

# 淹水条件下不同氮磷钾肥对土壤 pH 和镉有效性的影响研究

甲卡拉铁<sup>1, 2</sup>, 喻华<sup>1</sup>, 冯文强<sup>1</sup>, 秦鱼生<sup>1</sup>, 赵晶<sup>1, 2</sup>, 廖鸣兰<sup>1</sup>, 王昌全<sup>2</sup>, 涂仕华<sup>1\*</sup>

(1. 四川省农业科学院土壤肥料研究所, 成都 610066; 2. 四川农业大学资源环境学院, 雅安 625014)

**摘要:** 针对稻田土壤镉污染的问题, 探讨常用氮、磷、钾肥料品种对土壤镉有效性的影响, 采用淹水培养方法, 研究了在水稻生长季节施用不同肥料或添加酸、碱对土壤中镉有效性的影响。结果表明, 土壤淹水后 pH 显著增加, 特别是培养初期; 随着培养时间的延长, pH 逐渐回落, 并趋向中性。土壤中有效 Cd 的变化趋势与 pH 变化趋势相反, 两者间存在显著的线性负相关, 淹水使土壤有效 Cd 下降 58.2% ~ 84.1%。肥料类型/品种对土壤镉有效性的影响存在显著差异, 氮肥的影响较为复杂, 钾肥其次, 磷肥最小。在所有肥料中, 氯化铵对土壤 pH 降低最多, 对 Cd 的有效性增加最大; 其他肥料依次为尿素、过磷酸钙和氯化钾。硫酸铵、硫酸钾和磷酸一铵都显著降低了土壤 Cd 的有效性。无论是否经过淹水培养, 添加酸、碱后土壤 pH 与土壤有效 Cd 呈显著负相关, 相关系数( $R$ )分别为 -0.994 和 -0.919。本研究进一步表明, 在受 Cd 污染的酸性水稻土上, 应避免施用氯化铵, 选用含硫肥料, 配合施用碱性物质, 并在水稻生长过程中保持淹水状态, 可有效降低土壤 Cd 的有效性。

**关键词:** 镉; 淹水; 氮肥; 磷肥; 钾肥; pH

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3414-08

## Effect of Different N, P and K Fertilizers on Soil pH and Available Cd Under Waterlogged Conditions

JIA Ka-la-tie<sup>1, 2</sup>, YU Hua<sup>1</sup>, FENG Wen-qiang<sup>1</sup>, QIN Yu-sheng<sup>1</sup>, ZHAO Jing<sup>1, 2</sup>, LIAO Ming-lan<sup>1</sup>, WANG Chang-quan<sup>2</sup>, TU Shi-hua<sup>1</sup>

(1. Soil and Fertilizer Institute, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China; 2. College of Resources and Environment, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China)

**Abstract:** In order to tackle the problem of Cd pollution in paddy soils and investigate soil available Cd as affected by different fertilizers, incubation experiments were carried out to study the effects of different N, P and K fertilizers and pH by adding acid or base on soil available Cd under waterlogged conditions. Results revealed that soil pH increased sharply after the soil was flooded, especially at the beginning of incubation, and gradually decreased with incubation time and finally tended to approach the neutral values. The patterns of soil pH change were just opposite to those of soil available Cd, a negative correlation observed between the two. Soil flooding made the soil available Cd drop by 58.2%~84.1%. There were significant differences between different fertilizer types/varieties on soil available Cd, being most complex with N fertilizers and followed by K and P fertilizers. Among the fertilizers studied, ammonium chloride showed the unique ability in reducing soil pH and enhancing soil available Cd, and urea, single super phosphate and potassium chloride also promoted to a less extent amounts of Cd extracted from the soil. Ammonium sulfate, potassium sulfate and mono-ammonium phosphate significantly decreased soil available Cd compared to the CK treatment. Whether or not the soil was flooded, soil available Cd was highly negatively correlated with soil pH after adding acid or base ( $R = -0.994$  without incubation and  $R = -0.919$  after incubation for 60 d). The results further suggest that in the Cd polluted paddy soil, use of ammonium chloride should be avoided, S bearing fertilizers in combination with alkaline materials can be adopted, and the rice field should be flooded all the time during growing season, all the these practices can effectively lower soil available Cd.

**Key words:** Cd; flooding; nitrogen; phosphate; potassium; pH

镉(Cd)是重要的环境污染物之一,它与汞(Hg)、铅(Pb)、铬(Cr)和类金属砷(As)俗称为“五毒元素”。Cd是人体非必需元素,它通过食物链进入人体而危害人体健康,严重时可导致高血压、骨痛病、肾功能紊乱、肝损害、肺水肿、贫血等疾病,甚至诱发癌症<sup>[1]</sup>。土壤中的Cd主要来自工业“三废”的排放、矿山开采和冶炼、城市垃圾、汽车尾气排放以及含重金属Cd的农药、化肥、地膜的不合理使用等。目

前,Cd污染土壤在世界范围内广泛存在并日趋严重。日本受Cd污染的水稻土平均含Cd 4.99

收稿日期: 2008-12-09; 修订日期: 2009-01-12

基金项目: 四川省基金项目(2008NG0002); 国家科技支撑计划项目(2006BAD02A05)

作者简介: 甲卡拉铁(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为植物营养与生态环境, E-mail: latie20022003@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: stu@ipni.net

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 最高达  $68.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[2]</sup>. 我国农业土壤也存在 Cd 污染的情况, 污染面积已超过 1.33 万  $\text{hm}^2$ <sup>[3]</sup>. 自从发现日本富山县的骨痛病是由于人们长期食用 Cd 污染稻米所致以来, 土壤-作物系统中 Cd 污染已成为国内外环境污染研究的热点.

