

doi: 10.12029/gc20210307

赵燕, 李文楼, 郭海全, 蔡奎, 马忠社, 敦妍冉. 2021. 河北省石家庄市藁城区富硒土壤特征、成因与生态环境健康评价[J]. 中国地质, 48(3): 764–776.

Zhao Yan, Luan Wenlou, Guo Haiquan, Cai Kui, Ma Zhongshe, Dun Yanran. 2021. Characteristics, causes and ecological environment health evaluation of Selenium-enriched soil in Gaocheng District of Shijiazhuang City, Hebei Province[J]. Geology in China, 48(3): 764–776(in Chinese with English abstract).

河北省石家庄市藁城区富硒土壤特征、成因与生态环境健康评价

赵燕¹, 李文楼¹, 郭海全², 蔡奎¹, 马忠社³, 敦妍冉¹

(1. 河北地质大学, 河北 石家庄 050031; 2. 河北省地矿局地质勘查技术中心, 河北 石家庄 050081;
3. 河北省地质调查院, 河北 石家庄 050051)

提要:硒对人体健康有着重要影响。本文以藁城为研究区,利用HG-AFS及ICP-MS等对研究区不同介质中的硒和重金属元素含量进行测试分析,探讨了藁城土壤硒含量特征、主要成因及来源,并对该地生态环境健康进行了评价。结果表明,藁城表层土壤硒均值为0.32 mg/kg,富集系数达到1.68,在研究区南部普遍较高,约171.12 km²达到富硒土壤标准;富硒土壤成因以人为成因为主,主要来源为燃煤和灌溉水;富硒区农产品硒含量远高于非富硒区,部分达到天然富硒食品标准,居民硒摄入量约为123.47 mg/d,处于合理水平;重金属污染程度由高到低依次为Cd>Hg>Pb>Cu>Zn>Ni>As,单项重金属潜在生态风险评价显示Cd和Hg为主要危害元素,其余重金属潜在风险较低;重金属人体健康风险评价表明:研究区非致癌和致癌风险指数均处于安全范围内,口摄入是产生健康风险的主要途径,儿童相较于成人更易受到危害。

关 键 字:富硒土壤;成因;来源;生态环境健康;藁城;河北省

中图分类号:P618.67 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2021)03-0764-13

Characteristics, causes and ecological environment health evaluation of Selenium-enriched soil in Gaocheng District of Shijiazhuang City, Hebei Province

ZHAO Yan¹, LUAN Wenlou¹, GUO Haiquan², CAI Kui¹, MA Zhongshe, DUN Yanran¹

(1. Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 2. Geological Exploration Technology Center, Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Shijiazhuang 050081, Hebei, China; 3. Hebei Institute of Geological Survey, Shijiazhuang 050051, Hebei, China)

Abstract: Selenium has an important impact on human health. This paper takes Gaocheng as a research object to test and analyze the content of selenium and heavy metal elements in different media in the study area with HG-AFS and ICP-MS method. Based on the discussing of the characteristics, main causes and sources of selenium content in soil, the health of the local ecological

收稿日期:2020-03-12; 改回日期:2020-05-08

基金项目:河北省研究生创新资助项目(CXZZSS202114)、河北省地质调查院项目([2013] 005号(土壤))及河北地质大学第十六届学生科技基金科研项目(KAD201908)联合资助。

作者简介:赵燕,女,1997年生,硕士生,矿物学、岩石学、矿床学专业,主要从事农业地质研究;E-mail:1186015928@qq.com。

通讯作者:李文楼,男,1958年生,教授,研究生导师,主要从事矿物学、环境地球化学研究;E-mail:942118577@qq.com。

environment is evaluated. The results show that the average selenium in the surface soil of Gaocheng is 0.32mg/kg, and the enrichment coefficient reaches 1.68, which is generally higher in the southern part of the study area, about 171.12 km² reaching the standard of selenium-rich soil. The selenium enrichment in soil is mainly caused by human beings, and its main sources are coal burning and irrigation water. The selenium content of agricultural products in the selenium-rich area is much higher than that in the non-selenium-rich area, part of which meets the natural selenium-rich food standard. The selenium intake of residents is about 123.47 mg / d, which is at a reasonable level. The heavy metal pollution degree is Cd> Hg> Pb> Cu> Zn> Ni> As. The ecological risk assessment of a single heavy metal shows that Cd and Hg are the main hazard elements, and the other heavy metal potential risks are low. The human health risk assessment of heavy metals indicates that the non-carcinogenic and carcinogenic risk indexes in the study area are within a safe range, and oral intake is a source of health. Children are more vulnerable to oral intake than adults.

Key words: selenium-enriched soil; causes; sources; ecological and environmental health; Gaocheng; Hebei Province

About the first author: ZHAO Yan, female, master candidate, majoring in mineralogy, petrology and ore deposits, mainly engaged in agricultural geological research; E-mail: 1186015928@qq.com.

Corresponding author: LUAN Wenlou, male, professor, graduate tutor, mainly engaged in mineralogy and environmental geochemistry; E-mail: 942118577@qq.com.

Fund support: Funded by the Innovation Funding Project for Postgraduates in Hebei Province(No.CXZZSS2020114)、Hebei Institute of Geological Survey ([2013] No.005 (Soil)) and the 16th Student Science and Technology Fund Research Project of Hebei GEO University(No.KAD201908).

1 引言

硒在1973年被世界卫生组织确认为人类和动物必不可少的微量元素(Rotruck et al., 1973; 陈继平等, 2020),对人体健康有着重要的影响(廖启林等, 2016)。缺硒会引起多种疾病,如克山病、大骨头痛、白肌病及癌症等(Tan et al., 2002; 安永龙等, 2020)。中国膳食调查显示,居民日常饮食中硒摄入量平均值为43.3 μg/d(杨光圻等, 1990),低于硒适宜摄入量下限值50 μg/d(杨光圻, 1982; 杨光圻, 1992; Tahtat et al., 2003),严重缺硒地区居民硒摄入量甚至低于20 μg/d(魏慧娟等, 1987),因此人体硒元素的补充成为亟待解决的问题(Gao et al., 2011)。硒在中国分布极不均匀,约有72%的地区处于缺硒状态,出现自东北至西南的缺硒带(苏晓云, 1998)。《河北平原多目标区域地球化学调查》显示(张秀芝等, 2009),河北平原总体为低硒区,但也存在局部富集区,其中石家庄市区及周边县区存在不同规模的富硒区域,藁城区即为典型县区。本文以藁城为研究区,探讨该地富硒土壤特征及主要成因,并对其生态环境健康做出评价,为当地富硒土壤开发利用提供参考。

2 研究区概况

藁城区位于河北省石家庄市东侧,地理坐标37°

51'~38°18'N、114°39'~114°59'E,是承接京津产业转移的核心地带(崔立烨, 2010)。该区地处太行山东麓洪积冲积扇平原,地势总体西北高东南低,地势平坦,适于农耕。藁城第一产业即为农业,素有“河北粮仓、燕赵天府”等美誉。该地粮食作物以小麦、玉米为主,果品以鸭梨为主。全市土地面积836 km²,其中耕地面积占70%以上,耕地类型均为水浇地。土壤类型以褐土和潮土为主,其中褐土是分布最广、最主要的土壤类型。潮土则主要分布于“三河一故道”地域及研究区东部,约占土地资源总量的24%(石家庄市藁城区地方志编纂委员会, 2019)。

3 研究方法

3.1 样品采集

表层土壤样品采集选用网格采样法,采样密度4个样点/km²,采样深度0~20 cm,土壤样品原始重量大于1000 g;垂向剖面土壤样品采集按照成土母质类型布置,剖面深度为1.6 m,0~20 cm内每5 cm采1个样品,20~40 cm内每10 cm采1个样品,40 cm以下每20 cm采1个样品;浅层地下水采样密度为1点/4 km²,采样井水埋深一般为10~50 m,采样时测定地下水位埋深及水温;大气降尘样品采集选用大气干湿沉降法,降尘桶口径28.3 cm,放置于距地面5~10 m的屋顶,取样周期一年;此外根据富硒土壤分布范围及农作物种类分别采集生物样品,采集植

物样品时同点采集相应根系土样品。

3.2 样品测试

土壤样品分析 Se、Cu、As、Hg、Cd、Pb、Zn、Ni、pH 等指标,分析方法以 X 射线荧光光谱法(XRF)和氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS)为主,以电感耦合等离子光谱法(ICP-MS)、火焰原子吸收光谱法(AAS)为辅,样品测试指标的准确度和精密度等均符合要求,报出率 100%。

浅层地下水和大气降尘样品只分析 Se 元素,均采用 HG-AFS 进行测定。农作物样品除 Se 元素外还测定了 Cu、As、Cd、Pb、Zn 五种重金属的含量,用 AFS 测定 Se 和 As,用 ICP-MS 测定 Cu、Pb、Zn,用 AAS 测定 Cd。分析方法满足《生态地球化学评价样品分析技术要求》的标准。

