

不同钾肥对水稻镉吸收和运移的影响

衣纯真 傅桂平 张福锁

(中国农业大学资源和环境学院,北京 100094)

摘要: 研究了镉污染的水稻土上三种钾肥,即 KCl, K₂SO₄和 KNO₃ 对水稻在不同生育期吸收累积 Cd 的影响。结果表明:Cl⁻对水稻吸收 Cd 有促进作用,而且 K⁺和 Cl⁻对水稻吸收 Cd 的促进作用,在不同生育期表现的程度不一样。SO₄²⁻显著降低水稻对 Cd 的吸收,降低糙米中 Cd 的含量。在稻田施加 KCl,增加了土壤交换态 Cd 的含量。

关键词: 水稻; 钾肥; Cl⁻; Cd 吸收和运移; 生育期

中图分类号: S511.1; S143.72

自 60 年代日本富山县神通川流域发生骨痛病,是由上游铅锌矿采冶废弃物中镉对河水和稻田土壤污染造成的,从而 Cd 被认为是最重要的污染元素之后,受到广大科学工作者的关注。我国经调查发现,农田遭受不同程度的镉污染,大部分分布在江西、湖北、湖南、广西、辽宁等铅锌矿和其他重金属污染区。无论从污染面积或污染程度均有增无减。通过污水灌溉或污泥使用等途径在农田逐步积累,再经食物链进入人体导致骨萎缩、周身关节疼痛等疾病,其受害程度之高,引起人们对 Cd 污染的研究和治理日益重视起来^[1~3]。

已被 Cd 污染的农田,要将 Cd 从农田去除,目前很困难。但在施肥方面能否减少作物对 Cd 的吸收,一直是人们未曾获知的问题。做这方面研究对 Cd 污染的土壤上正确施用肥料具有重要的指导意义。施用钾肥是重要的农业增产措施之一。我国农用钾肥绝大部分依靠进口,常用品种有氯化钾、硝酸钾和硫酸钾。三种钾肥对 Cd 污染土壤上植物吸收和运移 Cd 有什么影响是本试验的目的。本文研究三种钾肥对水稻吸收镉的影响机理,具有重要的现实意义和理论意义。

1 试验设计与方法

1.1 试验设计 供试作物为水稻,远诱一号。供试土壤取自沈阳市张士灌区 Cd 污染的水稻田土。该地区土壤为草甸棕壤,质地为粘土。土壤取自耕作层,风干后过筛 1 cm,充分混匀,其主要的农化性状见表 1。

表 1 张士灌区 Cd 污染土壤的基本性状

Table 1 The basic soil properties of Cd-contaminated soil sample in Shenyang

| 全氮 Total N g·kg ⁻¹ | 碱解氮 Alka. hydro. N (mg·kg ⁻¹) | 速效钾 Readily avai. K | 速效磷 Olsen P | 有机质 O. M. g·kg ⁻¹ | pH | 氯离子 Cl ⁻ (mg·kg ⁻¹) | 全镉 Total Cd | CEC me·kg ⁻¹ | 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ NO ₃ -Cd (mg·kg ⁻¹) | 0.1 mol·L ⁻¹ HCl -Cd (mg·kg ⁻¹) |
|-------------------------------------|---|---------------------------|----------------|------------------------------------|-----|---|-------------------|----------------------------|--|--|
| 2.13 | 11.0 | 128 | 24.0 | 27.3 | 6.0 | 114 | 4.08 | 325 | 0.24 | 3.48 |

收稿日期: 1995-07-20

试验设计:水稻试验分营养期、开花期、成熟期三次采样。试验用盆 20 m×20 cm 瓷盆,每盆栽土 4 kg。试验设置为施钾肥,即 KCl, K₂SO₄, KNO₃ 各施(K₂O)0.6 g/kg 和不施钾肥(CK)四种处理,各处理均有 3 个重复。各处理施尿素(N)0.4 g/kg,磷酸三二氨(P₂O₅)0.2 g/kg。水稻在苗期时移栽入盆并定株。

