

# 潮土中水溶态硒和交换态硒含量变化的试验研究

潘金德<sup>1</sup>, 俞洁勤<sup>1</sup>, 毛春国<sup>1</sup>, 金培造<sup>2</sup>, 林潮澜<sup>2</sup>, 黄祖红<sup>3</sup>

(1. 浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007;

2. 浙江省瑞安市农业局, 浙江 瑞安 325200; 3. 浙江省义乌市农业检测站, 浙江 义乌 322000)

**摘要:** 在富硒潮土中施加磷酸二氢钙和硫磺, 进行室内模拟试验, 分析了土壤中水溶态硒和交换态硒含量的变化。结果表明, 在潮土中施加磷酸二氢钙和硫磺对土壤中的水溶态硒含量变化影响不显著, 适量施加磷酸二氢钙可提高土壤中交换态硒含量, 施加硫磺的提高作用稍弱; 施加 0.12% 的磷酸二氢钙, 或者施加 0.12% 磷酸二氢钙加 0.011% 硫磺的方式, 能有效地提高潮土中交换态硒的含量。试验结果对合理利用含硒土壤资源, 科学施肥, 开发富硒农产品具有指导意义。

**关键词:** 土壤; 硒; 水溶态; 交换态; 模拟试验

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2009)01-0096-03

中图分类号: S155.2+4

## Variation of the Contents of Aqueous and Exchangeable Selenium in Fluvio-aquic Soil by Simulated Experiment

PAN Jin-de<sup>1</sup>, YU Jie-qin<sup>1</sup>, MAO Chun-guo<sup>1</sup>, JIN Pei-zao<sup>2</sup>, LIN Chao-lan<sup>2</sup>, HUANG Zu-hong<sup>3</sup>

(1. Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou, Zhejiang 310007, China;

2. Rui'an Agricultural Bureau of Zhejiang Province, Ruian, Zhejiang 325200, China;

3. Yiwu Agricultural Monitoring Station of Zhejiang Province, Yiwu, Zhejiang 322000, China)

**Abstract:** Changes in the contents of aqueous and exchangeable selenium in Fluvio-aquic soil were studied by indoor simulated experiment. Calcium dihydrogen phosphate and sulphur were added to the soil. Experimental results showed that the variation of aqueous selenium content was not significant in the soil with the addition of calcium dihydrogen phosphate and sulphur. The proper addition of calcium dihydrogen phosphate increased exchangeable selenium content, but the addition of sulphur showed a weaker effect. The content of exchangeable selenium in soil increased effectively if 0.12% calcium dihydrogen phosphate was added, or 0.12% calcium dihydrogen phosphate and 0.011% sulphur were added. The results were significant of the utilization of selenium-rich soil resources and the development of selenium-rich food.

**Keywords:** soil; selenium; aqueous; exchangeable; simulated experiment

硒是人和动物必须的微量元素之一。在土壤—植物生态系统中, 土壤全硒代表土壤中各种形态硒的总和, 并不代表土壤中有效硒的含量, 与植物的吸收往往没有直接的关系。土壤中的硒以多种形态存在, 其中水溶态硒是最易被植物吸收的有效态硒, 包括可溶性无机硒和可溶性有机硒, 是土壤中最直接的有效硒; 交换态硒主要指那些被水合氧化物、黏土矿物及腐殖质表面吸附的 4 价态硒酸离子, 其在一定条件下可被植物吸收<sup>[1-2]</sup>。

因此, 研究硒在土壤—植物生态系统中的循环途径及影响土壤硒对植物有效性的因素, 以及如何调节

土壤和植物中硒的含量, 使之处于适宜的水平, 已引起了国内外学术界的普遍关注<sup>[3-5]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

土壤采自浙江省瑞安市飞云江流域, 属潮土; 供试土壤的基本性质为: pH 值 8.0, 有机质含量 1.80%, 阳离子交换量(CEC)为 147 mmol/kg; 土壤样品中全硒含量为 0.57 mg/kg。

