

# 三江平原白浆土中Fe、Mn、Cu和Zn生物有效性的研究<sup>①</sup>

田秀平<sup>1</sup>, 李玉梅<sup>2</sup>

(1 天津农学院农学系, 天津 300384; 2 黑龙江省农业科学院, 哈尔滨 150086)

**摘要:** 在三江平原上, 测定 42 个小区中玉米、大豆、小麦籽实 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量和土壤中各形态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量。通过相关分析和通径分析, 探讨了土壤中各形态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的生物有效性, 旨在为该地区合理施用微量元素提供科学依据。试验结果表明, 玉米、大豆和小麦籽实含 Fe、Mn、Cu 和 Zn 量与土壤中有效态和交换态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量呈显著或极显著正相关。有机态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量与玉米、大豆和小麦籽实 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量也有很好的相关关系。交换态对有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 影响最大, 其次是有机质结合态。铁锰氧化物结合态 Fe、Cu 对有效态 Fe、Cu 及碳酸盐结合态 Mn、Zn 对有效态 Mn、Zn 具有一定正效应。而残留态 Fe、Cu 对有效态 Fe、Cu 和铁锰氧化物结合态 Mn 对有效态 Mn 产生负效应。

**关键词:** 白浆土; 长期定位; Fe、Mn、Cu 和 Zn; 生物有效性

**中图分类号:** S153.4

土壤微量元素是植物体内含量较低的元素, 同时也是植物正常生长不可缺少的元素。其研究工作始于 20 世纪 20~30 年代。我国微量元素研究开始于 1940 年, 当时主要探讨其在植物生理方面的作用, 没有对土壤中微量元素进行研究。直到 1954 年才开始此方面研究。到目前为止, 我国微量元素的研究得到较全面的发展, 但与 N、P、K 等大量营养元素的研究相比差距很大。史吉平等<sup>[1]</sup>综述了国内外长期施肥对土壤中微量元素的影响得出, 虽然长期定位试验已经有 100 多年的历史了, 并且在许多研究领域取得重要进展, 但从目前的研究来看, 对土壤中微量营养元素的研究还远远不够。我国土壤类型繁多, 环境条件复杂, 土壤微量元素含量及有效性又受环境影响较大, 不同地区、不同土壤微量元素的含量消长、有效性高低及形态转变各不相同。因此有必要对不同地区主要耕作土类的土壤微量元素进行研究。鉴于此, 我们对三江平原白浆土中 Fe、Mn、Cu 和 Zn 进行研究, 本文将对白浆土中 Fe、Mn、Cu 和 Zn 生物有效性进行探讨。

## 1 材料与方 法

供试土壤为草甸白浆土(暗沃冷凉淋溶土), 采自黑龙江省密山市。土壤基本性质是有机质 35.00 g/kg, 全 N 2.30 g/kg, 全 P 0.52 g/kg, 碱解 N 274 mg/kg,

有效 P 5.47 mg/kg, 有效 K 89.70 mg/kg, pH(H<sub>2</sub>O) 6.25。试验于 1987 年开始设置, 采用春小麦-春小麦-大豆-油菜-玉米-大豆 6 区轮作和 大豆、春小麦和玉米长期连作的耕作制。小区面积为 79.2 m<sup>2</sup>, 共设 4 次重复。本试验于 2003 年秋收后在 12 个处理, 48 个试验小区内取耕层 5 点混合土样, 进行测定分析。同时作物成熟后, 在各小区取小麦、大豆和玉米(取样面积分别为 30 cm × 30 cm、60 cm × 60 cm 和 130 cm × 90 cm) 整个植株至室内清洗干净, 并按根、秸秆和籽实分解后, 置于 90℃ 烘箱中杀青 30 min, 再在 75℃ 烘箱中烘 24 h。土壤中全量(T-) Fe、Mn、Cu 和 Zn 用 HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消煮, AAS 测定; 有效态(A-) Fe、Mn、Cu 和 Zn 采用 0.1 mol/L HCl 浸提, AAS 测定; 土壤 Fe、Mn、Cu 和 Zn 形态按朱燕婉等<sup>[2]</sup>提出的 5 个组分连续提取法分成交换态(EX-)、碳酸盐结合态(CARB-)、有机质结合态(OM-)、铁锰氧化物结合态(OX-)及残留态(RES-) Fe、Mn、Cu 和 Zn; 植株样品中 Fe、Mn、Cu 和 Zn 采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消煮, AAS 测定<sup>[3]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 各形态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 与作物籽实吸收量的关系