1.2 分析方法 土壤全 Cd 的测定用王水-高氯酸消化法。土培条件下植株中含 Cd 测定用硝酸-高氯酸消化法。

以上各方法所得待测液均用日立 Z-8000 型原子吸收分光光度计测定(附设石墨炉测定装置)。

2 结果与讨论

2.1 不同钾肥对水稻营养期、开花期、成熟期吸收 Cd 的影响 从水稻各个生育期的干物重数据看出(表 2),水稻长势基本一致,各施钾肥处理均没有明显的增产趋势,说明土壤本身供钾充足。

表 2 施用钾肥对水稻各生育期干物重的影响

Table 2 The effects of three potash fertilizers on dryweight at different growth periods in rice

| 项目 Item | 营养期 Nutritive period | | | | 开花期 Flowering period | | | | 成熟期 Ripening period | | | |
|---|----------------------|-----|--------------------------------|------------------|----------------------|------|--------------------------------|------------------|---------------------|------|--------------------------------|------------------|
| | CK | KCl | K ₂ SO ₄ | KNO ₃ | CK | KCl | K ₂ SO ₄ | KNO ₃ | CK | KCl | K ₂ SO ₄ | KNO ₃ |
| 干物重 Dryweight g·pot ⁻¹ | 7.7 | 7.3 | 8.7 | 6.7 | 11.5 | 10.1 | 13.7 | 14.0 | 23.1 | 26.3 | 34.5 | 23.9 |

施钾肥和未施钾肥处理的水稻营养期吸收 Cd 的差异见图 1。施用 KCl 的水稻,其地上部分累积 Cd 的量明显高于 K₂SO₄ 和 KNO₃ 处理;而 K₂SO₄, KNO₃ 处理与对照(CK)相比均无显著差异。这应归结为 Cl⁻ 的效果,因而可认为土壤培养条件下,Cl⁻ 对水稻吸收 Cd 有明显的促进作用。

因为 Cd²⁺ 与 Cl⁻ 络合的稳定性很强,仅次于 Hg, 而比 Zn, Ni, Pb, Cr 等离子能力都强^[4,5]。它依据溶液中 Cl⁻ 的不同浓度而分别主要以 CaCl⁺, CdCl⁺, CdCl₂⁰, CdCl₃⁻ 和 CdCl₄²⁻ 等形式存在。在土壤中由于 Cd²⁺ 和 Cl⁻ 的络合作用,大大提高了溶液中 Cd 的浓度,而被土壤吸附的 Cd 显著减少。同时, Cd 的迁移能力也大大增强^[6,7]。这个观点已为大多数研究者所证实。但 Cl⁻ 的存在是否能促进植物对 Cd 的吸收和运移,却是研究者争议的问题^[8]。

由于加入 KCl, 导致大量 Cd 从土壤颗粒表面进入溶液中致使溶液中 Cd 的总量增加, 从而 Cd 以 CdCl⁺ 形式存在的比例增加了, Cd²⁺ 量相对或绝对减少, 因此又怎样能促进水稻对 Cd 的吸收呢? 这主要应从土壤元素的移动和吸收来解释。根系吸收元素有三种途径: 截获、质流和扩散。一般情况下, 质流、扩散是主要方式。而土壤溶液中高含量元素如 Ca²⁺ 主要通过质流方式, 而低含量养分则主要以扩散途径被吸收。土壤溶液中 Cd 的浓度显然很低, 又由于根系的吸收必然在近根区出现 Cd 的浓度梯度, 并出现 Cd 的亏缺区。因此决定植物吸

