

几种物质对水稻吸收镉的影响及机理

熊礼明 鲁如坤

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

在添加Cd的红壤上, CaCO_3 、 Na_2SiO_3 、有机物均不同程度地抑制了水稻植株对Cd的吸收, 而磷酸盐和氯化物则促进了植株对Cd的吸收。 CaCO_3 和有机物促使土壤中交换态Cd向低有效性的络合态转化, 磷酸盐和氯化物则抑制这种转化。

镉(Cd)具有很高的生物毒性, 并且在土壤中具有较高的化学活性。同其它重金属相比, 镉更易被作物吸收而进入食物链对人体健康造成极大的威胁。我国目前受Cd污染的农田面积已超过16万亩, 个别污染土壤中的Cd的含量高达 $130\text{mg}/\text{kg}$ 土^[1]。对这些Cd污染的土壤进行治理已是比较迫切的问题。本文研究了一些物质对水稻吸收Cd的影响及其机理, 为治理镉污染土壤提供可靠方法的依据。

一、材料与方法

(一)供试土壤 供试土壤为红壤, 采自江西省鹰潭市中国科学院红壤生态试验站。土壤pH为4.73, 有机质含量 $7.0\text{g}/\text{kg}$ 土, 速效磷($0.5\text{mol}/\text{LNaHCO}_3$ 法) $3.0\text{mg}/\text{kg}$ 土, 全镉含量为 $0.118\text{mg}/\text{kg}$ 土。

(二)土壤添加Cd培养试验 取上述红壤 1.3kg 装入 1.5kg 容量的瓷钵中, 每盆添加Cd $8\text{mg}/\text{kg}$ 土(以 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 加入), 混匀后加水至约60%田间持水量, 培养2周后备用。

(三)不同无机物质对水稻吸Cd的影响试验 设6个处理: (1)CK, 即对照; (2)0.2% CaCO_3 ; (3)0.3% CaCl_2 ; (4)0.16% Na_2SiO_3 ; (5)0.12% NaH_2PO_4 ; (6)0.13% NaCl 。每处理3次重复。这些物质的加入量是使各处理的主要离子的添加浓度一致。另外, 所有处理均施P $50\text{mg}/\text{kg}$ 土, 并施以足够N、K等营养元素。肥料与土壤混匀后, 淹水植稻。第一季移栽水稻(协菲11号)每盆1株, 生长期7周。收获稻苗后烘干称重, 粉碎, 同时取钵钵土样供分析用。第一季收获后, 再种水稻, 每盆移栽6株, 补充适量的N、K营养液, 增补P $10\text{mg}/\text{kg}$ 土。生长8周后收获地上部, 同时取钵钵土样。

(四)有机物对水稻吸Cd的影响试验 用已添加Cd $8\text{mg}/\text{kg}$ 土的红壤, 施磷量(P)为 $60\text{mg}/\text{kg}$ 土。设3处理: CK(对照), 加稻草粉 $10\text{g}/\text{kg}$ 土; 加蔗糖 $5\text{g}/\text{kg}$ 土。每处理重复3次, 每盆移栽稻苗6株, 生长期坚持钵钵土壤淹水, 8周后收获稻苗, 钵钵土样供分析用。

(五)土壤中Cd的形态分级 参考Soon和Bates(1982)^[2]的分级方法。共分成3级, 即交换态、络合态和酸溶态。相应的浸提剂分别为 $1\text{mol}/\text{LNH}_4\text{OAc}$, $0.125\text{mol}/\text{LCu}(\text{OAc})_2$, $1\text{mol}/\text{LHNO}_3$ 。离心后测定上清液中Cd的浓度, 进行残留液校正后计算Cd在各形态中的分布, 以该形态中Cd的含量占全Cd的百分比表示。

(六)测定方法 溶液中Cd以原子吸收分光光度法测定, 植株样品用HNO₃消化, 除Cd外, 其它金属元素用等离子光谱测定。土壤pH以1:2.5土水比浸提, 电位法测定。