<sup>①</sup>基金项目: 黑龙江教委项目(9541068)资助。

作者简介: 田秀平(1965—)女, 山东泰安人, 博士, 教授, 主要从事土壤和植物营养的教学与科研工作。E-mail: tian5918@sohu.com

从表 1 看出,玉米、大豆和小麦籽实含 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的量都与土壤中有有效态和交换态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量达显著相关水平。尤其是有效态元素,除小麦籽实含 Mn 量与土壤有效态 Mn 含量达  $p < 0.05$  水平相关外,其余均达  $p < 0.01$  极显著相关水平。说明,酸性土壤中用 0.1 mol/L HCl 提取的 Fe、Mn、Cu 和 Zn 元素含量与植物吸收量有密切关系,故 0.1 mol/L HCl 提取测定值可作为有效养分含量。另外,土壤中有有机态元素含量除 Cu、Zn 与小麦籽实

含 Cu、Zn 量及 Fe 与玉米籽实含 Fe 量之间相关不显著外,其他各有机态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量与玉米、大豆和小麦籽实含量之间也都呈显著或极显著相关。全量和其他形态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量与作物籽实含量无显著相关性。说明,除有效态微量元素外,白浆土中交换态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 对植物是最有效的。有机态对植物也有一定贡献,而全量、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残留态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 不能反映出本供试土壤对植物的供给情况。

表 1 土壤 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量与作物籽实吸收量的关系

Table 1 Relationships between Fe, Mn, Cu and Zn in soil and their sorption by crops

元素	作物	EX-	CARB-	OX-	OM-	RES-	T-	A-
Fe	玉米	0.623*	0.158	0.340	0.0240	-0.371	-0.095	0.694**
	大豆	0.694**	0.189	-0.610	0.696**	-0.069	-0.048	0.718**
	小麦	0.563*	0.008	0.181	0.565*	0.021	0.078	0.804**
Mn	玉米	0.748**	-0.695**	0.230	0.702**	-0.090	0.612*	0.790**
	大豆	0.706**	0.437	-0.169	0.758**	0.117	0.457	0.712**
	小麦	0.713**	0.166	-0.398	0.612*	0.267	0.258	0.635*
Cu	玉米	0.706**	-0.399	0.376	0.590*	0.396	0.628	0.805**
	大豆	0.601*	0.539	0.436	0.627*	-0.243	0.510	0.689**
	小麦	0.696**	0.304	0.240	0.540	-0.185	0.234	0.804**
Zn	玉米	0.794**	0.051	0.144	0.689**	0.081	0.4363	0.779**
	大豆	0.832**	0.117	0.459	0.687**	0.065	0.389	0.812**
	小麦	0.560*	0.343	0.058	0.463	0.271	0.378	0.710**

注:  $n = 12$ ,  $r_{0.05} = 0.553$ ,  $r_{0.01} = 0.684$ 。

## 2.2 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的通径分析及其相对有效性

业已证明,用 0.1 mol/L HCl 提取的 Fe、Mn、Cu 和 Zn 可作为白浆土有效养分含量指标。其在土壤中含高低除受土壤 pH 和 Eh 等影响外,各形态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 对它也有很大影响,为了探讨它们之间的关系,我们选择小麦连作区土壤作为研究对象,对此进行了研究。

相关分析表明(表 2), EX-Fe、OM-Fe 与 A-Fe 之间; EX-Mn、OM-Mn、OX-Mn 与 A-Mn 之间; EX-Cu、OM-Cu 与 A-Cu 之间以及 EX-Zn、OM-Zn、CARB-Zn 与 A-Zn 之间存在着显著或极显著的相关关系。其中 EX-Zn 与 A-Zn 的相关程度最高 ( $r = 0.817$ ),其余相关系数都在 0.80 以下,相关分析直观说明了 Fe、Mn、Cu 和 Zn 各组分对有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的影响。其建立的相关方程如下式,其中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$  分别代表交换态、碳酸盐结合

