

海南岛生态环境中的硒

廖金凤

(地理学系)

摘要 生态环境中硒含量异常直接影响人体健康。海南岛生态环境中,土壤全硒量为0.043~0.785ppm,土壤硒含量有明显地理分异,东北部和东部较高,西南部和平原地区较低。生物气候对硒的地理分异有显著影响。本岛河水含硒量为0.10~1.85ppb,植物含硒量大多是0.95~0.20ppm,均属正常范围。另外,生态环境中硒含量也受土壤生物地球化学过程的影响。

关键词 硒, 硒含量, 海南岛

硒是人和动物必需的微量元素之一。生态环境缺硒或硒过量,都会引起人畜的地方性疾病。土壤缺硒,会导致牧草含硒量低下,这个地区的牲畜会患缺硒病,如肝受损害等。但在富硒地区,牧草含硒量过高,牲畜会出现硒中毒症^[1]。硒对体会产生同样的效应,生态环境缺硒是地方性克山病的主要原因之一^[2],而生态环境中硒过量,又会产生地方性贫血症等。因此探讨海南岛生态环境中的硒,对于改善缺硒或硒毒地区的生态环境,防治地方性缺硒症和硒中毒症是有一定意义的。

1 样品和方法

样品采自海南岛琼山、定安、文昌、琼海、万宁、陵水、崖县、乐东、东方、昌江、儋县、澄迈、屯昌、琼中、保亭15个县。

提取土壤水溶态硒水土比为5:1,振荡30min后过滤;提取腐殖质用焦磷酸钠-氢氧化钡混合液;提取粘粒用吸管法。

粘土矿物用x射线和电子显微镜鉴定,腐殖质基团用红外光谱仪测定。样品硒的测定用极谱法和氢化分光光度法。

2 生态环境特点

海南岛位于热带地区,面积 $3.4 \times 10^4 \text{ km}^2$,年平均温度23~25℃,年雨量800~2500mm,成土母岩主要是花岗岩和玄武岩,花岗岩分布于山地丘陵,玄武岩分布在东

本文1992年2月25日收到

北部。本岛地势中部高四周低。中部山地屏障使各地水热差异明显, 东部气候湿润, 自然植被为热带季雨林。西部较干燥, 自然植被是稀树草原。中部山地, 自然植被为山地常绿阔叶林和山地雨林。

土壤类型的总体分布特点是从山地中部到台地依次出现山地黄壤、山地赤红壤、砖红壤。因母质和生物气候的悬殊, 砖红壤又可分为玄武岩上的铁质砖红壤、东部的黄色砖红壤和西部的褐色砖红壤。此外, 西南部干热地区分布着燥红土, 南渡江、万泉河三角洲主要是水稻土, 滨海地区有滨海盐土和滨海砂土。

3 土壤中的硒

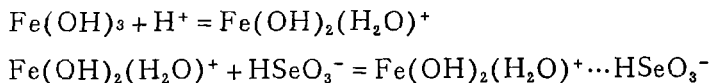
3.1 土壤全硒

关于土壤全硒量, Swaine(1955)收集了世界各地大量的分析数据, 其绝大部分地区的含硒量在0.1~0.2ppm之间。美国西部的富硒土壤含硒量达20~40ppm, 日本冲积物上土壤硒含量为0.4~0.9ppm, 而俄罗斯平原土壤含硒量大多不足0.01ppm^[3]。我国土壤A层含硒量为0.003~9.438ppm, 平均0.246ppm^[4]。分析结果表明, 海南岛土壤硒含量是0.043~0.785ppm, 大多数在0.1~0.3ppm之间, 平均0.295ppm, 与世界各地大多数土壤的含硒量很接近。

土壤含硒量因土壤类型而异, 铁质砖红壤含硒量较高, 水稻土含硒量较低, 各主要土类平均含硒量(ppm)是: 铁质砖红壤(0.410ppm) > 山地黄壤(0.379) > 山地赤红壤(0.284) > 黄色砖红壤(0.264) > 山地灌丛草甸土(0.210) > 褐色砖红壤(0.160) > 燥红土(0.138) > 水稻土(0.110)。

