

# 基于通径分析的土壤性质与硒形态的关系<sup>①</sup>

## ——以黑龙江省主要类型土壤为例

徐 强<sup>1,2</sup>, 迟凤琴<sup>1,2\*</sup>, 匡恩俊<sup>1</sup>, 张久明<sup>1</sup>, 宿庆瑞<sup>1</sup>, 韩锦泽<sup>1,2</sup>, 王 伟<sup>1</sup>, 魏 丹<sup>1</sup>

(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 150086)

**摘 要:**黑龙江省是缺硒(Se)比较严重的省份之一,位于全国低 Se 带的始端。本文选择黑龙江省不同类型土壤,采用连续浸提法测定了土壤中 Se 的形态,并运用通径分析法研究了土壤理化性质对土壤 Se 形态、全 Se 的影响。结果表明:总 Se 含量在不同类型土壤中差异较大,整体上处于中等偏低水平;各结合态 Se 中以有机态和残渣态为主,分别占 8.16%~50.5% 和 26.32%~70.90%,酸溶态占 0.80%~33.97%,而水溶态与交换态仅占 0.70%~7.18% 和 0.75%~9.37%。通径分析显示,土壤理化性质通过直接和间接作用共同影响着土壤各赋存形态 Se 的含量和分解转化方向,但其各自的作用机理和影响强度不同。在土壤各性质中,土壤有效铁、锰和黏粒以及它们间的共同作用决定了土壤 Se 形态分布,其中,土壤有效铁对于除残渣态 Se 之外的 4 种形态 Se 的生成转化起到了主导作用,而土壤有机碳、pH 等其他性质主要通过正或负的间接作用影响 Se 形态。土壤总 Se 方面,土壤有效铁、锰及黏粒含量对总 Se 有较强的富集作用,但土壤有机碳和 pH 等因素间的相互作用也不可忽略。

**关键词:**土壤硒;形态;理化性质;通径分析;黑龙江省

**中图分类号:**S151.9

硒(Se)是一种稀有分散元素,介于氧族非金属元素硫(S)和金属元素碲(Te)之间。世界上共 40 多个国家和地区缺 Se,我国也有 3/4 以上的国土面积缺 Se,Se 摄取不足的人口达 1 亿之多<sup>[1]</sup>。土壤中的 Se 主要来源于火山喷发及岩石风化,在地壳中的分布极不均匀<sup>[2]</sup>。在我国,既有黑龙江克山与河北张家口等低 Se 病区,也有陕西紫阳和湖北恩施等 Se 毒地区<sup>[3]</sup>。基于此,研究 Se 的赋存形态及其与土壤理化性质的关系对于 Se 的富集、迁移和转化过程及人体健康安全等问题具有重要意义。目前,国内外多地已开展 Se 形态的相关研究,而在中国东北此方面的报道却十分有限。

各结合态 Se 与土壤各个组分如有机质、铁锰氧化物及黄铜矿(CuFeS<sub>2</sub>)、黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)等之间不断发生着吸附-解吸、沉淀-溶解等地球化学过程<sup>[4]</sup>,土壤理化性质更是因为对 Se 在土壤中的赋存形态具有重要作用而受到研究者的广泛关注<sup>[5]</sup>。目前对于土壤 Se 总量及各赋存形态的研究主要针对成土母质、土壤类

型、土地利用方式和土壤理化性质等环境因素,所采用的方法多为简单相关、多元回归分析等<sup>[6-7]</sup>。然而,简单相关分析不能全面考察变量间的相互关系,其结果往往带有一定的片面性;多元回归分析虽然在一定程度上能够消除变量之间的多重共线性,能真实地反映出各个自变量与因变量的关系,但却无法进一步深入分析相关变量之间对结果的共同影响。因此两种方法都带有一定的局限性。通径分析在多元回归的基础上将相关系数分解为直接途径系数(某一自变量对因变量的直接作用)和间接途径系数(该自变量通过其他自变量对因变量的间接作用),分析结果更符合实际,是研究多个相关变量之间关系的更为有效的方法<sup>[8]</sup>。但迄今为止,该方法在土壤性质对土壤 Se 影响的研究中仍未见报道。为此,本研究选择了黑龙江省具有代表性的土壤样品,研究 Se 赋存形态在不同土壤类型中的分配规律,并运用通径分析方法对土壤 Se 与土壤理化性质之间的关系进行了探讨。研究结果能够进一步阐释环境因素对土壤 Se 赋存形态的作用,为

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(201303106)资助。

\* 通讯作者(fqchi2013@163.com)

作者简介:徐强(1990—),男,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,主要从事土壤硒和养分空间变异方面的研究。E-mail: qiangxu2014@163.com

揭示 Se 在土壤中的地球化学行为提供科学依据。

## 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′~53°33′ N, 121°11′~135°05′ E),土地总面积 47.3 万 km<sup>2</sup>,占全国陆地总面积的 4.9%,人口 3 833 万,全省耕地面积 11.78 万 km<sup>2</sup>,约占全国耕地面积的 9%,居全国第 1 位。该省处于温带大陆性季风气候区,是国内气温最低的省份,冬长夏短,年日照时数为 2 621.4 h,年均降雨量在 370 ~ 670 mm。全省地形地貌复杂,西有大兴安岭,北有小兴安岭,东南部为山地,中西部为松嫩平原,东北为三江平原,主要的土壤类型有:黑土、白浆土、暗棕壤、黑钙土、草甸土、火山灰土、风沙土、盐碱土及泥炭土等。