态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态、残渣态 Fe、Mn、Cu、Zn。

$$\text{Fe: } Y = 55.595 + 0.239X_1 + 0.049X_2 + 0.006X_3 + 0.099X_4 - 0.002X_5$$

$$\text{Mn: } Y = 36.869 + 0.870X_1 + 2.039X_2 - 0.219X_3 + 0.808X_4 + 0.134X_5$$

$$\text{Cu: } Y = 1.198 + 0.729X_1 - 0.071X_2 + 0.091X_3 + 0.079X_4 - 0.024X_5$$

$$\text{Zn: } Y = 0.690 + 0.201X_1 + 0.089X_2 + 0.042X_3 + 0.063X_4 + 0.002X_5$$

另外, EX-Fe、Mn、Cu、Zn 与 OM-Fe、Mn、Cu、Zn 及 CARB-Cu 与 RES-Cu 等之间也都各自呈显著或极显著正相关。说明 Fe、Mn、Cu 和 Zn 各组分之间也是相互影响的。为了进一步探讨各形态之间以及各形态与有效态之间的关系,我们对此做了通径分析。

表 2 土壤有效 Fe、Mn、Cu 和 Zn 与其各形态之间的相关系数  
Table 2 Correlation coefficients among available Fe, Mn, Cu, Zn and their various forms

元素	形态	EX-	CARB-	OX-	OM-	RES-	A-
Fe	EX-	1	-0.060	-0.177	0.585*	-0.390	0.664*
	CARB-	-0.060	1	0.539	0.009	0.530	-0.064
	OX-	-0.177	0.539	1	-0.059	0.179	0.008
	OM-	0.584*	0.009	-0.059	1	-0.428	0.645*
	RES-	-0.390	0.530	0.179	-0.428	1	-0.537
	A-	0.664*	-0.064	0.008	0.645*	-0.537	1
Mn	EX-	1	0.156	-0.160	0.686*	0.150	0.688**
	CARB-	0.156	1	0.327	-0.019	0.154	0.193
	OX-	-0.160	0.327	1	-0.530	0.320	-0.554*
	OM-	0.686*	-0.019	-0.530	1	-0.184	0.771**
	RES-	0.150	0.154	0.320	-0.184	1	-0.012
	A-	0.688**	0.193	-0.554*	0.771**	-0.012	1
Cu	EX-	1	0.232	0.651*	0.760**	0.140	0.758**
	CARB-	0.232	1	0.388	0.517	0.553*	0.103
	OX-	0.651*	0.388	1	0.497	0.696*	0.422
	OM-	0.760**	0.517	0.497	1	0.165	0.647
	RES-	0.140	0.553*	0.696*	0.165	1	-0.042
	A-	0.758**	0.103	0.422	0.647	-0.042	1
Zn	EX-	1	0.484	0.144	0.764*	0.518	0.818**
	CARB-	0.484	1	0.140	0.554	0.615*	0.668*
	OX-	0.144	0.140	1	0.471	0.688*	-0.002
	OM-	0.764*	0.554	0.471	1	0.602*	0.727**
	RES-	0.518	0.615*	0.688*	0.602*	1	0.444
	A-	0.818**	0.668*	-0.002	0.727**	0.444	1

注:  $n = 12$ ,  $r_{0.05} = 0.553$ ,  $r_{0.01} = 0.684$ 。

从表 3 看出, 土壤中各形态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 对 A-Fe 的直接通径系数依次为:

Fe: EX-(0.4017) > OM-(0.2839) > OX-(0.1206) > CARB-(0.0587) > RES-(-0.3121)

Mn: EX-(0.3335) > OM-(0.3269) > CARB-(0.2784) > RES-(0.0995) > OX-(-0.4502)

Cu: EX-(0.5299) > OM-(0.2758) > OX-(0.1033) > CARB-(-0.1059) > RES-(-0.1759)

Zn: EX-(0.4264) > OM-(0.3659) > CARB-(0.2740) > RES-(0.0443) > OX-(-0.305)

以上顺序说明, EX-Fe 和 OM-Fe 对 A-Fe 影响很大。RES-Fe 与 A-Fe 之间的通径系数为负值, RES-Fe 一般存在于层状硅酸盐矿物晶格中, 植物无法直接吸收利用, 只能打破释放之后, 才能对植物有效, 也就是说, 其减少量越大, 有效态 Fe 的提高也就越多; 土壤中 EX-Mn 和 OM-Mn 是 A-Mn 的主要给