3.3 数据计算

3.3.1 输入输出通量计算

① 输入通量

研究区土壤硒的主要输入途径为大气降尘和灌溉水,其输入量计算公式如下:

$$\Delta Q = \frac{Mc}{s \times H \times q} \quad (1)$$

$$\Delta S = \frac{Mc \times Gs}{W} \quad (2)$$

式中: ΔQ 、 ΔS 分别代表大气降尘和灌溉水每年对土壤的硒输入量; Mc 为大气降尘中平均硒含量; Ms 为灌溉水中平均硒含量;其余参数见表 1。

② 输出通量

根据本区近年来种植习惯和农产品利用方式,土壤硒有 3 种输出途径:一是秸秆,小麦秸秆全部还田,玉米秸秆收割后绝大部分作为青储饲料喂牛,其绝大部分转化为粪便又返回到农田土壤中,估计约有 60% 进入牛体或转化成牛奶进入市场将硒元素带走;二是小麦加工成面粉,有 70% 销出本区;三

表 1 输入输出通量计算参数

Table 1 Input and output flux calculation parameters

符号	参数名称	单位	参考值
S	接收样品容器口面积	m^2	0.0629
H	表层土壤厚度	m	0.15
q	土壤容重	kg/m^3	1400
W	每亩耕作层土壤重量	kg	140007
G_s	灌溉水量	$m^3/亩$	230
G_j	秸秆年产量	$kg/亩$	1300
G_m	小麦年产量	$kg/亩$	400
G_f	麸皮年产量	$kg/亩$	100
G_y	玉米籽实年产量	$kg/亩$	500

是小麦麸皮和玉米,几乎全部作为饲料,大部分作为粪便还田,约有 40% 转化成猪肉、牛奶、鸡蛋等销出本区。计算公式如下:

$$\Delta L = \frac{M_c \times G_j \times 60\%}{W} \quad (3)$$

$$\Delta X = \frac{M_s \times G_m \times 70\%}{W} \quad (4)$$

$$\Delta H = \frac{(M_f \times G_f + M_y \times G_y) \times 70\%}{W} \quad (5)$$

式中: ΔL 、 ΔX 、 ΔH 分别代表土壤硒通过秸秆、小麦、麸皮和玉米 3 种途径输出量; M_j 为玉米秸秆平均硒元素含量; M_s 为小麦样品平均硒元素含量; M_f 为麸皮样品平均硒元素含量; M_y 为玉米籽实样品平均硒含量;其余参数见表 1。

3.3.2 硒摄入量计算

居民日均硒摄入量计算公式如下:

$$PDI = \sum (c_{se}^i \times IR) \quad (6)$$

式中: PDI 为居民日均硒摄入量; c_{se}^i 为不同食物中硒含量; IR 为居民不同食物的日摄入量。

3.3.3 重金属污染评价

选用地累积指数法(Muller, 1969)对研究区土壤重金属的污染程度进行评价,其公式为:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_i}{kB_i} \quad (7)$$

式中: C_i 为重金属元素 i 的实测值; B_i 为元素 i 的河北省背景值; k 为修正系数(一般取 1.5)。根据地累积指数 I_{geo} 可对污染程度进行划分(表 2)。

3.3.4 重金属潜在生态风险评价

采用瑞典科学家 Hakanson(1980)提出的潜在生态危害指数法对研究区土壤重金属生态风险进行评价,其公式为:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times C_f^i) = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times \frac{C_i}{C_n}) \quad (8)$$

表 2 地累积指数污染程度划分标准

Table 2 Standards for dividing the pollution degree of the land accumulation index

地累积指数	污染程度
$I_{geo} < 0$	无污染
$0 \leq I_{geo} < 1$	轻污染
$1 \leq I_{geo} < 2$	中污染
$2 \leq I_{geo} < 3$	中—重污染
$3 \leq I_{geo} < 4$	重污染
$4 \leq I_{geo} < 5$	重—极重污染
$I_{geo} \geq 5$	极重污染

表3 Hakanson 潜在生态危害评价指标

Table 3 Hakanson potential ecological hazard evaluation index

生态危害程度	轻微	中等	强	很强	极强
E_r^i	<40	40~80	80~160	160~320	≥320
RI	<150	150~300	300~600	600~1200	≥1200

式中: RI 为总潜在生态风险指数; E_r^i 为单项重金属潜在生态风险指数; C_i^i 为重金属元素 i 的污染指数; C_i 为元素 i 的实测值; C_n^i 为元素 i 的河北省背景值; T_r^i 为重金属的生物毒性响应系数, 定值为 $Hg=40 > Cd=30 > As=10 > Pb=Cu=Ni=5 > Zn=1$ 。根据 RI 及 E_r^i 可对重金属潜在生态危害程度进行划分(表3)。

3.3.5 人体健康风险评价

采用 USEPA(1989)提出的健康风险评价模型对研究区人体健康风险进行评价(表4)。该模型认为重金属以口摄入、呼吸吸入和皮肤接触等3种方式进入人体。本研究中 Cd、As、Hg、Cu、Pb、Zn、Ni 对人体具有非致癌风险, 其中 Cd、As、Ni 又具有致癌风险。

3 种不同暴露途径下致癌和非致癌日均暴露量计算公式为:

$$ADD_{iing} = \frac{C_i \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (9)$$

$$ADD_{inh} = \frac{C_i \times IngR \times EF \times ED}{PET \times BW \times AT} \quad (10)$$

$$ADD_{iderm} = \frac{C_i \times SA \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (11)$$

式中: ADD_{iing} 、 ADD_{inh} 和 ADD_{iderm} 分别代表口摄入、呼吸吸入和皮肤接触摄入重金属的日均暴露量; C_i 表示重金属 i 的实测值; 暴露皮肤面积取王喆(王喆等, 2008)统计的不同季节中国人皮肤暴露表面积均值, 其他参数参照中国环境保护部发布的

《污染场地风险评估技术导则》(中国环境保护部, 2014)和 USEPA(2011)发布的人体参数。

儿童致癌重金属日均暴露量与成人不同, 其计算公式为:

$$LADD_{iing} = \frac{C_i \times EF}{AT} \times \left(\frac{IngR_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{IngR_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \times 10^{-6} \quad (12)$$

$$LADD_{inh} = \frac{C_i \times EF}{PET \times AT} \times \left(\frac{InhR_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{InhR_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (13)$$

$$LADD_{iderm} = \frac{C_i \times EF \times SL \times ABS}{AT} \times \left(\frac{SA_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{SA_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \times 10^{-6} \quad (14)$$

致癌和非致癌风险计算公式为:

$$HQ = \sum HQ_i = \sum \frac{ADD_{iing} + ADD_{inh} + ADD_{iderm}}{RfD_i} \quad (15)$$

$$CR = \sum CR_i = \sum (ADD_{iing} + ADD_{inh} + ADD_{iderm}) \times SF \quad (16)$$

式中: HQ 为非致癌风险总指数; HQ_i 为单项金属 i 的非致癌风险; RfD_i 为参考计量; CR 为致癌风险总指数; CR_i 为单项金属 i 的致癌风险; SF 为致癌斜率因子。不同途径的参考计量及致癌斜率因子见表5(中国环境保护部, 2014)。

4 结果与分析

4.1 表层土壤硒元素含量及分布特征

对表层土壤样品测试结果进行统计分析(表

表4 重金属健康风险暴露参数

Table 4 Exposure parameters of heavy metal health risk

符号	参数名称	单位	成人参考值	儿童参考值
ED	暴露年限	a	25	6
BW	平均体重	kg	56.8	15.9
EF	暴露频率	d/a	350	350
AT	平均暴露时间	D	致癌 26280, 非致癌 9125	致癌 26280, 非致癌 2190
$IngR$	摄食灰尘速率	Mg/d	100	200
$InhR$	呼吸速率	m^3/d	14.5	7.5
SA	暴露皮肤表面积	cm^2	2145	1150
SL	皮肤黏附系数	$mg/(cm^2/d)$	0.2	0.2
PEF	地表灰尘排放因子	m^3/kg	1.36×10^9	1.36×10^9
ABS	皮肤吸收因子	-	0.001	0.001

表5 重金属不同暴露途径参考计量和致癌斜率因子

Table 5 Reference measurement and carcinogenic slope factor for different exposure routes of heavy metals

