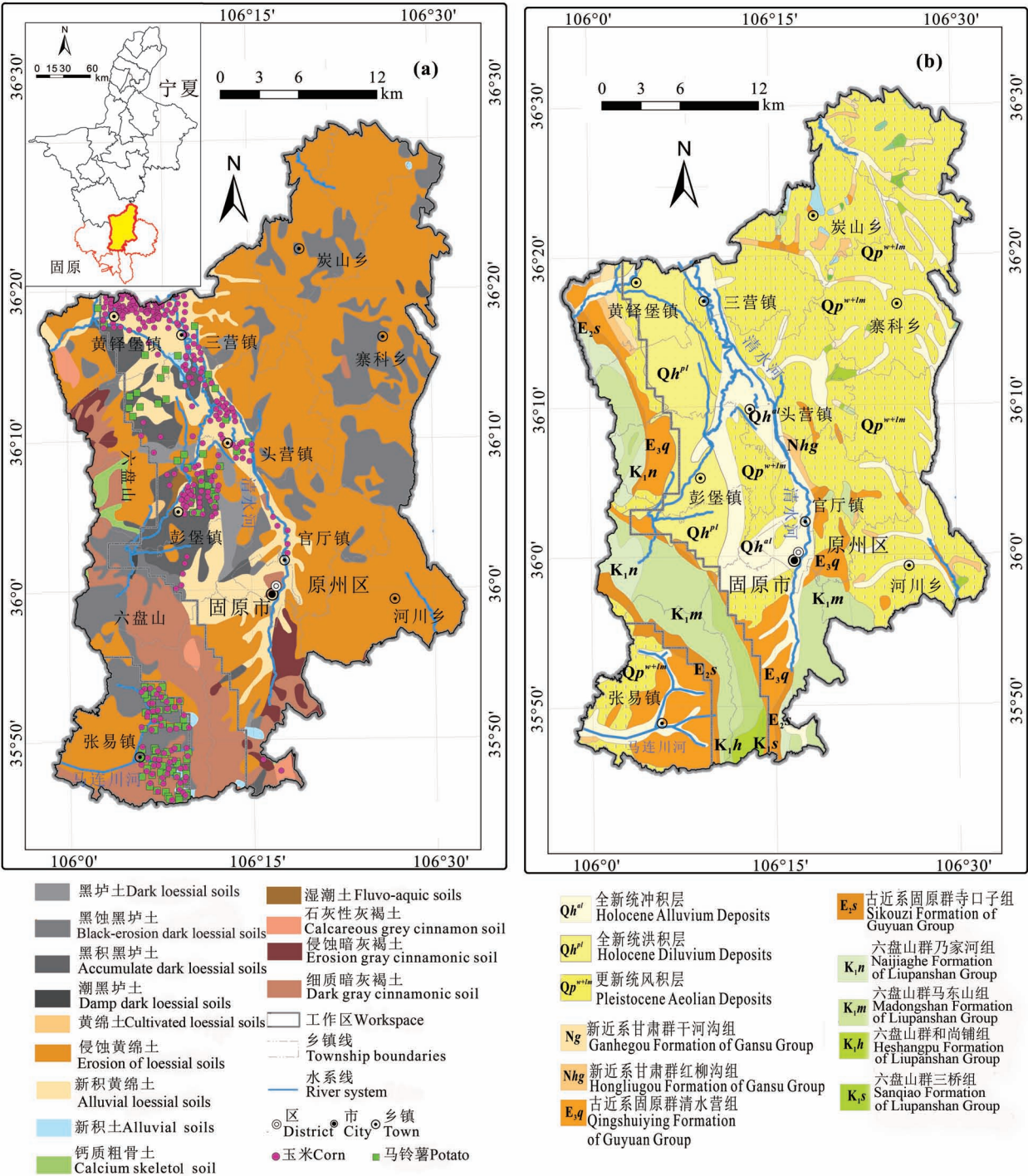


Fig. 1 Sampling, Geological diagramlocations in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

(图 1b)。

1.2 样品采样处理

2019 年 5~12 月,中国地质调查局呼和浩特自然资源综合调查中心根据《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)(中华人民共和国国土资源部,2016)和《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)(DZ/T0258—2014)(中华人民共和国国土

资源部,2014)的有关要求,在固原市原州区(除六盘山自然保护区)进行了 1:5 万土地质量地球化学评价工作。表层土壤采样点平均密度为 6 点/km²,其中,耕地的表层土壤采样密度为 8 点/km²,非耕地的采样密度为 4 点/km²,采样深度为 0~20 cm,每个样品由 3~5 个子样品等量混合而成(图 2a、2b)。表层土壤样品总数为 13042 件。

在作物收获期,分别采集 313 套玉米、164 套马



图 2 宁夏固原市原州区面积性土壤、农作物采样

Fig. 2 Area-based soil and crop sampling maps in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

(a) 面积性土壤采样过程;(b) 面试性土壤采样样品;(c) 玉米采样过程;(d) 马铃薯采样过程

(a) area soil sampling process; (b)interview soil sampling sample; (c) maize sampling process; (d)potato sampling process

铃薯,每件玉米和马铃薯样品由三个子样点的玉米棒和马铃薯等量组成(图 2c、2d),将采集后的农作物籽实放置于网兜内,悬挂于阴凉处,晾干脱粒后、马铃薯清洗掉泥土后送实验室。在采集农作物籽实的同时,采集对应的根系土,将马铃薯、玉米根系拔起之后,抖落根系的土壤,根系土采集深度依农作物根系深度而定,所有分样点抖落的土壤均匀混合后,采用四分法,选取 1000 ~ 2000 g 样品,装入干净的布袋内带回驻地阴干加工,方法同面积性表层土壤。

1.3 分析质量控制

土壤样品分析由内蒙古自治区矿产实验研究所承担,严格按照《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258—2014)(中华人民共和国国土资源部,2014)、《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005—03)(中国地质调查局,2005)、《区域地球化学勘查规范》(DZ/T 0167—2006)(中华人民共和国国土资源部,2006)和《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279—2016)(中华人民共和国国土资源部,2016)中地球化学样品分析测试质量要求及质量控制的有关规定执行。在实验试验过程中,采用 12 个国家一级标准物质控制样品(GSS1-12)和重复样品进行准确度(ΔLgC)和精密度(RD)的控制。

$$\Delta \lg C = |\lg C_i - \lg C_s|$$
 (1)
其中 C_i 为标准样品的检验结果, C_s 为标准值;

$$RD = \frac{|A_1 - A_2| + |A_1 + A_2|}{2} \times 100$$
 (2)
其中 A_1 和 A_2 分别为基本分析样品和重复样品的测试结果。

重要的是要确保各项指标的通过率达到 98% 以上,各项质量指标均达到或超过《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T0258—2014)(中华人民共和国国土资源部,2014)的要求。表层土壤、农作物根系土土壤、农作物籽实样品元素分析检出限分别见表 1、表 2。表层土壤、农作物根系土各元素分析

的准确度(ΔLgC)在 0.49% ~ 1.92% 之间,精密度在 0.40% ~ 7.56% 之间;农作物籽实样品各元素分析的准确度在 0.90% ~ 1.56% 之间,精密度在 3.39% ~ 8.54% 之间。所有样品分析测试的准确度和精密度满足规范要求,分析质量可靠。

表 1 宁夏固原市原州区面积性表层土壤、农作物根系土壤元素分析测试的准确度和精密度(单位 μg/g)(武芝亮等,2021)

Table 1 Accuracy and precision of soil elemental analysis tests for area-based topsoil and crop root system in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia (μg/g) (Wu Zhiliang et al., 2021&)

元素 (指标)	检测方法	检出限 (D _L)	RD 均值 (%)	ΔLgC 均值 (%)
SiO ₂	X 射线荧光光谱法(XRF)	0.06 *	3.84	1.56
Al ₂ O ₃		0.02 *	2.54	0.90
P		8	3.39	1.35
Mn		10	2.60	0.80
CaO		0.03 *	2.84	0.87
Cr		5	2.74	0.69
S	高频燃烧—红外吸收光谱法 IR	8	5.48	1.92
Se	原子荧光光谱法 HG-AFS	0.01	7.56	1.04
As		0.06	3.89	0.97
Hg		0.0005	4.37	1.20
有机碳	重铬酸钾容量 VOL	0.05 *	3.54	1.23
pH	电位法 ISE	0.1 **	1.26	0.49
MgO	电感耦合等离子体原子 发射光谱法 ICP-OES	0.03 *	4.40	1.48
TFe ₂ O ₃		0.04 *	1.26	1.21
Na ₂ O		0.04 *	0.40	1.12
K ₂ O		0.04 *	0.45	1.17
Cd	石墨炉—原子吸收光谱法(GF-AAS)	0.02	3.62	1.28
Pb	电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)	2	2.53	0.92

注: (1)“*”计量单位为%, “**”为无量纲; (2) 只对农作物根系土元素 TFe₂O₃、Na₂O、K₂O、SiO₂、Al₂O₃ 进行了分析, 面积性表层土壤未测试分析。 (1) * unit of measurement is %, ** is dimensionless; (2) only crop root soil elements TFe₂O₃, Na₂O, K₂O, SiO₂, Al₂O₃ were analysed, area topsoil was not tested and analysed.