土壤中 Cd 形态可分为水溶交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残留态, 其中水溶交换态 Cd 是植物吸收的主要来源, 生物有效性最高. 土壤中 Cd 的生物有效性主要受土壤 pH、有机质、共存离子、水分、温度、矿物组成等因素的影响<sup>[4~9]</sup>. 施肥是农业生产中最常见的增产措施, 因而肥料始终与农业土壤-植物系统相伴. 肥料进入土壤后会与土壤发生反应或产生自身形态转化, 并在施肥点及其肥料扩散半径内影响土壤理化性质. 因此, 肥料的酸碱性、肥料的伴随阴阳离子都会影响土壤中 Cd 的生物有效性. 关于不同肥料形态及伴随阴阳离子对 Cd 有效性的影响, 国内外都开展了一些研究. 结果表明, 在旱作条件下氮肥对 Cd 生物有效性的影响随氮肥形态和用量不同而异<sup>[10~12]</sup>; 磷肥的影响很多研究结果不一致<sup>[13~16]</sup>; 大多数研究将钾肥对土壤 Cd 有效性的影响归咎于它的伴随阴离子<sup>[17,18]</sup>. 目前, 不同肥料在淹水条件下对土壤中 Cd 有效性的

影响研究较少. 为此, 本研究采用培养试验, 探讨了淹水条件下不同肥料形态和伴随离子及在土壤添加酸、碱后对土壤中 Cd 有效性的影响, 以期为 Cd 污染农田区域的合理施肥提供理论依据和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自四川省绵竹市兴隆镇由灰色冲积物发育而成的潴育型水稻土, 前茬作物为大麦, 采样深度 0~20 cm. 土样经去除植物残体, 风干、混匀后, 研磨过 1 mm 筛备用. 土壤基本理化性质分析采用以下方法: 土壤 pH 用 pH5-4C+ 型精密 pH 计测定, 有机质含量用重铬酸钾容量法-外加热法, CEC 采用醋酸铵法, 全氮用半微量开氏法, 碱解氮用碱解扩散法, 土壤速效磷用  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$  法, 有效钾用冷的  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$  浸提-火焰光度法, 全镉用  $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$  消解, 石墨炉原子吸收分光光度计法 (novAA400-德国耶拿) 测定<sup>[19]</sup>, 有效镉用  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MgCl}_2$  ( $\text{pH}=7$ ) 溶液浸提, 石墨炉原子吸收分光光度计法 (novAA400-德国耶拿) 测定<sup>[20]</sup>. 供试土壤的基本理化性质见表 1.

1.2 试验设计

表 1 供试土壤基本理化性质

| Table 1 Some of the selected basic properties of the soil in study |                                          |                                       |                                      |                                        |                                        |                                        |                                       |                                        |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| pH                                                                 | CEC/<br>$\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 有机质/<br>$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 全氮/<br>$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 碱解氮/<br>$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 有效磷/<br>$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 有效钾/<br>$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 全镉/<br>$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 有效镉/<br>$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| 6.57                                                               | 14.0                                     | 22.6                                  | 4.67                                 | 189.0                                  | 7.1                                    | 79.1                                   | 0.486                                 | 0.195                                  |

1.2.1 培养试验

本试验设 26 个处理 (表 2), 培养过程中每个处理取样 5 次 (0、5、15、30、60 d), 每次取样重复 6 次, 其中 3 次用于分析土壤有效 Cd, 3 次用于测定土壤 pH 值, 共计 780 个培养瓶. 所加入的化学试剂均为分析纯, 试验前配成需要浓度. 称取 10.00 g 污染土样于 100 mL 塑料瓶中, 按处理加入所需肥料或

酸、碱, 然后加入 20 mL 去离子水保持土面 1 cm 水层. 在随后的培养过程中, 用称重法保持水分总量为 20 mL, 用纸板盖住瓶口. 为了使培养试验的温度与空气湿度等尽可能与田间情况接近, 将培养瓶放置于网室内培养 5、15、30、60 d, 分别取鲜样测定 Cd 有效态、土壤 pH 值. 为了防止取样误差, 将培养瓶中的 10.00 g 土全部用于分析测定.

表 2 不同肥料和酸碱度对土壤 Cd 有效性影响试验设计<sup>1)</sup>

| Table 2 Experiment design used for studying effects of different fertilizers and pH on available Cd in soil |                |                                                                                                                   |                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 项目                                                                                                          | 品种             | 试验处理                                                                                                              | 养分用量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| 肥料品种试验                                                                                                      | 氮肥             | CK, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | N:0.20                              |
|                                                                                                             | 磷肥             | CK, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 过磷酸钙                                     | $\text{P}_2\text{O}_5$ :0.15        |
|                                                                                                             | 钾肥             | CK, $\text{KNO}_3$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KCl                                                                | $\text{K}_2\text{O}$ :0.15          |
| 肥料浓度试验                                                                                                      | 尿素             | N0, N1, N2                                                                                                        | N:0、0.2、0.4                         |
|                                                                                                             | 过磷酸钙           | P0, P1, P2                                                                                                        | $\text{P}_2\text{O}_5$ :0、0.15、0.3  |
|                                                                                                             | 氯化钾            | K0, K1, K2                                                                                                        | $\text{K}_2\text{O}$ :0、0.15、0.3    |
| pH                                                                                                          | $\text{HNO}_3$ | pH 4, pH 5, pH 6                                                                                                  | —                                   |
|                                                                                                             | KOH            | pH 7, pH 8, pH 9                                                                                                  | —                                   |

1) pH 试验, 根据预备试验的结果, 分别用定量的稀硝酸和氢氧化钾溶液把土壤 pH 调至 4、5、6、7、8、9

### 1.2.2 取样及测定

土壤有效态 Cd 采用  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MgCl}_2$  ( $\text{pH}=7$ ) 溶液浸提(以风干土计). 为了避免风干对土壤性状影响, 样品抢鲜样测定. 测定时, 采用称重法补加去离子水使培养瓶中  $10.00\text{ g}$  土水分总量为  $20\text{ mL}$ , 按此加入浓度为  $1.33\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MgCl}_2$  浸提液  $60\text{ mL}$ , 使土水比(以风干土计)为  $1:8$ ,  $25^\circ\text{C}$  于往返振荡机上振荡提取  $1\text{ h}$ , 过滤后取滤液测定有效态 Cd 含量. 待测液中的 Cd 含量采用原子吸收石墨炉(novAA400-德国耶拿)测定. 测定土壤 pH 时, 培养瓶中的土水比调为  $1:2.5$ , 搅匀后用 pHS-4C + 型精密 pH 计测定.