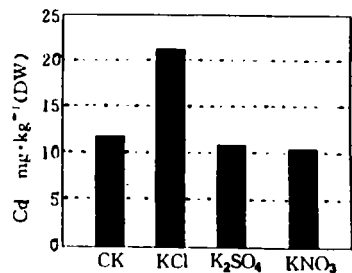


图 1 钾肥对水稻营养期体内 Cd 含量的影响

Fig. 1 The uptake of Cd by nutritive period in rice

收 Cd 数量的因素主要在于土壤溶液中 Cd 的总浓度,因为根系周围溶液中由于 Cd^{2+} 被吸收而导致 Cd^{2+} 浓度降低,因而新扩散来的 CdCl^+ 等络合形态可由于络合动态平衡关系而释放 Cd^{2+} 被植物吸收,所以尽管 CdCl^+ 不能被植物直接吸收,但由于土壤溶液中总 Cd 浓度增加,同样可经转化后被植物间接吸收。同时由于 CdCl^+ 只荷一单位电荷,所以在土壤溶液中迁移能力比 Cd^{2+} 要强。因此,土培条件下 Cl^- 促进水稻对 Cd 的吸收,一方面是因为增加土壤溶液中 Cd 的总浓度;另一方面是因为增强了 Cd 在土壤溶液中的迁移能力,所以说用富含 Cl^- 的水灌溉农田会明显增加水稻对 Cd 的吸收,可认为是由于部分吸附态 Cd 向 CdCl_2^0 络合态转化而导致吸附态 Cd 有效化的结果^[1,9]。

土壤对 Cl^- 的吸附作用很微弱,甚至为负吸附,现假设土壤中 Cl^- 全部进入土壤溶液中,并测知水稻生长时土壤的水土比为 0.46:1,根据土壤本身含 Cl^- 量和以 KCl 形式施入的 Cl^- 量,得知土壤含 Cl^- 为 $34.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据化学平衡式从理论上可计算出,该土壤溶液中各种形态 Cd 所占比例是, CdCl^+ 占 69.0%, Cd^{2+} 占 20.9%, CdCl_2^0 占 9.9%, CdCl_3^- 仅占 0.2%,而 CdCl_4^{2-} 可忽略。由于 Cl^- 的增加, Cd^{2+} 离子的活度下降,与 Cd^{2+} 维持动态平衡的吸附态 Cd 便有一部分进入土壤溶液中,从而提高土壤中 Cd 的有效性。

水稻进入开花期后,施用 KCl 的水稻,其体内 Cd 的含量远高于 K_2SO_4 , KNO_3 和 CK 处理的(见图 2)。同时经 K_2SO_4 和 KNO_3 处理后的水稻,其叶和茎中 Cd 的含量都显著高于对照的,由图 2 可看出。这可能是由于 K^+ 对土壤 Cd 的交换作用所致。因本试验用土有机质含量较高,阳离子交换量也很高(表 1),交换态 Cd 占相当大的比例。当加入 K^+ 后,交换态 Cd 被交换到溶液中,有利于水稻吸收,从而施钾肥的水稻比不施钾肥的水稻,其体内 Cd 含量较高^[10]。

水稻进入成熟期后,经 KCl, K_2SO_4 , KNO_3 , CK 四种处理后的水稻体内 Cd 含量发生明显分化。经 KCl 处理的水稻,其地上各部分(叶、茎、谷壳、糙米)中 Cd 的含量显著高于其他三个处理(图 3),说明 Cl^- 促进了水稻对 Cd 的吸收,提高了水稻成熟期体内各部分 Cd 的含量。而经 K_2SO_4 处理的水稻,其地上各部分 Cd 含量都显著低于其他三个处理。这可认为在淹水条件下氧化还原电位下降, SO_4^{2-} 转化成 S^{2-} 后,由于与 Cd^{2+} 形成 CdS 沉淀而降低了 Cd 的有效性,因此吸收更少。依据本试验可计算出,施 KCl 的水稻比施 KNO_3 和不施钾肥(CK)的水稻,其叶中 Cd 含量分别提高 21.5% 和 57.5%;茎中 Cd 提高 33.1% 和 40.0%;谷壳 Cd 比 CK 高出 31.7%,而与 KNO_3 比较不显著;糙米 Cd 比 CK 高出 33.7%,而与 KNO_3 比较也相差不大。由此可看出, Cl^- 对 Cd 在水稻体内的累积有促进作用。经 K_2SO_4 处理后的水稻与 CK 和 KNO_3 处理比较,其叶中 Cd 分别下降 41.2% 和 54.5%;茎中 Cd 分别下降 61.7% 和 63.3%;谷壳中 Cd 分别下降 73.2% 和 81.2%;糙米中 Cd 分别下降 32.5% 和 51.3%;这说明 SO_4^{2-} 降低了水稻体内 Cd 的含量,抑制了水稻对 Cd 的吸收。而 KNO_3 处理的与 CK 相比较,水稻叶、茎、壳、糙米中 Cd 分别提高 29.4%, 5.2%, 42.8% 和 38.6%,这反