表 2 宁夏固原市原州区农作物籽实元素分析检出限(单位 μg/g)
Table 2 The detection limit of element contents in crop grains in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

元素 (指标)	检测方法	检出限 (D _L)	RD 均值 (%)	ΔlgC 均值
As	原子荧光光谱法 HG-AFS	0.01	3.84	1.56
Hg		0.0005	8.54	0.90
Se		0.005	7.56	1.04
Cd	电感耦合等离子体质谱法 ICP-MS	0.001	3.39	1.35
Pb		0.005	4.24	1.26
Cr		0.5	5.65	1.49

1.4 数据处理

用元素富集系数 BCF (Bioconcentration Factors) 来表示作物样品中元素含量与根系土中相应元素含量的比率,可以反映作物对土壤元素的吸收富集能力和元素的生物有效性, BCF 值越高代表植物富硒能力越强 (Chopra and Pathak, 2015), 公式如下:

$$BCF = \frac{w_{\text{农作物}}}{w_{\text{土壤}}} \quad (3)$$

式中, BCF 表示元素的富集系数; $w_{\text{农作物}}$ 为 Se 在作物中的质量分数,单位为 $\mu\text{g/g}$; $w_{\text{土壤}}$ 为 Se 元素在根系土中的质量分数,单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

BP (Back Propagation) 神经网络模型是由输入层、隐藏层和输出层组成的神经网络周政, 2008)。神经网络上一层各神经元通过传递函数实现对下一层各神经元的全连接, 同层神经元之间没有连接。训练过程主要是依据神经网络实际输出与期望输出之间误差的负梯度方向, 从后往前逐层迭代修正各层神经元之间的连接权重。

使用 Rstudio 中的神经网络工具箱, 对研究区马铃薯和玉米籽实中 Se 的富集系数集进行神经网络的学习训练。神经网络的隐藏层神经元个数的确定过程较为复杂, 目前如何选取最优的隐藏层神经元个数还没有完善的理论指导。为保证神经网络快速收敛及准确度, 神经网络隐藏层的神经元个数设置为输入层神经元个数 $n + 1$, 采用 Levenberg—Marquardt 算法, 隐藏层和输出层中神经元之间采用的激活函数为 sigmoid 函数 (周政, 2008):

$$F(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (4)$$

选取与玉米籽实 Se、马铃薯 Se 积累密切相关的土壤性质作为预测玉米籽实 Se、马铃薯 Se 生物富集因子 (BCF) 的输入数据。将研究区内的样本数据集进行随机八二抽样, 即将 80% 的数据作为训练数据集, 20% 的数据作为验证数据集。对输入数据进行对数处理, 提高神经网络模型的准确性。训练集用于发现输入和观察到的输出之间的关系, 测试集用于评估神经网络模型的性能。

为了衡量模型的准确度和精确度, 选取了相关系数 (R)、平均绝对误差 (MAE)、均方根误差 ($RMSE$)、平均相对

误差 (MRE) 为评价指标 (侯艺璇等, 2018; Mosaffaei et al., 2020)。各指标计算公式如下:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |e_i - o_i| \quad (5)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (e_i - o_i)^2} \quad (6)$$

$$MRE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|e_i - o_i|}{o_i} \times 100\% \quad (7)$$

式中: e_i 为第 i 件农作物样品富集系数的预测值, o_i 为第 i 件农作物样品富集系数实测值, n 为实测的样品数量。 MAE 表示预测值和实测值之间绝对误差的平均值, $RMSE$ 表示预测值与实测值之间的偏差程度, 能很好地反映预测模型的精度, MRE 表示预测值的离散程度。这三个参数越小, 则表示模型越好。

借助 Word Processing System 和 IBM SPSS Statistics 23 完成了描述统计、Pearson 相关分析、散点图绘制, 用 ArcGIS10.2 软件分别完成了图件绘制。

2 结果和讨论

2.1 土壤中 Se 含量及分布特征

按照表层土壤 Se 含量平均值加减 3 倍标准差剔除 Se 含量异常值, 剔除后计算得到研究区表层土壤 Se 含量背景值是 $0.164 \mu\text{g/g}$, 略低于中国土壤 Se 含量均值 ($0.200 \mu\text{g/g}$), 而与中国黄土 Se 含量平均值 ($0.160 \mu\text{g/g}$) 一致 (黄淇等, 2013), 含量变化范围不大, 介于 $0.157 \sim 0.187 \mu\text{g/g}$ 。中位值是 $0.161 \mu\text{g/g}$, 中位值略小于平均值, 标准差为 $0.037 \mu\text{g/g}$, 变异系数为 25.89%, 属于中等变异程度, 表明研究区表层土壤 Se 的空间分布并不均匀。研究区土壤 pH 均值为 8.5, 变化范围为 $7.5 \sim 10.1$, 属碱性土壤。

富硒土壤的圈定主要依据富硒土壤的划分标准 (黄淇等, 2013)。因我国地域辽阔, 土壤类型多样, 因此要结合所在地区区域土壤硒含量资料来确定

表 3 土壤硒分级标准 ($\mu\text{g/g}$)

Table 3 Classification standard of soil selenium ($\mu\text{g/g}$)

土地质量地球化学评价 规范土壤硒分级标准	缺乏 ≤ 0.125	边缘 0.125~0.175	适量 0.175~0.40	高 0.40~3.0	过剩 > 3.0
宁夏富硒土壤标准	Ⅳ级 (缺硒) < 0.116	Ⅲ级 (低硒) 0.116~0.175	Ⅱ级 (足硒) 0.175~0.222	Ⅰ级 (富硒) > 0.222	
原州区土壤硒 丰缺等级	五等 (缺硒) ≤ 0.125	四等 (低硒) 0.125~0.175	三等 (足硒) 0.175~0.222	二等 (富硒) 0.222~0.300	一等 (过剩) > 3.0

富硒土壤的划分标准,故本研究结合《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)(中华人民共和国国土资源部,2016)和《宁夏富硒土壤标准》(DB64/T1220—2016)(宁夏回族自治区质量技术监督局,2017)中给出的土壤硒分级标准,得到原州区土壤硒丰缺等级标准(表 3)。研究区一等过剩($> 0.300\text{ }\mu\text{g/g}$)面积为 23.85 km^2 ,占总面积的 1.06% ;二等富硒($0.222\sim 0.300\text{ }\mu\text{g/g}$)的面积为 89.57 km^2 ,占总面积的 3.99% 。三等足硒($0.175\sim 0.222\text{ }\mu\text{g/g}$)的面积为 594.78 km^2 ,占总面积的 26.48% 。研究区表层土壤 Se 的空间分布并不均匀(图 3),土壤中 Se 含量空间上由西到东呈现出土壤硒含量逐渐降低的趋势。土壤 Se 含量高值区主要分布在清水河平原地区,在北部黄铎堡—三营镇、中部彭堡镇以北,在固原市南部清水河上游地区也有高值区零星分布,在张易镇主要沿马连川河分布。总体而言,研究区 Se 含量适中及以上的表层土壤所占比例约 30% ,且具有连片分布的特点,具备一定的开发富 Se 土地资源和农产品的潜力。

成土母质通常是影响土壤硒含量高低的主要原因(刘晓波等,2017;田欢,2017)。研究表明,我国高硒、低硒土壤的形成与母岩类型密切相关(王美珠,1996),恩施黑色页岩中 Se 平均含量可达数百 $\mu\text{g/g}$,是高硒土壤形成的重要条件(余涛等,2018;李家熙,2000)。富含泥质、炭质和有机质的沉积岩中硒含量较