土壤含硒量与成土因素和成土过程有关。母质决定土壤中硒的初始含量, 富硒母质上的土壤, 含硒量往往较高, 但成土过程时常改变硒的含量。海南岛花岗岩含硒量为0.279ppm, 其上土壤平均含硒量是0.346ppm。玄武岩含硒仅0.198ppm, 其上土壤含硒量达0.410ppm。由此看来, 在海南岛的自然环境条件下, 硒在土壤中呈累积趋势, 铁质砖红壤更为明显。

硒是一种变价元素。在还原条件下, 硒是亲硫的, 可与硫同晶替代, 形成含硒黄铁矿 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{S})_2$ 等。在氧化环境中, 硒是亲氧的, 可生成 HSeO_3^- 等络阴离子。铁质砖红壤含铁量达9.49~13.75%, 土壤为酸性和弱酸性, $\text{pH}5.1\sim 5.85$ 。在这种条件下, 硒易被铁的氧化物所固定, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对硒的固定作用可用下式表示:



由此可见, 无论是还原, 或是氧化状况, 铁质砖红壤均易于固定硒, 因而含硒量较高。硒在氧化环境中是强迁移元素。从雨量来看, 东部淋溶强度较大, 硒似易被淋出土体, 西部淋溶较弱, 似利于硒的累积。但雨量增加, 粘粒含量相应增加, 对硒的吸附固定也加强。东部粘粒(<0.001毫米)大多在15%以上, 西部大多低于7%。多雨还促进了硒的生物小循环, 因此东部土壤含硒量比西部要高。

3.2 土壤粘粒态硒

海南岛土壤粘粒(<0.001 毫米)含量为5.82~23.13%。用x射线和电子显微镜鉴定结果表明,本岛土壤中粘土矿物主要是高岭石、三水铝矿和水合氧化硅,以高岭石为主。在电子显微镜下,高岭石的晶型较差,边缘较模糊。反映出湿热地区矿物化学风化较强烈。化学分析结果,粘粒含硒量为0.250~2.764ppm,平均1.197ppm,约为土壤平均含硒量的4倍,可见粘粒对硒有明显富集作用。同一种粘土矿物吸附硒的量可有明显差别。如海南雅加岭山地黄壤高岭石含硒量为2.764ppm,而崖县长山燥红土高岭石含硒量只有0.256ppm。可见粘土矿物吸附硒的量与土壤环境条件有关。

高岭石的化学结构式一般认为有二种^[5]。无论哪种结构式,都有4个-OH基团,这种基团显示电中性,显然是不易吸附阴离子的。但当-OH基团活化成 $-OH_2^+$ 基团时,则有利于对硒的吸附。因此,高岭石吸附硒的量不仅取决于活化基团 $-OH_2^+$ 的数量,而且取决于土壤溶液中 $HSeO_3^-$ 的浓度^[6]。因土壤环境条件不同,同一种粘土矿物吸附硒的量也不一致。

3.3 土壤有机态硒

海南岛土壤硒含量与有机质含量有一定关系,富含有机质的土壤含硒量一般较高(图1)。在土壤A层中,腐殖质有明显富集硒的作用,其固定的硒一般占全硒的40~70%,其中富里酸固定的硒,往往是胡敏酸的2~4倍。红外光谱测定表明,胡敏酸 $2920cm^{-1}$ 吸收峰较强,含有较多C-H基。富里酸 $1700cm^{-1}$ 和 $1380cm^{-1}$ 吸收峰较强,反映出有较多COOH基和酚羟基。一般认为,腐殖质的羧基、酚羟基和醇羟基是固定重金属和类金属化学元素的主要基团,这可能是富里酸强烈固定硒的重要原因。

