不同钾肥对赤红壤和水稻土中铅有效性的影响

刘平1,2,徐明岗1*,申华平1,宋正国1,杜文波3

(1中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 农业部作物营养与施肥重点开放实验室 北京 100081; 2山西省农业科学院土壤肥料研究所 山西太原 030031;3山西省农业厅土肥站 山西太原 030002)

摘要:采用盆栽试验,研究了赤红壤和水稻土上,施用 4 种钾肥(KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、 KNO_3 、KC1),在各为 5 种用量(K 0, 60, 140, 240, 360 mg/kg)条件下,小油菜对铅的吸收量及土壤溶液铅和植株吸收铅之间的关系。结果表明,赤红壤上 KCl, KNO_3 、 K_2SO_4 各处理土壤溶液铅的浓度均随钾肥施入量的增加而显著增加。其中 KCl 最高用量($360 \ mg/kg$)下土壤溶液铅增加最高,达 106.9% K_2SO_4 K)240 mg/kg 水平下增加 97.8%; 水稻土上 3 种钾肥的情况与之类似,只是增加幅度略低,这可能与赤红壤具有较多的可变电荷和因其 CEC 较小而缓冲性也小有关。两种土壤施用 KH_2PO_4 下,随施入量的增加,土壤溶液的铅均显著减少; KH_2PO_4 最高用量下,赤红壤和水稻土水溶性铅分别比对照减少 45.0%和 63.8%。另外,种植第 2 季作物后,施用 KH_2PO_4 ,两种土壤溶液铅含量与植株茎叶和根系吸收铅浓度之间均表现为良好的正相关。

关键词:钾肥;铅;植物有效性;赤红壤;水稻土

中图分类号:S143.3;S156 文献标识码:A 文章编号:1008-505 X(2009)01-0139-06

Effects of different potassium fertilizers on phytoavailability of Pb in red latersol and paddy soil

LIU Ping^{1, 2}, XU Ming-gang^{1*}, SHEN Hua-ping¹, SONG Zheng-guo¹, DU Wen-bo³
(1 Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Ministry of Agriculture; Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2 Institute of Soil and Fertilizer, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China; 3 Working Station of Soil and Fertilizer, Shanxi Ministry of Agricultural Sciences, Taiyuan 030002, China)

Key words: potassium fertilizer; Pb; phytoavailability; red latersol; paddy soil

收稿日期:2007-11-01 接受日期:2008-04-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410809);北京市自然科学基金项目(6062026)资助。作者简介: 刘平(1973—),女 山西太原人,博士,副研究员, 主要从事植物营养、污染环境的化学修复研究。

Tel: 0351-7123027 ,E-mail: LP709@163.com。* 通讯作者 Tel: 010-82108661 ,E-mail: mgxu@caas.ac.cn

重金属的植物有效性是近年来众多研究者一直 关注的热点[1-3]。重金属形态在土壤中的变化是影 响其植物有效性的一个重要方面。铅(Pb)进入土壤 后,可与土壤各组分发生专性吸附、形成沉淀和形成 相对稳定的配合或鳌合离子等反应 4]。经过这些化 学反应达到平衡时,绝大多数铅离子被土壤固相所 吸持,只有少量进入土壤溶液中,这些少量的重金属 可直接被植物摄取或进入地下水。在探讨土壤中重 金属的植物有效性的过程中,一些研究者认为,土壤 平衡溶液的铅浓度可为植物对铅的吸收提供更为直 接的线索[5-6]。有关钾肥伴随阴离子在土壤 - 植物 系统中影响铅有效性化学方面的机理的报道不多, 而且阴离子不可能同重金属离子发生竞争吸收 注 要是通过影响其吸附—解吸过程来控制它们的有效 性。以前的吸附研究表明,土壤中氯离子的存在可 增加铅、镉的有效性,而磷酸根是铅、镉最好的稳定 剂7]。本试验以铅为对象,着重探讨植物吸收铅与

土壤溶液中铅的关系,以进一步探明阴离子影响其有效性的内在机制,同时也为铅轻度污染土壤合理施用钾肥提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