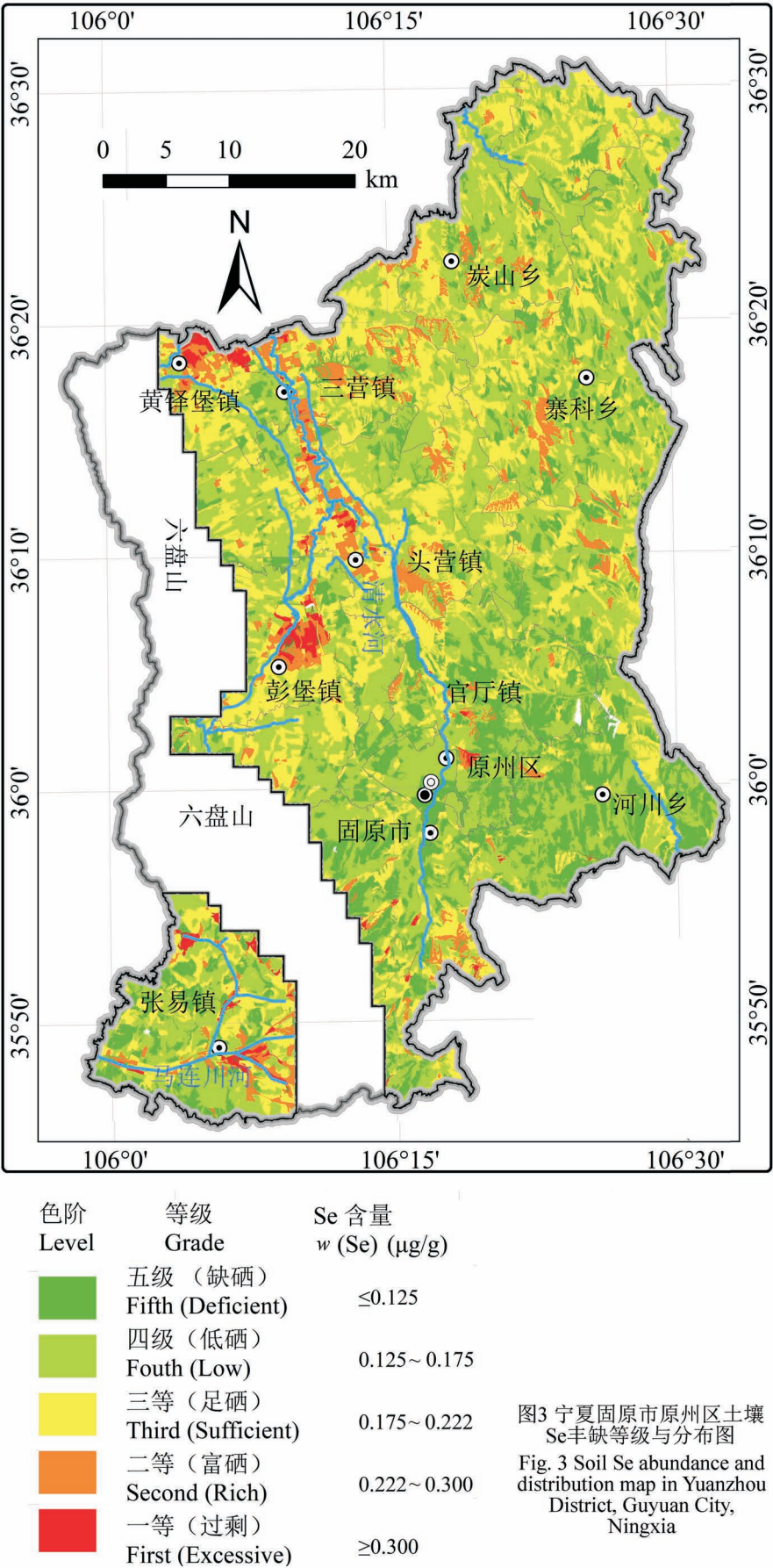


图3 宁夏固原市原州区土壤 Se丰缺等级与分布图
Fig. 3 Soil Se abundance and distribution map in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

表 4 宁夏固原市原州区不同地层土壤中 Se 含量

Table 4 Se content in rocks and soil of different strata in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

系	地层	岩性	样品数量	最小值 (μg/g)	最大值 (μg/g)	平均值 (μg/g)	标准差 (μg/g)	变异系数 (%)
白垩系	三桥组、和尚铺组	砂砾岩、泥岩、泥灰岩、灰岩	39	0.117	0.237	0.177	0.027	15.25
	马东山组	泥页岩、泥灰岩、灰岩与油页岩	343	0.056	0.381	0.159	0.047	29.56
	乃家河组	砂岩、泥岩、泥灰岩、灰岩及石膏层	39	0.097	0.294	0.157	0.044	28.03
第三系	红柳沟组	砂砾岩、沙质泥岩、粉砂岩	131	0.085	0.244	0.161	0.039	24.22
	清水营组	泥岩、砂岩、石膏层	931	0.045	1.506	0.160	0.074	46.25
	寺口子组	砂砾岩、粉砂岩、泥岩	131	0.066	0.527	0.167	0.069	41.32
第四系	风积层	黄土	6377	0.073	0.594	0.157	0.038	24.2
	冲积层、洪积层	砂砾石、粘质砂土	4884	0.06	1.886	0.183	0.074	40.44

高,如中生代的黑页岩和煤层等,而砂岩中硒含量较低(宋明义等,2012;宋明义等,2013)。硒元素从岩石到土壤的迁移一方面与富硒岩石风化成壤作用有关,另一方面与水系沉积物和底泥为介质、水流搬运堆积有关(王锐等,2017;杨映春等,2017)。本研究 中 Se 含量高值区主要与第四系冲积物和洪积物(清水河、马连川河)、古近系清水营组的分布相吻合(图 1b、图 3)。故高值区土壤 Se 富集一方面受控于上游岩石风化剥蚀成壤作用,因白垩系马东山组、乃家河组,古近系清水营组、寺口子组地层岩石中都具有较高的 Se 含量(表 4);另一方面,河流两岸土壤多为水浇地等耕作土,上游岩石的高含量的 Se 通过河流的搬运作用以及农业灌溉,造成了第四纪冲洪积平原的富集。再者,土壤中含有较高的有机质,分析表明土壤中 Se 与有机质呈正相关关系(图 4),Se 为亲生物元素,伴随着有机质含量增加,在土壤中 Se 的含量也相应增加(刘晓波等,2017;时章亮等,2020)。高值区土壤 Se 均有丰富而稳定的硒来源,并决定了富硒土壤可持久利用。

2.2 农作物籽实 Se 含量特征

参照宁夏富硒农产品标准(DB64/T 1221—2016)(宁夏回族自治区质量技术监督局,2017)、安康市富硒食品硒含量分类标准(DB6124.01—2010)(安康市质量技术监督局,2017)和中国食品成分表(杨月欣,2019),对本次采集的马铃薯、玉米的硒元素富集状况进行了分析评价(表 5),结果表明,玉米籽实 Se 含量均值为 0.050 μg/g,马铃薯 Se 含量均值为 0.028 μg/g。玉米、马铃薯都有一定的富硒样

本,马铃薯的富硒件数为 135,玉米的富硒件数为 119。富硒率:马铃薯>玉米籽实。

根据宁夏富硒农产品标准(DB64/T 1221—2016)(宁夏回族自治区质量技术监督局,2017),富硒玉米的硒含量为 0.04 ~ 0.30 μg/g,38.02%的玉米籽实符合富硒玉米的标准。玉米籽实 Se 含量高于 0.04 μg/g 的样品在富硒土壤(Se ≥ 0.222 μg/g)中占比 69.35%(86 件)(图 5a),但在非富硒土壤中(Se ≤ 0.222 μg/g)占比 17.46%(33 件)。同时,8.95%(28 件)玉米籽实 Se 含量低于 0.04 μg/g 存在于富硒土壤中。

根据安康市富硒食品硒含量分类标准(DB6124.01—2010)(安康市质量技术监督局,

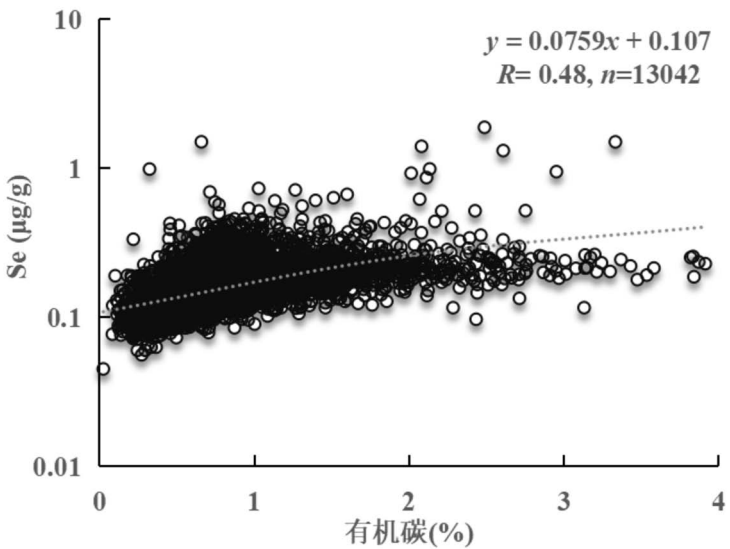


图 4 宁夏固原市原州区土壤中 Se 与有机碳的相关关系图

Fig. 4 Correlation between Se and organic carbon in soils in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

