

氮肥形态及用量对土壤砷生物有效性的影响研究

李莲芳, 耿志席, 苏世鸣, 王亚男, 段 然, 吴翠霞, 刘小诗

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所 农业部农业环境重点实验室, 北京 100081)

摘要:通过盆栽试验,探讨了高砷红壤中施用碳酸氢铵、尿素和硝酸钙3种不同形态氮肥对土壤砷生物有效性及小白菜吸收砷的影响。结果表明:在175、350 mg·kg⁻¹两种施氮水平下,不同形态氮肥的施用均显著($P<0.05$)促进了小白菜(*Brassica chinensis*)植株的生长,生物量的增加幅度为104.5%~224.3%;氮肥施用显著增加了土壤中有效态砷含量和植物对砷的吸收($P<0.05$),与对照相比,不同形态氮肥处理下土壤有效态砷含量增加了30.5~49.4倍,其中,以施氮量为350 mg·kg⁻¹ Ca(NO₃)₂处理增幅最大, NH₄HCO₃的350 mg·kg⁻¹施氮处理的增幅较小;在3种氮肥形态的2种施氮量处理下,植物地上部砷吸收量比对照增加0.75~4.32倍,且以175 mg·kg⁻¹ NH₄HCO₃和350 mg·kg⁻¹ Ca(NO₃)₂的施氮处理较高,而350 mg·kg⁻¹ CO(NH₂)₂和175 mg·kg⁻¹ Ca(NO₃)₂施氮处理的植物砷浓度及吸收量均相对较低。随着化学氮肥的施用,发生了土壤残渣态的砷向易溶态等其他形态砷的转化和释放,导致作物吸收砷及相应的环境风险增加。

关键词:砷污染;土壤;氮肥;生物有效性

中图分类号: S143.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)07-1341-07 **doi:** 10.11654/jaes.2013.07.009

Influence of Application Amount and Category of Nitrogen Fertilizer on the Arsenic Bioavailability in Soil

LI Lian-fang, GENG Zhi-xi, SU Shi-ming, WANG Ya-nan, DUAN Ran, WU Cui-xia, LIU Xiao-shi

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, The Key Laboratory of Agro-Environment, Ministry of Agriculture PRC, Beijing 100081, China)

Abstract: Through pot experiment, the influence of nitrogen fertilizer application including NH₄HCO₃, CO(NH₂)₂ and Ca(NO₃)₂ on the availability of arsenic in red soils and arsenic uptake by *Brassica chinensis* was conducted. The results indicated that the plant biomass was significantly improved due to the application of these three kinds of nitrogen fertilizer at 175 mg N·kg⁻¹, 350 mg N·kg⁻¹ added level with the increased percentage of 104.5%~224.3% compared to control (CK) without N added. Under different N application treatments, the available arsenic in soils and plant accumulation of arsenic all increased significantly at $P<0.05$ significant level. Under different N application treatments, the available amount of arsenic in soils was 30.5~49.4 times more than that of control, and the highest amount appeared in the 350 mg N·kg⁻¹ Ca(NO₃)₂ treatment, and the least amount occurred for the 350 mg·kg⁻¹ NH₄HCO₃ treatment. The uptake amount through the harvest crop was 0.75~4.32 times that of control. And the relatively high amount appeared in 175 mg N·kg⁻¹ NH₄HCO₃ and 350 mg N·kg⁻¹ Ca(NO₃)₂ treatments. The least arsenic concentration in plant and arsenic amount obtained from the harvested crop occurred for 350 mg N·kg⁻¹ CO(NH₂)₂ treatment and 175 mg N·kg⁻¹ Ca(NO₃)₂ treatment. With the application of these three kinds of nitrogen fertilizer, transformation from residual fraction into other four fractions like soluble arsenic and corresponding release of arsenic from soils was observed from this study, indicating the arsenic uptake amount by crops and environmental risk increased.

Keywords: arsenic contamination; soil; nitrogen fertilizer; bioavailability

砷作为重要的环境污染物^[1],其化学活性决定了被作物吸收程度、植物可利用度及植物毒性,从而影响砷的生物有效性。大量的研究已表明,土壤环境因

子如 pH、Eh 及营养元素的变化,可导致砷的环境行为及活性的改变^[2],如在淹水土壤和旱地两种不同的条件下,由土壤氧化还原电位等因素的改变可导致砷的化学价态、结合形态及砷行为的变化,对土壤有效态砷也产生相应的影响^[3-5]。不仅如此,在农业生产实践中,耕作方式及施肥等农艺措施也可对土壤砷的生物有效性及作物吸收砷产生重要影响。耿志席等的研

收稿日期:2013-01-10

基金项目:国家自然科学基金(41001187);国家十二五支撑计划(2012BAD14B02)