试验采取我国南方的两种典型土壤,即分别采自浙江嘉兴双桥的水稻土(N30°51′35″, E120°42′36″),由黄土状的湖积母质发育而来;广州市郊的赤红壤(N23°23′27″, E113°25′35″),其成土母质为砂页岩风化的残积物。样品均采集0—20 cm耕层。样品经风干、过2 mm筛备后用。嘉兴水稻土近10年改种蔬菜,除速效钾含量较低外,其余养分都较高;赤红壤曾种植过水稻多年,有机质含量较高,其他养分均在临界值附近。土壤基本理化性质参照文献8则定。土壤有效铅用1 mol/L的 MgCl₂ 浸提后经原子吸收分光光度计测定 结果见表1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic chemical properties of the soils used

土壤类型 Soil type	pН (H ₂ O)	有机质 OM (g/kg)	CEC (cmol/kg)	2 ~20 μm 粉粒 Silt (%)	<2 μm 粘粒 Clay (%)	速效钾 Avail. K (mg/kg)	有效铅 Avail. Pb (mg/kg)
赤红壤 Red latersol	6.61	19.3	10.1	32.0	41.7	92.5	4.71
水稻土 Paddy soil	5.07	45.6	16.1	34.7	36.6	31.2	4.54

1.2 试验处理

在 2 种无污染土壤中加入 Pk(NO_3)₂ ,制备成含 Pb 300 mg/kg的污染土壤 ,并在室温下培养 1 个月以备盆栽试验用。盆栽试验每种土壤设 20 个处理 ,分别为:1)CK(不施钾肥),2)KCl 肥 ,浓度为 K 60、140、240、360 mg/kg(用 C-1 至 C-4 表示);3)KNO₃ 肥(浓度同 KCl 肥 ,氮的量以尿素补齐。用 N-1 至 N-4 表示);4)K₂SO₄ 肥(浓度同 KCl 肥 ,用 S-1 至 S-4 表示);5)KH₂PO₄ 肥(浓度同 KCl 肥 ,用 P-1 至 P-4 表示)。每个处理重复 4 次 随机排列。

供试作物为京油 2 号小油菜(Brassica Campetris, L. var Conmunis)。试验用塑料桶(13 cm×11 cm),每桶装制备好的污染土 1 kg,底肥施 N 0.2 g/kg(尿素),4 种钾肥以预设的浓度分别加入。施入底肥在 70%的田间持水量下平衡 7 d 后播种,三叶期每盆定苗 3 株。共种植 2 季(第一季收获后,以相同方式施肥,接着种第二季)均在温室生长(昼夜为 14h/10h 2005年 10 月至 2006年 1 月)根据水分

散失情况每 $1 \sim 2$ d 以去离子水进行浇水 植物生长 45 d 后收获 ,以去离子水洗净 ,并将植株茎叶和根分开 ,在 75 $^{\circ}$ 供干 36 h ,然后粉碎过 0.25 mm 尼龙筛备用。

1.3 测定项目与方法

土壤溶液铅的提取:待每1季植株收获后,先使盆栽土完全干透,用称重法加入去离子水,使之含水量为 40%(略大于最大田间持水量)。平衡 2 d后,用不锈钢勺混匀。取 80 g 土放入 20 mL的一次性注射器内(底部垫有 0.05 mm 尼龙网及 2 mm 厚的玻璃纤维,以防土漏出),在 4000 r/min 下离心,离出的溶液全部过 0.45 μ m 的微孔滤膜后,于冰箱 4%下冷藏,用于测定铅(此法为改进的双室法)。

土壤和植株中铅总量的测定:土壤采用 V_{HCl_4} : V_{HNO_3} : V_{HClO_4} = 3:1:2 消解、植株采用 V_{HNO_3} : V_{HClO_4} = 4:1消解 原子吸收分光光度计法测定。用国家地矿局的标准样品进行结果校正。

土壤、植株体内重金属含量测定参见文献8]。

2 结果与讨论

2.1 对植株吸收 Pb 的影响

图 1 可知 赤红壤上施用不同量的 KCl 均对 Pb 的吸收有一定促进作用 ,第 1 季 KCl 的第 2 水平 (140 mg/kg)Pb 吸收的最多 ;第 2 季含 Pb 量低于第一季 ,KCl 第 3 水平(240 mg/kg)植株的吸收 Pb 量最多。第 1.2 季中 KNO_3 和 K_2SO_4 处理对植株吸收 Pb 也有促进的趋势。而 KH_2PO_4 处理显著降低植株含 Pb 量 ,尤其是第 1 季 4 个用量水平分别降低 Pb 浓度为 $49.8\% \, 51.9\% \, 61.1\% \, 64.5\% \, ;第 2 季效果小于第 <math>1$ 季。