### 1.2 研究方法

在供试土壤中施加不同量的磷酸二氢钙和硫磺,

分别获得处理 1, 2, 3, 4, 5, 6; 对各处理样品实施室内模拟试验, 分析处理样品中水溶态硒和交换态硒含量的变化。

原始供试土壤样品经自然风干, 粉碎过 0.25 mm 筛后, 贮于磨口广口瓶中。

采用二因素回归最优设计, 即土壤中磷酸二氢钙施加量( $x_1$ )、硫磺施加量( $x_2$ )为二因素, 土壤中水溶态硒含量( $y_1$ )、交换态硒含量( $y_2$ )为目标值函数。室内模拟培养在培养皿中进行, 称取 < 0.25 mm 土样 50.0 g, 磷酸二氢钙和硫磺最小用量均为 0, 最大用量分别为 61.0 和 8.0 mg。根据二因素回归最优设计, 得到试验设计如表 1 所示。各处理重复 3 次, 用蒸馏水干湿交替培养, 28 °C 恒温下培养 30 d。

室内模拟培养试验样品经风干磨细后, 进行样品中水溶态硒和交换态硒的测定。水溶态硒、交换态硒的提取参照有关文献提出的方法<sup>[6]</sup>, 水溶态硒和交换态硒含量用原子荧光分光光度法测定。

## 2 结果与分析

土壤样品中水溶态硒、交换态硒含量变化的测定结果如表 2 所示。表 3 是二因素二次回归的计算结果, 为了试验设计的完整性设对照组(表 3 中  $x_0$ ), 对照组不进入回归计算。

表 1 二因素水平编码与实际取值

| 试验号 | 设计编码值     |           | 实际施加量     |           |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
|     | $x_1$     | $x_2$     | $x_1/ \%$ | $x_2/ \%$ |
| 1   | - 1       | - 1       | 0         | 0         |
| 2   | 1         | - 1       | 0.12      | 0         |
| 3   | - 1       | 1         | 0         | 0.016     |
| 4   | - 0.131 5 | - 0.131 5 | 0.053     | 0.007     |
| 5   | 1         | 0.394 5   | 0.120     | 0.011     |
| 6   | 0.394 5   | 1         | 0.085     | 0.016     |

注:  $x_1$  为磷酸二氢钙施加量;  $x_2$  为硫磺施加量。

表 2 土壤水溶态硒、交换态硒含量  $\mu\text{g}/\text{kg}$

| 试验号 | 水溶态硒 |      |      | 交换态硒  |       |       |
|-----|------|------|------|-------|-------|-------|
|     | iv   | ㊟    | ㊿    | iv    | ㊟     | ㊿     |
| 1   | 2.55 | 2.82 | 2.41 | 8.47  | 7.68  | 7.86  |
| 2   | 2.69 | 2.75 | 2.66 | 12.60 | 12.30 | 12.60 |
| 3   | 2.55 | 2.62 | 2.62 | 8.19  | 7.99  | 8.48  |
| 4   | 2.22 | 2.26 | 2.32 | 8.80  | 8.80  | 9.22  |
| 5   | 2.32 | 2.35 | 2.26 | 12.00 | 12.50 | 12.60 |
| 6   | 2.76 | 2.43 | 2.48 | 11.2  | 10.80 | 10.50 |

表 3 最优设计的计算方法

| 试验号 | $x_0$ | $x_1$     | $x_2$     | $x_1^2$ | $x_2^2$ | $x_1x_2$ | $y_1$ | $y_2$ |
|-----|-------|-----------|-----------|---------|---------|----------|-------|-------|
| 1   | 1     | - 1       | - 1       | 1       | 1       | 1        | 2.59  | 8.00  |
| 2   | 1     | 1         | - 1       | 1       | 1       | - 1      | 2.70  | 12.50 |
| 3   | 1     | - 1       | 1         | 1       | 1       | - 1      | 2.60  | 8.22  |
| 4   | 1     | - 0.131 5 | - 0.131 5 | 0.017 3 | 0.017 3 | 0.017 3  | 2.27  | 8.94  |
| 5   | 1     | 1         | 0.394 5   | 1       | 0.155 6 | 0.394 5  | 2.31  | 12.37 |
| 6   | 1     | 0.394 5   | 1         | 0.155 6 | 1       | 0.394 5  | 2.56  | 10.83 |