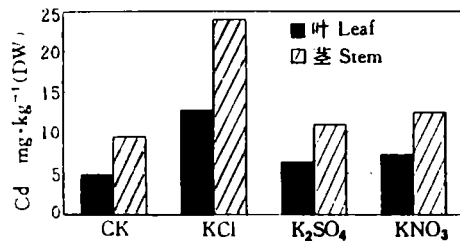


图 2 钾肥对水稻开花期体内 Cd 含量的影响
Fig. 2 The uptake of Cd by flowering period in rice

映出 K^+ 对水稻吸 Cd 有促进作用, 因为 K^+ 交换土壤表面的 Cd^{2+} , 从而提高土壤 Cd 的有效性所致。

从水稻营养期、开化期、成熟期(图 1, 2, 3)来看, 经 KNO_3 、CK 处理的相比较, 在营养期 K^+ 对水稻吸收 Cd 的影响不明显, 到开花期后, K^+ 促进水稻吸收 Cd 的作用逐渐显示出来。

2.2 水稻体内 Cd 的分布与转移

水稻开花期和成熟期地上各部 Cd 的分布见表 3, 4。

水稻开花期地上部吸 Cd 总量平均为 $107 \mu g$, 其叶中含 Cd 占地上部总 Cd 量 65.1%~86.2%, 平均 74.9%, 茎中 Cd 占 13.4%~34.9%, 平均为 25.1%。可见水稻地上部的 Cd 主要集中在叶片中(表 3)。

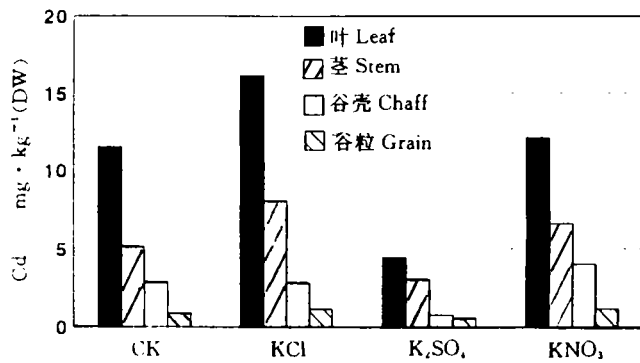


图 3 钾肥对水稻成熟期体内 Cd 含量的影响

Fig. 3 Tissue Cd content of rice in ripening period

表 3 水稻开花期体内 Cd 累积量的分布

m/μg

Table 3 The distribution of uptake Cd at flowering period in rice

| 钾肥 Potash fertilizer K ₂ O, g · kg ⁻¹ | 叶 Leaf | | 茎 Stem | | 地上部 Cd 总量 Shoot Cd amount |
|---|--------|----------|--------|----------|------------------------------|
| | Cd | % | Cd | % | |
| CK | 43.0 | 72.0 | 18.4 | 28.0 | 61.4 |
| KCl | 107.1 | 73.8 | 37.2 | 26.2 | 144.3 |
| K ₂ SO ₄ | 81.8 | 76.1 | 29.0 | 23.8 | 110.8 |
| KNO ₃ | 87.0 | 77.6 | 24.9 | 22.5 | 111.9 |
| X±SD | | 74.9±5.9 | | 25.1±5.9 | 107.1±6.5 |

水稻进入成熟期(表 4, 枯死老叶中的 Cd 未能计入)后, 由于体内养分的再分配, Cd 分布也发生变化, 地上部累积的 Cd 总量平均为 $112.9 \mu g$, 与开花期相比增幅不明显, 一方面因很多枯死的落叶未能计入 Cd 的数量, 同时水稻体内的 Cd 主要集中在前期吸收, 进入生殖生长后 Cd 的吸收很少。水稻成熟期叶片中 Cd 的数量占地上部总 Cd 量 33.3%~61.7%, 平均为 51.9%; 茎中 Cd 量占 28.8%~54.2%, 平均为 37.3%; 谷壳中 Cd 量在 1.4%~5.6%, 平均 3.4%; 糙米中 Cd 在 2.4%~9.6%, 平均 6.9%, 与开花期比较, 叶片中累积的 Cd 比例下降, 茎中 Cd 比例上升, 这主要是因为进入生殖生长以后 Cd 随干物质在体内重新分配的结果。叶中 Cd 在生长后期出现负积累, 而茎中 Cd 一方面有一部分转移到生殖器官, 另一方面又有根系新吸收的 Cd 来补充, 所以其百分数有所上升。Cd 在水稻体内的分配(总量)顺序为叶>茎>糙米>谷壳, 这与水稻体内 Cd 含量(浓度)的顺序: 茎>叶>谷壳>糙米是不同的。