### 1.3 数据处理

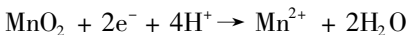
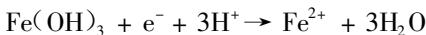
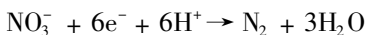
采用 Microsoft Excel 和 DPS 3.01 进行有关数据的计算、统计与处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 淹水后水稻土 pH 和有效性 Cd 的变化规律

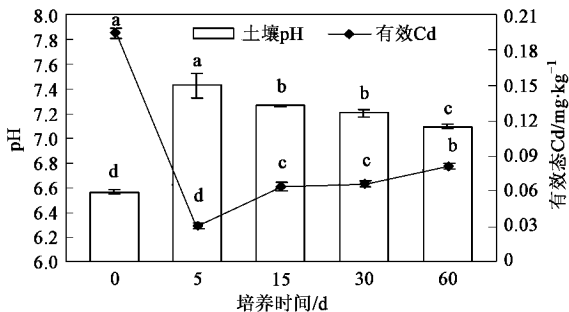
图 1 为 CK 处理土壤 pH 和有效 Cd 的变化规律. 土壤淹水后, 土壤 pH 显著升高, 5d 后达到最高, 从淹水前的  $6.53$  增加到  $7.43$ , 净增  $0.86$ . 随后 pH 逐步下降, 最终趋于中性. 土壤有效 Cd 含量的变化与 pH 相反, 淹水后急剧下降, 5 d 后缓慢增加. 与  $0\text{ d}$  相比, 淹水使土壤有效 Cd 下降了  $58.2\%\sim84.1\%$ . 土壤有效态 Cd 含量与 pH 呈显著负相关, 相关系数 ( $R$ ) 为  $-0.995$ .

当旱作土壤淹水后, 氧化还原电位(Eh)显著降低, 导致酸性土壤 pH 上升, 碱性土 pH 下降, 并趋近中性; 根据土壤 pH 与 Eh 的变化关系, 土壤 Eh 每上升或下降  $60\sim180\text{ mV}$ , pH 相应上升或下降  $1$  个单位<sup>[21]</sup>. 土壤 Eh 的下降幅度, 取决于土壤中可供微生物快速分解的有机物质数量. 土壤还原过程是一个消耗  $\text{H}^+$  的反应过程, 在  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Fe(III)}$  和  $\text{Mn(IV)}$  等物质的还原过程中:



$\text{H}^+$  的大量消耗使土壤 pH 迅速升高. 随着土壤可分解的有机物质的不断消耗和降低, 土壤 Eh 逐渐回升, 加上渍水条件下产生的中间产物有机酸和终端产物  $\text{CO}_2$  形成的碳酸的综合作用<sup>[22]</sup>, 使得土壤 pH 逐渐回落. McBride<sup>[23]</sup> 认为淹水下  $\text{CO}_2$  通过  $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$  的反应使土壤 pH 最终降为  $6\sim7$ ; 在本试验中, 培养  $60\text{ d}$  时 pH 回落到  $7.1$ . 土壤中 Cd 的有

效性受土壤 Eh 和 pH 变化的综合影响. 淹水  $5\text{ d}$  后土壤有效 Cd 的上升与土壤 pH 的回落直接相关, 同时也与  $\text{CO}_3^{2-}$  反应生成  $\text{CdCO}_3$  和由  $\text{SO}_4^{2-}$  还原成的  $\text{S}^{2-}$  生成  $\text{CdS}$  等物质的形成有关<sup>[24]</sup>, 这些土壤反应的综合作用使得土壤有效 Cd 的含量随培养时间缓慢上升.



不同的字母表示差异达到 5% 显著水平, 下同

图 1 淹水条件下培养时间对水稻土 pH 和有效性 Cd 的影响

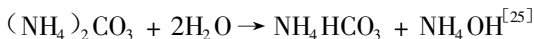
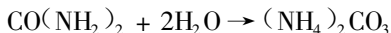
Fig.1 Soil pH and extractable Cd from a paddy soil as affected by incubation time under waterlogged conditions

### 2.2 淹水条件下不同氮肥对水稻土 pH 和有效性 Cd 的影响

#### 2.2.1 淹水条件下不同氮肥对水稻土 pH 的影响

在图 2 中,  $0\text{ d}$  时各处理与对照相比, 低量和高量尿素处理使土壤 pH 分别上升了  $0.06$  和  $0.09$ ; 而氯化铵、硝酸铵、硫酸铵处理则降低了土壤 pH, 其中氯化铵对 pH 降低影响最大, 为  $0.09$ . 培养  $5\text{ d}$  后, 所有处理的 pH 都显著上升. 与对照相比, 低量和高量尿素处理土壤 pH 分别上升了  $0.27$  和  $0.47$ , 两处理间差异明显; 与此相反, 氯化铵、硝酸铵和硫酸铵处理分别降低土壤 pH  $0.11$ 、 $0.03$  和  $0.14$ . 培养  $15\text{ d}$  时, 低量和高量尿素处理的 pH 比  $5\text{ d}$  时分别显著下降了  $0.44$  和  $0.76$ , 并低于对照; 氯化铵、硝酸铵和硫酸铵处理土壤 pH 较对照分别下降了  $0.62$ 、 $0.07$  和  $0.54$ . 培养  $30\sim60\text{ d}$  各处理对土壤 pH 的影响与  $15\text{ d}$  时基本相同. 培养  $15\text{ d}$  后所有氮肥处理  $\text{pH}\leq$  对照 pH,  $60\text{ d}$  时以氯化铵处理 pH 降低最多, 硫酸铵处理次之, 硝酸铵和尿素相对较小.