二、试验结果

(一)添加无机物对水稻吸Cd的影响

从表1可以看出, 试验添加的几种物质对水稻吸Cd有较大影响。与对照相比, 添加CaCO₃、Na₂SiO₃均降低了植株地上部Cd的含量和吸Cd总量, 但在第二季中, 这两种物质对水稻吸Cd的抑制作用减弱。而NaH₂PO₄、CaCl₂、NaCl在两季试验中均明显地促进了水稻植株对Cd的吸收, 其中尤以氯化物的影响最为明显, 虽然Cl⁻离子浓度较高时对水稻有毒害作用。

(二)添加有机物对水稻吸Cd的影响

由于供试土壤有机质含量很低, 因此即使在淹水条件下, 土壤的还原状况并不强烈。而添加有机物以后, 明显地促进了土壤还原条件的加深。从表2可以看出, 添加有机物能明显抑制水稻对Cd的吸收, 其作用大于CaCO₃处理。添加蔗糖的处理, 土壤风干后呈黄色, 有腐败气味。土壤还原条件的加深可能是添加有机物处理导致水稻吸Cd量降低的主要原因。

(三)添加物质对土壤pH的影响

如前所述, 添加CaCO₃明显降低了水稻对Cd的吸收。因为CaCO₃能提高土壤pH而降低Cd的有效性。供试的几种无机添加物对土壤pH的影响列于表3。它们可能有助于了解这些物质对植株吸收Cd影响的机理。

在这几种物质中, CaCO₃和Na₂SiO₃处理的土壤pH升高, 植株吸Cd量亦随之降低。NaH₂PO₄对土壤pH无明显影响, 但氯化物却显著降低了土壤的pH值。关于氯化物对Cd有效性的影响, 不少研究者认为, 由于Cl⁻与Cd²⁺形成了Cd(Cl)_n²⁻ⁿ络合物, 而增加了可溶性Cd^[3]。但本试验中, 土壤pH降低可能是Cd有效性增加的主要原因。添加氯化物后, 不仅Cd吸收增加, 与Cl⁻成络能力很差的元素如Cu和Zn的吸收也大大增加(表4), 而这些元素的有效性受pH的影响较大。氯化物对土壤pH的影响是因为Ca²⁺或Na⁺置换H⁺(或Al³⁺)的能力远大于Cl⁻置换OH⁻的能力, 因为土壤对Cl⁻的吸附能力很弱(或负吸附), Cl⁻亦难发生配位体交换吸附。而土壤对H₂PO₄⁻或SiO₃²⁻的吸附能力很强, 它们可与OH⁻交换, 而不致于使土壤pH降低。在本试验中, 上述几种物质引起的土壤pH变化对植株

表1 添加无机物对水稻吸Cd的影响

添加物质	水稻植株Cd含量(μg/g)	
	第一季	第二季
对 照	11.51 ± 5.81*	14.49 ± 1.36
CaCO ₃	3.88 ± 0.55	13.46 ± 2.84
CaCl ₂	191.80 ± 94.6	89.87 ± 17.31
Na ₂ SiO ₃	4.75 ± 1.11	10.45 ± 2.87
NaH ₂ PO ₄	28.50 ± 4.85	32.0 ± 2.08
NaCl	72.70 ± 19.6	58.4 ± 10.2

* $\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$, n=3 下同。

表2 土壤添加有机物对水稻吸Cd的影响

添加物质	植株Cd含量(μg/g)	吸Cd总量(μg/盆)
对 照	20.31 ± 2.52	22.78
稻草粉(10g/kg土)	5.41 ± 2.18	5.48
蔗糖(5g/kg土)	7.53 ± 1.45	7.78

表3 几种无机添加物对盆栽土壤pH的影响

添加物质	淹水原位	风干土
对 照	5.71	5.12
CaCO ₃	6.49	5.90
CaCl ₂	4.50	4.14
Na ₂ SiO ₃	6.01	5.77
NaH ₂ PO ₄	5.75	5.23
NaCl	4.82	4.72