### 1.2 样品采集与处理

2013 年 7 月,对上述 5 个自然地理区域具有代表性的土壤进行了采样。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,保证上下均匀采集,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;土壤剖面采用人工挖井,井深一般为 2 m,按照土壤剖面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 2 kg 左右。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。

### 1.3 分析项目与方法

土壤 Se 形态分级:参照瞿建国等<sup>[9]</sup>的逐级连续化学浸提技术,将土壤中 Se 分为水溶态(0.25 mol/L KCl 浸提)、交换态(0.7 mol/L pH 5.0 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 浸提)、酸溶态(2.5 mol/L HCl 浸提)、有机态(5% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> +

1 : 1 HNO<sub>3</sub> 浸提) 和残渣态(HCl-HNO<sub>3</sub> 混酸浸提)。

土壤总 Se:土壤总 Se 的测定采用中华人民共和国国家环境保护标准 HJ680-2103<sup>[10]</sup>推荐的 HCl-HNO<sub>3</sub> 法消解。称取风干、过筛(0.149 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 HNO<sub>3</sub>,若有剧烈反应可加弯口漏斗静置一宿,次日将消解内罐嵌入消解外灌和保护支架,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。Se 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。用国家标准物质(土壤 GSS-10)检验结果的可靠性。

土壤理化性质:土壤粒径分布(particle size distribution, PSD)用 Malvern 2000 激光粒度仪测定<sup>[11]</sup>;土壤总有机碳(soil organic carbon, SOC)用 HT1300 干法测定<sup>[12]</sup>,仪器为德国耶拿(Analytikjena)公司生产的 multi N/C 2100 型号总有机碳/总氮分析仪。土壤 pH 用无 CO<sub>2</sub> 水浸提,pH 计测定;土壤电导率(electric conductivity, EC)用电导仪测定;土壤有效态铁、锰、铜、锌(分别用 aFe、aMn、aCu、aZn 表示)采用 DTPA-CaCl<sub>2</sub>-TEA 体系浸提,原子吸收分光光度计测定;土壤有效硫(用 aS 表示)采用 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>COOH 体系浸提, BaCl<sub>2</sub> 比浊法测定<sup>[13]</sup>;土壤理化性质见表 1。

### 1.4 数据分析

数据处理和统计分析运用 Microsoft Office Excel 2013 和 SPSS 19.0 软件完成,采用逐步回归分析方法建立环境因子对土壤总 Se 和各形态 Se 含量的多元回归方程,并对其显著性影响因子进行识别,然后根据回归分析结果对识别出的显著性影响因子进行途径分析。作图采用 Origin 8.0 软件完成。

表 1 供试土壤的物理化学性质  
Table 1 Physico-chemical properties of tested soils

土壤类型	SOC (g/kg)	aFe (mg/kg)	aMn (mg/kg)	aCu (mg/kg)	aZn (mg/kg)	aS (mg/kg)	pH	EC (S/m)	CEC (cmol/kg)	Clay (g/kg)	Sand (g/kg)
黑土	19.93	45.94	50.61	2.31	2.18	8.19	6.60	133.08	24.12	192.2	163.6
白浆土	15.20	44.57	39.93	1.61	1.17	9.95	6.46	59.65	18.07	179.2	88.0
黑钙土	11.03	64.35	51.36	1.52	1.97	23.28	7.88	213.00	20.39	121.6	328.4
暗棕壤	33.98	99.48	52.43	0.65	2.02	22.77	5.94	131.17	20.25	146.3	272.1
火山灰土	28.05	23.88	38.91	0.87	1.30	7.90	7.28	92.60	31.21	136.3	235.7
草甸土	33.98	61.04	43.80	1.44	2.92	23.08	6.26	104.40	33.69	187.7	242.0
风沙土	11.82	16.34	10.03	0.58	0.73	39.37	8.82	173.05	16.16	94.2	393.9
盐碱土	7.45	13.11	2.70	0.01	0.74	22.77	8.68	175.90	10.80	84.4	493.5

注: SOC 表示土壤有机碳;土壤有效态铁、锰、铜、锌、硫分别用 aFe、aMn、aCu、aZn、aS 表示;EC 代表土壤电导率;CEC 代表土壤阳离子交换量;Clay 代表黏粒;Sand 代表砂粒。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤中总硒及各形态硒分布

由表 2 可知：黑龙江省主要类型土壤总 Se 含量变化较大，按照 Tan 等<sup>[14]</sup>对我国表层土壤总 Se 含量的分级标准：缺 Se 土壤(<0.125 mg/kg)、潜在缺 Se 土壤(0.125 ~ 0.175 mg/kg)、中等含 Se 土壤(0.175 ~