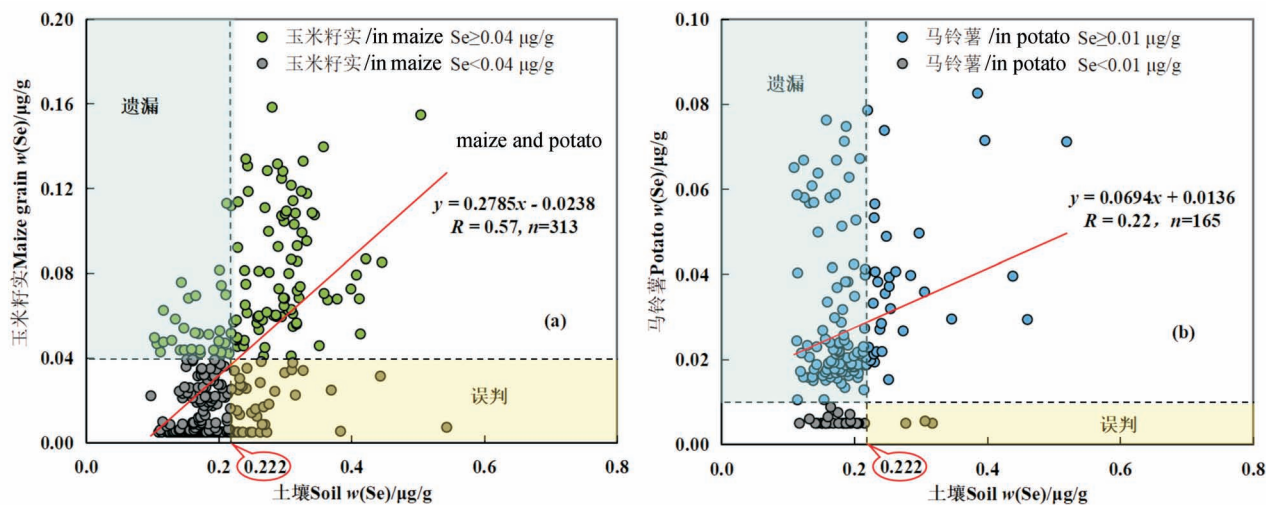


图 5 宁夏固原市原州区农作物籽实 Se 与根系土 Se 含量关系散点图 (a) 玉米、(b) 马铃薯
Fig. 5 The relationship between Se content in the root soil and maize grains, potato:
(a) Maize; (b) Potato in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

2017) 和中国食品成分表(杨月欣,2019),富硒马铃薯的硒含量为 0.01 ~ 0.10 μg/g,82.32%的马铃薯符合富硒马铃薯的标准。马铃薯 Se 含量高于 0.01 μg/g 样品在富硒土壤($Se \geq 0.222 \mu\text{g/g}$)中占比 90.91%(30 件)(图 5b),但在非富硒土壤中($Se \leq 0.222 \mu\text{g/g}$)占比高达 80.15%(105 件)。同时,9.09%(3 件)马铃薯 Se 含量低于 0.01 μg/g 存在于富硒土壤中。

以上结果表明,传统的基于土壤全硒含量的方法开发天然富硒玉米和富硒马铃薯,导致非富硒地区的“遗漏”和“误判”(图 5a、5b)(Ma et al., 2022),富硒农作物并不一定生产在富硒土壤,反而非富硒土壤中也会存在富硒农作物。所以仅利用土壤中 Se 含量水平仍不能准确地判断是否能生产出富硒农产品。

另外,根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB2762—2017)(国家卫生和计划生育委员会,2017)对研究区的马铃薯、玉米籽实的 Pb、Cd、Hg、Ni 和 As 元素含量超标状况进行统计,结果表明研究区马铃薯、玉米籽实几乎无重金属元素超标情况(表 6),仅 Cr 在少量农作物中超标,超标率较低。并且研究区所有土壤样品 5 项重金属元素含量均低于《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618—2018)(生态环境部,2018)中风险筛选值(表 6),表明研究区土地绿色清洁无污染,在发展绿色农业方面具有先天优势。因此,研究区有开发

富 Se 农产品的巨大潜力,为了提高土地利用效率和农业生产力,必须探索新方式,在研究区高效、精确地生产富硒玉米和富硒马铃薯。

表 6 宁夏固原市原州区土壤、玉米籽实和马铃薯中
重金属元素限量标准与超标率
Table 6 Limits and exceedances of limits for heavy metals in
soil, maize seeds and potatoes in Yuanzhou District,
Guyuan City, Ningxia

类型	元素	Pb	Cd	Hg	As	Cr
土壤, n = 13042	标准(μg/g)	170	0.8	3.4	25	250
	超标数	0	0	0	0	0
	比例(%)	0	0	0	0	0
玉米, n = 313	标准(μg/g)	0.2	0.1	0.02	0.5	1
	超标数	0	0	0	0	3
	比例(%)	0	0	0	0	0.96
马铃薯, n = 164	标准(μg/g)	0.2	0.1	0.01	0.5	0.5
	超标数	0	0	0	0	10
	比例(%)	0	0	0	0	6.09

注:研究区的 pH 均在 7.5 以上,故选用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618—2018)中的 pH>7.5 时的风险筛选值。The pH in the study area is above 7.5, so the risk screening value for pH > 7.5 in the Soil environmental quality - Risk control standard for soil contamination of agricultural land (Trial) (GB 15618—2018) was used.

2.3 农作物籽实 Se 富集能力及影响因素
为了表征农作物 Se 含量相对于土壤 Se 含量的富集程度,本文采用富集系数 BCF 衡量作物籽实吸收 Se 能力的大小,由公式(3)计算可知,马铃薯和

玉米籽实 Se 富集系数 BCF 的变化范围分别为 $0.014 \sim 0.0566$ 、 $0.016 \sim 0.598$, 平均值分别为 0.159 、 0.147 (表 7)。结果表明,在硒元素吸收富集能力上,玉米吸收能力较强,马铃薯次之。对比农作物 Se 的生物富集系数和富硒率可以看出(表 5、表 7),农作物富硒比例与富硒程度一方面与农作物对硒的吸收程度有关,一方面也与土壤 Se 的总量或生物活性有关(Dinh et al., 2019)。

表 7 宁夏固原市原州区农作物 Se 富集系数 BCF
Table 7 Crop Se enrichment factor BCF in
Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

农作物	件数	BCF 最小值	BCF 最大值	BCF 平均值
玉米	313	0.014	0.566	0.159
马铃薯	164	0.016	0.598	0.147

由表 8 可见,使用皮尔逊相关系数来评价农作物 Se 的 BCF 与土壤性质之间的关系。玉米籽实 Se 富集系数与土壤 CaO 、 pH 和 SiO_2 呈显著正相关,与有机碳、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 Mn 、 S 和 P 呈负相关。马铃薯 Se 富集系数与土壤 CaO 、 pH 呈正相关,与 Na_2O 、 TFe_2O_3 、 K_2O 、有机碳、 Mn 、 S 和 SiO_2 呈负相关。

Se 生物富集系数与有机碳呈负相关关系,表明土壤有机碳对马铃薯和玉米吸收 Se 均显示了明显的抑制作用,这与瞿建国等人的研究发现可溶态 Se 与有机质含量呈负相关的结果一致(瞿建国等, 1998;瞿建国等,1997),原因可能是有机物与金属结合形成的复合体可以提供重要的硒吸附基团,从而使土壤可溶态硒含量降低减少,抑制农作物对 Se 的吸收。Se 和 S 两种元素的化学性质相似,且两者之间可以相互吸附、固定,易以类质同象共存(谢薇等, 2019),土壤中 S 元素的赋存有利于 Se 元素的富集,但有研究表明,当 S 元素含量过高时,Se 和 S 会产生一定的拮抗作用,可能导致农作物对 Se 的吸收减少(安永龙, 2020),原因是农作物对 Se 的吸收主要受硫酸盐转运的影响,当土壤 S 和 Se 的浓度较高时, SO_4^{2-} 比 SeO_4^{2-} 先进入农作物体内,进而抑制农作物对 SeO_4^{2-} 的吸收,而当土壤 S 和 Se 浓度较低时, SO_4^{2-} 与 SeO_4^{2-} 同时进入农作物体内,有利于农作物对 SeO_4^{2-} 的吸收。(Girling, 1984; 武芝亮等, 2021)。研究区为碱性土壤环境,研究表明碱性