尿素刚施入土壤中时, 以分子形态存在, 由于其水溶液 pH 约为  $7.0\sim7.2$ , 导致土壤 pH 上升. 淹水后, 处于氧化层的尿素, 在土壤微生物的作用下发生水解生成碳酸铵、碳酸氢铵和氢氧化铵:



这些生成物的弱碱性使土壤 pH 快速上升. 随

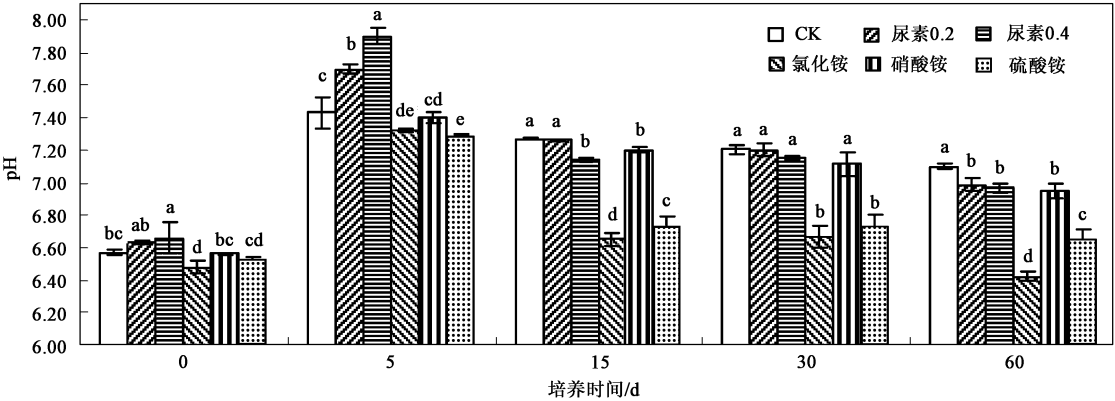


图 2 淹水条件下不同氮肥随培养时间对水稻土 pH 的影响

Fig.2 Soil pH as affected by nitrogen fertilizers and incubation time under waterlogged conditions

着培养时间的延长,对照和所有氮肥处理的 pH 都逐渐降低,但不同处理 pH 的降低程度各不相同.尿素属于酰胺态氮肥,经历了产碱、产酸的过程,土壤 pH 出现了显著上升与下降的过程.而其他氮肥在培养过程中不但没有产生碱性物质的作用机制,反而所携带的  $\text{NH}_4^+$  有部分硝化产生  $\text{H}^+$  使土壤酸化,因此淹水后其 pH 始终低于 CK 处理.其中,对土壤 pH 降低最大的是氯化铵,其次是硫酸铵,硝酸铵对土壤 pH 的影响最终与尿素相近.这可能是因为氯化铵的  $\text{Cl}^-$  在土壤中不发生消耗  $\text{H}^+$  的反应,所引起的土壤 pH 变化为  $\text{NH}_4^+$  硝化作用产生的  $\text{H}^+$  和本身离子强度对土壤胶体上  $\text{H}^+$  置换作用的直接结果.硫酸铵中的  $\text{SO}_4^{2-}$  会与土壤中溶液的  $\text{Ca}^{2+}$  形成溶解度较低的  $\text{CaSO}_4$ ,减少对土壤胶体上  $\text{H}^+$  的置换;在强还原条件下会被还原成  $\text{H}_2\text{S}$ ,消耗了一定  $\text{H}^+$ .而硝酸铵所含的氮只有一半氮为  $\text{NH}_4^+$ , $\text{NH}_4^+$  产生硝化作用的概率比硫酸铵或氯化铵低 50%,酸化作用最弱;同时,硝酸铵另一半氮为  $\text{NO}_3^-$ ,在淹水条件下易被还

原为  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$ ,并消耗土壤中的  $\text{H}^+$  而维持土壤 pH 保持在较高水平.因此这 3 种氮肥对土壤 pH 的降低作用依次为氯化铵 > 硫酸铵 > 硝酸铵.

2.2.2 淹水条件下不同氮肥对水稻土 Cd 有效性的影响

由图可看出,淹水前土壤有效 Cd 含量远远高于淹水后;淹水后土壤可浸提 Cd 的含量变化随加入的氮肥品种不同而异,与氮肥品种引起的土壤 pH 高低呈负相关;淹水初期(5 d)对土壤有效 Cd 的降低最为强烈,随后逐渐缓解.0 d 时,与对照相比,低量和高量尿素处理土壤有效 Cd 含量分别下降了 2.7% 和 4.0%;氯化铵、硝酸铵处理的土壤有效 Cd 则略有上升;硫酸铵处理的有效 Cd 显著增加 5.6%.培养 5 d 时,各处理土壤有效 Cd 较 0 d 时显著下降,下降幅度为 61.9% ~ 86.0%.但与对照相比,硝酸铵处理显著增加了土壤有效 Cd(145.4%),高量尿素处理则显著降低了土壤有效 Cd(15.1%);其他处理变化不大.培养 15 d 时,除硝酸铵处理外,