0.450 mg/kg)、富 Se 土壤(0.450 ~ 2.000 mg/kg)、高 Se 土壤(2.000 ~ 3.000 mg/kg)、过量 Se 土壤(>3.000 mg/kg)，黑龙江省土壤 Se 含量整体上处于中等偏低水平。在石灰岩、页岩等沉积岩上发育的土壤，因受到母质的影响，Se 含量较高，不同土类中以小兴安岭山地富含的暗棕壤总 Se 含量最高，而松嫩平原的风沙土及盐碱土总 Se 含量偏低。

表 2 供试土壤各形态 Se 含量  
Table 2 Contents of various Se fractions in tested soils

土壤类型	各形态 Se 含量 (μg/kg)					加和 Se (μg/kg)	回收率 (%)
	SOL-Se	EX-Se	FMO-Se	OM-Se	RES-Se		
黑土	3.63 ± 0.67	5.47 ± 2.86	34.62 ± 4.39	76.10 ± 9.76	96.48 ± 25.31	216.31	94.05
白浆土	3.80 ± 3.96	14.21 ± 1.03	59.91 ± 1.32	74.17 ± 0.75	91.75 ± 16.69	243.85	116.12
黑钙土	9.74 ± 3.03	6.79 ± 1.01	14.90 ± 1.05	62.21 ± 29.35	44.09 ± 1.01	137.74	100.94
暗棕壤	8.62 ± 1.68	12.26 ± 3.35	26.40 ± 1.47	114.15 ± 1.03	84.29 ± 3.52	245.72	98.29
火山灰土	1.43 ± 1.56	1.67 ± 1.98	2.90 ± 4.63	75.31 ± 24.03	111.22 ± 8.23	192.53	102.52
草甸土	2.17 ± 2.55	2.78 ± 0.55	39.51 ± 0.43	64.90 ± 10.54	122.73 ± 52.09	232.09	99.25
风沙土	3.37 ± 3.63	3.38 ± 4.16	13.58 ± 7.62	20.76 ± 4.37	57.82 ± 6.99	98.91	89.91
盐碱土	1.74 ± 0.04	1.95 ± 0.93	33.48 ± 11.66	28.14 ± 7.71	33.24 ± 1.19	98.55	100.97

注：表中各形态 Se 含量数据为平均值 ± 标准差。SOL-Se：水溶态 Se；EX-Se：交换态 Se；FMO-Se：酸溶态 Se；OM-Se：有机态 Se；RES-Se：残渣态 Se；下同。

研究区表土层水溶态 Se 含量极低且变异性较大，最大值(暗棕壤，19.77 μg/kg)与最小值(火山灰土，1.21 μg/kg)之间相差 16 倍之多，但不同类型土壤水溶态 Se 含量占总 Se 的百分比差异并不大，为 0.70% ~ 7.18%。交换态 Se 与水溶态 Se 规律相似，其中最大值(28.50 μg/kg)与最小值(1.31 μg/kg)相差近 22 倍，其含量占总 Se 的百分比为 0.75% ~ 9.37%。酸溶态 Se 含量在不同类型土壤中占总 Se 的百分比差异较大，为 0.80% ~ 33.97%；不同类型土壤中的 Se 以有机态与残渣态为主，分别占总硒的 8.16% ~ 50.50%和 26.32% ~ 70.90%。全部样品中有 63% 以残渣态 Se 为主，占总 Se 的 34.17% ~ 70.90%，31% 的土壤以有机态 Se 为主，占总 Se 的 40.16% ~ 50.50%，而盐碱土主要以酸溶态 Se 存在，占总 Se 的 33.97% (图 1)。

### 2.2 土壤各形态硒与土壤理化性质的通径分析

2.2.1 相关分析 结果表明(表 3)，土壤有机碳及阳离子交换量与土壤水溶态 Se、交换态 Se 及酸溶态 Se 含量呈负相关关系，而与有机态 Se 和残渣态 Se 均呈正相关关系，但相关性均未达到显著水平；土壤有效态铁、锰、铜、锌含量与土壤各形态 Se 含量关系密切，其中土壤有效铁对土壤水溶态 Se、交换态 Se、有机态 Se 及总 Se 的正相关关系达到极显

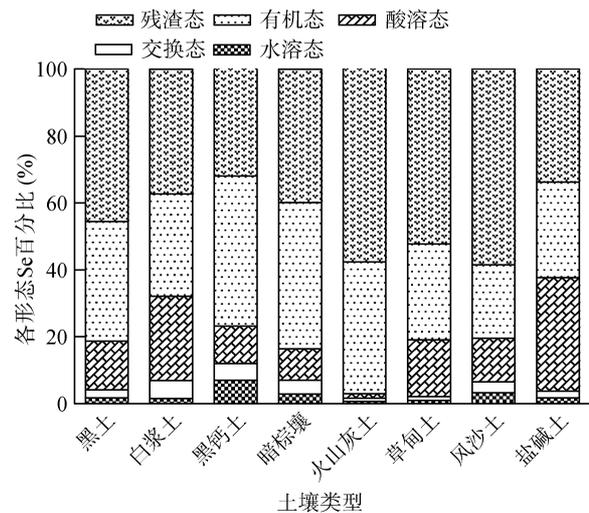


图 1 供试土壤各形态 Se 含量百分比  
Fig. 1 Percentage of various Se fraction in tested soils

著水平；土壤各形态 Se 含量与土壤有效硫、pH、土壤电导率及砂粒含量存在不同程度的负相关关系，与黏粒含量呈正相关关系，其中有机态 Se 及残渣态 Se 与土壤有效铁、黏粒和砂粒的相关性分别达到显著或极显著水平。土壤总 Se 方面，土壤有效硫、pH、电导率及砂粒含量与土壤总 Se 呈负相关关系，其中与砂粒达到显著相关水平；其他土壤理化性质与总 Se 均呈现正相关关系，其中土壤有效铁、黏粒含量与之均达到极显著相关水平。