环境下的土壤 Se 容易遭到淋失,不利于土壤 Se 的固定,但可能有益于植物 Se 吸收利用(刘晓波等, 2017)。土壤 Mn 对 Se 含量的控制作用主要是由于土壤中含 Mn 的氧化物对 Se 的吸附作用或者与 Se 形成难溶配合物导致了土壤 Se 的富集(刘晓波等, 2017)。所以,在富 Se 土地评价与开发利用中,要综合考虑土壤中 Se 含量水平与土壤其他组分含量的影响。

2.4 作物籽实 Se 含量预测模型建立与验证

为了研究区特色富硒农产品开发利用,基于土壤—玉米籽实和土壤—马铃薯预测模型计算的土壤 Se 含量应当被准确预测。因此,根据土壤理化性质,选取玉米籽实和马铃薯 BCF_{Se} 的影响因子,构建神经网络预测模型,对研究区中玉米籽实和马铃薯的 BCF_{Se} 进行预测,并根据结果确定其农作物富硒最佳种植位置。

玉米籽实和马铃薯的 BCF_{Se} 往往是多种因素共同作用的结果,其作用机理较为复杂,很难估计它们的独立作用,需要综合考虑各影响因子间的交互作用。由表 8 可知,玉米和马铃薯 BCF_{Se} 与土壤理化性质具有不同的相关系数,表明不同的农作物具有不同的影响因子。因此选取了与 BCF_{Se} 相关性较高的因子作为神经网络模型的输入因子,如表 9 所示。

玉米籽实和马铃薯的 BCF_{Se} 预测模型的绝对误差均值 MAE 分别为 0.1766 、 0.1279 ,预测值与实测值之间的偏差程度 $RMSE$ 分别为 0.2111 、 0.1499 ,离散程度 MRE 分别为 0.3763 、 0.2656 (表 10),说明两个预测模型的准确度和精确度都比较好。马铃薯和玉米籽实 BCF_{Se} 的预测值与实测值

表 8 宁夏固原市原州区农作物 Se 富集系数 BCF 与土壤性质相关系数表
Table 8 Table of correlation coefficients between crop Se enrichment
factor BCF and soil properties in Yuanzhou District, Guyuan City,
Ningxia

农作物	Na_2O	Al_2O_3	TFe_2O_3	MgO	CaO	K_2O
玉米	-0.097	-0.505**	-0.339**	-0.021	0.004	-0.285**
马铃薯	-0.190*	-0.139	-0.190*	-0.05	0.115	-0.403**
农作物	有机碳	Mn	P	S	pH	SiO_2
玉米	-0.244**	-0.532**	-0.295**	-0.114*	0.353**	0.175**
马铃薯	-0.488**	-0.250**	-0.089	-0.214**	0.024	-0.192**

注: ** 在 $P<0.01$ 水平下显著相关; * 在 $P<0.05$ 水平下显著相关。除 pH 外,其他土壤性质的数据均进行了对数变换。* * Significantly correlated at the $P<0.01$ level; * significantly correlated at the $P<0.05$ level. Except for pH , other data are logarithmically transformed

表 9 宁夏固原市原州区不同农作物 Se 富集系数的神经网络模型输入因子

Table 9 Neural network model input factors for Se enrichment coefficients of different crops in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

玉米		马铃薯	
变量	因子	变量	因子
X1	有机碳	X1	有机碳
X2	pH	X2	Mn
X3	P	X3	S
X4	Mn	X4	

注：除 pH 外，各项指标均经过了对数变换。Except for pH, other data are logarithmically transformed.

表 10 宁夏固原市原州区农作物-根系土 Se 神经网络模型精度评价指标

Table 10 Crop-root soil Se neural network model accuracy evaluation index in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

农作物类型	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>RMSE</i> (%)	<i>MAE</i> (%)	<i>MRE</i> (%)
玉米	62	0.614	21.11	17.66	37.63
马铃薯	33	0.638	14.99	12.79	26.56

相关性非常好，相关系数分别为 $R = 0.614$ (图 6a)、 $R = 0.638$ (图 6b)，均达到 0.01 水平上的显著相关，表明所建模型能够较好地预测马铃薯和玉米籽实的 BCF_{-Se} 。

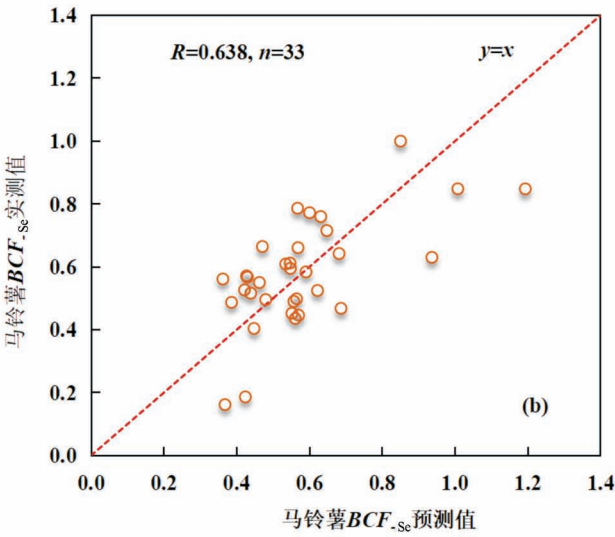
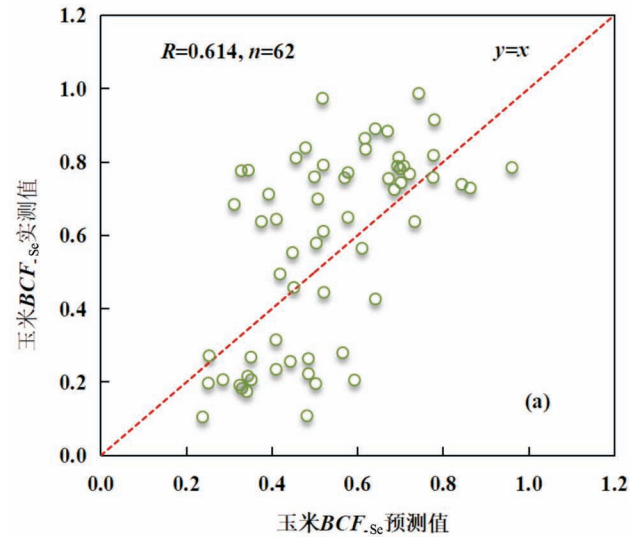


图 6 宁夏固原市原州区不同农作物 BCF_{-Se} 预测值和实测值的散点图(归一化):(a) 玉米、(b) 马铃薯

Fig. 6 Scatter plot of predicted and measured values of BCF_{-Se} for different crops (normalized):
(a) Maize; (b) Potato in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

如前 2.2 所述,土壤中 Se 含量水平高并不能完全等同于能够生产出富硒农产品,利用构建的马铃薯和玉米籽实的 BCF_{-Se} 预测模型和土地质量地球化学调查获得的面积性土壤元素含量,就可以得到富硒马铃薯和富硒玉米生产种植区域。根据宁夏富硒农产品标准 (DB64/T 1221—2016) (宁夏回族自治区质量技术监督局,2017)、安康市富硒食品硒含量分类标准 (DB6124.01—2010) (安康市质量技术监督局,2017) 和中国食品成分表 (杨月欣,2019),分别按照马铃薯 Se 含量大于 $0.01\text{ }\mu\text{g/g}$,玉米籽实 Se 含量大于 $0.04\text{ }\mu\text{g/g}$ 给出了研究区富硒马铃薯、富硒玉米生产规划图 (图 7)。

从预测结果可知,研究区富硒马铃薯种植面积为 1050.11 km^2 (1575163.02 亩),占耕地面积的 93.73%,主要分布于研究区西部地区的黄铎堡镇、三营镇、头营镇、彭堡镇和张易镇等地区 (图 7a),马铃薯可作为研究区主要的富硒农作物。研究区富硒玉米种植面积 19.19 km^2 (28790.58 亩),占耕地面积的 1.71%,零星分布于黄铎堡镇、三营镇、头营镇、彭堡镇和张易镇等 (图 7b)。

3 结论

(1) 宁夏固原原州区土壤 Se 含量均值是 $0.164\text{ }\mu\text{g/g}$,空间分布不均匀,研究区内清水河平原地区出现富硒区且连片分布,具备开发富 Se 土地资源和农产品的潜力。研究区土壤硒元素含量主要受成土