源。OX-Mn 与 A-Mn 之间的通径系数是负值。也说明, OX-Mn 减少, A-Mn 增多, OX-Mn 对土壤 Mn 的供给起着重要作用; 土壤中各形态 Cu 对 A-Cu 都有一定的影响。其中 EX-Cu 对土壤 A-Cu 直接影响最大, 其次是 OM-Cu 和 OX-Cu, 他们对 A-Cu 的贡献为正效应。而 CARB-Cu 和 RES-Cu 与 A-Cu 之间存在一定的负效应, 即 A-Cu 的增多需 CARB-Cu 和 RES-Cu 的不断减少来补充; 土壤中 Zn 的有效性受 EX-Zn 影响最大, 其次是 OM-Zn, CARB-Zn 对 A-Cu 也有一定的影响, OX-Zn 与 A-Zn 存在一定的负效应。而 RES-Zn 对 A-Zn 影响不大。另外, 通过间接系数可以发现, EX-Fe 通过 OM-Fe、OM-Mn 通过 OX-Mn、EX-Cu 通过 CARB-Cu、OX-Cu 和 OM-Cu 以及 EX-Zn 通过 CARB-Zn、OM-Zn 和 RES-Zn 对土壤 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的有效性都有一定间接效应。EX-Fe、Mn、Cu 和 Zn 对植物是有效

表3 各组分 Fe、Mn、Cu 和 Zn 对其有效态的通路系数  
Table 3 Path coefficients of various Fe, Mn, Cu, and Zn forms to their available contents in soil

元素	组分	直接	→EX-	→CARB-	→OX-	→OM-	→RES-
Fe	EX-	0.402 <sup>■</sup>		-0.004	-0.021	0.166	0.122
	CARB-	0.059 <sup>■</sup>	-0.024		0.065	0.002	-0.165
	OX-	0.121 <sup>■</sup>	-0.071	0.032		-0.017	-0.056
	OM-	0.284 <sup>■</sup>	0.235	0.001	-0.007		0.133
	RES-	-0.312 <sup>■</sup>	-0.157	0.031	0.022	0.121	
Mn	EX-	0.334 <sup>■</sup>		0.043	0.072	0.224	0.015
	CARB-	0.278 <sup>■</sup>	0.052		-0.147	-0.006	0.015
	OX-	-0.450 <sup>■</sup>	-0.054	0.091		-0.173	0.032
	OM-	0.327 <sup>■</sup>	0.229	-0.005	0.238		-0.018
	RES-	0.100 <sup>■</sup>	0.050	0.043	-0.144	-0.060	
Cu	EX-	0.530 <sup>■</sup>		-0.024	0.067	0.210	-0.026
	CARB-	-0.105 <sup>■</sup>	0.123		0.040	0.144	-0.097
	OX-	0.103 <sup>■</sup>	0.345	-0.042		0.137	-0.124
	OM-	0.276 <sup>■</sup>	0.403	-0.054	0.051		-0.029
	RES-	-0.176 <sup>■</sup>	0.074	-0.058	0.073	0.046	
Zn	EX-	0.426 <sup>■</sup>		0.027	-0.062	0.404	0.062
	CARB-	0.274 <sup>■</sup>	0.194		-0.060	0.293	0.073
	OX-	-0.305 <sup>■</sup>	0.058	0.008		0.249	0.082
	OM-	0.366 <sup>■</sup>	0.307	0.031	-0.203		0.718
	RES-	0.044 <sup>■</sup>	0.208	0.035	-0.296	0.318	

注: Fe,  $R^2 = 0.6149$ ; Mn,  $R^2 = 0.7834$ ; Cu,  $R^2 = 0.6201$ ; Zn,  $R^2 = 0.8180$ 。■表示直接通路系数, 其余为间接系数。

的, 但其含量通常很低, 必须不断地由其他形态提供补充。通过以上分析不难看出, 各形态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 对有效态的影响分成两组, 一组是土壤中有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 随其含量的增加而提高, 另一组是随其含量的减少而增加。因而第一组形态是有效养分的主要来源, 第二组形态很难作为植物的有效营养。减少这些有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 转化为第二组形态和增加第一组形态的贮存能力是调节和控制土壤养分和植物营养的重要方向。另外, 从各形态对有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 通径的决定系数上看, 只有 Zn 达到 0.8 以上, Mn 的为 0.7834, 而 Fe 和 Cu 的都在 0.6 左右。从而说明, 土壤中 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的有效性受多因素影响, 只考虑各形态对其影响是不全面的。