表 3 土壤 Se 与土壤理化性质间的相关系数  
Table 3 Correlation coefficients between various Se fractions and soil properties

	有机碳	有效铁	有效锰	有效铜	有效锌	有效硫	pH	EC	CEC	黏粒	砂粒
SOL-Se	-0.148	0.763**	0.136	-0.025	-0.060	-0.099	-0.063	-0.081	-0.113	0.141	-0.003
EX-Se	-0.184	0.678**	0.295	0.013	-0.006	-0.082	-0.104	-0.086	-0.068	0.266	-0.137
FMO-Se	-0.258	0.338	-0.056	0.596**	0.118	-0.124	-0.220	-0.152	-0.020	0.407	-0.461*
OM-Se	0.178	0.744**	0.160	0.066	-0.036	-0.318	-0.457*	-0.300	0.271	0.544*	-0.306
RES-Se	0.071	0.300	0.465*	0.268	0.500*	-0.383	-0.425	-0.419	0.425	0.576**	-0.587**
总 Se	0.019	0.713**	0.283	0.322	0.205	-0.371	-0.491	-0.385	0.301	0.672**	-0.542*

注：\*\*表示在  $P < 0.01$  水平显著相关，\*表示在  $P < 0.05$  水平显著相关；双尾检验。

2.2.2 逐步多元回归分析 分别以土壤各形态 Se、总 Se 为因变量，土壤理化性质为自变量，进行逐步多元回归分析，得到回归方程如表 4 所示。

2.2.3 通径分析 表 5 表明，土壤有效铁含量对水溶态 Se 含量表现出明显的直接正效应(0.969 6)和较小的间接负效应(-0.207)。土壤有效锰量对水溶态 Se 含量有一定的直接负效应影响，为 -0.321 1，但其通过土壤有效铁对水溶态 Se 含量也产生了具有正效应的间接作用(0.456 9)。土壤有机碳含量和有效

铁及有效锰含量相比，无论直接作用还是间接作用都表现最低。此外，所选环境因子对水溶态 Se 含量的决定系数  $R^2$  为 0.728，剩余因子的通径系数  $e$  为 0.521 5，该值较大，说明所选环境因子未能充分地解释土壤水溶态 Se 含量的变异。这可能是由于农业土壤中常年种植的作物不断从土壤中提取水溶态 Se，加上外源 Se 肥甚至是人类农业活动带来的有机、无机 Se 污染物的介入<sup>[15]</sup>，使得水溶态 Se 含量总是处于动态变化之中所致。

表 4 土壤 Se 与土壤理化性质的回归分析  
Table 4 Regression analysis between Se contents and soil properties

因变量	回归方程	决定系数 $R^2$	显著性检验
SOL-Se	$Y_1 = 2.969 + 0.096 aFe - 0.05 aMn - 0.061 SOC$	0.728	0.018*
EX-Se	$Y_2 = 3.316 + 0.125 aFe - 0.151 SOC$	0.550	0.163
FMO-Se	$Y_3 = 27.488 + 20.739aCu + 0.297aFe - 0.387aMn - 0.135EC + 0.44aS - 0.685CEC$	0.791	0.022*
OM-Se	$Y_4 = -7.642 + 0.780aFe + 4.814Clay - 19.941aZn$	0.845	0.603
RES-Se	$Y_5 = 93.478 - 1.149 Sand + 10.620 aZn$	0.428	0.000**
总 Se	$Y_6 = 0.133 + 0.002 aFe + 0.005Clay - 0.001 aMn - 0.002 Sand$	0.806	0.000**

注：\*\*表示在  $P < 0.01$  水平显著，\*表示在  $P < 0.05$  水平显著。

表 5 土壤性质对水溶态 Se 含量影响的通径系数  
Table 5 Path analysis coefficients between soil properties and SOL-Se content

自变量	直接通径系数	间接通径系数				剩余通径系数 $e$
		aFe	aMn	SOC	合计	
aFe	0.969 6	-	-0.172 0	-0.035 0	-0.207 0	0.521 5
aMn	-0.321 1	0.519 3	-	-0.062 4	0.456 9	
SOC	-0.213 1	0.159 1	-0.094 0	-	0.065 1	

注： $e = \sqrt{1 - R^2}$ ，下同。

表 6 表明，与水溶态 Se 相似，土壤有效铁含量对交换态 Se 含量也表现出明显的直接正效应(0.728 2)和较小的间接负效应(-0.049 8)。土壤有机碳含量对交换态 Se 含量影响的直接负效应(-0.303 6)和间接正效应(0.119 5)有所抵消，表明土壤有机碳不是影响土壤交换态 Se 含量的主要因素。另外，所选环境因子对交换态 Se 含量的决定系数  $R^2$  为 0.550，剩余因子的通径系数  $e$  为 0.670 8，该值较大，说明所选环境