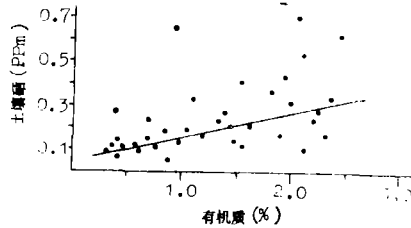


图1 海南岛土壤硒含量与有机质含量的关系

Fig.1 Relationship between Se content and organic matter in soils of Hainan Island

3.4 土壤水溶态硒

植物主要是吸收水溶态硒。样品测定结果,土壤水溶态硒为3.50~20.50ppb,平均8.25ppb,约占土壤全硒的1%~4%。而克山病区土壤水溶态硒含量普遍不足1ppb^[2]。可见,海南岛土壤水溶态硒含量较高。

海南岛土壤水溶态硒在剖面中的迁移积累有明显差异。西部干热地区水溶态硒时常在表层聚集。东部湿热地区情况不尽相同,土壤水溶态硒或聚集在富含有机质的A层,或累积于质地粘重的B层,或在缺乏有机质和粘粒时向下淋溶。土壤水溶态硒含量也时常与土壤含铁量有密切关系,土壤含铁量高的,水溶态硒含量往往是较低的(图2)。这种现象可能是土壤水溶态硒与铁的水化物作用,生成难溶的碱式亚硒酸铁 $[Fe_2(OH)_4SeO_3]$ 的缘故。由于水溶态硒被 $Fe(OH)_3$ 紧密固定,富含铁的土壤上生长的植

物常感到缺硒。

3.5 土壤硒含量的地理分异

海南岛自然条件的悬殊导致土壤硒含量的地理分异, 大体可分为几个区域(图3):

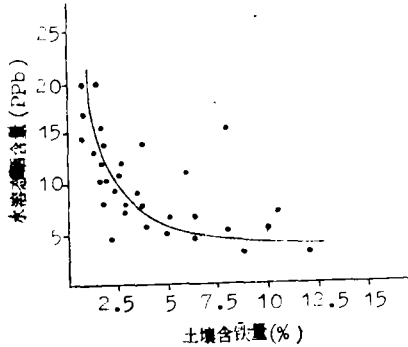


图2 海南岛土壤水溶态硒与铁含量的关系
Fig.2 Relationship between water soluble Se content and Fe content in soils of Hainan Island

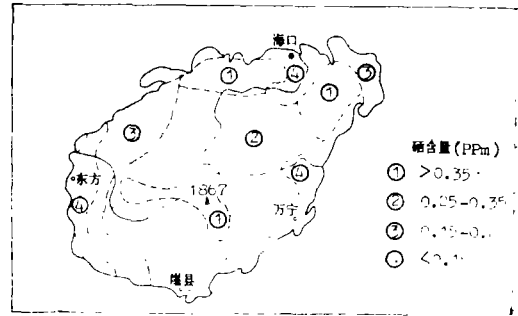


图3 海南岛土壤硒含量的地理分异
Fig.3 Map of Se content in soils of Hainan Island

①区。土壤含硒量大多数在 $0.35\sim 0.40\text{ppm}$, 主要是东北部铁质砖红壤分布区和中部山地黄壤分布区, 面积约占全岛的15%。

②区。土壤硒含量大多数是 $0.25\sim 0.35\text{ppm}$, 主要是中部山地赤红壤分布区、东部和北部的黄色砖红壤分布区, 面积约占全岛的一半。

③区。土壤硒含量大多在 $0.15\sim 0.25\text{ppm}$ 之间, 主要是西部地区和滨海地区。土壤类型主要是褐色砖红壤和部分滨海砂土, 面积约占全岛的15%。

④区。土壤硒含量大多为 $0.10\sim 0.15\text{ppm}$, 主要是河流三角洲和西南部干热地区, 土壤类型主要是水稻土和燥红土, 面积约占全岛的14%。

