

# 锌对土壤镉有效性的影响及其机制

宋正国<sup>1,2</sup>, 徐明岗<sup>1</sup>, 刘平<sup>1</sup>, 李菊梅<sup>1</sup>, 孙楠<sup>1</sup>

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业部植物营养与养分循环重点开放实验室, 北京 100081; 2. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

**摘要:** 采用盆栽试验, 研究了赤红壤上两种镉污染水平下, 施用不同用量锌对小油菜生物量、镉吸收量及土壤溶液中锌、镉浓度等的影响。结果表明, 低镉污染水平时, 增加锌的施用量, 可明显促进小油菜的生长; 高镉污染水平时, 不同用量的锌间, 第一季时小油菜的生长有明显不同。两种镉污染水平下, 增加锌的施用量, 土壤溶液中锌浓度明显增加, 镉浓度变化不大; 小油菜体内镉含量明显降低。低、高镉污染水平下, 锌用量为  $64\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  土时, 小油菜体内镉含量较不施锌肥分别降低 31.8%、28.4%(两季平均值)。在两种镉污染水平的赤红壤上, 锌/镉比(质量比)与小油菜体内镉含量呈显著负相关。在同一镉污染水平下, 增加锌的用量后, 土壤溶液中锌/镉(质量比)的大小可以反映镉有效性的高低。

**关键词:** 镉; 锌; 小油菜; 赤红壤; 有效性

**中图分类号:** X503.231    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1672-2043(2008)03-0889-05

## Effect of Zinc on Availability of Cadmium in Lateritic Red Soils and Its Mechanisms

SONG Zheng-guo<sup>1,2</sup>, XU Ming-gang<sup>1</sup>, LIU Ping<sup>1</sup>, LI Ju-mei<sup>1</sup>, SUN Nan<sup>1</sup>

(1. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Plant Nutrition and Nutrient Cycling, Ministry of Agriculture of China, Beijing 100081, China; 2. Institute of Agricultural Environmental Protection, Ministry of Agriculture of China, Tianjin 300191, China)

**Abstract:** Effects of zinc with various application rates on dry weight and Cd content in rape plant, Zn and Cd concentration in lateritic red soil solution were determined by pot trial. The results indicated that dry weight of rape was significantly improved with the increasing addition of zinc fertilizer in low Cd-polluted soil, especially in high Cd-polluted soils with first harvest season. Zn concentration in soil solution was significantly improved and Cd content in rape was decreased significantly, but Cd concentration in soil solution did not significantly change with application of zinc fertilizer in two levels of Cd polluted lateritic red soil. Cd content in rape decreased by 31.8% and 28.4% (averaged in two harvest seasons) at highest rate of Zn ( $64\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{soil}$ ) than that without application of Zn in both low and high Cd-polluted soils, respectively. Ratio of Zn/Cd in soil solution had significantly negative correlation with Cd content of rape in the contaminated lateritic red soil with high or low content of Cd. Thus, ratio of Zn/Cd in soil solution could reflect the availability of cadmium with the increasing addition of zinc fertilizer in the same level of Cd polluted soil.

**Keywords:** Cd; Zn; rape; lateritic red soil; availability

镉污染在世界范围内广泛存在并日益严重, 我国受镉污染的土地面积已超过  $1.33\text{ 万 hm}^{2[1]}$ 。作物吸收镉的数量与土壤溶液中镉浓度密切相关。通常在土壤

溶液中, 镉的浓度主要受吸附反应所控制<sup>[2]</sup>。锌与镉具有极其相似的化学性质, 是土壤中镉吸附位点的主要竞争者, 能够降低土壤对镉的吸附, 增加土壤溶液中镉浓度<sup>[3]</sup>。试验证明, 当体系中锌镉共存时, 锌可明显降低土壤(矿物)对镉的吸附。同时, 锌作为植物必需的营养元素之一, 是多种酶的组成成分和激活剂, 对改变植物镉的吸收与减轻镉的毒害有重要作用<sup>[4]</sup>。目前, 锌对镉植物有效性影响的研究结论不一致。Hart 等<sup>[4]</sup>认为植物的原生质膜中存在着相同的镉、锌传输系统,