图 2 看出 ,与赤红壤相似 ,KCl 在水稻土仍促进 Pb 的吸收 ,同样 ,第 1 季 KCl 的第 2 水平处理 Pb 含量最高 ; KNO₃ 处理第 1 季无明显效果 ,第 2 季水平 3 对铅吸收有较大的促进作用。与赤红壤上不同的是 K₂SO₄ 处理虽然第 1 季中没有明显作用 ,第 2 季对 Pb 有降低趋势。 KH₂PO₄ 处理依然表现了降低 Pb 吸收的效应 ,但第 1 季效果不明显。与对照相比第 2 季 4 个水平分别降低 Pb 含量 25.6%、39.3%、38.4%、52.2% 效果不如在赤红壤上明显。可能是水稻土含速效磷较高的缘故。

2.2 不同钾肥对土壤溶液铅的影响(第2季盆栽)

赤红壤上随 KCI 施入量增加 ,均显著增加了土壤溶液 Pb 浓度 ,最高用量使 Pb 增加 106.9% (表2)。 水稻土上土壤溶液 Pb 同样随 KCI 施入量增加而增加 ,虽然施 K 水平间差异不显著 ,但以 C-4 处理的土壤溶液 Pb 浓度最高。

赤红壤和水稻土上随 KNO_3 施入量增加 ,土壤溶液中 Pb 也显著增多 ,而且植株体内 Pb 含量也有一定增加。说明单纯的 K 离子有促使 Pb 有效性增强的趋势。赤红壤上随 K_2SO_4 施入量增加 ,土壤溶液的铅显著增多 ,其中 S-4 水平比对照 Pb 增加了 97.8% ; 水稻土上情况与之类似 ,只是增加幅度较小。

KH₂PO₄ 的效果与上述 3 种钾肥正好相反 ,2 种土壤中均是随施入量增加 ,土壤溶液铅显著减少。其中 P-4 水平赤红壤和水稻土分别比对照 Pb 减少45.0%、63.8%;而且 2 种土壤上植株体内的 Pb 含量都有不同程度的下降。说明 H₂PO₄⁻ 通过增加土壤对 Pb 的吸附或者与 Pb 形成沉淀等作用 ,降低了土壤溶液中 Pb 离子的浓度 ,最终表现为植物对 Pb 的吸收降低。

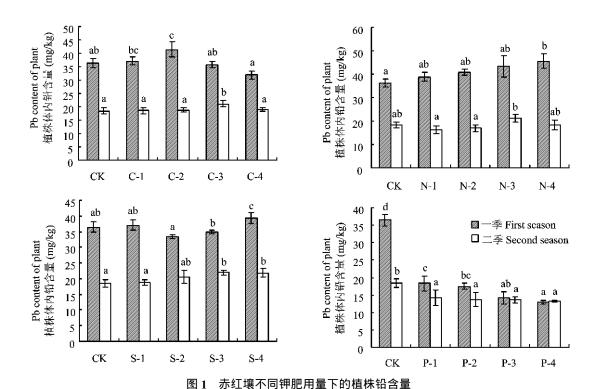


Fig. 1 Content of Pb in the shoot of rape growing in the red latersol applied with different rates of potassium fertilizer [注(Note):图中横轴 C、K、S、P 分别代表 KCl、KNO3、K2SO4、KH2PO4、1、2、3、4 分别是每种肥料的 4 个水平,下同。

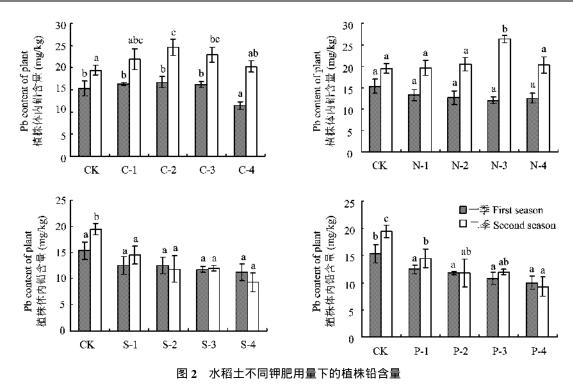


Fig. 2 Content of Pb in the shoot of rape growing in the paddy soil applied with different rate of potassium fertilizer