### 2.1 水溶态硒、交换态硒含量与磷酸二氢钙、硫磺施加量之间的数学模型建立

根据水溶态硒、交换态硒含量分析结果(取平均值), 应用二次回归最优设计的统计分析, 建立了土壤中水溶态硒( $y_1$ )、交换态硒含量( $y_2$ )与施磷酸二氢钙量( $x_1$ )、施硫磺量( $x_2$ )间的二元二次回归模型为:

$$y_1 = 2.20 + 0.026x_1 - 0.026x_2 + 0.045x_1^2 + 0.37x_2^2 - 0.027x_1x_2 \quad (1)$$

$$y_2 = 9.16 + 2.29x_1 + 0.151x_2 + 0.76x_1^2 + 0.48x_2^2 + 0.043x_1x_2 \quad (2)$$

对模型(1)的回归式显著性测定结果(表 4), 样本容量  $n=18$ , 显著性水平  $\alpha=0.01$ , 检验值  $F_t=6.55$ , 大于临界值  $F(0.01, 5, 12)=5.06$ ,  $F_t > F(0.01, 5, 12)$ ,

说明此回归方程式关系显著, 能很好地反映实际情况, 可以进行田间预测及因素控制。采用  $t$  值测定法对各回归系数的显著性测定结果, 磷酸二氢钙( $x_1$ )的一次项系数对应的  $t$  值为 0.711, 小于  $t_{0.05} = 2.179$  ( $f=10$ ), 该项回归系数不显著, 为弱的正效应; 硫磺( $x_2$ )的一次项系数对应的  $t$  值为 - 0.717,  $|t|$  小于  $t_{0.05}$ , 说明硫磺为弱的负效应; 磷酸二氢钙、硫磺交互作用项系数 ( $t = - 0.671$ ), 不显著, 显示弱的负交互作用; 磷酸二氢钙、硫磺的二次项系数对应的  $t$  值分别为 0.628 和 4.625, 相比较硫磺有较显著的影响作用。

同样, 对模型(2)的回归式显著性测定结果(表 5), 样本容量  $n=18$ , 显著性水平  $\alpha=0.01$ , 检验值  $F_t=136.08$ , 查  $F$  值表得临界值  $F(0.01, 5, 12) =$

5.06,  $F_t > F(0.01, 5, 12)$ , 说明此回归方程式关系极显著, 能很好地反映实际情况, 可以进行田间预测及因素控制。采用  $t$  值测定法对各回归系数的显著性测定结果, 磷酸二氢钙( $x_1$ )的一次项系数对应的  $t$  值为 24.48,  $t$  大于  $t_{0.01} = 3.055$  ( $f = 10$ ), 该项回归系数达 1% 显著水平, 说明磷酸二氢钙为显著的正效应, 有利于交换态硒含量的上升; 硫磺( $x_2$ )的一次项系数对应的  $t$  值为 1.65, 小于临界值  $t_{0.05}$ , 说明硫磺为弱的正效应; 磷酸二氢钙、硫磺交互作用项系数  $t = 0.41$ , 显示弱的正交互作用。

表 4 回归式(1)方差分析

| 变异原因 | 自由度 | 偏差平方和 | 均方      | $F_t$ |
|------|-----|-------|---------|-------|
| 回归分析 | 5   | 0.455 | 0.091 0 | 6.55  |
| 残差   | —   | 0.167 | 0.013 9 | —     |

表 5 回归式(2)方差分析

| 变异原因 | 自由度 | 偏差平方和  | 均方     | $F_t$  |
|------|-----|--------|--------|--------|
| 回归分析 | 5   | 62.100 | 12.420 | 136.08 |
| 残差   | 12  | 1.095  | 0.0913 | —      |

