

氮肥对稻田土壤中镉的形态特征及生物有效性影响研究*

孙向平, 严理, 曾粮斌

(中国农业科学院麻类研究所, 湖南长沙 410205)

摘要:【目的】农田土壤深受重金属镉的污染, 稻田镉污染不仅影响水稻产量、品质及整个农田生态系统功能, 并可通过食物链传递而危害人体健康。施肥对重金属生物有效性有显著的影响。氮肥作为农业生产中重要的增产措施之一, 在施用氮肥时, 适宜的氮肥用量对稻田土壤中镉的生物有效性至关重要。【方法】设置不同的氮肥施用量处理: 不施氮(CK)、低氮肥施用量 90 kg/hm² (CF90)、中氮肥施用量 150 kg/hm² (CF150)、高氮肥施用量 200 kg/hm² (CF200), 模拟稻田镉污染程度为 5 mg/kg, 采用盆栽试验研究氮肥对土壤中镉的迁移转化及水稻吸收的影响。【结果】施用氮肥降低了土壤中的 pH 值, 高施氮处理 pH 值由 6.3 下降到 5.7, 高施氮量处理提高了水稻土壤中的 Eh 值, 尤其是在拔节期。高施氮量相比于低施氮处理使土壤中可交换态镉的含量由 65% 下降到 50%, 但增加了土壤中可交换态镉的含量(由 5% 上升到 15%)。【结论】施氮量与稻田土壤 pH 呈负相关, 与水稻生育期地上部分镉含量呈正相关, 高氮肥施用量提高了水稻中镉向地上部分转移的能力。为通过农艺措施调控镉污染农田实现边修复边利用的原则提供了重要的参考依据。

关键词: 氮肥; 稻田土壤; 镉; 生物有效性

中图分类号: X 171.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-390X (2018) 05-0941-06

Effects of Nitrogen Fertilizer on the Cadmium Transfer and Bioavailability in Paddy Soils

SUN Xiangping, YAN Li, ZENG Liangbin

(Institute of Bast Fiber Crops, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Changsha 410205, China)

Abstract: [Purpose] Farmland soil is heavily polluted by heavy metals. Cadmium pollution not only can affect the rice yield, quality and whole farmland ecosystem function in paddy fields, but also can harm human health through food chain transmission. Fertilization has a significant effect on the bioavailability of heavy metals. Nitrogen fertilizer is as an important stimulation in an agricultural production; therefore, the appropriate amount of fertilizer is vital for the bioavailability of cadmium in the application of nitrogen fertilizer in paddy soils. [Method] The effects of nitrogen fertilizer on the migration and transformation of cadmium and the uptake of rice were studied to simulate the concentration of cadmium in paddy field at 5 mg/kg by using different nitrogen application rates: no nitrogen treatment (CK), nitrogen fertilizer application rate of 90 kg/hm² (CF90), nitrogen fertilizer application rate of 150 kg/hm² (CF150), nitrogen fertilizer application rate of 200 kg/hm² (CF200) in pot experiment. [Result] The application of nitrogen fertilizer reduced the pH value in soil, and the pH

收稿日期: 2017-07-02

修回日期: 2017-10-27

网络出版时间: 2018-10-16

*基金项目: 湖南省自然科学基金青年基金项目(2015JJ3129)。

作者简介: 孙向平(1985—), 男, 湖南邵阳人, 博士, 助理研究员, 主要从事农业生态环境研究。

E-mail: sunxiangping@caas.cn

网络出版地址: [http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X\(n\).201707005](http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X(n).201707005)

value of high nitrogen treatment decreased from 6.3 to 5.7. High nitrogen application increased the Eh value in rice soil, especially at elrogation stage. The proportion of exchangeable cadmium in the soil decreased from 65% to 50%, but increased the proportion of exchangeable cadmium in the soil, and the proportion increased from 5% to 15%. [Conclusion] The amount of nitrogen applied was negatively correlated with pH, and it was positively correlated with the cadmium content of aboveground pant . The high nitrogen application promoted the transfer of cadmium to the aboveground part of rice, and the content of cadmium in the aboveground part of rice was positively correlated with the amount of nitrogen applied in this study. The results provide an important reference for the adoption of agro-nomic measures to regulate the use of cadmium contaminated farmland.