因子未能较为充分地解释土壤水溶态 Se 含量的变异。交换态 Se 是植物有效 Se，Wang 等<sup>[16]</sup>对于克山病区土壤的研究发现，土壤有效 Se 和气候因素（海拔和降水）关系密切，共同影响着该地区居民 Se 的摄入量。而 Na-和 Mg-硫酸盐、氧化还原电位和含水量等因素共同控制着局部土壤 Se 的沉淀和溶解，进而影响土壤 Se 对植物的有效性<sup>[17]</sup>，而涉及上述因素的影响机制需要进一步研究。

表 6 土壤性质对交换态 Se 含量影响的通径系数  
Table 6 Path analysis coefficients between soil properties and EX-Se content

自变量	直接通径系数	间接通径系数			剩余通径系数 $e$
		aFe	SOC	合计	
aFe	0.728 2	-	-0.049 8	-0.049 8	0.670 8
SOC	-0.303 6	0.119 5	-	0.119 5	

表 7 表明,影响土壤酸溶态 Se 的因素较多,其中,土壤电导率对酸溶态 Se 含量具有明显的直接负效应(-1.708 1),但同时其通过有效硫含量等因子对酸溶态 Se 含量也产生了强烈的具有正效应的间接作用(1.555 9)。土壤有效硫含量对酸溶态 Se 含量具有明显的直接正效应(1.358 1),但同时其通过电导率等因子对酸溶态 Se 含量也产生了强烈的具有负效应的间接作用(-1.482 3),使得土壤有效硫含量与酸溶态 Se 含量在表观上显示出一种负相关

关系。因此,若由相关系数 -0.124 (表 4) 就简单地认为有效硫对土壤酸溶态 Se 仅具有负效应是不恰当的。土壤有效铜、铁含量对酸溶态 Se 含量的直接正效应较大 (0.807 2 和 0.522 5),而间接负效应较小 (-0.231 7 和 -0.187 6)。土壤有效锰与阳离子交换量对酸溶态 Se 含量均有一定的直接效应影响(-0.436 4 和 -0.243 5),但几乎被其间接效应(0.380 7 和 0.223 9)所抵消,表明两种因子不是影响酸溶态 Se 含量的主要因素。

表 7 土壤性质对酸溶态 Se 含量影响的通径系数  
Table 7 Path analysis coefficients between soil properties and FMO-Se content

自变量	直接通径系数	间接通径系数							剩余通径系数 $e$
		aCu	aFe	aMn	EC	aS	CEC	合计	
aCu	0.827 2	-	0.053 5	-0.107 8	-0.230 4	0.109 9	-0.056 9	-0.231 7	0.457 2
aFe	0.525 5	0.084 3	-	-0.233 7	0.365 4	-0.351 3	-0.052 3	-0.187 6	
aMn	-0.436 4	0.204 3	0.281 5	-	0.486 1	-0.486 7	-0.104 5	0.380 7	
EC	-1.708 1	0.111 6	-0.112 4	0.124 2	-	1.332 8	0.099 7	1.555 9	
aS	1.358 1	0.066 9	-0.135 9	0.156 4	-1.676 3	-	0.106 6	-1.482 3	
CEC	-0.243 5	0.193 4	0.112 9	-0.187 2	0.699 1	-0.594 3	-	0.223 9	

表 8 表明,土壤有效铁与黏粒含量对有机态 Se 含量的直接通径系数分别为 0.728 5 和 0.524 0,这说明有效铁对有机态 Se 的直接正效应最大,黏粒次之。土壤有效锌对有机态 Se 的直接负效应(-0.492 2)几乎被间接正效应(0.455 7)所抵消,表明土壤有效锌不是影响有机态 Se 含量的主要因素。

表 9 表明,两种环境因子无论直接效应(-0.454 9 和 0.331 3)还是间接效应(-0.122 7 和 0.168 5)对残渣态 Se 的贡献都不大,这可能是由于残渣态 Se 是研究区土壤硒的主要赋存形态(表 2 和图 1),残渣态 Se 的多少取决于矿物的天然组成,Se 常与硫化物矿等共生,牢固地结合在晶格中,不因土壤理化性质的改变

表 8 土壤性质对有机态 Se 含量影响的通径系数  
Table 8 Path analysis coefficients between soil properties and OM-Se content

自变量	直接通径系数	间接通径系数				剩余通径系数 $e$
		aFe	Clay	aZn	合计	
aFe	0.728 5	-	0.168 9	-0.153 3	0.015 6	0.393 7
Clay	0.524 0	0.234 9	-	-0.214 9	0.020 0	
aZn	-0.492 2	0.226 9	0.228 8	-	0.455 7	

表 9 土壤性质对残渣态 Se 含量影响的通径系数  
Table 9 Path analysis coefficients between soil properties and RES-Se content