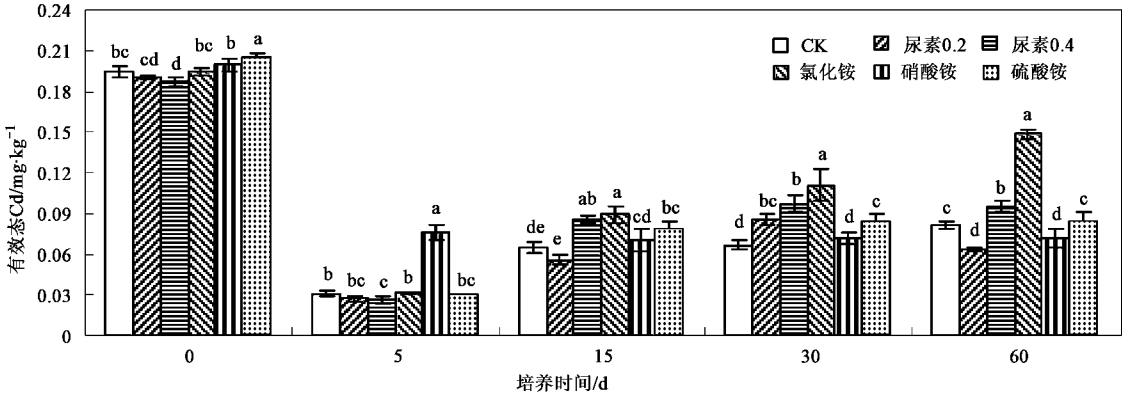


图 3 淹水条件下不同氮肥随培养时间对水稻土 Cd 有效性的影响

Fig.3 Soil available Cd as affected by nitrogen fertilizers and incubation time under waterlogged conditions

各处理都较培养 5 d 时显著增加了有效态 Cd. 与对照相比, 高量尿素、氯化铵和硫酸铵处理分别使土壤有效态 Cd 显著增加了 32.8%、38.2% 和 22.7%; 而低量尿素和硝酸铵处理有效 Cd 变化不大. 培养 30 d 时, 所有氮肥处理均较对照增加了土壤有效 Cd 含量, 其增幅顺序依次为: 氯化铵(65.4%) > 高量尿素(45.5%) > 低量尿素(28.0%) > 硫酸铵(26.2%) > 硝酸铵(7.3%); 培养 60 d 时, 尿素低量和硝酸铵处理较对照均显著降低了土壤有效 Cd; 其他 3 种处理都高于对照, 其增幅顺序依次为: 氯化铵(82.1%) > 尿素高量(16.1%) > 硫酸铵(3.8%).

在土壤淹水培养过程中, 氯化铵对土壤 Cd 有效性的影响特别引人注目, 在培养 15 d 后提取的 Cd 明显高于其他处理, 30 d 后显著高于其他处理. 虽然硫酸铵处理比对照、尿素和硝酸铵处理都能显著降

低土壤 pH, 但在整个淹水培养过程中未能显示出土壤 pH 与有效 Cd 应该具有的良好负相关关系; 培养 60 d 时提取的 Cd 却与对照相当, 这可能与硫酸铵中的硫在还原条件下被还原成  $S^{2-}$ , 并与  $Cd^{2+}$  形成 CdS 沉淀降低了 Cd 的有效性有关.

2.3 淹水条件下不同磷肥对水稻土 pH 和有效性 Cd 的影响

2.3.1 淹水条件下不同磷肥对水稻土 pH 的影响

未淹水前, 几种磷肥中只有磷酸二铵显著增加了土壤 pH(图 4). 淹水后, 所有处理的 pH 都显著高于淹水前, 并随培养时间的推移而逐渐降低; 同时, 对照的 pH 始终高于磷肥处理. 在 3 种磷肥品种中, 磷酸二铵处理的 pH 在 5 d 时升至最高, 60 d 时降至最低(磷酸一铵除外), 这可能与磷酸二铵所含  $NH_4^+$  的硝化还原生成  $H^+$  有关.

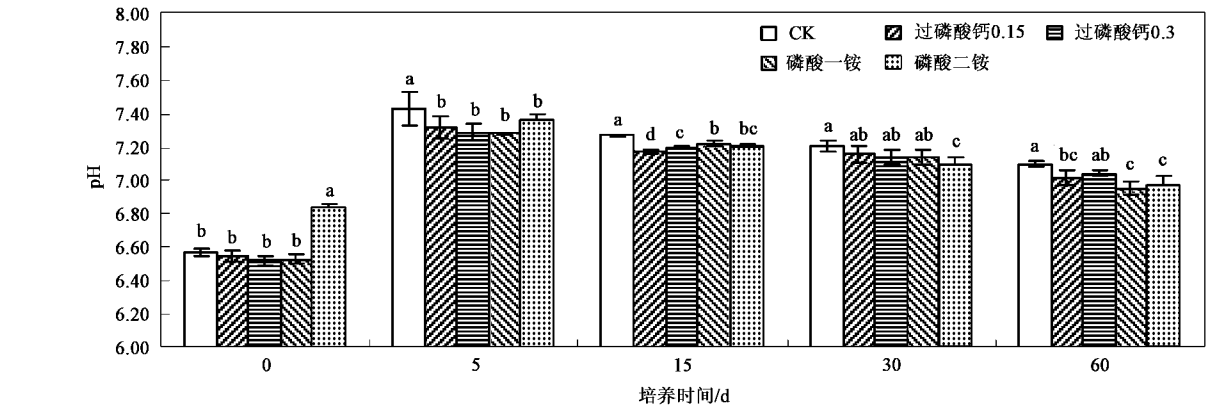


图 4 淹水条件下不同磷肥随培养时间对水稻土 pH 的影响  
Fig.4 Soil pH as affected by phosphate fertilizers and incubation time under waterlogged conditions

0 d 时磷酸二铵处理土壤 pH 显著高于其他处理可能归因于磷酸二铵的弱碱性(1%水溶液 pH 约为 8.0 左右); 虽然磷酸钙和磷酸一铵的水溶液呈酸性, 但对土壤 pH 的降低作用微小, 说明该土壤具有缓冲这 2 种磷肥所含的酸改变土壤 pH 的能力, 这种效果一直维持到培养结束时.