作者简介:李莲芳(1975—),女,湖南澧县人,博士,副研究员,主要从事土壤环境修复与调控研究。E-mail: lilianfang@ieda.org.cn

究表明^[6],向高砷红壤中施用过磷酸钙和钙镁磷肥可导致土壤中砷的生物有效性和作物吸收砷的量显著增加。在营养元素与砷相互作用关系的研究方面,由于砷和磷是同主族元素,物理化学性质相似,两者在土壤中可竞争同一吸附位点,多年来围绕砷磷关系的研究已有不少报道^[7]。与磷相似,氮素是植物生长必需的营养元素之一,氮肥是农业生产中被农民广泛施用的肥料品种,对于保证作物的稳产高产发挥着十分重要的作用,研究表明不同氮肥品种的施用往往会对土壤中重金属生物有效性产生不同的影响。楼玉兰等通过研究氮肥形态对污泥农用土壤中重金属活性及玉米对其吸收的影响,结果显示发现铵态氮肥能降低根际土壤的 pH,提高根际土壤中的重金属活性,促进玉米对重金属的吸收,而硝态氮的作用却显著降低了重金属的有效性^[8]。由此可见,氮肥形态的选择和施肥方式可作为影响作物对重金属吸收和农产品品质安全的重要因素。

有报道认为,氮素营养能对植物生长和元素的吸收产生双重影响,从而决定植物组织对各种元素的积累状态^[9],且氮素形态能影响植物根际的化学过程及物质的行为特征^[10]。在氮砷关系上,Uddin 和 Kurosawa 的研究发现^[11],化学氮肥的施用使得孟加拉国污染区沉积物中的砷向地下水体的释放显著增加;刘小燕等的研究表明尿素施用能使土壤交换性砷含量增加以及 pH 值升高^[12]。直至当前,总体来说,关于氮砷交互作用关系尤其是针对不同形态氮肥施用对农田土壤砷的生物有效性及对作物吸收砷的影响方面的报道尚不多见,因而本研究拟开展不同形态氮肥施用对高砷红壤中砷的生物有效性和作物生长的影响,探明相关作用机理,为砷高风险农田的安全利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为湖南郴州地区砷污染的菜地土,其基本理化性质为:pH 6.03、全氮 $2.27 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全磷 $0.48 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全钾 $16.21 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、有机质 $41.14 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、阳离子交换量 $17.05 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、2~0.2 mm 粗砂粒含量 8.6%、0.2~0.02 mm 砂粒含量 24.9%、0.02~0.002 mm 粉粒含量 34.1%、<0.002 mm 的粘粒含量 32.5%,总砷 $42.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

kg⁻¹。试验采用聚乙烯塑料盆钵(上下直径分别为 25、20 cm,高 30 cm),土壤经自然风干过 2 mm 筛,均匀混合后每盆装土 2.0 kg,种植的白菜为小油菜。试验中所用肥料为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4HCO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 KH_2PO_4 、KCl,相应肥料的砷含量分析结果如表 1。

1.2 试验设计

准确称取约 2 kg 的风干土入塑料盆钵中,按照施用氮肥的种类和用量共设计 7 个处理,按照施 N 的低、高量设为: $175 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 两个水平添加,施用的氮肥形态为 NH_4HCO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,以不施氮处理为对照(CK),磷肥和钾肥以 KH_2PO_4 (分析纯)的形式施入,保持 $0.255 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 常规施肥水平。试验过程中,用恒重法使土壤含水量保持在田间持水量的 70%,然后按每盆土壤播入约 20 粒种子,在小白菜出苗后 3 叶期进行间苗,留下约 3 棵植株,待生长至 50 d 时收获,并计算小白菜生物量,同时采取土壤样品进行相关指标的分析。

1.3 样品采集与分析方法

小白菜生长期(本试验为 50 d)结束时测定其生物量,同时采取植物和土壤样品进行室内分析。

土壤总砷前处理采用美国国家环保局推荐的 USEPA 3050B 方法消化^[13],并采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定总砷,仪器检测限为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;土壤有效态砷含量采用选择 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 为浸提剂,分别于 25 °C 下恒温振荡、离心($3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)过滤^[14],保留上清液并用 HG-AFS 法进行测定;植物样品总砷的前处理采用修改后的 EPA3010A 方法^[15],用 $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4=4:1(\text{V/V})$ 进行消化,氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定。所用试剂均为优级纯。

土壤砷的形态按照前人进行分级测定的方法^[16-18],分别测定土壤中易溶态砷(AE-As)、铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)、钙型砷(Ca-As)和残渣态砷(O-As)。

2 结果与分析

2.1 氮肥形态对小白菜生长的影响

对 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4HCO_3 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 在两种不同施肥水平下的小白菜生物量分别进行测定,其结果如表 2 所示。