表 2 不同钾肥水平两种土壤溶液铅的含量(mg/kg)

Table 2 Pb content in two kinds of soil solution applied with four kinds of potassium fertilizers

细细针米	ᄪᆎᆉᅑ	铅含量 P	b content	钾肥种类 K type	钾肥水平 K level	铅含量 Pb content	
钾肥种类 K type	钾肥水平 K level	赤红壤 Red latersol	水稻土 Paddy soil			赤红壤 Red latersol	水稻土 Paddy soil
KCl	CK	40.45 ± 0.35 a	3 8.83 ± 3.04 a	K ₂ SO ₄	CK	40.45 ± 0.35 a	38.83 ± 3.04 ab
	KCl-60	$45.60 \pm 1.70 \text{ b}$	43.78 ± 1.07 ab		K_2SO_4-60	$50.55 \pm 0.49 \text{ b}$	33.98 ± 2.16 a
KNO ₃	KCl-140	$55.90 \pm 1.13 \text{ c}$	$56.00 \pm 5.77 \text{ be}$		K_2SO_4-140	$56.85 \pm 4.60 \; \mathrm{b}$	35.66 ± 2.07 ab
	KCl-240	$74.90 \pm 3.11 \; d$	$63.25 \pm 7.36 \text{ c}$		K_2SO_4-240	$67.20 \pm 1.56 \text{ c}$	$41.03\pm2.91~\mathrm{bc}$
	KCl-360	$83.70 \pm 0.85 \text{ e}$	$83.70 \pm 0.85 \text{ e}$ $60.61 \pm 4.26 \text{ c}$		K_2SO_4-360	$82.35 \pm 3.18 \ \mathrm{d}$	$47.09 \pm 1.48 \text{ c}$
	CK	40.45 ± 0.35 a	38.83 ± 3.04 ab	KH ₂ PO ₄	CK	$40.45 \pm 2.00 \; \mathrm{d}$	$38.83 \pm 3.04 \text{ c}$
	KNO ₃ -60	44.25 ± 4.60 ab	37.08 ± 1.31 a		KH_2PO_4-60	$34.42 \pm 1.03 \text{ c}$	$37.45 \pm 3.34 \text{ c}$
	KNO ₃ -140	$53.15\pm2.90~\mathrm{bc}$	40.50 ± 1.17 ab		KH_2PO_4-140	$33.67 \pm 1.071 \ \mathrm{bc}$	$34.22 \pm 0.401 \ \mathrm{bc}$
	KNO ₃ -240	$56.80 \pm 2.83 \text{ c}$	41.66 ± 1.68 ab		KH_2PO_4-240	30.82 ± 1.49 ab	29.74 ± 1.68 ab
	KNO ₃ -360	$61.25 \pm 5.59 \text{ c}$	$43.00 \pm 2.16 \text{ b}$		$KH_{2}PO_{4}-360$	27.91 ± 0.35 a	23.45 ± 2.94 a

注:相同钾肥种类下同列中的不同字母表示差异达5%显著水平。

Note: Different letters in same column under the same potassium type mean significantly at 5% level.

总体来看, 押肥对赤红壤上的 Pb 比对水稻土的 影响大, 可能与赤红壤具有较多的可变电荷, 且 CEC 较小因而缓冲性也小有关。

2.3 植株体内铅含量与土壤溶液铅浓度的分析

Brown 等⁹]研究表明,Cd、Pb、Zn 复合污染土壤上施加磷酸盐后,植株吸收这3种重金属的含量均极显著下降。土壤溶液的Cd、Zn 与植株体内的Cd、

Zn 分别呈显著的正相关;而 Pb 却未表现有这样的关系。本研究中 ,KH₂PO₄ 处理第 1 季的土壤溶液 Pb 与植株茎叶和根系吸收 Pb 浓度之间呈一定的相关性;而第 2 季两种土壤均表现了二者之间较好的正相关(图 3、图 4),而且根系中 Pb 与土壤溶液 Pb 相关性达 1%显著水平。