Keywords: nitrogen fertilizer; paddy soil; cadmium; bioavailability

土壤深受重金属镉污染并日趋严重^[1]。近年来,根据湖南省农业环境监测和重金属污染专项调查表明:湖南省被污染的耕地面积已占全省总耕地面积的 23.70%,还有 25% 左右的农田大气污染和 27% 左右的农田灌溉水污染,主要污染物为镉、铅等重金属^[2]。研究表明:稻田镉污染不仅影响水稻产量、品质及生态系统功能,还能通过食物链传递而危害人体健康,已成为影响中国水稻生产和提高稻米质量的主要限制因子之一^[3]。修复土壤重金属镉污染,降低稻米中镉含量已成为中国粮食安全生产的迫切需求。研究表明:水稻镉积累不仅受到土壤镉污染程度等的影响,而且存在种间和种内差异^[4]。不同生育时期不同部位对镉的吸收积累效应差异较大^[5-6]。施肥作为农业生产中重要的增产措施,对土壤中重金属生物有效性有显著的影响。施肥能改变土壤的 pH、Eh 和阳离子交换量等理化性质,或直接影响重金属的生物有效性^[7-8]。镉在土壤中的存在形式主要包括:水溶态、离子可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残留态^[9]。施用氮肥可以改变土壤 pH,进而影响土壤中重金属活性和植物的吸收^[10]。在使用氮肥时,合适的氮肥施用量至关重要^[11-12]。氮肥作为重要的增产措施,由氮素调控的植物代谢失调也是引起植

物镉毒害的重要因素之一^[13]。
本研究通过施用氮肥,以水稻为作物,利用盆栽试验探讨氮肥对镉污染稻田土壤中镉的形态特征,分析不同氮肥施用量对成熟期水稻各器官中镉含量以及镉在水稻中的迁移规律,以期为通过农艺措施调控来对污染稻田实现边修复边利用的原则提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验设计

供试土壤和肥料主要理化性质见表 1。供试水稻品种为湘晚籼 13,种植方式为移栽。设置 4 个处理,分别为对照(不施氮,CK)、施用氮肥 90 kg/hm² (尿素, CF90)、施用氮肥 150 kg/hm² (尿素, CF150)、施用氮肥 200 kg/hm² (尿素, CF200),各处理施磷 (P₂O₅) 量 67.5 kg/hm² (过磷酸钙)、施钾 (K₂O) 量 225 kg/hm² (氯化钾)。每个处理 3 个重复,共 12 个盆。土壤和有机肥分别风干并过 4 mm 筛,每盆装土 16 kg,把土壤和相应肥料充分混合均匀,土壤测定水分含量,用 CdCl₂ 配置成溶液加进土壤中,使土壤模拟镉污染程度为 5 mg/kg。盆栽过程中灌浆成熟期晒田 7 d,其他时间保持盆栽土壤中 1~2 cm 水位高

表 1 供试土壤和肥料主要理化性质
Tab. 1 The main physical and chemical properties of the soil and fertilizer

项目 item	pH	w (OM)/%	w (N)/%	w (P ₂ O ₅)/%	w (K ₂ O)/%	w (Cd)/(mg·kg ⁻¹)
基础土壤 original soil	6.3	1.8	1.2	0.9	0.6	0.215
尿素 urea			46			
磷肥 phosphate fertilizer				52	34	
钾肥 potassic fertilizer					62	

度。分别在分蘖期、拔节期、抽穗开花期、灌浆成熟期采取土壤样品。土壤样品风干, 分别过 1 mm 和 0.149 mm 筛备用。植物样品在水稻收获后, 采集各处理具有代表性的植物 3 穴, 洗净, 按照根茎叶三部分置于烘箱中 105 ℃, 杀青 30 min, 再 70 ℃ 烘干至恒重称量。