表 1 供试肥料的砷含量

Table 1 The arsenic content of fertilizer used in this experiment

肥料种类	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NH_4HCO_3	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	KH_2PO_4	KCl
砷含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.245	0.027	0.027	0	0

表 2 不同氮肥处理下小白菜生物量($\text{g} \cdot \text{盆}^{-1}$)Table 2 Effect of applied nitrogen fertilizer on the biomass of Pakchoi($\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$)

氮形态	不同用量处理	
	低量施氮 ($175 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ 土}$)	高量施氮 ($350 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ 土}$)
CK	$4.20 \pm 0.69\text{c}$	$4.20 \pm 0.69\text{c}$
NH_4HCO_3	$13.62 \pm 0.61\text{a}$	$10.62 \pm 2.00\text{ab}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$11.23 \pm 1.63\text{b}$	$8.59 \pm 1.21\text{b}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$12.55 \pm 1.44\text{ab}$	$13.31 \pm 0.51\text{a}$

注:同列相同字母表示差异不显著,不同字母表示 $P < 0.05$ 水平下差异显著。下同。

可以看出,施用氮肥可以显著提高小白菜的生物量,与 CK 处理相比,施用氮肥各处理的小白菜生物量均显著提高($P < 0.05$)。其中施 N 量为 175 、 $350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 处理小白菜生物量分别比不施 N 对照提高了 9.42 、 $6.42 \text{ g} \cdot \text{盆}^{-1}$,其增幅达到 224.3% 、 152.9% ;施 N 量为 175 、 $350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 处理分别比对照提高了 7.03 、 $4.39 \text{ g} \cdot \text{盆}^{-1}$,其增幅达到 167.4% 、 104.5% ;而 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的 175 、 $350 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理分别比对照提高了 8.36 、 $9.11 \text{ g} \cdot \text{盆}^{-1}$,其增幅达到 198.8% 、 216.9% 。在 $175 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $350 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 两种不同的施氮水平下,小白菜生物量高低按氮肥形态排序大致为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{NH}_4\text{HCO}_3 > \text{CO}(\text{NH}_2)_2$,而在 $175 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用水平下, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4HCO_3 两处理下的生物量基本相当。可以看出,同一施氮水平下 3 种氮肥形态处理与对照比较的增产效果均达到显著水平,但不同形态氮肥比较, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4HCO_3 的增产效果均强于 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 处理。根据以往的研究,氮素施用后往往会促进作物的生长,虽然在高浓度砷胁迫下,作物的生长及产量会受到影响^[9],甚至会导致死苗,但许多研究也表明在较低的砷浓度水平下,反而可以促进作物的生长。在本研究砷含量水平下,可以发现小白菜的生长未受明显毒害影响,且在试验土壤砷浓度及氮素施用水平下,作物的生长及产量均好于对照。

2.2 氮肥形态及用量对土壤有效性砷的影响

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4HCO_3 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 3 种氮肥的施用不仅会影响砷污染土壤中作物的生长,还可对土壤中有效态砷含量构成一定影响。盆栽试验结束后,对不同氮肥处理及用量下的土壤有效态砷含量进行分析测定,相关结果如表 3 所示。

施用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4HCO_3 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 3 种氮肥

表 3 施用氮肥处理对土壤有效态砷含量的影响($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 3 Effect of applied nitrogen fertilizer on the available arsenic content in the soils($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

不同处理	不同用量处理	
	低量施氮 ($175 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ 土}$)	高量施氮 ($350 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ 土}$)
CK	$0.025 \pm 0.002\text{b}$	$0.025 \pm 0.002\text{d}$
NH_4HCO_3	$1.235 \pm 0.372\text{a}$	$0.787 \pm 0.131\text{c}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$0.905 \pm 0.107\text{a}$	$0.993 \pm 0.037\text{b}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$1.226 \pm 0.188\text{a}$	$1.261 \pm 0.005\text{a}$

处理的土壤有效态砷含量,均显著高于不施氮肥处理,并达到 $P < 0.05$ 的显著性水平。除 NH_4HCO_3 处理外,随着施氮水平的增加,均可导致土壤有效态砷含量上升。 NH_4HCO_3 的低、高量处理的土壤有效态砷含量分别比 CK 提高了 1.210 、 $0.762 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比对照处理分别增加了 48.4 倍和 30.5 倍; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的低、高量处理分别比 CK 提高了 0.880 、 $0.968 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其增幅依次达 35.2 倍和 38.7 倍; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 低、高量处理分别比 CK 提高了 1.201 、 $1.236 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其增幅分别达到 48.0 倍和 49.4 倍。可以看出 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4HCO_3 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的施用均大幅提高了土壤有效态砷含量,其中,虽然 NH_4HCO_3 高量处理的有效态砷含量较低,但仍然比 CK 处理提高了 30.5 倍,而 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 处理最高比 CK 提高达 49.4 倍。