### 3 讨论

测定土壤 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的意义在于明确土壤对这些元素的供给状况, 最终确定该元素是否满足作物生长所需, 过量、适中还是不足, 并以此来指导施肥。目前, 国内外学者在探讨各种有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的测定方法上, 作了大量工作。根据土壤

和气候条件不同, 选择稀酸、稀碱、中性盐或 DTPA、EDTA 等络合剂做浸提剂。本文采用 0.1 mol/L HCl 做浸提剂测定白浆土有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量。所用方法简单易行、分析结果重演性也较好, 从 0.1 mol/L HCl 浸提测定有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量与作物吸收量之间关系上看, 二者之间达极显著相关水平。说明用 0.1 mol/L HCl 作浸提剂测定白浆土有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 方法可行。

土壤中 Fe、Mn、Cu 和 Zn 形态中, 一部分是植物可以利用的, 另一部分则是对植物无效的, 但两者之间的界限实际上不很严格。各种形态在一定条件下处于动态平衡状态, 一旦条件变化, 各形态元素含量将相应变化。土壤中不同形态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 多采用连续提取法进行。目前国内学者有 5 组分<sup>[2]</sup>、6 组分<sup>[4]</sup>、7 组分<sup>[5]</sup>及 8 组分<sup>[6]</sup>连续提取测定法。本文采用朱燕婉等<sup>[2]</sup>方法, 并对此进行了浸提时间、浸提温度及搅拌次数等改进。目的是使分析过程精密度和准确性提高, 即尽可能地把各组分含量准确测定。但由于分析时间较长、操作步骤繁琐等, 根据本分析结果与有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量关系看, 如以测土施肥为目的, 建议黑龙江省白浆土区人员只测交换态和有

机质络合态元素即可。因为该两种形态对有效态 Fe、Mn、Cu 和 Zn 含量影响最大。

#### 参考文献:

- [1] 史吉平, 张夫道, 林葆. 长期定位施肥对土壤中微量元素的影响. 土壤学报, 1995, 32(3): 3-5
- [2] 朱燕婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法. 土壤, 1989, 21(3): 163-166
- [3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 93-97
- [4] Shumam LM. Effect of phosphorus of level on extractable micronutrients and their distribution among soil fractions. Soil Sci. Soc. Am. J., 1998, 52(1): 136-141
- [5] 蒋延惠, 胡嵩堂. 土壤锌的形态和分级方法. 土壤通报, 1989, 20(2): 86-89
- [6] Mathur SP, Levesgue MP. The effect of using copper for migrating histosol subsidence. Soil Sci., 1983, 135: 166

## On Bio-Availability of Fe, Mn, Cu and Zn in Albic Soil of the Three River Plain

TIAN Xiu-ping<sup>1</sup>, LI Yu-mei<sup>2</sup>

(1 Department of agriculture, Tianjin Agricultural College, Tianjin 300384, China;

2 Heilongjiang Academy Agricultural Science, Haerbin 150086, China)

**Abstract:** The experimental aimed at the contents of Fe, Mn, Cu and Zn in the seeds of wheat, soybean and maize, and the contents of Fe, Mn, Cu and Zn in different forms in soil, and the data were obtained from 42 experimental plots in the Three River Plain. This paper illustrated the bio-availability of Fe, Mn, Cu and Zn in different forms in soil in order to find a scientific method for application of trace elements in the Three River Plain. The correlated analyses showed that the contents of available, exchangeable and organic Fe, Mn, Cu and Zn in soil had significant or very significant positive correlations with those in the seeds of wheat, soybean and maize. The results of path analyses showed that the effect of exchangeable forms on available Fe, Mn, Cu and Zn was most, followed by the organic form. The oxide bound Fe, Cu to available Fe, Cu and carbonate bound Mn, Zn to available Mn, Zn showed positive effect, but residual Fe, Cu to available Fe, Cu and oxide bound Mn to available Mn show negative effect.

**Key words:** Albic soil, Long-term stationary, Fe, Mn, Cu and Zn, Bio-availability