重金属元素	参考计量 $RfD/\text{mg}/(\text{kg} \times \text{d})$			致癌因子 $SF/(\text{kg} \times \text{d}/\text{mg})$		
	口	呼吸	皮肤	口	呼吸	皮肤
Cd	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-5}	2.5×10^{-5}	6.1	6.3	6.1
As	3.0×10^{-4}	1.5×10^{-5}	3.0×10^{-4}	1.5	4.3×10^{-3}	1.5
Hg	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.1×10^{-5}	-	-	-
Cu	4.0×10^{-2}	-	4.0×10^{-2}	-	-	-
Pb	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	5.3×10^{-4}	-	-	-
Zn	3.0×10^{-1}	-	3.0×10^{-1}	-	-	-
Ni	2.0×10^{-2}	2.3×10^{-5}	8.0×10^{-4}	-	0.84	-

6), 研究区表层土壤硒平均含量为 0.32 mg/kg , 高于河北平原区背景值及中国土壤 A 层均值 (0.29 mg/kg) (中国环境监测总站, 1990), 是河北平原背景值的 1.68 倍。不同土壤类型中褐土硒平均含量最高 (0.3497 mg/kg), 其次是潮土 (0.2679 mg/kg), 新积土中最低 (0.1830 mg/kg), 研究区内土壤类型以褐土为主, 因此总体含量普遍较高。硒含量变化范围大, 变异系数 42.14% 达到中等程度变异, 说明硒在该地分布不均匀, 一定程度上受到后期人为活动的影响。硒含量在南部的丘头镇及南营镇、梅花镇、贾市庄镇一带普遍较高(图 1), 最高可达 0.9 mg/kg 。据谭见安等(1989)、李家熙等(2000)将土壤富硒水平分为五级, 其中 $w(\text{Se}) > 0.4 \text{ mg/kg}$ 即为富硒土壤, 研究区符合富硒土壤标准的区域约为 171.12 km^2 , 平均含量 0.47 mg/kg 。

4.2 富硒土壤成因及主要来源

富硒土壤成因可分为两种: 自然成因和人为成因(廖启林等, 2020)。河北平原存在 4 个较大规模的表层土壤富硒区, 集中分布在唐山、保定、石家庄和邯郸 4 个大城市区及其周围(栾文楼等, 2012)。另外, 历史较长规模较大的城镇表层土壤均有不同程度的硒富集现象, 反映与人类活动关系十分密切(张哲寰等, 2020)。受常年多西北风的影响, 石家庄表层土壤高硒异常带自石家庄市区向其东南方向延伸。该带宽 $20\sim40 \text{ km}$, 长约 100 km 。本区即位于该异常带的东北部边缘。

分别从高硒区、过渡区、低硒区取土壤垂向剖面 3 条, 对结果进行分析(图 2)。可以发现 3 条剖面土壤硒含量由表层到深层变化趋势基本一致, 反映表层土壤硒元素普遍存在明显的富集现象, 主要集中在 $0\sim15 \text{ cm}$ 的耕植层, 说明土壤硒不具备地质成因的本底高含量的条件, 自然成土后人类活动发挥了重要作用。与冀中南典型富硒地区柏乡、武安、

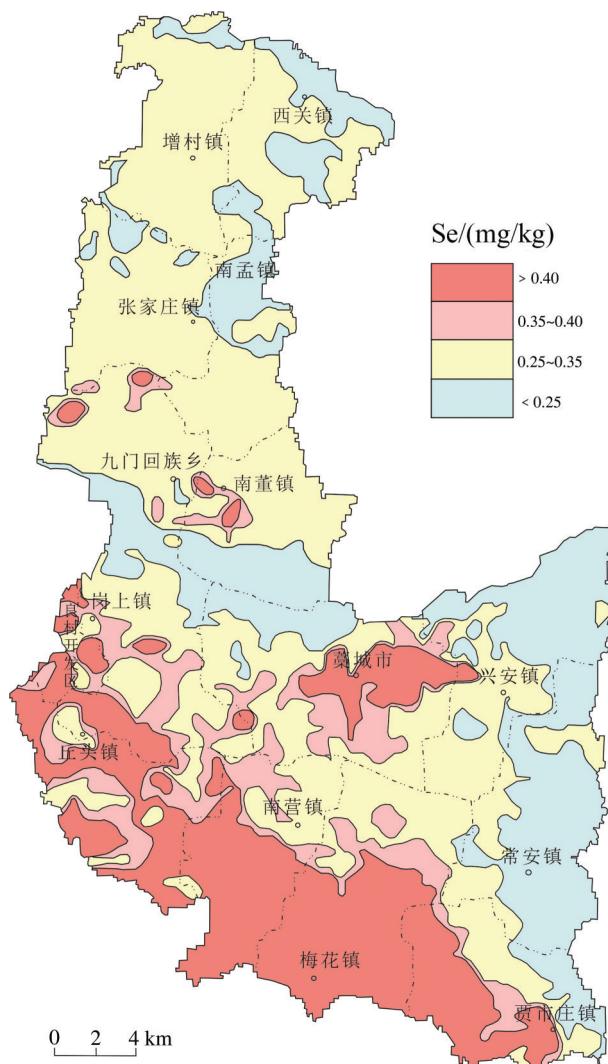


图 1 高硒区表层土壤硒含量分布图

Fig.1 Distribution of selenium content in surface soil of Gaocheng District

磁县的垂向剖面进行对比(图 3), 其变化规律与研究区一致, 均为表层高深层低, 成因具有一定的相似性, 均以人为成因为主。表层土壤高硒区、过渡区和低硒区之间土壤硒含量有显著差异, 高硒区是

低硒区含量的2倍以上,区域之间表层土壤硒的富集程度有明显差异,高硒区必然有着特殊的生态环境或影响因素。

地下水样品分析显示,土壤富硒区对应的也是灌溉地下水高值区(图4)。区内地下水总体硒含量均高,第I含水层组中Se含量范围0.000094~0.02277 mg/L,平均含量0.0029 mg/L,是河北平原均值(0.00074 mg/L)(陈文婧,2008)的3.92倍,而富硒区地下水平均硒含量0.008 mg/L,远高于非富硒区,所以灌溉水是土壤中硒元素的重要来源。该区地下水的主要补充方式为大气降水垂直补给,还有少量的河渠侧向补给、田间灌溉回归补给等,降雨可将土壤中硒元素长期向下淋滤,造成地下水中的硒含量升高;研究区土壤类型以褐土为主,褐土淋溶率在8种主要土壤类型中排在第二(王五一等,1992),加之研究区整体pH以偏碱性为主,有研究表明在偏碱性条件下硒更易于向下淋滤(陈锦平等,2019;王昌宇等,2019);地下水高值区位于藁城南部,研究区地势西北高、东南低,降雨径流向东南方向延伸,可带来部分水溶硒,造成该方向的富集(姜侠等,2020);地下水进行农田回灌,可将硒元素带回土壤,造成地下水和土壤同步富集的现象。

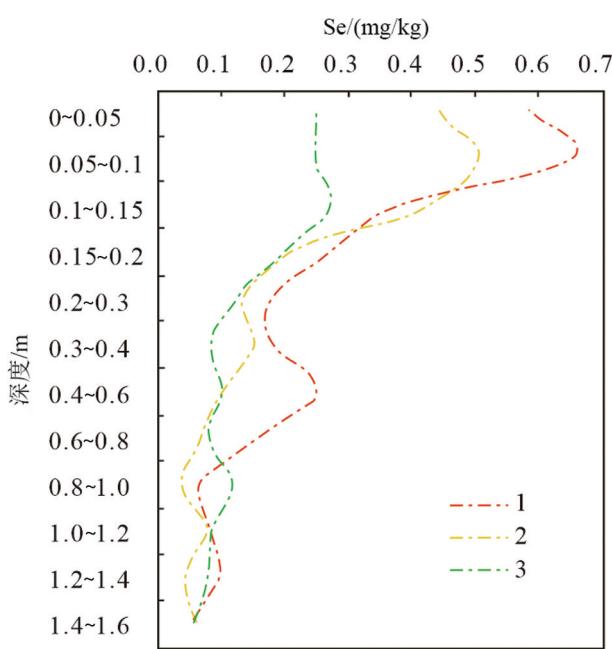


图2 藁城土壤剖面硒含量变化图

1—高硒区;2—过渡区;3—低硒区

Fig.2 Variation of selenium content in the soil profile of Gaocheng

1—High selenium area; 2—Transition area; 3—Low selenium rea

另外,通过对大气降尘样品的分析,结果显示大气降尘中Se平均含量5.09 mg/kg,硒含量在南董镇、岗上镇、良村开发区和南营镇附近最高(图5),范围与土壤富硒区一致,最高达7.97 mg/kg,平均5.98 mg/kg。据研究表明(秦海波等,2009;张秀芝等,2012),降尘中硒主要来源于燃煤,因此认为燃煤及灌溉水为研究区内土壤中硒元素的主要来源。