从 3 种氮肥处理结果来看,均显著提高了土壤的有效态砷含量,但是三者之间存在差异。其中, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 高量处理的土壤有效态砷含量最高,明显高于 NH_4HCO_3 高量处理及 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的两种施氮水平处理,而 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 低量处理的土壤有效态砷含量虽略低于 NH_4HCO_3 低量处理,但两者水平基本相当;在所有处理中,以 NH_4HCO_3 高量处理的土壤有效砷含量水平最低。与原土($0.028 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比,各施用氮肥处理的土壤有效态砷含量分别比原土提高 $26.8 \sim 43.6$ 倍,大大提高了土壤有效砷含量。由此看来,化学氮肥的施用不论是相对于 CK 处理还是原土都显著提高了土壤有效砷含量。

2.3 氮肥形态对小白菜吸收砷的影响

通过对试验结束后的小白菜进行取样并分析植株内砷浓度,结合生物产量计算整个生育期小白菜砷吸收量,以此为基础进行统计分析的相关结果如表 4 所示。不同形态氮肥的施用,对小白菜吸收砷的状况造成了明显影响。从植物地上部砷浓度看,除 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

表 4 施用氮肥处理对小白菜植株砷吸收量的影响

Table 4 Effect of application nitrogen fertilizer on the uptake amount of arsenic by Pakchoi

指 标	氮形态	不同用量处理	
		低量施氮(175 mg N·kg ⁻¹ 土)	高量施氮(350 mg N·kg ⁻¹ 土)
植物地上部砷浓度/mg·kg ⁻¹	CK	1.270±0.110b	1.270±0.110b
	NH ₄ HCO ₃	2.150±0.096a	1.589±0.036a
	CO(NH ₂) ₂	1.296±0.091b	1.070±0.116b
	Ca(NO ₃) ₂	0.784±0.013c	1.523±0.081a
植株砷吸收量/μg·盆 ⁻¹	CK	5.48±2.24c	5.48±2.24c
	NH ₄ HCO ₃	29.14±10.69a	16.71±2.08b
	CO(NH ₂) ₂	14.68±3.46b	9.59±6.08b
	Ca(NO ₃) ₂	9.77±1.86b	20.59±1.39a

低量处理外,其他处理下的含量均比对照有不同程度的升高或基本持平(即与对照差异不显著),而NH₄HCO₃两处理和Ca(NO₃)₂高量处理下的植物砷含量增加最为显著,且达 $P<0.05$ 的显著性水平。从植物吸收总砷的情况看,Ca(NO₃)₂、NH₄HCO₃和CO(NH₂)₂3种氮肥的施用,大大提高了小白菜植株的砷吸收量,其中NH₄HCO₃在施氮量分别为175、350 mg·kg⁻¹两水平下,小白菜吸收砷的量与CK相比均达到 $P<0.05$ 的显著性水平。从不同施肥量的分析结果看,NH₄HCO₃低、高量处理的小白菜砷吸收量分别比CK提高了23.659、11.228 μg·盆⁻¹,增幅达到431.8%、204.9%;尿素的低、高量处理则分别比CK提高了9.199、4.111 μg·盆⁻¹,增幅达到167.9%、75.0%;Ca(NO₃)₂的低、高量处理分别比CK提高了4.295 μg·盆⁻¹、15.114 μg·盆⁻¹,增幅达到78.3%、275.7%。由此可见,对于CO(NH₂)₂、NH₄HCO₃处理而言,低施肥量相比于高施肥量更有利于植物对砷的吸收,而Ca(NO₃)₂处理则相反,氮肥施用后导致小白菜对土壤砷吸收的这种特性差异,可能主要与铵态氮肥、酰胺态氮肥与硝态氮肥的形态差异有关。