2.3.2 淹水条件下不同磷肥对水稻土 Cd 有效性的影响

与氮肥试验相似, 淹水前土壤有效 Cd 含量远远高于淹水后; 淹水后土壤可浸提 Cd 的含量变化因加入的磷肥品种而异, 但效果没有氮肥品种那么明显; 淹水初期(5 d)对土壤有效 Cd 的降低最为强烈, 之后随培养时间的推移而逐渐缓解(图 5). 与 pH 的变化相对应, 0 d 时只有磷酸二铵处理比对照降低了提取的 Cd, 其他处理显著增加了土壤有效态 Cd, 但 3 个处理间差异不明显. 淹水后, 所有处理的有效 Cd

都随培养时间延长而增加, 但磷酸一铵对土壤有效 Cd 影响的变化趋势与对土壤 pH 影响的变化趋势不一致, 其原因尚不清楚.

2.4 淹水条件下不同钾肥对水稻土 pH 和有效性 Cd 的影响

2.4.1 淹水条件下不同钾肥对水稻土 pH 的影响

从总体上讲, 钾肥对土壤 pH 的影响类似于磷肥, 即淹水前不同钾肥比对照降低或增加 pH, 淹水后所有钾肥处理土壤的 pH 都比对照低; 其中氯化钾对 pH 的降低最为显著, 这与氮肥试验中氯化铵对土壤 pH 的影响相似; 所有处理的 pH 都随培养时间的延长而逐渐降低(图 6). 0 d 时, 低量氯化钾和硫酸钾处理的土壤 pH 与对照相当, 而高量氯化钾和硝酸钾处理比对照处理显著降低了土壤 pH. 淹水后, 硫酸钾和硝酸钾处理的 pH 在整个培养过程中基本上与对照处理没有显著差异, 而低量与高量氯

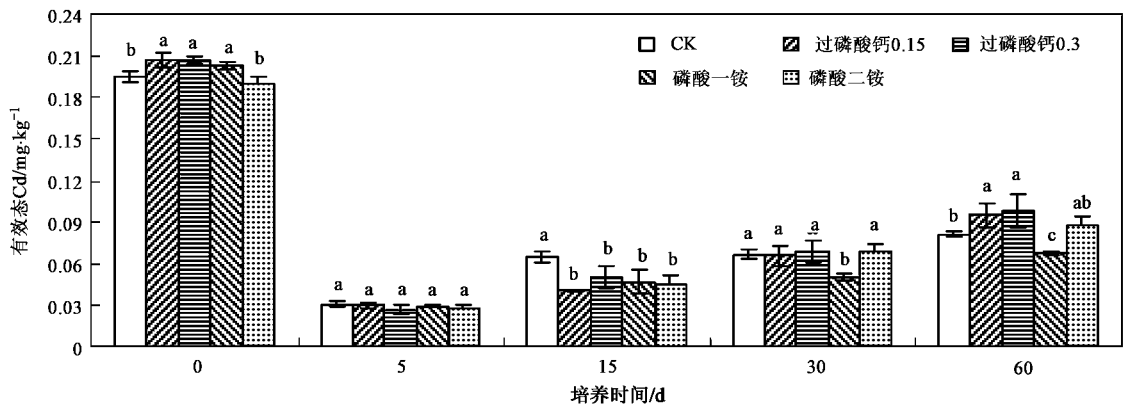


图 5 淹水条件下不同磷肥随培养时间对水稻土 Cd 有效性的影响

Fig.5 Soil available Cd as affected by phosphate fertilizers and incubation time under waterlogged conditions

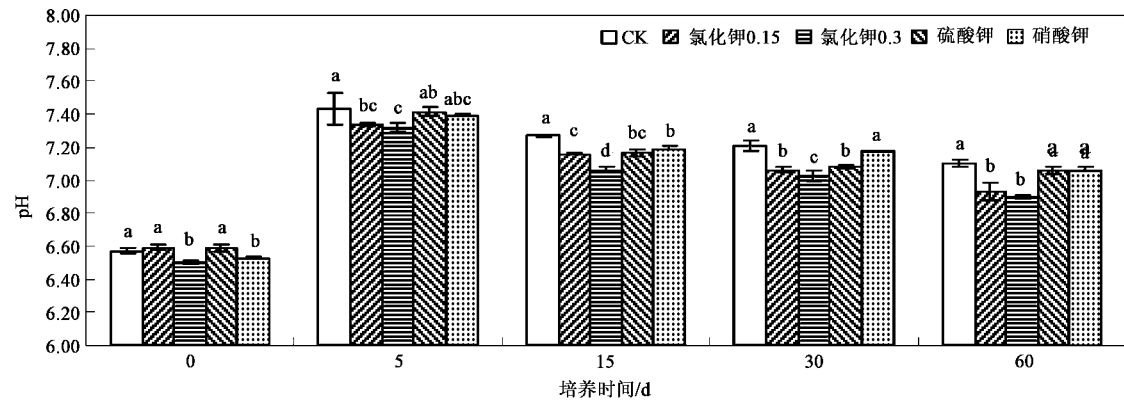


图 6 淹水条件下不同钾肥随培养时间对水稻土 pH 的影响

Fig.6 Soil pH as affected by potassium fertilizers and incubation time under waterlogged conditions

化钾处理的 pH 始终显著低于对照, 高量氯化钾处理的 pH 低于低量氯化钾处理. 但与氮肥试验中氯化铵处理对土壤 pH 的影响相比, 显然氯化铵对土壤 pH 降低的影响远大于氯化钾, 前者土壤 pH 最低 < 6.4, 后者最低 > 6.8. 产生这种差异的原因是氯化铵中的  $\text{NH}_4^+$  硝化产生  $\text{H}^+$ , 而氯化钾除了置换土壤胶体上的  $\text{H}^+$  外, 其本身却没有别的致酸作用.