自变量	直接通径系数	间接通径系数			剩余通径系数 $e$
		Sand	aZn	合计	
Sand	-0.454 9	-	-0.122 7	-0.122 7	0.756 3
aZn	0.331 3	0.168 5	-	0.168 5	

而变异,在自然环境条件下极难转化成植物吸收利用的 Se 形态<sup>[18]</sup>。此外,所选环境因子对残渣态 Se 的决定系数  $R^2=0.4280$ , 剩余因子的通径系数  $e$  为 0.7563, 该值较大, 说明对残渣态 Se 含量影响较大的一些因素还没有考虑到, 如成土母质、岩石风化过程及土地利用方式等因素, 有待进一步研究。

表 10 表明,土壤有效铁对土壤总 Se 含量表现出明显的直接正效应(0.728 2)和较小的间接负效应(-0.049 8)。土壤有效锰的间接通径系数大于其直接通径系数, 表明其对土壤总 Se 含量的主要贡献表现

为通过影响土壤有效铁及砂粒含量等环境因子而产生的间接作用效应。土壤质地对总硒含量也有一定的影响,具体表现为土壤黏粒含量通过土壤有效铁等因子对总 Se 产生间接正效应, 而通过土壤有效锰对总 Se 含量产生间接负效应。土壤砂粒含量通过土壤有效铁等因子对总 Se 含量产生间接负效应, 而通过土壤有效锰对总 Se 含量产生间接正效应。由此可知, 若仅从相关系数 0.672 和-0.542(表 4) 就简单地认为土壤质地与总 Se 含量之间仅具有显著的直接影响是不恰当的。

表 10 土壤性质对总 Se 含量影响的通径系数  
Table 10 Path analysis coefficients between soil properties and total Se content

自变量	直接通径系数		间接通径系数				剩余通径系数 $e$
	aFe	Clay	aMn	Sand	合计		
aFe	0.754 0	-	0.089 1	-0.177 9	0.048 0	-0.040 8	0.440 5
Clay	0.276 3	0.243 1	-	-0.112 9	0.265 5	0.395 7	
aMn	-0.332 2	0.403 8	0.093 9	-	0.117 9	0.615 6	
Sand	-0.325 5	-0.111 1	-0.225 4	0.120 3	-	-0.216 2	

### 3 讨论

有学者指出,在全国范围内存在一条从中国东北地区向西南方向,经过黄土高原再向西南延伸到西藏高原的低 Se 带,其 Se 含量均值仅为 0.1 mg/kg。黑龙江省位于全国低 Se 带的始端,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 缺乏综合症)又相继在 1936 年发生<sup>[19]</sup>。由于黑龙江省地形地貌复杂,地球化学条件具有明显差别,这导致本实验所采集的土壤样品总 Se 含量变幅较大。其中,泥页岩黑土由于受到了母质的影响总 Se 含量较高(0.291 4 mg/kg),而在石灰岩等沉积岩上发育的暗棕壤也较高(0.462 8 mg/kg)。风沙土及盐碱土由于 pH 较高(>8.5)而有机质含量较低等特点,使 Se 的迁移能力增强而具有较低的含 Se 量。其他农田土壤 Se 含量偏低,属于中等及缺乏水平。

土壤 Se 形态方面,研究结果表明,残渣态 Se 是研究区土壤中 Se 的主要存在形态,63% 的土样以残渣态 Se 为主,占总 Se 的 34.17%~70.9%。这部分 Se 是以较稳定的化合物和晶格的形态存在,难溶解于水和一般的酸碱性溶液,植物难以吸收利用,但这部分 Se 是土壤 Se 的重要储备库源;其次是有机态 Se,有 31% 的样品以有机态 Se 为主,占土壤总 Se 的 40.16%~50.50%,有机态 Se 可以矿化成硒酸盐或亚硒酸盐被植物吸收,属于土壤潜在有效 Se。只有

盐碱土主要以酸溶态 Se 存在,占总 Se 的 33.97%,一般认为这部分 Se 极难转化为植物可吸收利用的 Se 形态,而被视为无效 Se。植物可吸收利用的水溶态 Se 与交换态 Se 含量较低,在不同类型土壤间的差异较大,但占土壤总 Se 含量的百分比差异不大,分别为 0.70%~7.18% 和 0.75%~9.37%,这也是导致黑龙江省土壤 Se 生物有效性低的主要原因。

目前,国内外学者在土壤 Se 形态及其影响因素之间关系的研究中多以简单相关分析和回归分析加以探讨,而结果不尽相同,主要原因在于影响 Se 形态间转化的因素太多、太复杂,很多时候单纯的相关或回归分析会因没有考虑到土壤性质之间内在的相互作用而得出错误的结论,而实际上变量之间的关联关系往往是一个复杂的传递过程。通径分析将自变量与因变量之间的相关系数分解为直接通径系数和间接通径系数,这样不仅可以分析自变量对因变量的直接影响,还可以分析其通过其他相关的自变量对因变量的间接影响,从而能够透过简单相关的表面深入研究自变量与因变量之间的因果关系,揭示各个因素对结果的相对重要性。