1.2 测定项目及方法

1.2.1 Eh、pH 及土壤肥料养分测定

Eh 用 ORP 仪原位测定。取过 1 mm 筛的土壤样品测定土壤 pH, 测定方法采用去离子水浸

提 pH 计法 (水土比为 2.5:1)。土壤和肥料有机质采用重铬酸钾容量法—外加热法, 全氮采用半微量开氏法, 全磷采用硫酸—高氯酸消煮法, 全钾采用氢氧化钠熔融法, 土壤碱解氮用碱解扩散法, 土壤速效磷用 NaHCO₃ 法, 有效钾用冷 HNO₃ 浸提—火焰光度法, 含水量采用热干燥法测定^[14]。

1.2.2 重金属形态提取及测定

镉的分离提取方法见表 2, 镉含量的测定采用原子吸收光谱法 (novAA400-德国耶拿)^[15]。

表 2 不同处理对水稻各部位镉含量的影响

Tab. 2 The influence of different treatments on the cadmium content of each part of rice

步骤 procedure	重金属形态 heavy metal form	提取剂 extractant	提取方法 extraction method
1	可交换态 exchangeable	30 mL 0.1 mol/L CH ₃ COOH	25 ℃ 水浴振荡 16 h, 离心 20 min 25 ℃ water bath shaking method 16 h, centrifugal 20 min
2	可还原态 reducible	30 mL 0.5 mol/L NH ₂ OH·HCl (pH 2)	25 ℃ 水浴振荡 16 h, 离心 20 min 25 ℃ water bath shaking method 16 h, centrifugal 20 min
3	可氧化态 oxidizable	10 mL 8.8 mol/L H ₂ O ₂ (pH 2.5)	室温轻微振荡 1 h shaking at indoor temperature 1 h
		10 mL 8.8 mol/L H ₂ O ₂ (pH 2.5)	85 ℃ 水浴振荡 1 h 85 ℃ water bath shaking method 1 h
		30 mL 1.0 mol/L CH ₃ COONH ₄ (pH 2)	85 ℃ 水浴振荡 1 h 85 ℃ water bath shaking method 1 h
			25 ℃ 水浴振荡 16 h, 离心 20 min 25 ℃ water bath shaking method 16 h, centrifugal 20 min
4	残渣态 residual	HNO ₃ -HClO ₄	消解 dissolving

1.3 统计分析

用 Excel 2013 软件对数据进行处理及统计分析。

2 结果与分析

2.1 pH 值

由图 1 可知: 整个生育期施用氮肥降低了土壤中的 pH 值, pH 值变化幅度在 5.7~6.9 之间。

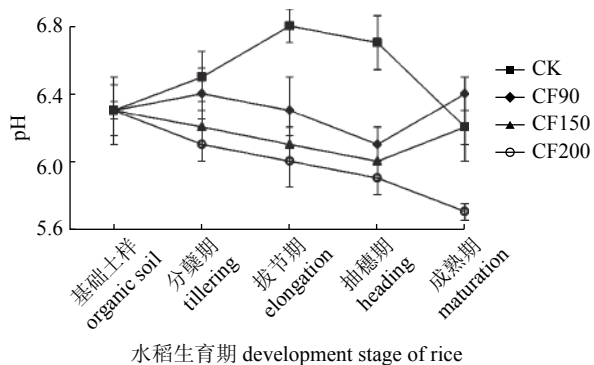


图 1 不同处理对水稻土 pH 值的影响

Fig. 1 The influence of different treatments on the paddy soil pH

pH 值的变化在整个生育期与施氮量呈显著负相关。在水稻收获后 CF200 处理 pH 值下降明显。高施氮处理 pH 值由 6.3 下降到 5.7。

2.2 Eh 值

水稻生育期, Eh 值的变化呈现先减少后增加再减少的趋势 (图 2)。高施氮量处理提高了水稻土壤中的 Eh 值。这一趋势在水稻拔节期尤为明显。随着 Eh 值的增大, 土壤中水溶性镉含量、水稻吸收镉的总量及地上部镉含量随之增加。CK 处理 Eh 值在水稻的整个生育期一直处于较低的水平, 而高施氮处理 (CF200) Eh 值的变化幅度要高于其他处理。Eh 较高, 土壤处于氧化状态时, 水稻根表形成的铁氧化物胶膜也会吸附土壤中的镉, 从而影响根系对镉的吸收。