吸Cd量有较大影响, 相关分析表明, 水稻体内Cd的含量与土壤pH有显著的负相关($r = -0.878$)。

从淹水盆栽土的风干土样的pH值(表5)可以看出, 添加稻草对土壤pH无影响, 但蔗糖却使土壤pH降低。可见添加有机物对水稻吸Cd的影响不是由于pH改变所致, 而可能是由于土壤中Cd的形态发生变化而导致有效性变化的结果。

(四) 添加物对土壤中Cd的形态转化的影响

目前, 有关土壤中重金属的形态分级的方法研究很多。我们认为, 从植物的有效性出发, 可将Cd在固相上的分布区分成速效态(交换态)、缓效态(络合态)和无效态(酸溶态和残留态)3级较为适宜, 故采用Soon和Bates(1982)的分级方法。从表6可以看出, 添加CaCO₃后, Cd从交换态向络合态转化; 而添加磷酸盐后, 交换态Cd反而增加。我们在另一试验中亦发现磷酸盐有抑制Cd从交换态向络合态转化的作用, 水稻的吸Cd量随磷用量增加而增加, 对这一现象的机理已进行了讨论^[4]。添加CaCl₂, 交换态Cd明显增加, 但添加NaCl, 交换态Cd却没有明显变化, 其机理尚不清楚, 但这两种氯化物增加植株吸Cd量是由于Cd在土壤溶液中的比例很高, 表6中的交换态Cd实际上亦包括水溶态Cd。对土壤溶液的测定结果表明^①, 添加氯化物的土壤, 1/3以上的Cd为水溶态。CaCl₂处理的土壤溶液中Cd浓度可达 2.6×10^{-5} mol/L, 因此植物Cd量大为增加, 并导致植物毒害。

表6表明, 添加Na₂SiO₃的处理, 交换态Cd反而增加, 但植物吸Cd量却降低了, 可能是SiO₃²⁻增加了表面负电荷而增加了土壤的交换吸附点位, 其降低Cd的有效性可能与SiO₃²⁻形成大分子, 掩蔽交换态Cd进入溶液中, 并可能降低植物根系对Cd的吸收能力, 对此需要进一步研究。

添加有机物的处理, 土壤中交换态Cd向络合态转化, 稻草的作用大于蔗糖(表7)。这与稻草抑制水稻吸收Cd的作用大于蔗糖是相呼应的。

表4 几种无机添加物对水稻植株部分元素含量的影响

添加物质	Al	Fe	Mn	Zn	K
	(μg/g)				(g/kg)
对照	108.1	263.9	503.4	45.9	32.2
CaCO ₃	230.6	345.8	526.6	41.9	30.2
CaCl ₂	1360.4	1497.5	1167.6	255.0	27.1
Na ₂ SiO ₃	120.8	253.4	426.9	48.7	21.0
NaH ₂ PO ₄	232.2	463.1	609.1	54.4	23.6
NaCl	622.9	797.0	674.2	323.1	23.1

表5 添加稻草和蔗糖淹水盆栽土风干后的pH值

添加物质	pH(H ₂ O)
对照	5.06
稻草(10g/kg土)	5.06
蔗糖(5g/kg土)	4.53

表6 几种无机添加物对淹水条件下红壤中Cd形态分布的影响(占添加Cd的%)

添加物质	交换态	络合态	酸溶态	残留
对照	29.1	55.5	7.1	8.3
CaCO ₃	16.5	66.7	8.8	8.0
CaCl ₂	45.7	49.0	5.9	—
Na ₂ SiO ₃	43.0	51.9	7.4	—
NaH ₂ PO ₄	34.0	47.2	5.7	13.1
NaCl	27.3	64.0	4.4	4.3

表7 添加有机物对淹水条件下红壤中Cd的形态分布的影响(占添加Cd的%)

添加物质	交换态	络合态	酸溶态
对照	47.8	37.2	6.5
稻草(10g/kg土)	30.7	62.2	5.2
蔗糖(5g/kg土)	40.8	53.8	4.0

① 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(待刊)。

三、讨 论

添加能沉淀Cd或增加土壤对Cd的吸附的物质是治理Cd污染土壤的一个重要方法。这些物质通常有石灰、磷酸盐和矿渣(硅酸钙)等。但这一方法的效果有时并不稳定^[5,6]。本实验中研究了这些物质对水稻吸收Cd的影响及机理,所用的添加物均为化学试剂,以便确定各离子或基团的直接作用。