通过富硒区输入输出量计算可进一步验证上述结论。根据公式(1)、(2)可得每年大气降尘及地下水向土壤的硒输入量分别为0.0084 mg/kg和0.0117 mg/kg,所以富硒区每年由大气降尘和灌溉水对土壤硒输入通量 $\Delta r=\Delta q+\Delta S=0.0201$ mg/kg;据公式(3)~(5)可得富硒区经玉米秸秆、小麦籽实、小麦麸皮和玉米籽实3种途径的输出量分别为0.000691 mg/kg、0.000629 mg/kg、0.000178 mg/kg,由此可算出每年土壤硒的输出通量 $\Delta c=\Delta L+\Delta X+\Delta H=0.0015$ mg/kg。因此本富硒区每年土壤硒净增加量 $\Delta=\Delta r-\Delta c=0.0186$ mg/kg。

4.3 生态环境健康评价

4.3.1 硒与人体健康

硒与人体健康有着密不可分的联系,众多研究

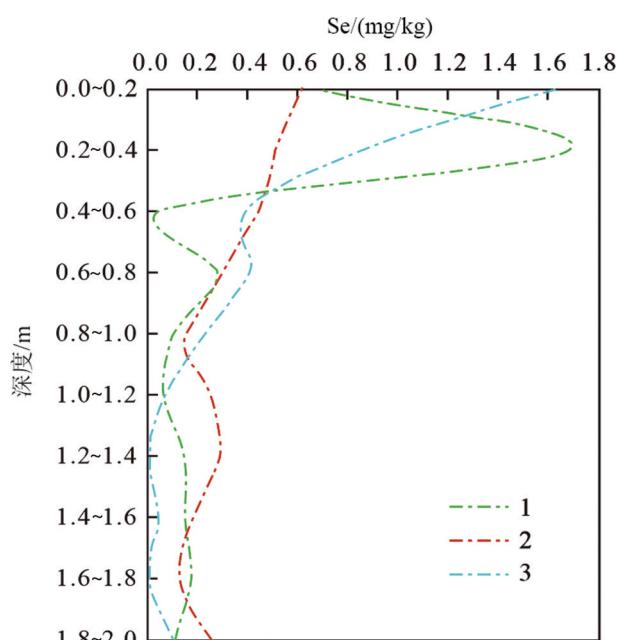


图3 冀中南土壤剖面硒含量变化图

1—磁县;2—柏乡;3—武安

Fig.3 Variation of selenium content in the soil profile of central and southern Hebei

1—Cixian; 2—Baixiang; 3—Wu'an

表6 表层土壤硒与重金属元素含量统计

Table 6 Statistics of selenium and heavy metal elements in surface soil

	最大值/(mg/kg)	最小值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	标准差	变异系数/%	河北省土壤背景值 /(mg/kg)*	富集系数
Se	1.59	0.03	0.32	0.14	42.14	0.19	1.68
Cd	8.58	0.04	0.21	0.22	106.59	0.09	2.33
As	52	1.28	7.95	2.18	27.38	13	0.61
Hg	3.59	0.01	0.06	0.07	122.11	0.04	1.5
Cu	243	4.5	24.66	11.37	46.12	21.8	1.13
Pb	630.4	11.7	23.65	13.76	58.2	21.1	1.12
Zn	858.4	21.6	77.01	28.48	36.98	78.3	0.98
Ni	96.2	9.4	27.05	3.12	11.52	30.2	0.90

注:变异系数=标准差/平均值×100;富集系数=样品平均值/河北土壤背景值。*据文献(李振宁,2010;邱慧远,2017)。

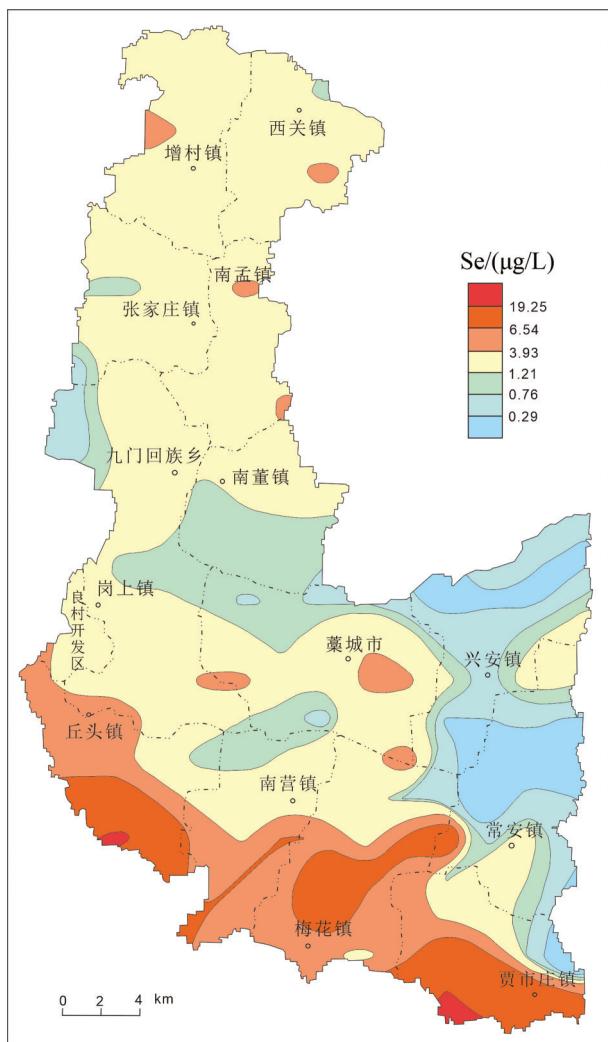


图4 藁城区地下水硒含量分布图

Fig.4 Distribution of groundwater selenium content in Gaocheng District

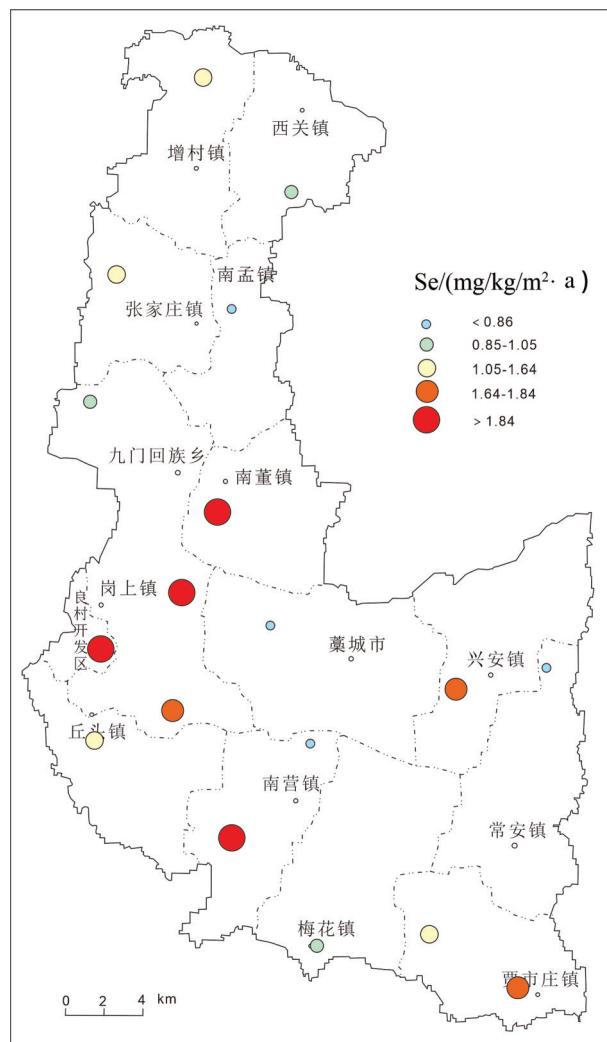


图5 藁城区大气降尘硒含量分布图

Fig.5 Distribution of selenium content in atmospheric dust in Gaocheng District

表7 富硒区和非富硒区小麦、玉米及鸭梨硒含量对比
Table 7 Selenium content comparison of wheat, corn and pear in selenium-rich with non-selenium-rich areas

种类	富硒区		非富硒区	
	样本数	平均含量/(mg/kg)	样本数	平均含量/(mg/kg)
普通小麦	15	0.208	20	0.082
黑小麦	1	0.159	1	0.037
玉米籽实	6	0.035	10	0.025
玉米秸秆	3	0.124	5	0.080
鸭梨	6	0.0033	9	0.0021

表明硒参与了人体多种生理生化活动,是机体抗氧化系统的必要组成,可以增强免疫功能(彭西等,2010;张勇盛等,2018),还可以调节血脂代谢、保护心脑血管(黄益民等,1998;熊咏民等,2018),对肿瘤的防治也具有重要意义(陈亮等,2004)。缺硒则会引起多种疾病(杨国立等,2019),因此人体对硒具有一定的营养需求。人体对硒的摄入可通过口摄入、呼吸吸入和皮肤吸收等多种方式,其中饮食摄入是最主要的摄入方式,人体90%的摄入均来源于此(齐玉薇等,2005)。因此人体的硒摄入量直接取决于食物中的硒含量水平,间接取决于水和土壤中的硒含量水平。