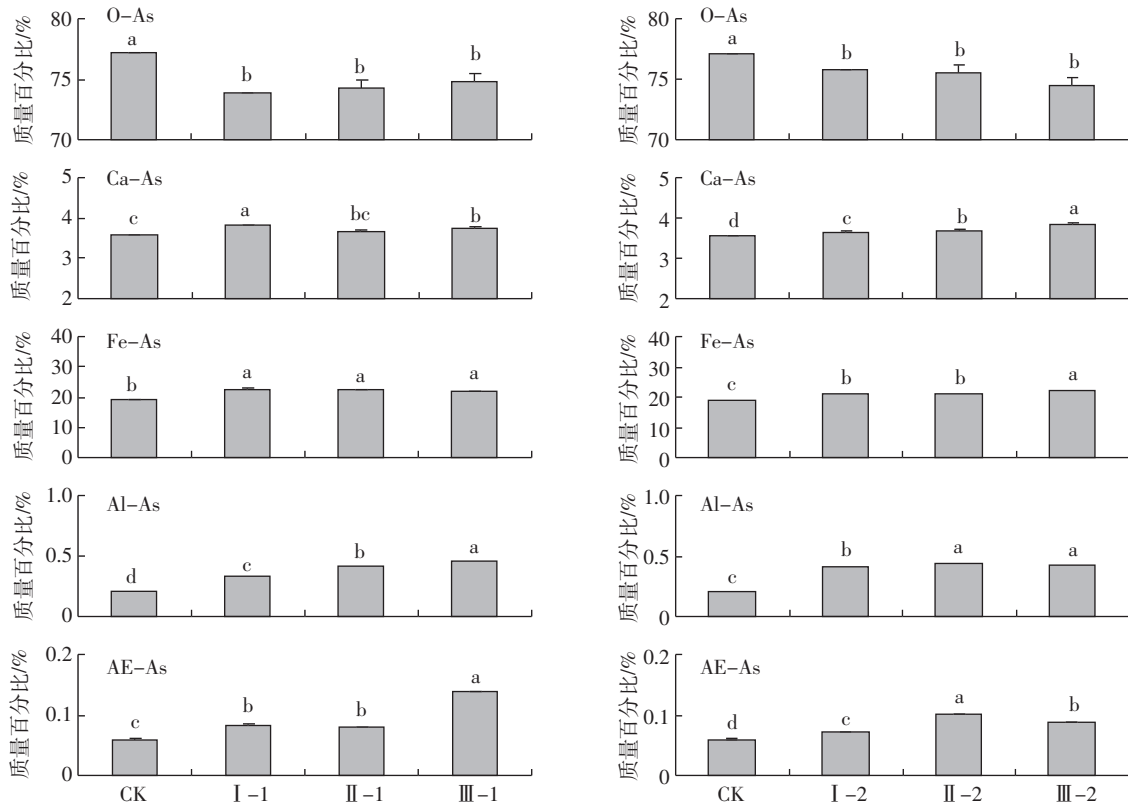
为了更好地探索化学氮肥对植株吸收砷的影响,进一步探讨了施用不同类型氮肥后土壤中有效态砷的变化与小白菜植株砷吸收量的关系,结果表明,以NH₄Cl提取的土壤有效态砷含量与小白菜植株砷吸收量间表现为显著正相关($P<0.05$),并可用线性方程 $y=0.015x+0.0024$ 来表示,其中, y 为植物砷吸收量(mg·盆⁻¹), x 为土壤有效态砷含量(mg·kg⁻¹)。这反映出随着土壤中有效态砷含量的升高,小白菜植株砷吸收量呈显著线性增加的趋势,提高了土壤的有效态砷含量,使小白菜从土壤中吸收累积砷的程度升高,健康风险增加。

2.4 氮肥施用形态及用量对土壤中结合形态砷含量的影响

砷在土壤中的生物有效性往往与其形态紧密相关,为了更好地揭示氮肥施用对生物有效性的影响,分析了试验结束后土壤结合形态砷含量状况,相应结果如图1所示。

从不同施肥处理下易溶态砷(AE-As)、钙型砷(Ca-As)、铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)及残渣态砷(O-As)含量及其比例看,5种不同形态的砷以O-As含量最高,占土壤总砷含量比例的73.2%~78.4%;其次是Fe-As,占总砷含量的17.6%~22.7%,再次是Ca-As和Al-As;含量最低的是AE-As,仅占总砷的0.06%~0.2%。各结合形态砷含量分布由高至低的排序:O-As>Fe-As>Ca-As>Al-As>AE-As,这5种砷形态中,以易溶性砷所占比例最低。

从各不同氮肥处理来看,与对照不施肥比较,除O-As含量均有不同程度的降低外,其他4种形态砷(AE-As、Al-As、Fe-As、Ca-As)的含量均有不同程度的提高,说明氮肥施用促进植物生长的同时,也导致土壤砷被不同程度地活化。其中,易溶态砷AE-As含量增幅20%~132%,以Ca(NO₃)₂低量处理的含量较高,明显高于其他处理,这可能与Ca(NO₃)₂的施用导致土壤pH值升高的同时,提高了土壤砷的活性有关,而其高量处理下由于土壤中更多活化的砷被植物吸收,则导致植物收获带走的砷比低量施氮情况下更多有关,在各施氮处理中以NH₄HCO₃高量处理含量相对较低;从铝砷的含量看,各氮肥处理下铝砷含量增幅100%~121.2%,其中亦以Ca(NO₃)₂低量处理含量最高,以NH₄HCO₃高量处理增加幅度较小;就铁砷而言,各施氮处理铁砷均比对照有所增加,其增加幅度10.7%~19.2%,施用氮肥均显著增加