2.3 水稻收获后不同钾肥处理的土壤有效镉的差异 水稻收获后测定土壤的交换态镉(含水溶态 Cd, 以下同)和有效态镉(表 5)。

表4 水稻成熟期体内Cd累积量的分布

m/ μg

Table 4 The distribution of uptake Cd at ripening period in rice

| 钾肥 Potash fertilizer $\text{K}_2\text{O}, \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 叶 Leaf | | 茎 Stem | | 谷壳 Chaff | | 糙米 Grain | | 总 镉 Total Cd |
|--|----------------|------|----------------|------|---------------|-----|---------------|-----|------------------|
| | Cd | % | Cd | % | Cd | % | Cd | % | |
| | CK | 31.6 | 41.7 | 37.7 | 45.3 | 4.2 | 5.1 | 6.0 | |
| KCl | 101.9 | 55.3 | 65.7 | 35.6 | 5.4 | 2.9 | 11.0 | 6.2 | 184.4 |
| K_2SO_4 | 36.2 | 54.3 | 23.5 | 35.8 | 1.6 | 2.3 | 5.0 | 7.5 | 66.2 |
| KNO_3 | 71.0 | 52.3 | 39.7 | 34.2 | 4.0 | 3.3 | 7.2 | 6.3 | 121.9 |
| $\bar{X}\pm SD$ | 50.1 \pm 7.9 | | 37.7 \pm 5.7 | | 3.4 \pm 1.4 | | 6.9 \pm 3.7 | | 113.0 \pm 53.7 |

表5 水稻土中交换态和有效态镉的含量

m/ μg

Table 5 The content of the soil exchangeable and available Cd

| 钾 肥 Potash fertilizer $(\text{K}_2\text{O}, \text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 开花期 Flowering period | | 成熟期 Ripening period | |
|---|---|--|---|--|
| | 交换态 Cd Exchangeable ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | 有效态 Cd Provide ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | 交换态 Cd Exchangeable ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{NO}_3$) | 有效态 Cd Provide ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$) |
| | CK | 0.050d | 2.60a | 0.034c |
| KCl(0.6) | 0.071c | 2.66a | 0.067b | 2.69a |
| $\text{K}_2\text{SO}_4(0.6)$ | 0.045d | 2.47a | 0.038c | 2.67a |
| $\text{KNO}_3(0.6)$ | 0.049d | 2.67a | 0.036c | 2.66a |

不同钾肥处理下的土壤,其有效态Cd含量均无显著差异,说明施用不同钾肥(与CK比较)对土壤有效态Cd含量没有影响。对土壤交换态Cd含量,KCl处理后的土壤显著高于 K_2SO_4 和 KNO_3 处理,而施 K_2SO_4 和 KNO_3 后的土壤以及不施钾肥的土壤(CK)三者之间,其交换态Cd含量均无显著差异。说明KCl增加土壤交换态Cd含量主要是 Cl^- 的作用所致。施 K_2SO_4 的土壤,其交换态Cd含量并不显著低于 KNO_3 和CK处理的土壤,可能是因为淹水栽培条件下, SO_4^{2-} 虽可转化成 S^{2-} , S^{2-} 使土壤Cd有效性下降,但当取样测定土壤交换态Cd时,由于土壤经风干后,土壤原来的还原条件已变化,被 S^{2-} 固定的Cd很快恢复到原来的状态,所以 K_2SO_4 降低土壤交换态Cd含量的作用便不能被反映出来^[11,12]。

3 结论

①土培条件下,施用钾肥(KCl)时,其 Cl^- 对水稻吸收Cd有促进作用。土壤中加 Cl^- ,促进土壤Cd的解吸,Cd的络合形式 CdCl_2^{2-} 对植物的有效性介于自由离子态 Cd^{2+} 与土壤吸附态Cd之间,因此,土培中加 Cl^- ,使土壤中Cd的有效性提高。植物吸收Cd的总量受土壤溶液中Cd的总量所控制。