2.4.2 淹水条件下不同钾肥对水稻土 Cd 有效性的影响

各种钾肥对土壤 Cd 有效性的影响随时间变化的趋势与氮肥或磷肥相似, 即淹水前可提取的 Cd 远高于淹水后; 淹水后 Cd 的有效性显著下降, 并随培养时间推移而逐渐升高; Cd 的有效性在加入钾肥后仍然随土壤 pH 升高而降低(图 7). 但不同的是, 0 d 时所有钾肥处理都比对照处理提取了较高的 Cd; 淹水后, 除硝酸钾外, 其他处理提取的钾都与 pH 呈很好的负相关; 培养结束时, 钾肥处理提取的 Cd 比氮、磷肥略低, 不同氮肥提取的 Cd 为 0.06 ~ 0.15

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 磷肥为 0.07 ~ 0.10  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 而钾肥为 0.06 ~ 0.09  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 硝酸钾对土壤 pH 的影响与硫酸钾相当, 但硫酸钾却始终比硝酸钾或其他处理提取了最少的 Cd, 可能是因为  $\text{SO}_4^{2-}$  在还原条件下被还原为  $\text{S}^{2-}$ , 与  $\text{Cd}^{2+}$  形成 CdS 沉淀, 降低了 Cd 的生物有效性.

2.5 淹水条件下酸、碱对水稻土 Cd 有效性的影响

由表 3 可以看出, 在淹水前后(0 ~ 60 d), 土壤 pH 与有效 Cd 含量呈显著的线性负相关, 相关系数(R)分别为 -0.994(0 d)和 -0.919(60 d). 淹水培养 60 d 土壤 pH 与有效态 Cd 相关性斜率大于未淹水培养土壤(0 d), 即单位 pH 变化引起的有效态 Cd 变化幅度为淹水培养 60 d 大于未培养前.

值得注意的是, 试验前处理得到的预设土壤 pH, 在经过一定时间与土壤反应后, 出现酸处理土壤 pH 高于预设值, 碱处理土壤低于预设值的现象, 最终向中性趋近. 同时, 初设 pH 离中性值越远的处理, 其 pH 变化也越大, 如初设 pH 4.0 的处理培养 60

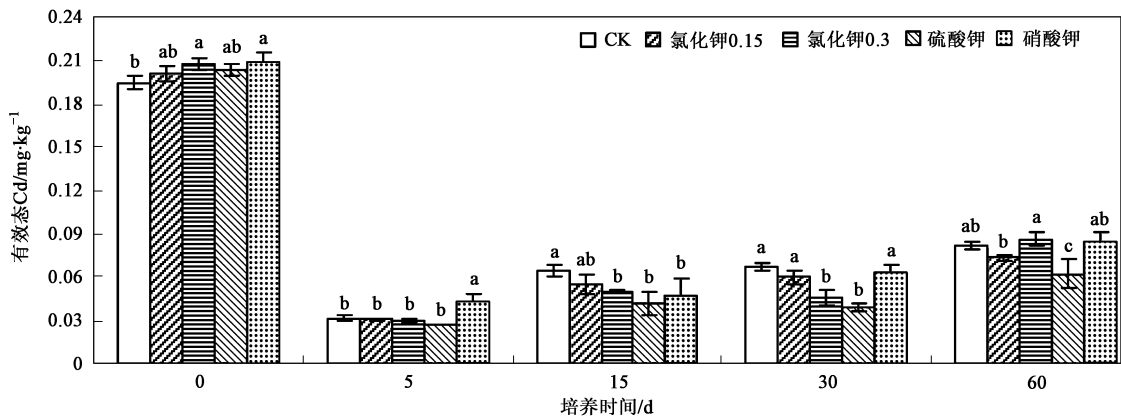


图 7 淹水条件下不同钾肥随培养时间对水稻土 Cd 有效性的影响

Fig.7 Soil available Cd as affected by potassium fertilizers and incubation time under waterlogged conditions

d 后上升到 6.78,而初设 pH 7.0 的处理培养 60 d 后上升到 7.16,进一步说明了土壤在淹水后 pH 的变化趋势与规律.

表 3 土壤酸、碱度对未经淹水培养(0 d)和淹水培养 60 d 土壤有效 Cd 影响

| 处理      | 培养时间 0 d                            |                          | 培养时间 60 d                             |                          |
|---------|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
|         | pH                                  | 镉有效态/mg·kg <sup>-1</sup> | pH                                    | 镉有效态/mg·kg <sup>-1</sup> |
| 预设 pH=4 | 4.12                                | 0.262 2                  | 6.78                                  | 0.176 8                  |
| 预设 pH=5 | 4.79                                | 0.256 3                  | 6.91                                  | 0.166 3                  |
| 预设 pH=6 | 5.87                                | 0.227 5                  | 7.06                                  | 0.135 1                  |
| 预设 pH=7 | 6.98                                | 0.185 2                  | 7.16                                  | 0.059 0                  |
| 预设 pH=8 | 7.96                                | 0.157 8                  | 7.49                                  | 0.045 3                  |
| 预设 pH=9 | 8.99                                | 0.128 0                  | 7.69                                  | 0.035 0                  |
| 相关性     | y = -0.029x + 0.390 2<br>R = -0.994 |                          | y = -0.169 5x + 1.319 8<br>R = -0.919 |                          |

### 3 结论

(1)土壤淹水初期 pH 显著上升,随后逐渐回落,并趋向中性.土壤有效 Cd 的变化趋势则与 pH 变化趋势相反,两者间存在显著的线性负相关.