CK 为对照不施氮; I-1: NH_4HCO_3 低量; I-2: NH_4HCO_3 高量; II-1: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 低量; II-2: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 高量;

III-1: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 低量; III-2: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 高量; a、b、c 相同字母间表示差异不显著, 不同字母表示差异显著

CK as control without N addition; I-1: $175 \text{ mg N kg}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$; I-2: $350 \text{ mg N kg}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$; II-1: $175 \text{ mg N kg}^{-1} \text{CO}(\text{NH}_2)_2$;

II-2: $350 \text{ mg N kg}^{-1} \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; III-1: $175 \text{ mg N kg}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; III-2: $350 \text{ mg N kg}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Different letter among a, b, c means significant difference at $P < 0.05$, and same letter means no significant difference

图 1 不同氮肥处理下土壤结合形态砷的变化

Figure 1 Change of arsenic form in soils under different nitrogen application

了土壤铁砷的含量($P < 0.05$);钙砷虽然相比于前 3 个形态砷的增加比例相对较小,增幅为 1.8%~7.8%;从残渣态砷含量看,施用氮肥后各处理土壤中的含量均显著低于对照处理($P < 0.05$),以 NH_4HCO_3 低量处理降低程度最大,降幅 4.3%,其次为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 高量处理、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 低量处理及 NH_4HCO_3 高量处理,而 NH_4HCO_3 高量处理的残渣态含量相对较高,变化幅度最小。残渣态含量的降低表明土壤更多的残渣态砷转化为其他 4 种形态的砷而被植物吸收,这与本研究得出 NH_4HCO_3 低量处理下小白菜植株吸收砷量最高的结果一致。由此看来,在各施肥处理下,土壤中砷结合形态发生了明显变化,且主要发生由残渣态 O-As 向 AE-As、Al-As、Fe-As、Ca-As 这 4 种形态砷的转化,使得土壤中的砷活性及植物可利用态砷的含量增加。

3 讨论

在土壤条件、环境因素的影响下,经吸附解吸、沉淀溶解、络合螯合等一系列物理化学过程,可导致重金属的生物有效性、植物毒性等方面发生改变,土壤本身含有的活性硅、铁、铝、锰、粘粒状况、胶体组分及 pH、温度、氧化还原电位、离子强度等环境因素都会影响重金属行为及活性^[20]。同样,在土壤施肥等农艺措施的影响下,上述因素亦会发生改变,导致重金属在土壤中的植物有效性可能会受到抑制或促进^[21]。

氮肥进入土壤后,首先改变了土壤 pH,从而影响土壤重金属的活性。当植物吸收 NH_4^+ 和 NO_3^- 时,根系分泌不同的离子,吸收 NH_4^+-N 时引起 H^+ 的分泌,造成根际周围酸化,而吸收 NO_3^--N ,植物分泌 OH^- ,造成根际碱化^[22],植物根际产生的酸性或碱性环境会直接

影响土壤对砷的释放固定,从而影响土壤砷的生物有效性和植物对砷的吸收。根据赵晶等的研究结果,施用铵盐和尿素的处理 pH 值均显著低于对照土壤,各氮肥处理的土壤 pH 值高低顺序为硫酸铵<氯化铵<高量尿素<低量尿素<硝酸铵^[21]。楼玉兰等研究表明^[8],铵态氮肥能降低根际土壤的 pH,提高根际土壤中的重金属活性,促进玉米对重金属的吸收。另据李波等的研究^[24],根据作物体内镉浓度降低效果,可以得出同一施氮水平下,不同形态氮肥施用导致相应土壤 pH 值由高至低的排序大致为:Ca(NO₃)₂>NH₄HCO₃>CO(NH₂)₂>(NH₄)₂SO₄。在本研究中,在小白菜收获后,测定各氮素处理下土壤 pH 值,发现不同氮肥形态导致土壤 pH 值由低至高的顺序大致为:高量尿素<低量尿素<高量 NH₄HCO₃<低量 NH₄HCO₃<低量 Ca(NO₃)₂<高量 Ca(NO₃)₂,与前人的研究结果类似。本研究亦以 Ca(NO₃)₂ 和 NH₄HCO₃ 低量处理下 pH 值较高,而尿素处理的 pH 值较低,与相应土壤中有效砷含量较低的规律一致。由于 As 是类重金属元素,酸性环境有利于砷的吸附,随着土壤 pH 值的升高,会促进土壤中砷的释放^[25],必然导致土壤有效态砷含量增加,这与 Yang 等研究认为较低的 pH 可大幅度降低砷的生物有效性结果一致^[26]。另据刘小燕等的研究^[12],随着尿素施用量的增加,导致土壤 pH 值升高的同时,也导致土壤交换态砷含量增加。本研究中随着尿素施用量的增加,土壤有效砷也明显升高,与前人研究得出的规律具有较好的一致性。结合生物量考虑地上部植株收获物吸收砷的总量,仍以 Ca(NO₃)₂ 高量和 NH₄HCO₃ 低量处理较高,而 CO(NH₂)₂ 高量处理的植株砷浓度及吸收砷量均最低。总体来看,施用各形态的氮肥,会导致土壤有效态砷含量的增加,同时导致植物吸收砷的总量增加,且两者间呈现显著正相关关系。但比较而言,施用 CO(NH₂)₂ 尿素带来的环境风险相对较低,高量施用 Ca(NO₃)₂ 及 NH₄HCO₃ 的两种氮肥施用水平下的砷环境风险均较高。