分别从富硒区和非富硒区采集了部分农产品样品,并对其硒含量进行测定(表7、表8)。据河北省地方标准(DB13/T 2702-2018),富硒谷物硒含量要求 $\geq 0.1 \text{ mg/kg}$ 、水果 $\geq 0.01 \text{ mg/kg}$ 。

富硒区与非富硒区谷物中硒含量相差十分显著,富硒区普通小麦和黑小麦籽实硒含量分别是非富硒区的2.54倍和4.30倍;富硒区玉米秸秆和玉米籽实显著高于非富硒区,分别为1.55倍和1.40倍,而富硒区玉米秸秆的硒含量远高于玉米籽实,是玉米籽实的3.54倍,其平均含量高于有关富硒食品标准,但富硒区和非富硒区玉米籽实含量均低于有关富硒食品标准;富硒区鸭梨虽未达到相关标准,但平均硒含量明显高于非富硒区,是非富硒区的1.57倍。

表8 富硒区和非富硒区猪肉、肝、肾及鸡蛋硒含量对比
Table 8 Selenium content comparison of pork, liver, kidney and eggs in selenium-rich area with non-selenium-rich area

种类	富硒区		非富硒区	
	样本数	平均含量/(mg/kg)	样本数	平均含量/(mg/kg)
猪肉	4	0.19	2	0.15
猪肝	3	0.62	1	0.48
猪肾	3	1.79	1	1.30
鸡场1	1	0.051	1	0.036
鸡场2	1	0.266	1	0.070
鸡场3	1	0.256	1	0.146
饲料	1	0.18		

肉类之间也存在差异。富硒区生猪体三个不同部位中的硒含量均高于非富硒区,一般高30%左右,且生猪体三个部位硒含量存在十分明显的差异,总的的趋势是:肾>肝>肉。湖北省富硒食品标准(DB42/211-2002)中肉类硒含量要求 $\geq 0.2 \text{ mg/kg}$,所测富硒区猪肉平均含量接近该标准。目前尚没有猪肝、肾的富硒标准,但其含量远高于其他粮食、果、菜等食品,是非常重要的富硒食物。

富硒区鸡蛋硒含量明显高于非富硒区,是非富硒区的2.27倍。依照湖北省富硒食品标准,本富硒区所测3个鸡蛋样品,有2个达到富硒鸡蛋标准,且平均含量接近该标准。

研究表明土壤中的硒含量高于 3.0 mg/kg 时有硒中毒的风险,研究区土壤硒含量最高为 1.59 mg/kg ,不存在超标土壤,硒中毒风险较低。此外,人体硒含量与膳食和饮水硒摄入量有直接关系。根据河北地区膳食结构调查发现(何玉伏,2008),主要饮食类型日摄入量由高到低依次为谷物(376.34 g)>蔬菜(366.8 g)>水果(360 g)>肉类(43.1 g)>蛋类(39 g),饮水摄入量为 793.5 g ,其余摄入量较少暂且忽略;区内主要谷物类型为小麦和玉米,计算时谷物硒含量取较高的富硒区小麦硒均值;研究区蔬

表9 土壤重金属污染地累积指数分级统计
Table 9 Classification statistics of cumulative index of heavy metal contaminated soil

指数均值	各级样本数							
	无污染	轻污染	中污染	中一重污染	重污染	重一极重污染	极重污染	
Cd	0.49	205	3053	302	25	5	2	3
As	-1.35	3589	5	1	0	0	0	0
Hg	-0.23	2250	1228	99	9	7	1	1
Cu	-0.49	3298	247	45	5	0	0	0
Pb	-0.46	3478	104	10	1	1	1	0
Zn	-0.65	3538	45	7	5	0	0	0
Ni	-0.75	3594	0	1	0	0	0	0

表10 土壤重金属的潜在生态危害指数统计

Table 10 Statistics of potential ecological hazard index of heavy metals in soil

指数范围	指数均值	各级样本数					
		轻微	中等	强	很强	极强	
Cd	13~2860	68.68	107	2937	502	39	10
As	0.98~40	6.11	3594	1	0	0	0
Hg	6~3593	59.45	829	2243	479	28	16
Cu	1.03~55.73	5.65	3592	2	0	0	0
Pb	2.77~149.38	5.60	3593	0	2	0	0
Zn	0.28~10.96	0.98	3595	0	0	0	0
Ni	1.56~15.93	4.48	3595	0	0	0	0
RI	28.86~3686.57	150.97	2235	1304	40	12	4

表11 土壤重金属非致癌平均日暴露量(mg/kg·d)

Table 11 Average daily non-carcinogenic exposure to heavy metals in soil (mg/kg·d)

	ADD_{ing}		ADD_{inh}		ADD_{derm}		ADD	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
Cd	3.48×10^{-7}	2.49×10^{-6}	3.71×10^{-11}	6.85×10^{-11}	1.49×10^{-9}	2.86×10^{-9}	3.50×10^{-7}	2.49×10^{-6}
As	1.34×10^{-5}	9.59×10^{-5}	1.43×10^{-10}	2.64×10^{-9}	5.76×10^{-8}	1.10×10^{-7}	1.35×10^{-5}	9.60×10^{-5}
Hg	1.00×10^{-7}	7.17×10^{-7}	1.07×10^{-12}	1.98×10^{-11}	4.31×10^{-10}	8.25×10^{-10}	1.00×10^{-7}	7.18×10^{-7}
Cu	4.16×10^{-5}	2.97×10^{-4}	4.44×10^{-10}	8.20×10^{-9}	1.79×10^{-7}	3.42×10^{-7}	4.18×10^{-5}	2.97×10^{-4}
Pb	3.99×10^{-5}	2.85×10^{-4}	4.26×10^{-10}	7.86×10^{-9}	1.71×10^{-7}	3.28×10^{-7}	4.01×10^{-5}	2.85×10^{-4}
Zn	1.30×10^{-4}	9.29×10^{-4}	1.39×10^{-9}	2.56×10^{-8}	5.58×10^{-7}	1.07×10^{-6}	1.31×10^{-4}	9.30×10^{-4}
Ni	4.57×10^{-5}	3.26×10^{-4}	4.87×10^{-10}	9.00×10^{-9}	1.96×10^{-7}	3.75×10^{-7}	4.59×10^{-5}	3.26×10^{-4}
ADD	2.71×10^{-4}	1.94×10^{-3}	2.93×10^{-9}	5.34×10^{-8}	1.16×10^{-6}	2.23×10^{-6}	2.72×10^{-4}	1.94×10^{-3}

表12 土壤重金属致癌平均日暴露量(mg/kg·d)

Table 12 Average daily carcinogenic exposure to heavy metals in soil (mg/kg·d)

	ADD_{ing}		ADD_{inh}		ADD_{derm}		ADD	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
Cd	1.21×10^{-7}	3.28×10^{-7}	1.29×10^{-11}	1.86×10^{-12}	5.18×10^{-10}	1.86×10^{-12}	1.22×10^{-7}	3.28×10^{-7}
As	4.66×10^{-6}	1.26×10^{-5}	4.97×10^{-10}	7.17×10^{-11}	2.00×10^{-8}	3.17×10^{-8}	4.68×10^{-6}	1.26×10^{-5}
Ni	1.59×10^{-5}	4.30×10^{-5}	1.69×10^{-9}	2.44×10^{-10}	6.80×10^{-8}	1.08×10^{-7}	1.60×10^{-5}	4.31×10^{-5}
ADD	2.07×10^{-5}	5.59×10^{-5}	2.20×10^{-9}	3.18×10^{-10}	8.85×10^{-8}	1.40×10^{-7}	2.08×10^{-5}	5.61×10^{-5}