2.3 水稻各部位对镉的吸收及土壤镉形态的变化

由表 3 可知: 水稻地上部分的镉含量随着施氮量的增加而增加, 说明高施氮量促进了水稻植株中的镉向地上部分转移。CF150、CF200 处理相比较于 CF90 处理, 水稻籽粒中镉的质量增加了 26%、36%。水稻茎中镉的质量增加了 28%、33%。

而高施氮量 (CF200) 处理并没有增加水稻根中镉的含量。但高施氮量处理促进了水稻根系的生长, 因此水稻收获后, 根中镉的含量明显高于其他处理。水稻中地上部分镉的含量与施氮量呈正相关。

重金属的生物有效性是指在一定时间和条件下, 土壤中重金属可能被生物吸收或对生物产生毒害的潜在性。土壤中镉形态变化如图 3 所示:

外源镉主要增加了土壤中可交换态镉的含量。不同处理中, CF150 在分蘖期土壤中残余态镉的含量高于其他处理。CF90 与 CK 土壤中镉形态的变化趋势一致。CF150、CF200 在水稻收获后土壤中可交换态镉的含量下降, 而可氧化态镉的含量相比于其他处理有所升高, 这一现象在 CF200 处理中尤为明显。

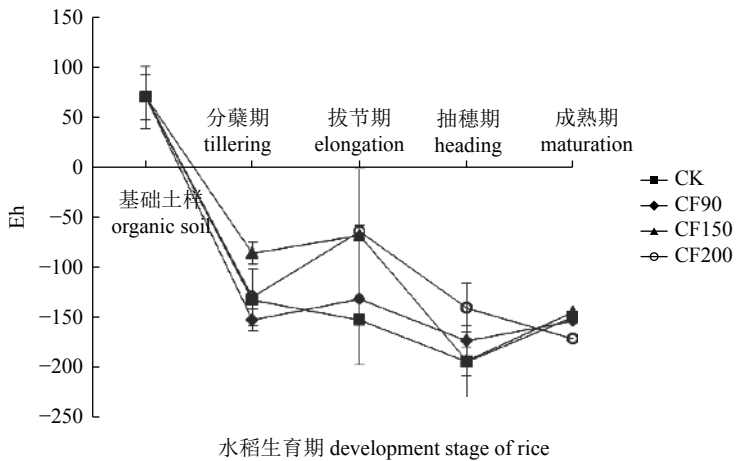


图 2 不同处理对水稻土 Eh 值的影响

Fig. 2 The influence of different treatments on the paddy soil Eh

表 3 不同处理对水稻各部位镉含量的影响

Tab. 3 The influence of different treatments on the cadmium content of each part of rice

指标 indexes	处理 treatments	根 root	茎 stem	籽粒 grain
w (Cd)/(mg·kg ⁻¹)	CK	6.33±0.15	1.07±0.06	0.232±0.004
	CF90	3.22±0.11	0.061±0.003	0.172±0.007
	CF150	3.36±0.2	0.078±0.005	0.216±0.005
	CF200	2.98±0.12	0.081±0.003	0.234±0.003
m (Cd)/μg	CK	81.02±1.02	53.71±1.96	1.95±0.08
	CF90	60.54±0.46	4.58±0.1	3.75±0.07
	CF150	101.81±0.5	7.17±0.17	7.28±0.1
	CF200	142.15±2	9.16±0.01	8.49±0.1