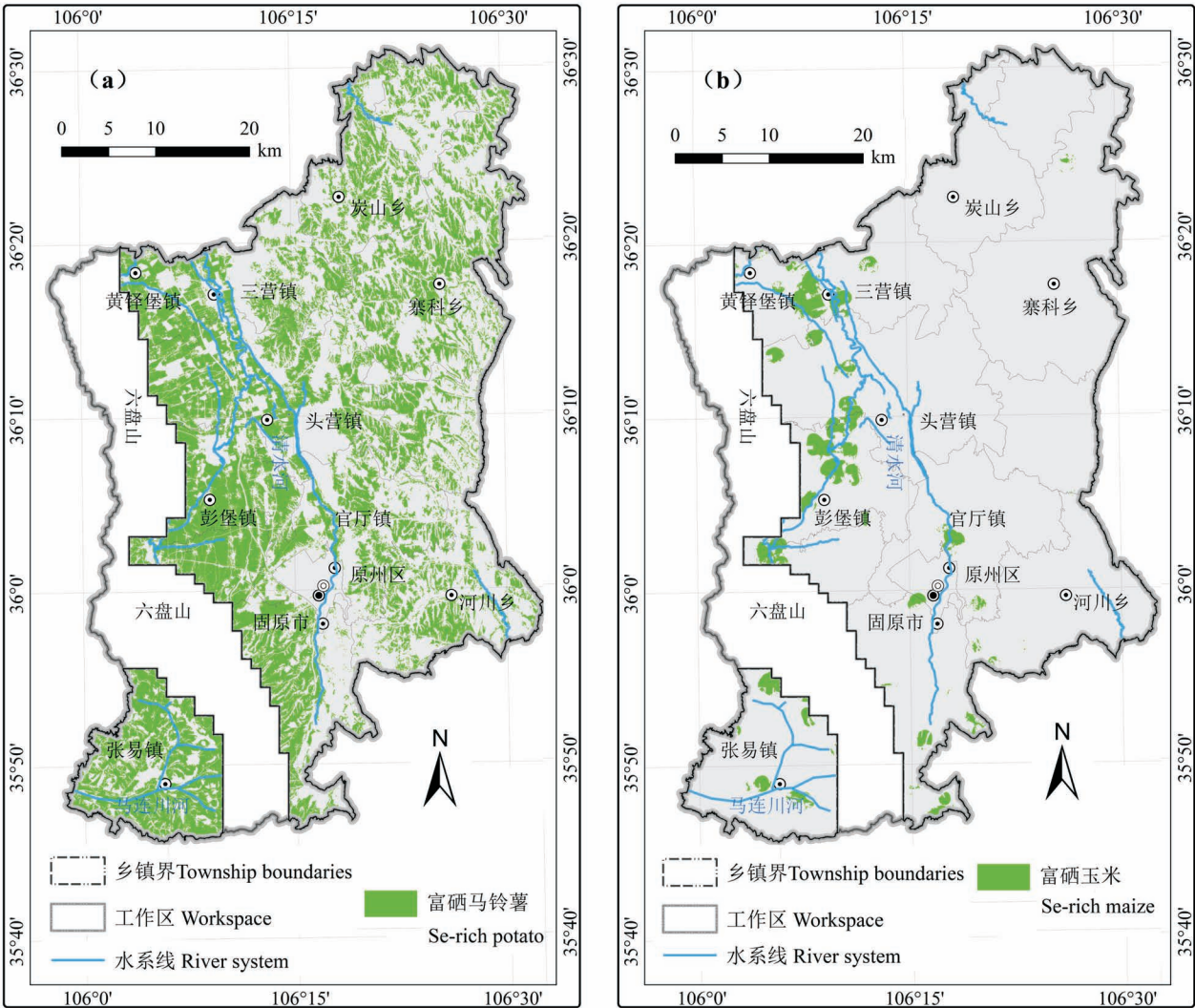


图 7 宁夏固原市原州区富硒马铃薯(a)、富硒玉米(b)种植建议图

Fig. 7 Suggested map of Se-rich potato(a) ,Se-rich maize(b) cultivation in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia

母质控制,页岩、灰岩、泥灰岩风化形成的土壤中 Se 平均含量较高。富硒区主要沿河流分布,说明经岩石风化剥蚀、随河水迁移的 Se 发生了沉淀进入沉积物中,伴随着有机质含量增加,造成第四系冲洪积平原的 Se 的富集。

2) 宁夏固原原州区玉米籽实 Se 平均含量为 0.050 $\mu\text{g/g}$,富硒率为 38.02% ;马铃薯 Se 平均含量为 0.028 $\mu\text{g/g}$,富硒率为 82.32%。农作物籽实 Se 含量预测模型表明,根系土中 Se、S、pH 和有机质含量等是作物籽实 Se 含量的主要影响因素。

3) 利用构建的马铃薯和玉米籽实 Se 含量预测模型和研究区表层土壤元素指标数据,给出研究区富 Se 马铃薯种植面积 1050.11 km^2 ,富 Se 玉米种植面积 19.19 km^2 。该研究成果可为研究区富硒土

地规划和特色农产品开发提供了指导与科学依据。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

安康市质量技术监督局. 2010. 安康市富硒食品硒含量分类标准 (DB6124.01—2010) [S]. 安康:安康市质量技术监督局: 4~7.

安永龙,黄勇,张艳玲,曲雪妍. 2020. 北京房山南部地区富硒土壤生物有效性特征及来源. 地质通报,39(2):387~399.

高梦瑶,殷小艳. 2020. 地质文化村(镇)评审授牌、天然富硒土地认定与标识管理相关工作即将启动. 地质论评,66(3):66030610.

高梦瑶,张丽华. 2021. 中国地质学会认定首批天然富硒土地. 地质论评,67(5):67051296~67051356.

高柱,蔡荟梅,彭传斌,董阳阳. 2014. 富硒茶叶中硒的赋存形态研究. 中国食物与营养,20(1):31~33.