表13 土壤重金属非致癌健康风险指数

Table 13 Non-carcinogenic health risk index of heavy metals in soil

	HQ_{ing}		HQ_{inh}		HQ_{derm}		HQ	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
Cd	3.48×10^{-4}	2.49×10^{-3}	3.71×10^{-6}	6.85×10^{-6}	5.97×10^{-5}	1.14×10^{-4}	4.11×10^{-4}	2.61×10^{-3}
As	7.67×10^{-2}	3.20×10^{-1}	9.54×10^{-6}	1.76×10^{-4}	1.92×10^{-4}	3.68×10^{-4}	7.69×10^{-2}	3.21×10^{-1}
Hg	3.35×10^{-4}	2.39×10^{-3}	3.57×10^{-9}	6.59×10^{-8}	2.05×10^{-5}	3.93×10^{-5}	3.56×10^{-4}	2.43×10^{-3}
Cu	1.04×10^{-3}	7.43×10^{-3}	-	-	4.46×10^{-6}	8.55×10^{-6}	1.04×10^{-3}	7.44×10^{-3}
Pb	1.14×10^{-2}	8.15×10^{-2}	1.22×10^{-7}	2.25×10^{-6}	3.23×10^{-4}	6.19×10^{-4}	1.17×10^{-2}	8.21×10^{-2}
Zn	4.33×10^{-4}	3.10×10^{-3}	-	-	1.86×10^{-6}	3.56×10^{-6}	4.35×10^{-4}	3.10×10^{-3}
Ni	2.28×10^{-3}	1.63×10^{-2}	2.12×10^{-5}	3.91×10^{-4}	2.54×10^{-4}	4.69×10^{-4}	2.56×10^{-3}	1.72×10^{-2}
HQ	9.25×10^{-2}	4.33×10^{-1}	3.46×10^{-5}	5.76×10^{-4}	8.56×10^{-4}	1.62×10^{-3}	9.34×10^{-2}	4.35×10^{-1}

表 14 土壤重金属致癌健康风险指数
Table 14 Carcinogenic health risk index of soil heavy metal

重金属	CR_{ing}		CR_{inh}		CR_{derm}		CR	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
Cd	7.37×10^{-7}	2.00×10^{-6}	8.11×10^{-11}	1.17×10^{-11}	3.16×10^{-9}	5.01×10^{-9}	7.40×10^{-7}	2.01×10^{-6}
As	6.99×10^{-6}	1.90×10^{-5}	2.14×10^{-12}	1.41×10^{-10}	3.00×10^{-8}	4.75×10^{-8}	7.02×10^{-6}	1.90×10^{-5}
Ni	-	-	1.42×10^{-9}	2.05×10^{-10}	-	-	1.42×10^{-9}	2.05×10^{-10}
CR	7.73×10^{-6}	2.10×10^{-5}	1.50×10^{-9}	3.58×10^{-10}	3.32×10^{-8}	5.25×10^{-8}	7.76×10^{-6}	2.11×10^{-5}

菜种植较少,一般从山东等地进口,计算取济南蔬菜硒均值(李宁等,2011);水果取当地富硒区鸭梨硒均值;肉类食用以猪肉为主,取富硒区猪肉硒均值;蛋类取富硒区鸡蛋硒均值;饮水取富硒区地下水硒均值。据公式(6)计算可得日均摄入量依次为谷物 78.28 mg、蔬菜 22.01 mg、水果 1.19 mg、肉类 8.19 mg、蛋类 7.45 mg,饮水 6.35 mg,共计 123.47 mg。杨光圻等(1989)认为我国成人对硒的日最低需求量为 17 mg/d,推荐摄入范围在 50~250 mg/d,硒摄入量耐受值上限为 400 mg/d,123.47 mg/d 正处于推荐摄入范围内,远小于耐受值上限,处于合理水平,长期食用不会带来健康风险。

综上所述,富硒区土壤、水和农作物中硒含量较高,产出的天然富硒农产品对解决居民硒需求、提高人体健康水平具有重要意义。但对研究区硒与重金属元素进行相关性分析发现,硒与重金属元素均呈显著正相关,说明硒含量较高地区重金属污染风险同样较高,因此有必要对该地重金属生态风险进行评价。由于 Cr 元素在 1:25 万地球化学调查中未发现异常,所以此次研究仅对 Cd、As、Hg、Cu、Pb、Zn、Ni 这 7 种重金属元素进行评价。

4.3.2 重金属污染程度评价

重金属地累积指数均值由高到低依次为 Cd>Hg>Pb>Cu>Zn>Ni>As(表 9),其中 Cd 污染程度最高,仅 5.7% 的样品无污染,其余样品均受到不同程度的污染,轻污染样品最多,占总样品的 84.92%,还有少量样品达到重—极重污染。Hg、Pb、Cu、Zn、Ni、As 指数均值都<0,总体呈无污染状态,除 Hg 元素之外,其余元素无污染样本数可达 90% 以上。研究区整体重金属污染情况不严重,其中 Cd 污染程度高于其他元素,污染样品数多、现象最为突出。

4.3.3 重金属潜在生态风险评价

从单项重金属潜在生态风险指数来看(表 10),As>Cu>Pb>Ni>Zn 且指数均值都<40,Zn 和 Ni 全部样品都为轻微风险,As、Cu 和 Pb 只有个别样品非轻

微风险。Cd 和 Hg 指数范围为 13~2860 和 6~3593,存在不同程度的生态风险,均以中等风险为主,分别占总样品数的 81.7% 和 62.39%,还有少部分样品达到强—极强风险,因此 Cd 和 Hg 为研究区主要危害元素。结合重金属污染程度,Cd 在研究区内污染最为严重且生态危害程度最高,应引起重视。

研究区总潜在生态风险指数范围为 28.86~3686.57,存在不同程度的生态风险,以轻微和中等为主,占比分别为 62.17% 和 36.27%,随着危害程度的增高所占比例依次减小。

4.3.4 人体健康风险评价

通过对研究区非致癌和致癌日均暴露量进行计算表 11、表 12,可以发现非致癌和致癌不同途径的暴露量由高到低依次为 $ADD_{ing} > ADD_{derm} > ADD_{inh}$, 口摄入的日均暴露量高出皮肤接触和呼吸吸入 2~5 个数量级;不同重金属非致癌日均暴露量由高到低依次为 Zn>Ni>Cu>Pb>As>Cd>Hg, 致癌日均暴露量由高到低依次为 Ni>As>Cd; 致癌和非致癌不同重金属的儿童日均暴露量均高于成人,不同途径的暴露量除致癌呼吸摄入外,其余途径日均暴露量儿童也都高于成人。

健康风险计算结果显示(表 13、表 14),不同暴露途径的非致癌和致癌风险指数由高到低依次为 $ADD_{ing} > ADD_{derm} > ADD_{inh}$, 口摄入远高于其余途径,与日均暴露量结果一致,因此口摄入是产生健康风险的主要途径。USEPA(1989)研究认为当 HQ 或 $HQ < 1$ 时,非致癌风险较小或可忽略,>1 则表示存在非致癌风险,不同重金属非致癌健康风险指数由高到低依次为 AS>Pb>Ni>Cu>Zn>Cd>Hg, 重金属单项和总风险指数均<1,即研究区重金属对人体健康不存在明显的非致癌风险;儿童非致癌风险指数均高于成人,更易受到危害。有研究认为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ (Ferreira-Baptista et al., 2005; 鲍丽然等, 2020) 是 CR 或 CR_i 的可接受风险范围,不同重金属的致癌健康风险指数由高到低依次为 As>Cd>Ni, 重金属单

项致癌风险指数均低于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$, 儿童风险指数高于成人; 总致癌风险指数成人和儿童分别为 7.76×10^{-6} 和 2.11×10^{-5} , 单项重金属致癌风险指数和总致癌风险指数均处于安全范围内, 表明研究区致癌风险较低, 不会对人体健康产生明显危害。无论是非致癌和致癌的日均暴露量还是健康风险指数, 儿童普遍高于成人, 说明同样环境条件下儿童的健康更易受到威胁, 因此应注重该方面防范。

5 结 论

(1) 莒城表层土壤硒均值为 0.32 mg/kg , 与河北平原背景值相比富集系数达到1.68, 达到中等变异, 在南部的丘头镇及南营镇、梅花镇、贾市庄镇一带普遍较高, 约 171.12 km^2 达到富硒土壤标准, 富硒区平均含量 0.47 mg/kg ;

(2) 富硒土壤成因以人为成因为主, 主要来源为燃煤和灌溉水, 灌溉水年输入量高于大气降尘;

(3) 富硒区农产品硒含量远高于非富硒区, 部分达到天然富硒食品标准, 居民日均硒摄入量约为 123.47 mg/d , 处于推荐范围, 对解决居民硒需求、提高人体健康水平具有重要意义;

(4) 重金属污染程度由高到低依次为 $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{As}$, 除 Cd 以轻污染为主外, 其余重金属均以无污染为主; 单项重金属潜在生态风险评价显示: Cd 和 Hg 为主要危害元素, 其余重金属潜在风险较低; 重金属人体健康风险评价表明: 研究区非致癌和致癌风险指数均处于安全范围内, 总体风险较低, 口摄入是产生健康风险的主要途径, 儿童相较于成人更易受到危害。