3 讨论

稻田生态系统在水稻生产过程中土壤理化性质会发生较大变化^[16]。土壤中镉的生物有效性受多种因素的影响, 土壤中镉含量、土壤 pH 和氧化还原电位等都会影响植物对镉的吸收^[16]。土壤 pH 影响重金属镉有效性的主要机制有: (1) 影响土壤中碳酸盐等的形成和溶解来影响镉的赋存形态; (2) 改变土壤表面负电荷的多少来影响土壤对镉的吸收。施氮肥使土壤 pH 降低会增大土壤

中重金属的溶解度^[9, 17], 本研究也发现施用氮肥降低了土壤中的 pH 值。pH 值越高, 重金属的溶解度越低, 其活性就越低^[18]。pH 值对酸性土壤中镉形态的分布影响明显, pH 值由中性向酸性条件转化时, 土壤中可提取态镉的含量随之增加^[19]。研究表明: 生育后期处于淹水条件下的水稻含镉量较低, 其原因可能是根际 Eh 下降; 此时若排水烤田, 根际 Eh 不下降, 再加上根外土体镉 CdS 氧化, Cd²⁺活度增加, 也就使镉有效性大大增加^[20]。研究发现: 随着镉污染程度的增

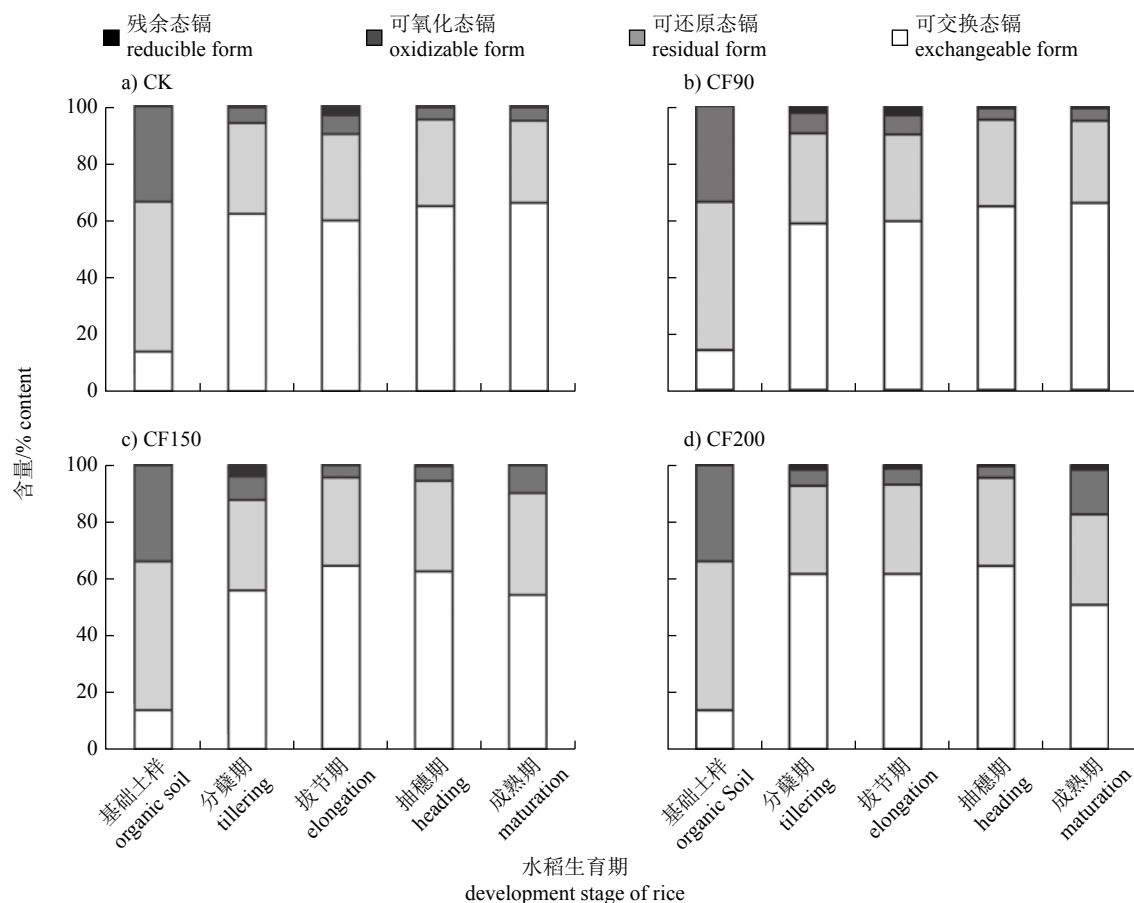


图 3 不同处理对水稻土壤镉形态的影响

Fig. 3 The influence of different treatments on the soil cadmium forms of rice

加, 水稻根和茎叶镉含量和积累量明显增加; 根和茎叶的镉富集系数、转移系数呈下降趋势, 5 mg/kg 的镉污染程度使水稻的生物量降低^[4]。合适的氮肥施用量可保证植物正常生长, 抗逆性增强, 同时能缓冲重金属引起的植物毒害, 随着施氮水平的提高, 毒性抑制作用降低^[21]。水稻收获后, 土壤残余态镉的含量在 CF200 处理中最高。