顾涛,赵信文,江拓,邱啸飞,杨梅,帅琴. 2020. 中山市神湾菠萝产

- 区硒的地球化学分布特征. 地质论评, 66(S1): 33~34.
- 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 2017. 食品安全国家标准, 食品中污染物限量(GB2762—2017)[S]. 北京: 中国质检出版社: 4~7.
- 侯艺璇, 赵华甫, 吴克宁, 李凯. 2018. 基于 BP 神经网络的作物 Cd 含量预测及安全种植分区. 资源科学, 40(12): 2414~2424.
- 黄淇, 成杭新, 陈出新, 王海波, 郭莉, 赵冬冬, 王攀. 2013. 北京市房山区富硒土壤调查与评价. 物探与化探, 37(5): 889~894.
- 李家熙. 2000. 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: 1~204.
- 梁楠, 段星星, 赵禹, 白金, 杨生飞, 王鹏, 赵寒森, 曾宪红. 2020. 西北地区典型生态系统土壤有机碳密度特征及其影响因素. 地质论评, 66(S1): 39~40.
- 刘军平, 李静, 段向东, 曹晓民, 胡绍斌, 李开毕, 王路, 关学卿, 曾文涛, 刘发刚. 2020. 滇中易门地区富硒土壤物质来源及其天然富硒野生菌初步研究. 地质论评, 66(3): 786~794.
- 刘晓波, 张华, 金立新, 徐洲, 李素丹. 2017. 四川省屏山县土壤硒地球化学特征及影响因素. 环境化学, 36(10): 2246~2252.
- 吕瑶瑶, 余涛, 杨忠芳, 赵万伏, 郭伟, 黄波铭, 李鹏. 2012. 大骨节病区硒元素分布的调控机理研究—以四川省阿坝地区为例. 环境化学, 31(7): 935~944.
- 宁夏回族自治区质量技术监督局. 2017. 宁夏富硒土壤标准(DB64/T 1220—2016)[S]. 宁夏: 宁夏回族自治区质量技术监督局: 1~2.
- 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 1997. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态. 环境化学, 16(3): 277~283.
- 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. 土壤学报, 35(3): 398~403.
- 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 2018. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618—2018)[S]. 北京: 中国环境出版集团: 2~4.
- 时章亮, 金立新, 廖超, 包雨函, 刘晓波, 邓欢, 徐克全. 2020. 四川雷波县重点耕地地区土壤硒含量特征及其成因分析. 物探与化探, 44(5): 1253~1260.
- 宋明义, 刘建新, 黄春雷. 2012. 浙北富硒土壤地球化学特征与生物学效应. 广东微量元素科学, 19(3): 32~38.
- 宋明义, 周宗尧, 董学发, 黄春雷. 2013. 宁波市富硒土壤资源调查与开发利用研究. 广东微量元素科学, 20(2): 19~25.
- 孙朝, 侯青叶, 杨忠芳, 杨晓燕, 黄勇, 陈恩科. 2010. 典型土壤环境中硒的迁移转化影响因素研究—以四川省成都经济区为例. 中国地质, 37(6): 1760~1768.
- 田欢. 2017. 典型富硒区岩石—土壤—植物中硒的赋存状态及环境行为研究. 导师: 鲍征宇. 武汉: 中国地质大学博士学位论文: 1~187.
- 王美珠. 1996. 我国部分高硒低硒土壤的成因初探. 浙江农业大学学报, 22(1): 89~93.
- 王锐, 邓海, 严明书, 张永文, 周皎, 余飞, 李瑜. 2020. 基于回归方程的硒元素生物有效性研究. 土壤通报, 51(5): 1049~1055.
- 王锐, 余涛, 曾庆良, 杨忠芳. 2017. 我国主要农耕地土壤硒含量分布特征、来源及影响因素. 生物技术进展, 7(5): 359~366.
- 武芝亮, 李致坤, 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 王珏, 王琛, 马旭东. 2021. 四川省邻水县土壤及作物硒地球化学特征及其研究意义. 现代地质, 35(6): 1752~1761.
- 杨映春, 姬丙艳, 张亚峰, 沈尧, 姚振. 2017. 青藏高原富硒土壤地球化学调查及技术示范. ▲▲…▲▲
- 杨月欣. 2018. 中国食物成分表. 北京: 北京大学医学, 1~33.
- 易芬, 邓艳, 洪涛, 谢运球, 吴松, 柯静. 2022. 岩性和种植年限对火龙果土壤碳、氮、磷生态化学计量特征的影响. 地质论评, 68(3): 1~15.
- 余涛, 杨忠芳, 王锐, 曾庆良, 侯宛苓. 2018. 恩施典型富硒区土壤硒与其他元素组合特征及来源分析. 土壤, 50(6): 1119~1125.
- 张丽珊, 朱岩, 可夫, 鞠山见, 于殿臣, 姜萍. 1990. 东北大骨节病区主要土壤腐殖酸硒与大骨节病关系的研究. 应用生态学报, 1(4): 333~337.
- 张树海, 魏固宁主编. 2012. 宁夏固原市原州区耕地地力评价与测土配方施肥. 银川: 阳光出版社, 1~8.
- 张艳玲, 潘根兴, 李正文, 陈金. 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. 土壤与环境, 11(4): 388~391.
- 中国地质调查局. 2005. 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)(DD2005—03)[S]. 北京: 中国标准出版社: 12~13.
- 中华人民共和国国土资源部. 2006. 区域地球化学勘查规范(1: 200000)(DZ/T 0167—2006)[S]. 北京: 中国标准出版社: 108~113.
- 中华人民共和国国土资源部. 2014. 多目标区域地球化学调查规范(1: 250000)(DZ/T 0258—2014)[S]. 北京: 中国标准出版社: 7~10.
- 中华人民共和国国土资源部. 2016. 区域地球化学样品分析方法 第23部分: 碘量测定 离子色谱法(DZ/T 0279—2016)[S]. 北京: 中国标准出版社: 5~10.
- 中华人民共和国国土资源部. 2016. 土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295—2016)[S]. 北京: 地质出版社: 5~29.
- 周政. 2008. BP 神经网络的发展现状综述. 山西电子技术, (2): 90~92.
- Adams A K, Wermuth E O, McBride P E. Antioxidant vitamins and the prevention of coronary heart disease. American family physician. 1999, 60(3): 895.
- An Yonglong, Huang Yong, Zhang Yanling, Qu Xueyan. 2020&. Bioavailability and source analyses of Se-enriched soil in the south of Fangshan district, Beijing, Geological Bulletin of China, 39(2): 387~399.
- Ankang City Bureau of Quality and Technical Supervision. 2010#. Ankang city selenium-rich food selenium content classification standards(DB6124. 01—2010)[S]. Ankang: Ankang City Bureau of Quality and Technical Supervision: 4.
- China Geological Survey. 2005#. Technical requirements for analysis of samples for ecological geochemical evaluation (Trial) (DD2005—03)[S]. Beijing: China Standards Press: 12~13.
- Chopra A K, Pathak Chakresh. 2015. Accumulation of heavy metals in the vegetables grown in wastewater irrigated areas of Dehradun, India with reference to human health risk. Environmental Monitoring & Assessment. 187(7): 1~16.
- Dinh T D, Wang M S, Tran A T, Zhou F S, Wang D S, Zhai H S, Peng Q S, Xue M S, Du Z S, Banuelos G S. 2019. Bioavailability of selenium in soil—plant system and a regulatory approach. Critical Reviews in Environmental Science & Technology. 49(6): 443~517.
- Gao Mengyao, Yin Xiaoyan. 2020&. The work related to “Geological culture village (town)” assessment and licensing, “natural selenium-rich land” identification and logo management launched soon. Geological Review, 66(3): 66030610.
- Gao Mengyao, Zhang Lihua. 2021&. The first batch of natural selenium-rich land identified by Geological Society of China. Geological Review, 67(5): 67051296~67051356.
- Gao Zhu, Cai Huimei, Peng Chuanyi, Dong Yangyang. 2014&. Distribution Rule and Combined Forms of Selenium in Selenium-

enriched Tea. Food and Nutrition in China,20(1):31~33.

Girling C A. 1984. Selenium in agriculture and the environment. Agriculture,Ecosystems and Environment. 11(1):37~65.

Gu Tao,Zhao Xinwen,Jiang Tuo,Qiu Xiaofei,Yang Mei,Shuai Qin,2020#. Geochemical characteristics of selenium distribution in the pineapple producing area of Shenwan,Zhongshan City, Geological review,66(S01):33~34.

Hou Yixuan,Zhao Huaifu,Wu Kening,Li Kai. 2018#. Prediction of crop Cd content and zoning of safety planting based on BP neural network. Resources Science. 40(12):2414~2424.

Huang Qi, Cheng Hangxin, Chen Chuxin, Wang Haibo, Guo Li, Zhao Dongdong,Wang Pan. 2013#. The investigation and evaluation of selenium-rich soil in fangshan district of beijing city. Geophysical and Geochemical Exploration. 31(5):889~894.

Li Jiayi. 2000#. Geochemical environmental characteristics of human selenium deficiency and excess and its prediction. Beijing: Geological Publishing House,204.

Liang Nan,Duan Xingxing,Zhao Yu,Bai Jin,Yang Shengfei,Wang Peng,Zhao Hansen,Zeng Xianhong,2020#. Soil organic carbon density characteristics of typical ecosystem in northwest China and its influencing factors,Geological review,66(S01):39~40.

Liu Junping, Li Jing, Duan Xiangdong, Cao Xiaomin, Hu Shaobin, Li Kaibi, Wang lu, Guan Xueqing, Zeng Wentao, Liu Fagang, Zhang Hu,Yu Saiying,2020#. Material sources of selenium-rich soil and its natural selenium-rich wild bacteria in Yimen area, central Yunnan,Geological review,66(3):786~794.

Liu Xiaobo, Zhang Hua, Jin Lixin, Xu Zhou, Li Sudan. 2017#. Geochemical characteristics and influencing factors of soil selenium in pingshan of Sichuan Province. Environmental Chemistry. 36(10):2246~2252.

Lu Yaoyao, Yu Tao, Yang Zhongfang, Zhao Wanfu, Guo Wei, Huang Boming,Li Peng. 2012#. The regulation mechanism of selenium distribution in Kaschin—Beck disease area;a case study in Aba area,Sichuan Province. Environmental Chemistry,31(07):935~944.

Ma Xudong, Yang Zhongfang, Yu Tao, Guan Dongxing. 2022. Probability of cultivating Se-rich maize in Se-poor farmland based on intensive field sampling and artificial neural network modelling. Chemosphere, 136690.

Mosaffaei Z, Jahani A, Chahouki M A Z, Goshtasb H, Etemad V, Saffariha M. 2020. Soil texture and plant degradation predictive model (STPDPM) in national parks using artificial neural network (ANN). Modeling Earth Systems and Environment, 6(2):715~729.

Ministry of Ecology and Environment, State Administration of Market Supervision and Administration. 2018#. Soil environmental quality—Risk control standard for soil contamination of agricultural land (Trial) (GB 15618—2018) [S]. Beijing: China Environment Publishing Group, Inc. : 2~4.

Ministry of Land and Resources of the People’s Republic of China. 2016#. Specification for Geochemical Evaluation of Land Quality (DZ/T 0295—2016) [S]. Beijing:Geological Publishing House;5~29.

Ministry of Land and Resources of the People’s Republic of China. 2014#. Specification for multi-objective regional geochemical survey (1:250000) (DZ /T 0258—2014) [S]. Beijing: China Standard Press;7~10.

Ministry of Land and Resources of the People’s Republic of China. 2006#. Regional Geochemical Survey Specification (1:200000) (DZ /T 0167—2006) [S]. Department of Exploration Technology, Ministry of Geology and Minerals;Beijing:China Standard Press;108~113.