References

- An Yonglong, Huang Yong, Zhang Yanling, Qu Xueyan. 2020. Bioavailability and source analyses of Se-enriched soil in the south of Fangshan district, Beijing [J]. Geological Bulletin of China, 39(Z1):387–399(in Chinese with English abstract).
- Bao Liran, Deng Hai, Jia Zhongmin, Li Yu, Dong Jinxiu, Yan Mingshu, Zhang Fenglei. 2020. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil in northwest Xiushan, Chongqing[J]. Geology in China, 47(6): 1625–1636(in Chinese with English abstract).
- Chen Jinping, Liu Yongxian, Zeng Chengcheng, Pan Liping, Xing Ying, Liao Qing, Liang Panxia, Jiang Zepu. 2019. Research advances in the effects of rainfall on soil selenium migration and transformation[J]. Chinese Journal of Ecology, 38(6): 1909–1915.
- (in Chinese with English abstract).
- Chen Jiping, Ren Rui, Wang Hui, Luo Ting, Chao Xu, Zhang Zhimin, Hu Kui. 2020. Effect of soil pH change on selenium forms and availability[J]. Northwestern Geology, 53(1):254–260 (in Chinese with English abstract).
- Chen Liang, Li Tao. 2004. Element selenium and human body health[J]. Studies of Trace Elements and Health, 21(3): 58–597(in Chinese with English abstract).
- Chen Wenjing. 2008. Shallow Groundwater Geochemical Evaluation of Hebei Plain[D]. Inner Mongolia Agricultural University, 16–17 (in Chinese with English abstract).
- China Environmental Monitoring Station. 1990. Chinese Soil Element Background Values [M]. Beijing: China Science Press, 87–496(in Chinese).
- Cui Liye. 2010. Analysis on Unitary Development of Urban and Rural Within the Urban Area[D]. Hebei Normal University, 14–15(in Chinese with English abstract).
- Ferreira-Baptista L, De Miguel E. 2005. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment[J]. Atmospheric Environment, 39 (25): 4501–4512.
- Gao J, Liu Y, Huang Y, Lin Z Q, Banuelos G S, Lam H W, Yin X B. 2011. Daily selenium intake in a moderate selenium deficiency area of Suzhou, China[J]. Food Chemistry, 126(3): 1088–1093.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control a sediment to logical approach [J]. Water Research, 14(8): 975–1001.
- He Yufu, Zhang Jian, Liu Jia, Liu Fengxia, Wang Yuejin. 2008. Investigation of dietary nutrition intake of residents in some areas of Hebei Province [C]// Chinese Nutrition Society. Proceedings of public nutrition branch of the 10th National Nutrition Academic Conference of Chinese Nutrition Society. Chinese Nutrition Society: Public Nutrition Branch of Chinese Nutrition Society, 54–59 (in Chinese).
- Huang Yimin, Yu Xin, Han Ling, Gu Yun, Jin Ming, Chen Baotian, Guo Jinliang, Li Yong. 1998. Protective effect of selenium on human erythrocyte rheology[J]. Beijing Biomedical Engineering, 17 (2):100–107(in Chinese with English abstract).
- Jiang Xia, Zhang Li, Cui Yujun, Li Ying. 2020. Spatial distribution of soil selenium and its relation with soil properties in Suiling County, Heilongjiang Province[J]. Geology and Resources, 29(6): 592–596, 578 (in Chinese with English abstract).
- Li Jiaxi, Zhang Guangdi, Ge Xiaoli. 2000. Geochemical Environmental Characteristics and Prediction of Human Selenium Deficiency and Surplus [M]. Beijing: Geological Publishing House, 5–8((in Chinese).
- Li Ning, Zhao Huijuan. 2011. Investigation of copper, manganese, zinc and selenium contents in vegetables, fruits, grains and fresh meat in Jinan, Shandong[J]. Journal of Environment and Health, 28(7): 613–615 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhenning. 2010. The Study of Source Tracking of Se Anomaly and Ecological Appraisal in Plain Terrain of Hebei[D]. Shijiazhuang

- University of Economics, 21–22 (in Chinese with English abstract).
- Liao Qilin, Cui Xiaodan, Huang Shunsheng, Huang Biao, Ren Jinghua, Gu Xueyuan, Fan Jian, Xu Hongting. 2020. Elemental geochemistry of Selenium-enriched soil and its main origin in Jiangsu Province [J]. *Geology in China*, 47(6): 1813–1825 (in Chinese with English abstract).
- Liao Qilin, Ren Jinghua, Xu Weiwei, Cui Xiaodan, Jin Yang, Li Wenbo, Fan Jian, Zhu Bowen. 2016. Geological and geochemical background of Se-rich rice production in Yili area, Jiangsu Province [J]. *Geology in China*, 43(5): 1791–1802 (in Chinese with English abstract).
- Luan Wenlou, Li Suimin, Cui Xingtao, Song Zefeng. 2012. Regional Eco-Geochemical Evaluation of Hebei Plain [D]. Beijing: Geological Publishing House, 299–230 (in Chinese).
- Ministry of environmental protection of the people's Republic of China. 2014. HJ 25.3–2014, Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 53–55 (in Chinese).
- Muller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhime River [J]. *Geological Journals*, (2): 109–118.
- Peng Xi, Cui Hengmin. 2010. Advance in effects of selenium on immune function [J]. *Chinese Veterinary Science*, 40(8): 867–872 (in Chinese with English abstract).
- Qi Yuwei, Shi Changyi. 2005. Se ecological environment and human body health [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, (2): 63–66 (in Chinese with English abstract).
- Qin Haibo, Zhu Jianming, Zhu Yongxuan, Lei Lei. 2009. Advances in research on atmospheric selenium [J]. *Earth and Environment*, 37 (3): 304–314 (in Chinese with English abstract).
- Qiu Huiyuan. 2017. Prediction of Soil Heavy Metal Pollution in the Eastern Part of Baoding [D]. Hebei GEO University, 23–24 (in Chinese with English abstract).
- Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, Swanson A B, Hafeman D G, Hoekstra W G. 1973. Selenium: Biochemical role as a component of glutathione peroxidase [J]. *Science*, 79(4073): 588–590.
- Shijiazhuang Gaocheng District Local Chronicle Compilation Committee. 2019. *Shijiazhuang Gaocheng Yearbook (2018)* [M]. Hebei: Hebei People's Publishing House, 51–55 (in Chinese).
- Su Xiaoyun. 1998. Development and Utilization of Selenium Resources in China [M]. Beijing: China Meteorological Press, 17–139 (in Chinese).
- Tahtat D, Benamar M A, Aklil K, Mouzai M, Azebouche A. 2003. Selenium intake in food ration in the region of Algiers [J]. *Trace Microprobe Tech.*, 21: 181–188.
- Tan J A, Zhu W, Wang W, Li R B, Hou S F, Wang D C, Yang L S. 2002. Selenium in soil and endemic diseases in China [J]. *Science of the Total Environment*, 284(1/3): 227–235.
- Tan Jianan. 1989. *Atlas of Endemic Diseases and Environment of the People's Republic of China* [M]. Beijing: Science Press, 1–118 (in Chinese).
- USEPA. 2011. *Exposure Factors Handbook* [R]. Washington: National Center for Environmental Assessment.
- USEPA. 1989. *Risk Assessment Guidance for Superfund*, vol. I: Human Health Evaluation Manual [R]. Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response, 15–28.
- Wang Changyu, Zhang Surong, Liu Jihong, Xing Yi, Yang Junquan. 2019. Evaluation of the characteristic land resources with Zn, Se and their ecological effects in Raoyang county of Hebei province [J]. *Geological Survey and Research*, 42(1): 49–56 (in Chinese with English abstract).
- Wang Wuyi, Wang Dacheng, Wang Weizhong, Wang Lizhen. 1992. A preliminary study on leaching of selenium in the soils of China. *Geographical Research*, 11(2): 34–40 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhe, Liu Shaoqing, Chen Xiaomin, Lin Chunye. 2008. Estimates of the exposed dermal surface area of Chinese in view of human health risk assessment [J]. *Journal of Safety and Environment*, 8(4): 152–155 (in Chinese with English abstract).
- Wei Huijuan, Luo Xianchou, Xing Jie, Feng Yimin, Mao Baolin, Wang Yinglong, Chen Zhongliu. 1987. Selenium intake and metabolic study in workers of Yunnan Tin Mine [J]. *Acta Academica Medicinae Sinicae*, 9(3): 198–201 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Yongmin, Yang Xiaoli, Zhang Dandan, Li Qiang, Zhang Di, Li Zhaofang. 2018. Research progress in biological function of selenium and environmentally associated diseases [J]. *Soils*, 50(6): 1105–1112 (in Chinese with English abstract).
- Yang Guangqi, Yin Shian, Gu Lvzhen, Zhou Ruihua, Man Ronge, Yan Benwu, Wu Tian, Chen Wenliang, Liu Xizhou, Liu Yiqing, Zhang Yougeng, Han Zhongshun, Liu Yiqi, Pu Changhe, Yu Xingtai. 1990. Studies on the maximum safe selenium intake of humans I. selenium intake and tissue-selenium level of inhabitants [J]. *Journal of Hygiene Research*, (2): 24–28, 56 (in Chinese with English abstract).
- Yang Guangqi, Zhou Ruihua, Sun Shuzhuang, Wang Shuzhen, Li Shensi. 1982. Endemic selenium intoxication of man in China and the selenium levels of human body and environment [J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, (2): 81–89 (in Chinese with English abstract).
- Yang Guangqi. 1989. Studies on human requirement of selenium [J]. *Chinese Journal of Epidemiology*, (5): 28–32, 59 (in Chinese with English abstract).
- Yang Guangqi. 1992. Summary of research results on dietary selenium requirement and safe intake range [J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, (3): 318–321 (in Chinese).
- Yang Liguo, Ma Zhichao, Wang Xin. 2019. Geochemical characteristics of selenium in the soil of Horqin District, Inner Mongolia [J]. *Geology and Resources*, 28(4): 383–388 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiuzhi, Ma Zhongshe, Wang Zhijun, Xie Weimin. 2012. Study of geochemistry character and transportation pattern of selenium and mercury in Kailuan coal field of Tangshan [J]. *Chinese Journal of Geology*, 47(3): 908–920 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiuzhi, Ma Zhongshe. 2009. Report on Multi-objective