说明高施氮量相比较低施氮量降低了土壤中可交换态镉的含量 (65% 下降到 50%), 增加了土壤中可氧化态镉的含量 (5% 上升到 15%), 减少了土壤中镉的生物有效性。然而旱地的研究结果表明: 随氮肥用量的增加, 土壤中镉的生物有效性也增加^[22-23], 土壤中水分的变化会影响土壤的 pH、Eh 等进而影响金属有效性^[24]。土壤施肥时要考虑化肥对植物的营养作用, 还要考虑到所施化肥的种类和施用量可能会导致植物吸收重金属发生改变, 从而对人体健康产生影响, 这对于重金属污染土壤来说尤其重要。

4 结论

- (1) 土壤 pH 与施氮量呈负相关, 高施氮量提高了水稻土壤中的 Eh 值。
- (2) 水稻中地上部分镉的含量与施氮量呈正相关, 水稻各器官对镉的吸收主要集中在根部。
- (3) 水稻收获后, 高施氮量降低了土壤中可交换态镉的含量, 增加了土壤中可氧化态镉的含量, 减少了土壤中镉的生物有效性。

[参考文献]

- [1] 陈印军, 方琳娜, 杨俊彦. 我国农田土壤污染状况及防治对策[J]. 中国农业资源与区划, 2014, 35(4): 1. DOI: 10.7621/cjarrp.1005-9121.20130310.
- [2] 黎俊, 冯泽猛, 黄瑞林, 等. 镉超标稻谷饲料化的可行性分析[J]. 饲料博览, 2017(3): 14. DOI: 10.3969/j.issn.1001-0084.2017.03.004.
- [3] 宋文恩, 陈世宝, 唐杰伟. 稻田生态系统中镉污染及环境风险管理[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9): 1669. DOI: 10.11654/jaes.2014.09.001.
- [4] 林肖, 任艳芳, 张艳超, 等. 镉污染对水稻分蘖期植株生长及镉积累的影响[J]. 浙江农业科学, 2017, 58(5): 743.