Ministry of Land and Resources of the People’s Republic of China. 2016#. Analytical Methods for Regional Geochemical Samples Part 23: Determination of Iodine Amount Ion Chromatography (DZ /T 0279—2016) [S]. Beijing:China Standard Publishing House;5~10.

National Health and Family Planning Commission, State Food and Drug Administration. 2017#. National Food Safety Standard: Maximum Limit of Contaminants in Food. (GB2762—2017) [S]. Beijing: China Quality Inspection Press;4~7.

Ningxia Hui Autonomous Region Bureau of Quality and Technical Supervision. 2017#. Ningxia selenium-rich soil standards (DB64/T 1220—2016) [S]. Ningxia: Ningxia Hui Autonomous Region Bureau of Quality and Technical Supervision of Ningxia Hui Autonomous Region: 1~2.

Qin H, Zhu J, Liang L, Wang M, Su H. 2013. The bioavailability of selenium and risk assessment for human selenium poisoning in high—Se areas,China. Environment International,52: 66~74.

Qu Jianguo, Xu Boxing, Gong Shuchun. 1997#. Sequential extraction techniques for determination of selenium speciation in soils and sediments. 16(03):277~283.

Qu Jianguo, Xu Boxing, Gong Shuchun. 1998#. Study on speciation distribution and availability of selenium in different soils of shanghai. Acta pedologica sinica,35(03):398~403.

Rayman M P. 2000. The importance of selenium to human health. The Lancet (British edition). 356(9225):233~241.

Shi Zhangliang, Jin Lixin, Liao Chao, Bao Yuhuan, Liu Xiaobo, Deng Huan,Xu Kequan. 2020#. Content characteristics and genesis of soil selenium in important cultivated areas of Leibo County,Sichuan Province. Geophysical and Geochemical Exploration,44(05):1253~1260.

Song Mingyi, Liu Jianxin, Huang Chunlei. 2012#. Geochemistic Characteristics and Biological Effects of Selenium—Rich Soil in Northern Zhejiang. Guangdong Trace Elements Science,19(3):32~38.

Song Mingyi, Zhou Zongyao, Dong Xuefa, Huang Chunlei. 2013#. Investigation of Se-rich Soil Resource in Ningbo and its Development Use Research. Guangdong Trace Elements Science,20(2):19~25.

Sun Chao, Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yang Xiaoyan, Huang Yong, Chen Enke. 2010#. Factors controlling the transport and transformation of selenium in typical soil environments: a case study of the Chengdu economic zone in Sichuan Province. China Geology, 37(06): 1760~1768.

Tian Huan. 2017#. The Occurrence State and Speciation of Selenium and its Environmental Behaviors in Rock—Soil—Plant from typical high-Se areas. Tutor: Bao Zhengyu. Wuhan: China University of Geosciences PhD dissertation: 1~187.

Vu D L,Saurav K ,Mylenko M ,Ranglova K ,Kuta J,Ewe D,Masojidek J,Hrouzek P. 2019. In vitro bioaccessibility of selenoamino acids from selenium (se)—enriched chlorella vulgaris biomass in comparison to selenized yeast; a Se-enriched food supplement; and Se-rich foods. Food Chemistry,279(1):12~19.

Wang Meizhu. 1996#. A discussion on the cause of high-Se and low-Se soil formation. Journal of Zhejiang Agricultural University. 22(1): 89~93.

Wang Rui, Deng Hai, Yan Mingshu, Zhang Yongwen, Zhou Jiao, Yu Fei, Li Yu. 2020#. Bioavailability of Selenium Based on Regression

- Equation. Chinese Journal of Soil Science, 51(05):1049~1055.
- Wang Rui, Yu Tao, Ceng Qingliang, Yang Zhongfang. 2017&. Distribution Characteristics, Origin and Influencing Factors of Soil Selenium Concentration of Main Farming Areas in China. Current Biotechnology, 7(5):359~366.
- Wilber C G. 1980. Toxicology of selenium;a review. Clinical toxicology, 17(2):171~230.
- Wu Zhiliang, Li Zhikun, Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yu Tao, Wang Jue, Wang Chen, Ma Xudong. 2021&. Geochemical Characteristics of Selenium in Soils and Crops and Its Research Significance in Linshui County, Sichuan Province. Geoscience. 35(6):1752~1761.
- Yang Yingchun, Ji Bingyan, Zhang Yafeng, Shen Xiao, Yao Zhen. 2017&. Geochemical investigation and technology demonstration of selenium-rich soil on Qinghai—Tibet Plateau.
- Yang Yuexin. 2018&. China Food Composition Table. Beijing:Peking University Medical Press, 1~33.
- Yi Fen, Deng Yan, Hong Tao, Xie Yunqiu, Wu Song, Ke Jing. 2022&. Effects of lithology and planting years on ecological stoichiometry characteristics of soil carbon, nitrogen and phosphorus in *Hylocereus undulatus* Britt land, Geological review, 68(3):1~15.
- Yu Tao, Yang Zhongfang, Wang Rui, Ceng Qingliang, Hou Wanling. 2018&. Characteristics and Sources of Soil Selenium and Other Elements in Typical High Selenium Soil Area of Enshi. Soils. 50(06):1119~1125.
- Zhang Lishan, Zhu Yan, Ke Fu, Ju Shanjian, Yu Dianchen, Jiang Ping. 1990&. Study on relations between Kaschin—Beck disease and content of selenium bounded by humic acids in soil in northeast china. Chinese journal of applied ecology, 1(04):333~337.
- Zhang Shuhai, Wei Guning. 2012#. Soil fertilization and soil testing in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia. Yinchuan: Sunshine Publishing, 1~8.
- Zhang Yanling, Pan Genxing, Li Zhengwen, Chen Jin. 2002&. Translation of selenium in the system of soil—plant and it's regulation in food-chain. Ecology and Environmental Sciences, 11(04):388~391.
- Zhou Zheng. 2008&. Survey of Current Progress in BP Neural Network. Shanxi Electronic Technology, (2):90~92.

Geochemical characteristics of selenium in soils and crops and its significance in Yuanzhou District, Guyuan, Ningxia

ZHOU Wenhui¹⁾, LI Xuezheng²⁾, LI Yongchun¹⁾, GAO Qi¹⁾, YANG Zhongfang²⁾, DUAN Yiren²⁾

1) Hohhot General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Hohhot, 010010;

2) School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing, 100083

Objectives: Selenium (Se) is one of the essential trace elements for humans and animals. In order to scientifically predict the Se content of crops and achieve rational exploitation of Se-rich land resources.

Methods: This study systematically collected and analyzed 13042 top soil samples, 313 sets of maize, 164 sets of potatoes and their corresponding root soil samples, studied the distribution characteristics and influencing factors of soil Se content in the area. The BP neural network prediction model for Se content of potato and maize was established, and the rational planning of Se rich cropping areas was carried out.

Results: The mean value of soil Se content was 0.164 $\mu\text{g/g}$ with uneven spatial distribution. The Se-rich areas were found in the Qingshui River Plain in the study area and distributed in successive patches. The Se content of soils in the study area was mainly controlled by soil parent material, weathering and denudation of rocks, migration with river water, and agricultural irrigation, accompanied by an increase in organic matter content, resulting in an enrichment of Se in Quaternary alluvial and diluvial plain. The Se enrichment rates of potato and maize grain samples in the study area are 82.32% and 38.02%, respectively, and the content of heavy metal in potato and maize grains do not exceed the national food safety standard, which indicated that Se-rich crops planting could be developed in the study area.

Conclusions: Se content of potato and maize grains are mainly related to the content Se, S, pH and organic matter in the corresponding root soil. According to the prediction models, the planting area of Se-rich potato in the study area is 1050.11 km^2 and the planting area of Se-rich maize for crop grains 19.19 km^2 . This study provides a scientific basis for the planning of local planting areas and crop adjustment.

Keywords: top soil; distribution characteristics; selenium-rich crop; Se-rich crop; prediction model; Guyuan Ningxia

Acknowledgements: We thank Prof. YU Tao and HOU Qingye from China University of Geosciences

(Beijing) for their precisely review of this manuscript. This work is supported by the Geochemical investigation of land quality in the Wuyuan—Guyuan arable land area of the Loop Plain (No. DD20191015)

First author: ZHOU Wenhui, male, born in 1980, senior engineer, is mainly engaged in land quality geochemical investigation and research; Email: zhouwenhui8005@163.com

Corresponding author: LI Xuezhen, female, born in 1992, Ph. D. , is mainly engaged in Environmental Geochemistry; Email: xuezhenli615@163.com

Manuscript received on: 2022-07-10; Accepted on: 2023-01-17; Published online on: 2023-01-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2023.01.105 **Edited by:** ZHANG Yuxu