总体看来, 除了玄武岩地区外, 自山地中部到平原, 土壤硒含量呈现递减的趋势。

山地土壤含硒量也有一定的垂直分异。五指山东南坡自下而上硒含量是: 黄色砖红壤带(海拔约400米以下)为 0.308ppm , 山地赤红壤带(约400~800m)是 0.324ppm , 山地黄壤带(约800~1750m)的1000m和1500m处分别为 0.348ppm 和 0.528ppm , 山地灌丛草甸土带(1750m以上)是 0.210ppm 。可见五指山东南坡从基带到黄壤带, 土壤硒含量是逐渐增加的, 但到了接近山顶, 硒含量则明显下降。

就海南岛而言, 母质对土壤硒含量的地理分异有一定影响, 但硒的地理分异与生物气候的地理分异更为一致。

4 水环境中的硒

南渡江、昌化江和万泉河是海南三大河流, 其河水含硒量为 $1.00\sim 1.85\text{ppb}$, 平均

1.40ppb。三大河含硒量基本相同,而且自上游到下游均是逐渐增加的,变化趋势较为一致(表1)。

表1 海南岛河水中硒含量

Tab.1 Selenium content in river water of Hainan Island

河段	南渡江		昌化江		万泉河	
	地点	含量(ppb)	地点	含量(ppb)	地点	含量(ppb)
上游	雅加岭	1.00	毛阳	1.00	黎母岭	1.00
	松涛	1.10	乐东	1.20	—	—
	金江	1.45	广坝	1.40	龙江	1.40
↓ 下游	新吴	1.40	叉河	1.40	—	—
	定安	1.40	大风	1.50	琼海	1.40
	灵山	1.75	咸田	1.75	朝烈	1.85

本岛水库水含硒量比河水含硒量低,松涛水库含量为0.8ppb,石碌水库和牛路岭水库含量均为1.0ppb。水库水的还原环境,使硒的活动性降低,以及共沉淀现象是水库水含硒量低的原因之一。东方县八所、万宁县石梅和文昌县五龙港海水含硒量均为1.0ppb。我国规定,生活饮用水、地面水、海水水质标准I~Ⅲ类的硒含量不得超过10ppb,农田灌溉水含硒量不得超过20ppb。据此,本岛水环境中的硒是不超过标准的。若从克山病区土壤水溶态硒含量不足1ppb看,农田灌溉水是不缺硒的。

5 植物中的硒

本岛植物含硒量(干重)为0.021~0.319ppm,平均0.11ppm(表2)。植物的含硒量与植物的种属及其生态环境有关。木本植物含硒量往往比草本植物高,多数草本植物是低硒植物,硒含量不足0.1ppm。植物以农作物与人们健康的关系最为密切。水稻是海南主要粮食作物,其稻谷含硒量为0.065~0.083ppm,平均0.074ppm,与广西北海市相同(0.074ppm),高于湖南连源地区(0.055ppm)和江苏徐淮地区(0.036ppm)。我国克山病区粮食含硒量普遍不足0.02ppm,非病区大多高

表2 海南岛植物中硒含量

Tab.2 Selenium content in plants of Hainan Island

地点	植物	含量(ppm)	地点	植物	含量(ppm)
黎母岭	襄萼柿	0.037	红光农场	桃金娘	0.065
吊罗山	陆均松	0.101	崖县尖岭	陆均松	0.045
红光农场	橡胶树	0.069	琼海县大路	稻谷	0.088
坝王岭	南亚松	0.176	琼山县大坡	鸭嘴草	0.021
万宁县石梅	青皮	0.206	儋县大成	红裂浮草	0.033
尖峰岭	油丹	0.088	儋县白马井	竹节草	0.056
雅加岭	陆均松	0.047	崖县田独	大芒	0.113
琼山县演丰	海莲	0.074	崖县长山	飞机草	0.042
坝王岭	厚皮树	0.136	乐东县九所	稻谷	0.065
东方县马龙	花梨	0.319	岛西林场	木麻黄	0.168
东岛林场	木麻黄	0.220	陵水县光坡	稻谷	0.073