同大多数报道一样,添加CaCO₃以后,水稻植株吸Cd量降低,这在第一季中特别明显,但其后效并不理想。CaCO₃使土壤pH升高,Cd的有效性因而降低。Cd的形态分级表明,添加CaCO₃以后,促进了土壤交换态Cd向络合态的转化即土壤对Cd的吸附能力提高,Cd的有效性随之降低。

有人报道含硅酸钙的矿渣能降低植物对土壤Cd的吸收^[6,7],但这些矿渣成份复杂,含有大量的Ca²⁺,Mg⁺等盐基离子,碱性也较高。本试验中选择Na₂SiO₃化学试剂,旨在明确SiO₃²⁻的作用。Na₂SiO₃能明显抑制水稻对Cd的吸收,其后效还优于CaCO₃处理,这可能是因pH升高所致。

不少人认为,磷酸盐能沉淀土壤中的Cd而降低植物对Cd的吸收。我们进行了多次盆栽试验,亦对添加磷酸盐后土壤中Cd的化学行为进行了研究,提出了否定的看法。本文中再次证实,磷酸根本身不仅不能抑制植物对Cd的吸收,反而还增加了土壤中Cd的有效性。因此,施用可溶性(酸式)磷酸盐似不宜作为治理Cd污染土壤的方法而加以推广。钙镁磷肥对植物Cd的吸收有较好的抑制作用,这主要是由于其强碱性导致土壤pH升高所致,而不是该肥料中磷酸根本身的作用,并且钙镁磷肥中的磷酸根也不是水溶性的。

Cl⁻离子是影响土壤Cd有效性的的重要因素^[8]。Cl⁻增加植物对Cd的吸收,可能是因为溶液中Cd浓度增加所造成的。也有人认为,CdCl⁺的价态低于Cd²⁺离子,因而有利于植物吸收^[9],但到目前为止,还没有证据认为Cd可以以CdCl⁺形态被根系吸收。Cabrera等(1988)^[10]的试验亦否定了CdCl⁺会被优先吸收的看法。本试验中添加氯化物而导致植物吸Cd量增加,主要是由于Cd大量解吸而进入溶液中,其有效性因而大为提高。因此,在控制植物吸Cd过程中,应避免使用Cl⁻离子含量过量的水进行灌溉。

试验表明,添加有机物能显著降低水稻对Cd的吸收,并且效果还优于石灰处理。当然,在有机质含量高的土壤上,添加有机物对植物吸Cd的抑制作用可能不如本试验中明显。有机物在淹水土壤中能促使交换态Cd向络合态转化,从而降低Cd的有效性。因而添加有机物并配合水分管理,可能是控制植物吸Cd较好的方法。

参 考 文 献

- [1] 高粱,我国土壤污染现状及防治。中国土地退化防治研究。367~370页,中国科学技术出版社,1990。
- [2] Soon, Y. K. and Bates, T. E., J. Soil Sci., 33: 477-488. 1982.
- [3] Bingham, F. T., Soil Sci., 135: 160-165. 1983.
- [4] Xiong Liming and Lu Rukun, Pedosphere. 1: 63-72. 1991.
- [5] 浅见辉男、平田熙、能川浩二,日本土壤肥科学杂志。57:521, 1986。
- [6] Takijima, Y. and Katsumi, F. T., Soil. Sci., Plant Nutri. 19: 235-244. 1973.
- [7] 戴惠林、郑春荣、陈怀满,控制镉污染土壤上作物吸镉的研究。农业环境保护。6(3):28-29,27, 1987。
- [8] Bingham, F. T., Sposito, G. and Strong, J. E., J. Environ. Qual. 13: 71-74. 1984.
- [9] Sposito, G. and Bingham, F. T., J. Plant Nutri. 3: 35-49. 1981.
- [10] Cabrera, D., Yong, S. D. and Rowell D. L., Plant and Soil. 105: 195-204. 1988.