通径分析结果表明,土壤理化性质通过直接和间接作用共同影响着土壤各赋存形态 Se 的含量和分解转化方向,但其各自的作用机理和影响强度不同。土壤有效铁对于除残渣态 Se 之外的 4 种形态 Se 均具有较强的直接正效应,在土壤各性质中,土壤有效铁、锰和黏粒以及它们间的共同作用决定了土壤 Se 在各

个形态中的分配,是影响其变化的主导因素,而土壤有机碳、pH 等其他性质主要通过正或负的间接作用影响 Se 形态。土壤有效铁主要指来自游离铁中的活性铁,其中无定形氧化铁和络合态铁是其主要供给形态。这可以从 Wang 等<sup>[20]</sup>的研究中得到验证,认为土壤铁、锰等氧化物对于土壤 Se 的吸附和固持具有重要贡献,土壤无定形铁在对于除水溶态 Se 之外的 4 种 Se 形态均为正影响,且其影响作用大于土壤有机质。研究表明,土壤黏粒对于 Se 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 Se 的流失。土壤颗粒对 Se 的吸附量主要与其边面结构有关,故其粒径大小和稳定性直接影响土壤中 Se 的含量。Wang 和 Chen<sup>[21]</sup>研究指出,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 Se 的效果显著。Kausch 和 Pallud<sup>[22-23]</sup>通过建立二维动态模型研究发现,对于直径大于 1 μm 的黏粒,随着黏粒粒径的增大,其对 Se 的固定能力越强,并据此提出了通过提高土壤团聚情况来增强保 Se 能力的措施。徐文等<sup>[24-25]</sup>发现,粒径 >1 mm 的颗粒对 Se 基本没有吸附固定能力,而粒径 <0.025 mm 的颗粒对亚硒酸钠有较强的吸附固定作用。这些都与本研究通过通径分析得到的黏粒对 Se 含量影响的结果相吻合。土壤总 Se 方面,土壤金属氧化物及黏土矿物依然是制约土壤总 Se 变异的主要因素。另外,前人研究表明土壤中的碳、硫、磷和氮元素与 Se 元素均有较好的相关性,而在表浅环境下涉及成土过程和生物代谢过程的元素,其地球化学行为对 Se 的分布与迁移具有深刻的影响<sup>[26]</sup>。本研究尽管通径分析未把土壤有机碳及 pH 纳入模型之中,但这两种因子对于土壤总 Se 的作用不可忽略。黑龙江省地势地貌复杂,加之气候上的干湿交替和冻融作用,使得不同地区土壤酸碱度及有机质的积累具有明显的差异,黑土、暗棕壤及草甸土往往具有较高的土壤有机质含量而 pH 较低,风沙土及盐碱土则相反。研究表明富含有机质的土壤当土壤 pH 较低(<7.5)时,土壤中铁锰氧化物和有机质更趋向富集 Se,使 Se 的迁移能力减弱,本研究的测定结果与之相吻合(表 2)。土壤性质间对 Se 的作用及影响机理往往相辅相成,更多时候不能仅仅考虑其中某一个因素的影响<sup>[27-30]</sup>。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 Se 的有效性、形态的真实影响因素和定量规律<sup>[31]</sup>。

#### 4 结论

对黑龙江省典型土壤 Se 含量和分布的研究发

现,供试土壤 Se 含量总体上处于中等偏低水平,不同土类中以小兴安岭山地富含的暗棕壤总 Se 含量最高,而松嫩平原的风沙土及盐碱土总 Se 含量偏低。利用连续浸提技术对土壤 Se 形态的分析表明,残渣态 Se 及有机态 Se 是研究区低 Se 土壤中 Se 的主要存在形态,其次是酸溶态 Se,植物可吸收利用的水溶态 Se 和交换态 Se 含量很低,这是导致黑龙江省土壤 Se 生物有效性低的主要原因。通径分析结果表明,在土壤各性质中,土壤有效铁、锰和黏粒以及它们间的共同作用决定了土壤 Se 形态分布,其中,土壤有效铁对于除残渣态 Se 之外的 4 种形态 Se 的生成转化起到了主导作用,而土壤有机碳、pH 等其他性质主要通过正或负的间接作用影响 Se 形态。土壤总 Se 方面,土壤有效铁、锰及黏粒含量对总 Se 有较强直接影响作用,是其变异的主要因素,但土壤有机碳和 pH 等因素的作用也不可忽略。

#### 参考文献:

- [1] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 134-137, 370-373
- [2] Geerke H F, Gabriela R R. Selenium in volcanic environments: A review[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(3): 517-531
- [3] Yang G Q, Wang Z Z, Zhou R H, et al. Endemic selenium intoxication of humans in China[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 1983(37): 872-881
- [4] 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 等. 环境中硒存在形式的研究现状[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(1): 75-81
- [5] Antana A, Jadvyg L, Sarunas A, et al. Selenium concentration dependence on soil properties[J]. Journal of Food, Agriculture & Environment, 2008, 1(6): 163-167
- [6] 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(3): 66-70
- [7] 张艳玲, 潘根兴, 胡秋辉, 等. 江苏省几种低硒土壤中硒的形态分布及生物有效性[J]. 植物营养与肥料学报. 2002, 8(3), 355-359
- [8] 盖钧镒. 试验统计方法[M]. 4 版. 北京: 中国农业出版社, 2013: 1-150
- [9] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态[J]. 环境化学, 1997, 16(3): 277-283
- [10] 环境保护部科技标准司. 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)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014
- [11] Malvern Instruments Ltd. MASTERSIZER 2000 MANUAL[S]. United Kingdom: 2007
- [12] Analytik Jena AG. MULTI N/C 2100 /2100S 中文说明书[S]. Germany: 2000
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [14] Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, et al. Selenium in soil and endemic diseases in China[J]. Science of the Total Environment, 2002, 284(1): 227-235