- Regional Geochemical Survey in Hebei Plain[R]. Hebei Institute of Geological Survey, 31–57 (in Chinese).
- Zhang Yongsheng, Li Renlan, Liu Yan, He Yu, Huang Keke. 2018. Research progress on effects of selenium on human health [J]. Internal Medicine, 13(4): 623–625, 662 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhehuan, Zhao Jun, Dai Huimin, He Pengfei, Wei Minghui. 2020. Geochemistry of selenium in soil–crop system of Nehe City, Heilongjiang Province[J]. Geology and Resources, 29(1): 38–43 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 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[J]. 地质通报, 39(Z1): 387–399.
- 鲍丽然, 邓海, 贾中民, 李瑜, 董金秀, 严明书, 张风雷. 2020. 重庆秀山西北部农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. 中国地质, 47(6): 1625–1636.
- 陈锦平, 刘永贤, 曾成城, 潘丽萍, 邢颖, 廖青, 梁潘霞, 江泽普. 2019. 降雨对土壤硒迁移转化的影响研究进展[J]. 生态学杂志, 38(6): 1909–1915.
- 陈继平, 任蕊, 王晖, 罗婷, 晁旭, 张志敏, 胡奎. 2020. 关中壤土地区土壤pH变化对硒形态及有效性的影响[J]. 西北地质, 53(1): 254–260.
- 陈亮, 李桃. 2004. 元素硒与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, (3): 58–59.
- 陈文婧. 2008. 河北平原浅层地下水水地球化学评价[D]. 内蒙古农业大学, 16–17.
- 崔立烨. 2010. 都市区内县(市)域城乡统筹发展规划探讨[D]. 河北师范大学, 14–15.
- 何玉伏, 张健, 刘佳, 刘风霞, 王跃进. 2008. 河北省部分地区居民膳食营养摄入状况调查[C]. 中国营养学会. 中国营养学会第十次全国营养学术会议公共营养分会论文集. 中国营养学会:中国营养学会公共营养分会, 54–59.
- 黄益民, 虞欣, 韩玲, 顾云, 金鸣, 陈宝田, 郭金良, 李勇. 1998. 微量元素硒对人红细胞流变性的保护作用[J]. 北京生物医学工程, (2): 37–44.
- 姜侠, 张立, 崔玉军, 李瑛. 2020. 黑龙江省绥棱县土壤硒空间分布特征及其与土壤性质的关系[J]. 地质与资源, 29(6): 592–596, 578.
- 李家熙, 张光第, 葛晓立. 2000. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测[M]. 北京: 地质出版社, 5–8.
- 李宁, 赵慧娟. 2011. 济南市区蔬菜、水果、粮食和鲜肉中铜、锰、锌、硒含量调查[J]. 环境与健康杂志, 28(07): 613–615.
- 李振宁. 2010. 河北省平原区土壤中硒异常源追踪及生态效应评价[D]. 石家庄经济学院, 21–22.
- 廖启林, 崔晓丹, 黄顺生, 黄标, 任静华, 顾雪元, 范健, 徐宏婷. 2020. 江苏富硒土壤元素地球化学特征及主要来源[J]. 中国地质, 47(6): 1813–1825.
- 廖启林, 任静华, 许伟伟, 崔晓丹, 金洋, 李文博, 范健, 朱伯万. 2016. 江苏宜溧富硒稻米产区地质地球化学背景[J]. 中国地质, 43(5): 1791–1802.
- 栾文楼, 李随民, 崔邢涛, 宋泽峰. 2012. 河北平原区域生态地球化学评价[D]. 北京: 地质出版社, 299–230.
- 彭西, 崔恒敏. 2010. 硒对免疫功能影响的研究进展[J]. 中国兽医学报, 40(8): 867–872.
- 齐玉薇, 史长义. 2005. 硒的生态环境与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, (2): 63–66.
- 秦海波, 朱建明, 朱咏喧, 雷磊. 2009. 大气环境中硒的存在形式、来源及通量[J]. 地球与环境, 37(3): 304–314.
- 邱慧远. 2017. 保定市东部某区域土壤重金属污染预警预测[D]. 河北地质大学, 23–24.
- 石家庄市藁城区地方志编纂委员会. 2019. 石家庄市藁城年鉴(2018)[M]. 河北: 河北人民出版社, 51–55.
- 苏晓云. 1998. 中国硒资源的开发与利用[M]. 北京: 中国气象出版社, 17–139.
- 谭见安. 1989. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京: 科学出版社, 1–118.
- 王昌宇, 张素荣, 刘继红, 邢怡, 杨俊泉. 2019. 河北省饶阳县富锌、硒特色土地及其生态效应评价[J]. 地质调查与研究, 42(1): 49–56.
- 王五一, 王大成, 王卫中, 王丽珍. 1992. 我国土壤中硒的淋溶[J]. 地理研究, (2): 34–40.
- 王喆, 刘少卿, 陈晓民, 林春野. 2008. 健康风险评价中中国人皮肤暴露面积的估算[J]. 安全与环境学报, (4): 152–156.
- 魏慧娟, 罗贤懋, 邢洁, 冯益民, 毛宝霖, 王应龙, 陈钟毓. 1987. 云锡工人硒摄入量与代谢研究[J]. 中国医学科学院学报, (3): 198–201.
- 熊咏民, 杨晓莉, 张丹丹, 李强, 张迪, 李昭芳. 2018. 硒的生物学效应与环境相关性疾病的研进展[J]. 土壤, 50(6): 1105–1112.
- 杨光圻, 荫士安, 顾履珍, 周瑞华, 满荣娥, 严本武, 吴天, 陈文亮, 刘西湖, 刘贻庆, 张友耿, 韩忠顺, 刘义奇, 普长河, 喻兴田. 1990. 硒的人体最大安全摄入量的研究——居民硒的日摄入量和组织硒的含量[J]. 卫生研究, (2): 24–28+56.
- 杨光圻, 周瑞华, 孙淑庄, 王淑真, 李慎思. 1982. 人的地方性硒中毒和环境及人体硒水平[J]. 营养学报, (2): 81–89.
- 杨光圻. 1989. 人的硒需要量研究[J]. 中国地方病学杂志, (5): 28–32, 59.
- 杨光圻. 1992. 膳食硒需要量和安全摄入量范围研究结果述要[J]. 营养学报, (3): 318–321.
- 杨立国, 马志超, 王鑫. 2019. 内蒙古通辽市科尔沁区土壤硒地球化学特征[J]. 地质与资源, 28(4): 383–388.
- 张秀芝, 马忠社, 郭海全. 2009. 河北平原多目标区域地球化学调查报告[R]. 河北省地质调查院, 31–57.
- 张秀芝, 马忠社, 王志军, 谢伟民. 2012. 唐山开滦煤矿区Se、Hg元素地球化学特征及其迁移循环规律研究[J]. 地质科学, 47(3): 908–920.
- 张勇胜, 李仁兰, 刘妍, 贺瑜, 黄可可. 2018. 硒对人体健康作用的研究进展[J]. 内科, 13(4): 623–625, 662.
- 张哲寰, 赵君, 戴慧敏, 贺鹏飞, 魏明辉. 2020. 黑龙江省讷河市土壤—作物系统Se元素地球化学特征[J]. 地质与资源, 29(1): 38–43.
- 中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国科学出版社, 87–496.
- 中华人民共和国环境保护部. 2014. HJ 25.3–2014, 污染场地风险评估技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 53–55.