## 2.2 作用效应分析

图 1 为不同处理样品的水溶态硒、交换态硒含量以及二者之和的分布情况, 从图中可以看到, 处理 1—6 号中水溶态硒含量变化范围较小。

处理 2—6 的交换态硒含量均大于处理 1(不加磷酸二氢钙和硫磺的处理)的含量, 其中以 2 号处理和 5 号处理的含量值较高。2 号处理为施加最高试验量的磷酸二氢钙(0.12%), 无硫磺施加量; 5 号处理为施加最高试验量的磷酸二氢钙(0.12%)、较高试验量的硫磺施加(0.011%)。因此, 采用施加 0.12% 的磷酸二氢钙, 或者 0.12% 磷酸二氢钙加 0.011% 硫磺的方式, 可有效提升土壤中交换态硒的含量。对各个处理的水溶态硒、交换态硒二者含量之和进行分析, 结果与交换态硒含量的情况相同。

土壤中不同形态硒含量与土壤性质有密切关系<sup>[2,7]</sup>。磷酸二氢钙是酸性物质, 施入土壤后将改变土壤 pH 值, 例如 2 号处理试验土壤的 pH 值从原始的 8.0 变化为处理后的 6.8, 5 号处理土壤从 8.0 变化为 6.6。土壤酸碱度的变化可对土壤表面可交换电荷变化产生影响, 从而对土壤中交换态硒含量变化起影响作用。土壤中硫的含量及其存在形态是衡量土壤硫肥力的重要指标, 硫与土壤中其它营养元素如

硒等的互相作用机制研究, 目前大多停留在个体研究水平及对有关表现现象的描述阶段<sup>[8-9]</sup>, 其影响机理有待于进一步研究。

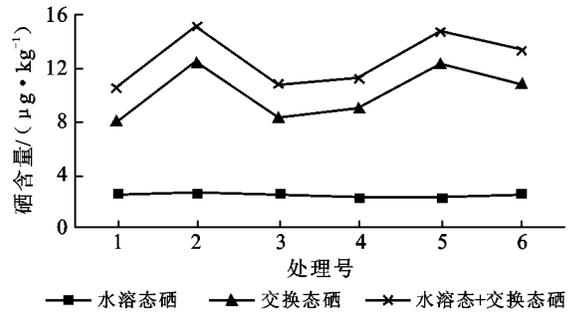


图 1 不同处理的有效态硒含量分布

## 3 结语

经模拟试验研究表明, 适量施加磷酸二氢钙可有效提升土壤中的交换态硒含量, 施加硫磺对提升交换态硒含量有弱的促进作用; 施加磷酸二氢钙和硫磺对潮土中水溶态硒含量的变化影响不显著。施加磷酸二氢钙的主要作用是改变潮土的 pH 值。试验研究结果对合理利用富硒土壤, 科学施肥, 开发富硒农作物有指导作用。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 赵中秋, 郑海雷, 张春光, 等. 土壤硒与植物硒营养的关系[J]. 生态学杂志, 2003, 22(1): 22-25.
- [2] 魏显有, 刘云惠, 王秀敏, 等. 土壤中硒的形态分布及有效态研究[J]. 河北农业大学学报, 1999, 22(1): 20-23.
- [3] 迟风琴. 土壤环境中的硒和植物对硒的吸收转化[J]. 黑龙江农业科学, 2001(6): 33-34.
- [4] 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中的表征[J]. 环境化学, 2005, 24(3): 279-282.
- [5] 潘金德, 李晓春, 毛春国, 等. 施石灰和沸石对红壤中水溶态硒和交换态硒含量的影响研究[J]. 现代农业科技, 2007(10): 92-93, 97.
- [6] 吴少尉, 池泉, 陈文武, 等. 土壤中硒的形态连续浸提方法的研究[J]. 土壤, 2004, 36(1): 92-95.
- [7] 田应兵, 陈芬, 熊明彪, 等. 若尔盖高原湿地土壤硒的数量、形态与分布[J]. 水土保持学报, 2004, 18(5): 15-18.
- [8] 马友华, 张继榛, 竺伟民, 等. 土壤中硒和硫相互作用的研究[J]. 土壤通报, 2000, 31(4): 162-165.
- [9] 马友华, 丁瑞兴, 张继榛, 等. 烟草根际土壤硒、硫形态相互作用与烟草对硒、硫吸收的研究[J]. 应用生态学报, 2000, 11(2): 253-257.