②在淹水栽培条件下,由于 SO_4^{2-} 的转化与 Cd^{2+} 形成CdS沉淀而降低了土壤中Cd的有效性,从而减少水稻对Cd的吸收,显著降低成熟期水稻体内Cd的含量。

③土培条件下, K^+ 增加了水稻开花期、成熟期体内Cd含量,说明 K^+ 在此条件下对水稻吸Cd有促进作用。

④施用KCl后,水稻成熟期叶中Cd的含量比不施钾肥(CK)高出36.5%,茎中Cd的含量高出28.6%,谷壳中Cd高出24.1%,糙米中Cd高出25.2%。而施 K_2SO_4 的水稻与 KNO_3 和CK处理相比,其叶中的Cd含量分别下降54.2%和40.6%,茎中Cd含量下降

63.3%和61.7%，谷壳中Cd下降81.3%和63.9%，糙米中Cd下降51.3%和32.5%。

总之，根据本试验结果可看出，加入 Cl^- 使Cd的各形态发生变化，使土壤中交换态Cd升高，有利于向植物吸收的形态转化。由于植物吸Cd是长期而持续的，因此，对于长期向大田施用钾肥(KCl)，必将对Cd污染的大田导致作物体内Cd含量升高的幅度大。所以在Cd污染的大田中应不施或尽量少施KCl，改施 K_2SO_4 或 KNO_3 等钾肥时情况要好些。

参 考 文 献

- 1 吴燕玉. 张士灌区镉污染综合防治技术的研究. 中国环境科学, 1985, 5(3): 2~6
- 2 Oliver D P. Cadmium in wheat-grin and milling products from some Australian flour mills. J Agric Res, 1993, 44(1): 1~10
- 3 Xilng L M, Lu R K. Influence of phosphate on transformation and plant uptake of Cadmium in Cd-amended Siols. Peosphere, 1991, 1(1): 63~72
- 4 李书鼎. 用 $^{115}\text{+}^{115\text{m}}\text{Cd}$ 研究 Cd^{2+} 和 Cl^- 对污灌土壤镉吸附的影响. 中国环境科学, 1985, 5(5): 16~18
- 5 Bingham F T, Strong J E, Sposito G. Influence of chlorie salinity on cadmium uptake by Swiss Chard. Soil Sci, 1983, 135: 160~165
- 6 陈涛, 吴燕玉. 张士灌区土壤中镉形态的探讨. 生态学报, 1985, (4): 300~305
- 7 董克虞, 陈家梅. 农作物对镉的吸收累积规律. 环境科学, 1981, 2(3): 6~12
- 8 Cabrera D, Yong S D, Rowell D L. The toxicity of Cadmium to baxlay plants as affected by complex formation with humic acid. Plant Soil, 1988, 105: 195~204
- 9 Sposito G, Bingham F T. J Plant Nutri, 1981, 3: 35~49
- 10 王宏康. 土壤中金属污染的研究进展. 环境化学, 1991, 10(5): 35~41
- 11 吴燕玉. 沈阳张士灌区镉污染生态的研究. 生态学报, 1989, 9(1): 21~26
- 12 熊礼明. 土壤溶液中镉的化学形态及化学平衡研究. 环境科学学报, 1993, 13(2): 150~156

Effect of Different Potash Fertilizers on Cd Uptake and Translocation in Rice

Yi Chunzhen Fu Guiping Zhang Fusuo

(College of Resources and Environment, CAU, Beijing 100094)

Abstract: Pot experiments were conducted to study the effects of three potash fertilizers, namely, KCl, K_2SO_4 and KNO_3 , on Cd uptake by rice. The results indicated that potassium chloride stimulated Cd uptake of rice on the Cd-contaminated siol, but the increment induced by KCl supply varied with growth stages. SO_4^{2-} reduced the Cd uptake of rice significantly and lowered Cd content in unpolished rice grains. KCl increased the soil exchangeable-Cd concentration.

Key words: rice; potash fertilizers; Cl^- ; uptake and translocation of Cd; growth stage