从本研究实验处理下土壤中各形态砷含量及组成比例看,土壤中的砷主要以残渣态存在,其他形态砷含量依次为铁型砷>钙型砷>铝型砷>易溶态砷,与胡留杰等的研究结果基本一致^[27]。与此同时,不同形态氮肥施用后,不仅导致土壤中有效态含量增加,还发生了不同形态砷之间的相互转化,主要表现为,与对照相比,各处理的残渣态砷含量及比例下降,而其他形态砷包括易溶态砷、铁型砷、铝型砷、钙型砷含量及比例的上升。总体来说,在各氮肥处理下,土壤中砷

的形态主要发生了由残渣态向其他形态砷的转化,导致植物可利用态砷的含量增加。一般说来,只有残渣态的砷是生物无效砷,而易溶态、铁铝等氧化物结合态的砷,在土壤理化条件变化与土壤微生物和微体动物作用下导致砷结合矿物相态或粒径改变时,均有可能释放而成为有效砷^[28],在本研究中,不同的氮肥处理下,发生了由残渣态砷向其他形态砷的转化,从而导致土壤砷的释放及植物可利用态砷含量的增加。

4 结论

(1)施用 Ca(NO₃)₂、NH₄HCO₃、CO(NH₂)₂ 3 种氮肥均显著提高了小白菜生物量及土壤有效态砷含量 ($P<0.05$),同时导致植株吸收砷含量的增加,其中,以 Ca(NO₃)₂ 高量处理及 NH₄HCO₃ 低量处理最为突出,随着施氮量的增加,Ca(NO₃)₂ 处理下土壤有效砷和地上部植物砷浓度均随着施氮量的增加而升高,而 NH₄HCO₃、CO(NH₂)₂ 处理则相反。

(2)污染土壤中结合形态砷含量顺序为 O-As>Fe-As>Ca-As>Al-As>AE-As,除了 O-As 所占比例最高外,Fe-As 次之,再次是 Ca-As,而易溶态砷所占比例最小。施用 3 种不同形态氮肥后,发生了土壤中残渣态砷向易溶态等形态砷的转化,土壤中有效砷和植物对砷的吸收增加。

(3)比较而言,虽然不同形态氮肥的施用均促进了小白菜植株的生长,但鉴于氮肥施用可导致植物吸收砷量及土壤有效砷含量的升高,在砷污染区耕作时大量施用 Ca(NO₃)₂ 和使用 NH₄HCO₃ 作肥料时需谨慎,而施用尿素的环境健康风险相对较低。

参考文献:

- [1] Centeno J A, Mullick F G, Martinez L, et al. Pathology related to chronic arsenic exposure[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110: 883-886.
- [2] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 925-932.
- [3] 和秋红, 曾希柏, 李莲芳, 等. 好气条件下不同形态外源砷在土壤中的转化[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(12):3212-3216.
HE Qiu-hong, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, et al. Transformation of different exogenous arsenic forms in soil under aerobic condition[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(12):3212-3216.
- [4] 曾希柏, 和秋红, 李莲芳, 等. 淹水条件对土壤砷形态转化的影响[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(11):2997-3000.
ZENG Xi-bai, HE Qiu-hong, LI Lian-fang, et al. Influence of flooding on form transformation of soil arsenic[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*