于0.03ppm。与此比较,本岛稻谷是不缺硒的。

6 小 结

(1) 海南岛土壤全硒量,属中等水平。土壤硒含量的地理分异特点是,玄武岩地区含量比花岗岩地区高,山地地区比平原地区高,湿润地区比干燥地区高。土壤硒含量与成土母质有关,但生物气候对硒含量的地理分异的影响更为显著。

(2) 土壤中的硒往往被有机质所固定。在土壤A层,硒往往富存于腐殖质中,尤其是在富里酸中。硒也常累积于质地粘重的土层,粘粒吸附固定硒的量与土壤溶液中的硒的浓度等有密切关系。

(3) 海南岛土壤水溶态硒含量较丰富,大多数在5~15ppb之间。水溶态硒的迁移累积与气候条件、土壤质地、有机质含量等有关,水溶态硒常与氧化铁的水合物作用,变成难溶态,因此水溶态硒含量一般随土壤含铁量的增加而减少。

(4) 本岛水环境中的硒含量均在中常范围。南渡江、昌化江、万泉河自上游至下游,河水硒含量由1.0ppb增到1.8ppb左右,水库水和海水中硒含量较稳定,均在1.0ppb上下。

(5) 植物含硒量因植物种属和生态环境条件不同而有明显差异,大多数含量在0.04~0.20ppm。木本植物含硒量一般较高,草本植物和农作物大多属低硒植物。

(6) 从生态环境要素岩石、土壤、水和植物中硒含量看,海南岛生态环境中硒是不缺乏的,也是不过量的,因而出现人畜的地方性缺硒病和硒中毒症的可能性是不大的。

参 考 文 献

- 1 H·奥贝尔等(刘铮等译).土壤中的微量元素.北京:科学出版社,1982.108~111
- 2 程伯容等.生态学报,1981(3):265~267
- 3 Swaine D J. The Trace Element Content of Soils. Commonwealth Agricultural Bureaux, Eng, 1955. 37~46
- 4 中国环境监测总站.中国土壤元素背景值.北京:中国环境科学出版社,1990.87~91
- 5 Н Д Синдеева. Материалы к геохимии селена, Вопросы минералогии геохимии и генезиса месторождений редких элементов. Издательство Академии наук СССР, 1957
- 6 Frost R R and Griffin R A (许嘉琳译).地理环境污染与保护译文集,1980(8):340~342

Selenium in the Ecological Environment of Hainan Island

Liao Jinfeng*

Abstract Selenium is an important trace element which is essential to animals and human beings, but may be harmful when its content in the ecological environment goes beyond the normal level. The content of Se in the ecological environment is controlled by a series of factors such as soil, water and plant. The Se content in soils of Hainan ranges from 0.043 to 0.785ppm, which mostly depends on biotic climatic conditions. In the upper layer of soil, Se often adheres to and is fixed by humus, especially by fulvic acid. Se also adheres to clay mineral. The water soluble Se content in soils of Hainan ranges from 3.50 to 20.50ppb. HSeO_3^- can combine with $\text{Fe}(\text{OH})_3$, forming insoluble compound $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$, and this leads to a lower soluble Se content. Selenium content in the water environment of Hainan ranges from 0.8 to 1.85 ppb. Se content in plants of Hainan ranges from 0.021 to 0.319ppm, which is related to plant properties, water soluble Se content, and other factors.

Keywords selenium, Se content, Hainan Island

· 简讯 ·

印件防伪标记隐色油墨

由广东省技术开发中心资助, 我校高分子研究所何宜和梁兆熙及校外有关工程技术人员协助研制的隐色油墨已开始在社会生产和使用。这类隐色油墨的印件墨迹, 在可见光下无色, 在紫外线照射下呈绚丽荧光。可用于重要证件、有价证券、商标和包装的隐色标记, 以资辨别和防范印件的涂改和假冒。这类油墨适合于非化工行业的印刷厂自行生产和使用, 且转让不同厂家有不同型号, 在一定程度上可以防范对印件隐色标记的仿印。经接受技术转让的印刷厂家生产和使用, 在社会上反应良好。

(何 宜)

* Department of Geography