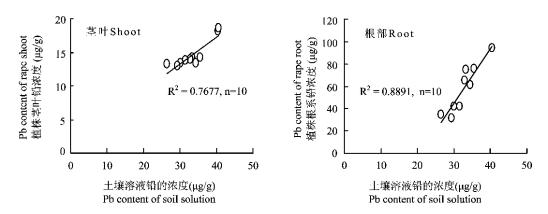


图 3 赤红壤第 2 季施用 KH₂PO₄ 的土壤溶液铅与植株中铅含量的相关关系

Fig.3 Relationship between Pb concentration of rape and soil solution Pb in the red latersol under KH₂PO₄ treatment at the second season

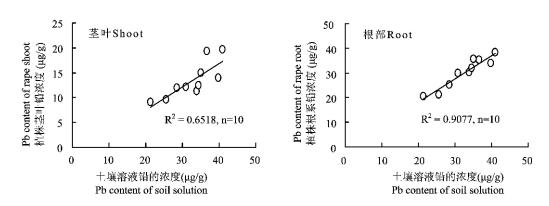


图 4 水稻土第 2 季施用 KH₂PO₄ 的土壤溶液铅与植株中铅含量的相关关系

Fig. 4 Relationship between Pb concentration of rape and soil solution Pb in the paddy soil under KH₂PO₄ treatment at the second season

3 讨论

对于伴随阴离子目前研究最多的是 Cl^- ,因为 Cl^- 在溶液中很容易与 Cd 络合形成相对稳定的复合物 $CdCl_1^2$,而且复合物 $CdCl_n^{2-n}$ 和 $CdSO_4^0$ 同 Cd^2 一样可被植物直接吸收 lo_1l_1]。也有资料从土壤形态转化的角度分析表明 ,使用 KCl 增加 Pb , Cd 水溶性和可交换态含量却降低碳酸盐结合态的 lo_1^2]。本研究结果 ,KCl 有促进植物吸收 Pb 的趋势 ,是否 Cl^- 也能与 Pb 离子形成配对离子而且可以被植物直接吸收还未见过相关报道。本研究中 Cl^- 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 均增加了土壤溶液 Pb ,有趣的是除了水稻土的 K_2SO_4 处理外 ,其余几个处理植株吸收 Pb 都有增加趋势 ,但两者之间并未表现明显的相关性 ,其原因还值得下一步探讨。聂俊华等 lo_1^3 研究认为 少量的 K 会促进植物对 Pb 的吸收 随着 K 浓度增加植物含 Pb 量下降 ,表明高浓度的 K 抑制植物

对 Pb 的吸收。只是本研究的 K 未表现出抑制作用。以往研究 K 对重金属的影响时 ,经常是以 KCl 的形式来添加 ,研究者经常忽略了 Cl $^-$ 的作用 ,而只强调 K 的作用 ,因此得到的结论有失偏颇。

陪伴阴离子 H₂PO₄ 的存在不仅极大地增加了土壤对 Pb 的吸附,而且吸附 Pb 也不易被解吸下来¹¹¹。重金属离子除了通过离子交换被直接吸附外,由于磷酸根阴离子(H₂PO₄)的增加而导致的阳离子吸附也是降低重金属移动性的重要原因之一。另一方面,土壤中磷酸根离子可以和 30 多种金属离子形成金属磷酸盐沉淀^[14-15],因此导致土壤溶液中的 Pb 减少,也即降低了 Pb 的植物有效性。可溶性磷对 Pb 的固定机制是土壤中磷与 Pb 形成类似磷氯铅矿 Pb₅(PO₄)₃Cl 的沉淀^[16]。以往的研究表明,污染土壤施入磷肥能有效降低 Pb 的生物有效性 ^{17-18]};更有资料表明,在污染土壤上施入 P 2300 mg/kg的磷酸氢二铵(DAP)对降低 Cd、Pb、Zn 的植物

有效性起到了很好的作用 19 。本研究中钾肥的 4 种常规用量下(含 $^{\rm P}$ 为 $^{\rm 49-295~mg/kg}$)亦能很好地降低 $^{\rm Pb}$ 的有效性。

 KH_2PO_4 处理第 2 季两种土壤溶液 Pb 含量与植株茎叶和根系吸收 Pb 之间均表现了较好的正相关;并且植株体内 P 和 Pb 的相关性也达显著水平 ,再次证明 KH_2PO_4 对 Pb 有较强的钝化作用。而其他处理未有明显的这种关系,其原因有待深入探究。