- [15] 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[J]. 土壤学报, 2011, 48(4): 823–830
- [16] Wang J, Li H., Li Y, 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(1/2/3): 367–375
- [17] Gerla P J, Sharif M U, Korom S F. Geochemical processes controlling the spatial distribution of selenium in soil and water, west central South Dakota, USA. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 62(7): 1 551–1 560
- [18] 王子健, 孙喜平, 孙景芳. 土壤样品中 Se 的结合态分析[J]. 中国环境科学, 1988, 8(6): 51–54
- [19] 郭庆雨, 张佳谊. 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[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 1982(2): 31–51
- [20] Wang S S, Liang D L, Wang D. Selenium fractionation and speciation in agriculture soils and accumulation in corn (*Zea mays* L.) under field conditions in Shaanxi Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 427/428: 159–164
- [21] Wang M C, Chen H M. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(3): 585–593
- [22] Kausch M F, Pallud C E. Modeling the impact of soil aggregate size on selenium immobilization. *Biogeosciences*, 2013, 10(3): 1 323–1 336
- [23] Tolu J, Hecho L I, Bueno M, et al. Selenium speciation analysis at trace level in soils. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 684(1/2): 126–133
- [24] 徐文, 唐文浩, 邝春兰, 等. 海南省土壤中硒含量及影响因素分析[J]. 安徽农业科学, 2010(6): 3 026–3 027
- [25] 周鑫斌, 于淑慧, 谢德体. pH 和三种阴离子对紫色土亚硒酸盐吸附-解吸的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(5): 1 069–1 077
- [26] Li Y H, Wang W Y, Luo K L. Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20: 859–864
- [27] Elrashidi M A, Adriano D C, Workman S M, et al. Chemical equilibria of selenium in soils: A theoretical development. *Soil Science*, 1987, 144(2): 141–152
- [28] 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[J]. 土壤学报, 2015, 52(6): 154–161
- [29] 郑甲成, 刘婷. 不同浓度硒肥对水稻硒含量和产量的影响[J]. 土壤, 2014, 46(1): 88–93
- [30] 张木, 胡承孝, 孙学成, 等. 钼硒配施对小白菜钼硒形态及硒价态的影响[J]. 2014, 46(5): 894–900
- [31] Mitchell K, Raoul M C, Thomas M J, et al. Selenium sorption and isotope fractionation: Iron(III) oxides versus iron(II) sulfides[J]. *Chemical Geology*, 2013, 342: 21–28

## Relationship Between Soil Physico-chemical Properties and Selenium Species Based on Path Analysis

XU Qiang<sup>1,2</sup>, CHI Fengqin<sup>1,2\*</sup>, KUANG Enjun<sup>1</sup>, ZHANG Jiuming<sup>1</sup>, SU Qingrui<sup>1</sup>,  
HAN Jinze<sup>1,2</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, WEI Dan<sup>1</sup>

(1 *Institute of Soil Fertilizer and Environment Resources, Heilongjiang Academy of Agriculture 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 150086, China*)

**Abstract:** Samples of different kinds of soils were collected from Heilongjiang Province for analysis of Selenium (Se) species using a sequential extraction method. Se in soils may be partitioned into: 1) water soluble Se (SOL-Se), 2) exchangeable Se and Se bound to carbonate (EX-Se), 3) Acid soluble Se (FMO-Se), 4) Se bound to organic matters (OM-Se), 5) residual Se (RES-Se). Relationships between soil physico-chemical properties and Se species were investigated with path analysis. Results showed that total Se content in the soils from the province was low, but varied with soil types. In terms of Se species, Se in the soils existed mainly in the forms of OM-Se and RES-Se, which accounted for 8.16%–50.5% and 26.32%–70.90% of total Se, respectively. FMO-Se accounted for 0.80%–33.97%, but SOL-Se and EX-Se only accounted for 0.70%–7.18% and 0.75%–9.37% of total Se in the soils, respectively. The results of path analysis indicated that soil properties affected transformation direction and contents of Se species directly or indirectly, but their influencing mechanisms were different. Soil available iron (aFe) showed stronger positive effects on MO-Se, FMO-Se, SOL-Se and EX-Se. The contents of aFe, available Mn (aMn) and clay as well as the interaction among them determined largely the distribution of Se species in the soils. Soil organic carbon (SOC) and pH had indirect impacts on Se forms positively or negatively. The contents of aFe, aMn and clay also showed stronger direct impacts on soil total Se content. The interaction between soil SOC and pH could have certain influence on soil total Se.

**Key words:** Soil selenium; Species; Physico-chemical properties; Path analysis; Heilongjiang Province