(2)当肥料施入土壤后,淹水培养对土壤 pH 和 Cd 有效性的影响与对照(无肥)处理的变化规律基本一致,但不同肥料品种在培养过程中土壤 pH 显著提高或降低,因而 Cd 的有效性也显著降低或增加.在氮、磷、钾三大肥料类型中,氮肥对土壤 pH 的影响最为复杂,钾肥其次,磷肥最小.在氮肥中,尿素转化过程中发生产碱、产酸和消耗土壤酸的反应,导致土壤 pH 和有效 Cd 产生一系列上升或下降变化;硫酸铵除所含 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的酸化作用外,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在还原条件下被还原成 S<sup>2-</sup>,不但消耗了土壤中的一些 H<sup>+</sup>,而且生成 CdS 沉淀,降低了 Cd 的有效性;所有肥料

品种中氯化铵对土壤 pH 降低最多,对增加 Cd 有效性最高,这归因于氯化铵中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的酸化作用和 Cl<sup>-</sup> 与 Cd 形成络合物,导致 Cd 有效性增加的双重作用.过磷酸钙和氯化钾对 Cd 的有效性影响相对较大.硫酸铵、硫酸钾和磷酸一铵都比对照显著降低土壤 Cd 的有效性.

(3)在受 Cd 污染的水稻土上,应在整个水稻生育过程中保持土壤处于淹水状态,这样既能使土壤 pH 维持在中性范围,降低 Cd 的有效性;同时又可使还原过程中产生的 S<sup>2-</sup> 与 Cd<sup>2+</sup> 形成 CdS 沉淀,减少水稻对 Cd 的吸收.通过施用碱性物质把酸性水稻土 pH 调到中性范围对降低土壤 Cd 的有效性也有较好的效果.在 Cd 污染的水稻土上应避免施用氯化铵或过量施用尿素,施用含硫肥料对降低土壤 Cd 的有效性具有明显效果.

#### 参考文献:

[ 1 ] Basta N T, Raun W R, Gavi F. Wheat grain cadmium under long-term fertilization and continuous winter wheat production [J]. Better Crops, 1998, 82: 14-15.

[ 2 ] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及影响因素[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 282-286.

[ 3 ] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 71-125.

[ 4 ] Sukreeyapongse O, Holm P E, Strobel B W, et al. pH-dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils [J]. J Environ Qual, 2002, 31(6): 1901-1909.

[ 5 ] Appel C, Ma L. Concentration, pH and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils [J]. J Environ Qual, 2002, 31: 581-589.

[ 6 ] 杨忠芳, 陈岳龙, 钱镛, 等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. 地质前缘, 2005, 12(1): 252-260.

[ 7 ] 张亚丽, 沈其荣, 姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 212-218.

[ 8 ] Shuman L M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils [J]. Commun Soil Sci Plant Anal, 1998, **29**(19/20): 2939-2952.

[ 9 ] Zhu Y G, Zhao Z Q, Li H Y, *et al.* Effect of zinc-cadmium interactions on the uptake of zinc and cadmium by winter wheat (*Triticum aestivum*) grown in pot culture [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, **71**: 1289-1296.

[10] Tu C, Zheng C R, Chen H M. Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil[J]. Chemosphere, 2000, **41**:133-138.

[11] 杨锚,王火焰,周健民,等. 不同水分条件下几种氮肥对水稻土中外源镉转化的动态影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(2): 1202-1207.

[12] Eriksson J E. Effects of nitrogen-containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium [J]. Water Air Soil Poll, 1990, **49**: 355-368.

[13] He Q S, Singh B R. Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers: Yield and cadmium content [J]. Water Air Soil Pollu, 1994, **74**:251-265.

[14] Sparrow L A, Salardini A A, Bishop A C, *et al.* Field studies of cadmium in potatoes (*Solanum tuberosum* L.). II Response of cvv. Russet Burbank and Kennebec to two double super phosphates of different cadmium concentration [J]. Aust J Agric Res, 1993, **44**: 855-861.

[15] 陈怀满. 土壤中 Cd、P、Zn 含量对水稻产量和植株中矿物浓度的影响[J].土壤学报, 1985, **2**(1):85-92.

[16] 李波,青长乐,周正步,等. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属行为的影响及在土壤治污中的应用[J]. 农业环境保护, 2000, **19**(6): 375-377.

[17] Grant C A, Baily L D, McLaughlin M J, *et al.* Management factors which influence cadmium concentrations in crops [A]. In: McLaughlin M J, Singh B R(eds). Cadmium in soils and plants [M]. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishing, 1999. 98-151.

[18] 刘平,徐明岗,宋正国. 伴随阴离子对土壤中铅和镉吸附-解吸的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(1):252-256.

[19] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.

[20] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Anal Chem, 1979, **51**: 844-851.

[21] Russell E W. Soil conditions and plant growth [M]. London: Longman Publishing Press, 1973.

[22] 国际水稻研究所. 土壤与水稻[M]. 杭州:浙江科学技术出版社, 1981. 89-109.

[23] McBride M B. Environmental chemistry of soils [M]. New York: Oxford University Press, 1994.

[24] 宗良纲,徐晓炎. 水稻对土壤中镉的吸收及其调控措施[J]. 生态学杂志, 2004, **23**(3): 120-123.

[25] Tisdale S L, Nelson W L, Beaton J D, *et al.* Soil fertility and fertilizers [M]. New York: Macmillan Publishing Company, 1993.