- ogy, 2010, 21(11):2997-3000.
- [5] Rothwell J J, Taylor K G, Ander E L, et al. Arsenic retention and release in ombrotrophic peatlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 1405-1417.
- [6] 耿志席, 刘小虎, 李莲芳, 等. 磷肥施用对土壤中砷生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2338-2342.
- GENG Zhi-xi, LIU Xiao-hu, LI Lian-fang, et al. Effects of phosphorus fertilization on the bioavailability of arsenic in soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2338-2342.
- [7] Tu S X, Ma L. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2003, 50:243-251.
- [8] 楼玉兰, 章永松, 林咸永. 氮肥形态对污泥农用土壤中重金属活性及玉米对其吸收的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2005, 31(4): 392-398.
- LOU Yu-lan, ZHANG Yong-song, LIN Xian-yong. Effects of forms of nitrogen fertilizer on the bioavailability of heavy metals in the soils amended with biosolids and their uptake by corn plant[J]. *Journal of Zhejiang University(Agriculture & Life Science Version)*, 2005, 31(4): 392-398.
- [9] Kotsiras A, Olympios C M, Drosopoulos J, et al. Effects of nitrogen form and concentration on the distribution of ions within cucumber fruits[J]. *Scientia Horticulturae—Amsterdam*, 2002, 95: 175-183.
- [10] Sas L, Marschner T, Römhild V, et al. Effect of nitrogen forms on growth and chemical changes in the rhizosphere of strawberry plants [J]. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2003, 25: 241-247.
- [11] Uddin Md S, Kurosawa K. Effect of chemical nitrogen fertilizer application on the release of arsenic from sediment to groundwater in Bangladesh[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 4: 294-302.
- [12] 刘小燕, 曾清如, 周细红, 等. 尿素施用对砷污染土壤 pH 值及砷活性的影响[J]. 土壤通报, 2008, 39(6): 1441-1444.
- LIU Xiao-yan, ZENG Qing-ru, ZHOU Xi-hong, et al. The short-term changes of soil pH and available As by fertilizing urea in contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(6): 1441-1444.
- [13] Liao X Y, Chen T B, Xie H, et al. Soil As contamination and its risk assessment in areas near the industrial districts of Chenzhou City, Southern China[J]. *Environ International*, 2005, 31: 791-798.
- [14] 苗金燕, 何峰, 魏世强, 等. 紫色土外源砷的形态分配与化学、生物有效性[J]. 应用生态学报, 2005, 16(5): 899-902.
- MIAO Jin-yan, HE Feng, WEI Shi-qiang, et al. Forms and bioavailabilities of exogenous arsenic in purple soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16(5):899-902.
- [15] EPA 3010A [EB/OL]. www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/testmain.htm. revision2, 1996, 3010A:1-5.
- [16] Tessier A, Campbell G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51:844-85.
- [17] Onken B M, Adriano D C. Arsenate availability in soil with time under saturated and unsaturated conditions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61:746-752.
- [18] Jackson S E, Dick W A. Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting arsenic from four western New York soils[J]. *Soil Science Society of America Journal- Proceedings*, 1979, 43(2):304-330.
- [19] 胡留杰, 曾希柏, 何怡忱, 等. 外源砷形态和添加量对作物生长及吸收的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2357-2361.
- HU Liu-jie, ZENG Xi-bai, HE Yi-chen, et al. Influence of different speciation and added amounts of outer source arsenic on rape (*Brassica campestris*) growth and absorption of arsenic[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2357-2361.
- [20] Smith E, Kempson I, Juhasz A, et al. Localization and speciation of arsenic and trace elements in rice tissues[J]. *Chemosphere*, 2009, 76:529-535.
- [21] Hassan M J, Wang F, Ali S, et al. Toxic effect of cadmium on rice as affected by nitrogen fertilizer form[J]. *Plant and Soil*, 2005, 277:359-365.
- [22] Wallace A. Excess trace metal effects on calcium distribution in plants [J]. *Communications in Soil Science Plant Analysis*, 1979, 10(1-2):473-479.
- [23] 赵晶, 冯文强, 秦鱼生, 等. 不同氮磷钾肥对土壤 pH 和镉有效性的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(5): 953-961.
- ZHAO Jing, FENG Wen-qiang, QIN Yu-sheng, et al. Effects of application of nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers on soil pH and cadmium availability[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5): 953-961.
- [24] 李波, 青长乐, 周正宾, 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.
- LI Bo, QING Chang-le, ZHOU Zheng-bin, et al. Effects of nitrogen, phosphorus and organic matter on heavy metal behavior in soils and its application of controlling pollution[J]. *Agro-environmental Protection*, 2000, 19(6): 375-377.
- [25] 陈静, 王学军, 朱立军. pH 对砷在贵州红壤中的吸附的影响[J]. 土壤, 2004, 36(2): 211-214.
- CHEN Jing, WANG Xue-jun, ZHU Li-jun. Effect of pH on adsorption and transformation of arsenic in red soil in Guizhou[J]. *Soils*, 2004, 36(2): 211-214.
- [26] Yang J, Barnett M O, Jardine P M et al. Adsorption sequestration and bioaccessibility of As(V) in soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36:4562-4569.
- [27] 胡留杰, 曾希柏, 白玲玉, 等. 山东寿光设施菜地土壤砷含量及形态[J]. 应用生态学报, 2011, 22(1): 201-205.
- HU Liu-jie, ZENG Xi-bai, BAI Ling-yu, et al. Concentration and speciation of arsenic in greenhouse vegetable soil in Shouguang County of Shandong Province[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(1):201-205.
- [28] Semple T K, Doick J K, Jones C K. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38:228-231.