- DOI: [10.16178/j.issn.0528-9017.20170505](https://doi.org/10.16178/j.issn.0528-9017.20170505).
- [5] 冯文强, 涂仕华, 秦鱼生, 等. 水稻不同基因型对铅镉吸收能力差异的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 447. DOI: [10.3321/j.issn:1672-2043.2008.02.008](https://doi.org/10.3321/j.issn:1672-2043.2008.02.008).
- [6] 丁园, 宗良纲, 徐晓炎, 等. 镉污染对水稻不同生育期生长和品质的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 183. DOI: [10.3969/j.issn.1674-5906.2009.01.035](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-5906.2009.01.035).
- [7] 詹杰, 魏树和, 牛荣成. 我国稻田土壤镉污染现状及安全生产新措施[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1257.
- [8] 张磊, 宋凤斌, 崔良. 化肥施用对土壤中重金属生物有效性的影响研究[J]. 中国农业生态学报, 2006, 14(4): 122.
- [9] LIU M H, SUN J, LI Y, et al. Nitrogen fertilizer enhances growth and nutrient uptake of *Medicago sativa* inoculated with *Glomus tortuosum* grown in Cd-contaminated acidic soil[J]. Chemosphere, 2017, 167: 204. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2016.09.145](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.145).
- [10] 徐明岗, 刘平, 宋正国, 等. 施肥对污染土壤中重金属行为影响的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增): 328. DOI: [10.3321/j.issn:1672-2043.2006.z1.078](https://doi.org/10.3321/j.issn:1672-2043.2006.z1.078).
- [11] 王美. 长期施肥对土壤及作物产品重金属累积的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
- [12] 巨晓棠, 张福锁. 关于氮肥利用率的思考[J]. 生态环境学报, 2003, 12(2): 192. DOI: [10.3969/j.issn.1674-5906.2003.02.018](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-5906.2003.02.018).
- [13] GUSSARSSON M, ASP H, ADALSTRINSSON S P, et al. Enhancement of cadmium effects on growth and nutrient composition of birch (*Betula pendula*) by buthionine sulfoximine (BSO)[J]. Journal of Experimental Botany, 1996, 47(295): 211. DOI: [10.1093/jxb/47.2.211](https://doi.org/10.1093/jxb/47.2.211).
- [14] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2008.
- [15] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 21. DOI: [10.19316/j.issn.1002-6002.2005.04.007](https://doi.org/10.19316/j.issn.1002-6002.2005.04.007).
- [16] SEBASTIAN A, PRASAD M N V. Cadmium minimization in rice: a review[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2014, 34(1): 155. DOI: [10.1007/s13593-013-0152-y](https://doi.org/10.1007/s13593-013-0152-y).
- [17] ZENG F R, ALI S, ZHANG H T, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 84. DOI: [10.1016/j.envpol.2010.09.019](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.019).
- [18] VALDEZ-GONZÁLEZ J C, LÓPEZ-CHUKEN U J, GUZMÁN-MAR J L, et al. Saline irrigation and Zn amendment effect on Cd phytoavailability to Swiss chard (*Beta vulgaris* L.) grown on a long-term amended agricultural soil: a human risk assessment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(9): 5909. DOI: [10.1007/s11356-014-2498-3](https://doi.org/10.1007/s11356-014-2498-3).
- [19] JÖNSSON E H L, ASP H. Effects of pH and nitrogen on cadmium uptake in potato[J]. Biologia Plantarum, 2013, 57(4): 788. DOI: [10.1007/s10535-013-0354-9](https://doi.org/10.1007/s10535-013-0354-9).
- [20] 林琦. 重金属污染土壤植物修复的根际机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [21] 安志装, 王校常, 施卫明, 等. 重金属与营养元素交互作用的植物生理效应[J]. 生态环境学报, 2002, 11(4): 392. DOI: [10.3969/j.issn.1674-5906.2002.04.017](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-5906.2002.04.017).
- [22] MAIER N A, MCLAUGHLIN M J, HEAP M, et al. Effect of nitrogen source and calcite lime on soil pH and potato yield, leaf chemical composition, and tuber cadmium concentrations[J]. Journal of Plant Nutrition, 2002, 25(3): 523. DOI: [10.1081/PLN-120003380](https://doi.org/10.1081/PLN-120003380).
- [23] GRAY C W, MOOT D J, MCLAREN R G, et al. Effect of nitrogen fertiliser applications on cadmium concentrations in durum wheat (*Triticum turgidum*) grain[J]. New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 2002, 30(4): 291. DOI: [10.1080/01140671.2002.9514226](https://doi.org/10.1080/01140671.2002.9514226).
- [24] 邓林, 李柱, 吴龙华, 等. 水分及干燥过程对土壤重金属有效性的影响[J]. 土壤, 2014, 46(6): 1045. DOI: [10.13758/j.cnki.tr.2014.06.012](https://doi.org/10.13758/j.cnki.tr.2014.06.012).

责任编辑: 何馨成