综上所述 随 KCl、K₂SO₄ 施入量的增加 土壤溶液的 Pb 也在显著增多;施 KNO₃ 也有促使 Pb 有效性增强的趋势。虽然植株体内的含 Pb 量也有相应的变化 但土壤溶液和植株之间的 Pb 含量相关性未达显著水平。相反 ,随 KH₂PO₄ 施入量的增加 ,土壤溶液的 Pb 显著减少 ,而且不论赤红壤还是水稻土上植株体内的 Pb 含量都有不同程度的下降。土壤溶液 Pb 含量与植株茎叶和根系吸收 Pb 铅浓度之间均表现出较好的正相关。

参考文献:

- [1] Song J, Zhao FJ, Luo Y M et al. Copper uptake by Elsholtzia splendens and Silene vulgaris and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils[J]. Environ. Poll., 2004, 128:307–315.
- [2] Hund-Rinke K, K"ordel W. Underlying issues in bioaccessibility and bioavailability: experimental methods J. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2003, 56:52-62.
- [3] Caussy D, Gochfeld M, Gurzau E, Neagu C. Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk[J]. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2003, 56:45-51.
- [4] Davis B E. Heavy metals in soi[M]. London, UK: Blackie Academic & Professional, 1995. 208–223.
- [5] Moreno A M, Quintana J R, Perez Q. Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs
 [J]. Chemosphere, 2006, 64:758-763.
- [6] Seguin V, Gagnon C, Courchesne F. Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil-root interface of forested soils J.]. Plant Soil, 2004, 260:1-17.
- [7] 刘平,徐明岗,宋正国.伴随阴离子对土壤中铅和镉吸附-解吸特性的影响[J].农业环境科学学报,2007,26(1):252-256.

- Liu P, Xu M G, Song Z G. Effects of accompanying anions on adsorption-desorption of Pb and Cd by two typical soils of China J. J. Agro-Environ. Sci., 2007, 26(1):252–256.
- [8] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社 2000.
 - Lu R K. Analytical methods of soil and agricultural chemistry M]. Beijing: China Agricultural Scientech Press, 2000.
- [9] Brown S, Chancy R, Hallfrisch J et al. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavilability of lead ,zinc ,and cadmium [J]. J. Environ. Qual. , 2004 , 33:522-531.
- [10] Smolder E , and McLaughlin M J. Effect of Cl on Cd uptake by Swiss chard in nutrient solutions [J]. Plant Soil. , 1996 , 179:57-64.
- [11] Mclaughlin M G , Lambrechts R M , Smolders E *et al* . Effects of sulfate on cadmium uptake by Swiss chard: [] . Effects due to sulfate addition to soi[J]. Plant Soil , 1998 , 202:217–222.
- [12] 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.
- [13] 聂俊华,刘秀梅,王庆仁.Pb 超富集植物对营养元素 N、P、K 的响应 J]. 生态环境 2004,13(3):306-309.

 Nie J H, Liu X M, Wang Q R. Effects of nutrient elements on the lead uptake by hyperaccumulators[J]. Ecol. Environ., 2004, 13 (3):306-309.
- [14] Ford R G , Sparks D L. The nature of Zn precipitates formed in the presence of pyrophyllite[J]. Environ. Sci. Technol. , 2000 , 34: 2479–2483
- [15] Marchner H. Minemal nutrition of higher plants(2nd Ed. XM]. London: Academic press, 1995.
- [16] Ma Q Y , Traina S J , Logan T J et al. Effects of Aqueous Al , Cd , Cu , Fe (II) , Ni and Zn on Pb immobilization by Hydroxyapatite [J]. Environ. Sci. Technol. , 1994 , 28 (7): 1219-1228.
- [17] Zwonitzer J C , Pierzynski G P , Hettiarachchi G M. Effects of phosphorus additions on lead , cadmium and zinc bioavailability in a metal-contaminated soil[J]. Water , Air , Soil Poll. , 2003 , 143: 193 200
- [18] Basta N T, McGowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soi[J]. Environ. Poll., 2004, 127:73-82.
- [19] McGowen S L , Basta N T , Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelters-contaminated soi[J]. J. Environ. Qual. , 2001 , 30(4):493-500.