收稿日期: 2007-06-27

**基金项目:** 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410809); 农业部 948 重大项目(2006-G56); 北京市自然科学基金项目(6062026)

**作者简介:** 宋正国(1975—), 男, 博士, 主要从事环境污染的生物化学修复研究。E-mail: forestman1218@163.com

**通讯作者:** 徐明岗 E-mail: mgxu@caas.ac.cn

两者存在竞争吸收作用,故高含量的锌可能在与镉竞争结合位点中占优势,阻止镉向韧皮部的转运;但也有研究表明,在缺锌土壤上施用锌肥可促进植物对镉的吸收。此外,当镉与不同阳离子共存时,土壤的吸附作用是否为控制镉有效性的主控机制,仍未能得以确定。为了明确锌对镉有效性的影响,本文以可溶性含锌氮肥为锌源,系统观测了在不同用量下,锌对土壤镉有效性的影响,旨在探明锌肥对镉在土壤-植物系统中迁移和转化的影响,为镉污染土壤上合理施用锌肥提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为赤红壤发育的水稻土,采自广东省肇庆未受污染的土壤耕层 0~20 cm。先期人工培制成国家二、三级镉污染的土壤(加入硝酸镉溶液,使镉达到 0.6 mgCd·kg<sup>-1</sup> 土、1.0 mgCd·kg<sup>-1</sup> 土)。保持土壤水分为田间持水量的 60%,在室温下平衡 2 个月,混匀后备用。试验用赤红壤的主要性质为:pH6.61,CEC 10.1 cmol·kg<sup>-1</sup>,有机质 33.0 g·kg<sup>-1</sup>,有效镉 0.020 mg·kg<sup>-1</sup>,有效锌 0.66 mg·kg<sup>-1</sup>,全镉 0.15 mg·kg<sup>-1</sup>。盆栽用的所有土壤均过 2 mm 筛。

1.2 试验设计

采用盆栽试验。锌设 4 个水平:对照(不施锌)、低锌 16 mg·kg<sup>-1</sup>、中锌 32 mg·kg<sup>-1</sup>、高锌 64 mg·kg<sup>-1</sup>(锌的用量参考大田实际锌肥用量设定)。锌以硝酸盐形式加入。试验采用塑料桶,直径 11 cm,高 9 cm,每桶装土 1.0 kg。添加尿素使各处理氮用量一致。随机放置,重复 4 次,每盆留苗 3 株。小油菜生长期间,按重量法,每天以去离子水补充水分,其他按常规管理。出苗 7 周后收获。盆栽试验在中国农业科学院土肥所网室进行。连续种植两季。供试小油菜(*Brassica Campetris*, *L var Conmunis*)为京油二号,由中国农科院蔬菜所提供。

1.3 植物分析

植株样品用去离子水淋洗干净,85 ℃杀酶 15 min 后,在 70 ℃下烘 48 h。将植株样品用不锈钢研磨仪(IKA-A11)研碎,充分混匀。用混合酸(HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub>=4:1 V:V)于 190 ℃下消解样品,然后用 ICP-OES(岛津 ICPS-1000IV)测定镉、锌的含量。同时消煮空白与标准样品进行质量控制与结果校正。

1.4 土壤溶液的提取

采用改进的双室法提取土壤溶液:以 20 mL 注射器替代原双室法中内室的离心管。注射器底部铺一层玻璃纤维,厚度约为 2 mm;在玻璃纤维中间放 300 目的筛网,防止土粒流失。将盆栽土壤的含水量调至最大田间持水量,用保鲜膜将桶口覆上,防止水分蒸发。平衡 24 h 后取土(0~8 cm),4 000 g 离心 20 min。上清液用国产 0.45 μm 的针头滤器过滤至 10 mL 离心管内,于 4 ℃下冷藏。土壤滤液中的镉含量采用原子吸收石墨炉(Thermo-Elemental-GF-95)测定;锌含量使用原子吸收火焰光度计(PE-5000)测定。同时测定标准样品进行质量控制与结果校正。

所有试验数据均用 SPSS12.0 统计分析,统计方法为 Duncan 法。

2 结果与分析

2.1 不同锌用量下小油菜的生物量

低镉水平污染赤红壤上,各锌用量与对照相比小油菜的产量差异显著( $P<0.05$ )(表 1)。连续种植两季,高锌用量的小油菜干重分别为 2.18 g 和 1.59 g,较对照提高 21.1%和 7.4%,表明高锌用量可促进小油菜的生长,有增产作用。高镉污染赤红壤上,第一季时,低锌处理与对照和中锌处理相比,小油菜干重差异显著( $P<0.05$ );而第二季时,各处理间无明显不同。

2.2 不同锌用量下小油菜吸收累积镉量

连续种植两季,在赤红壤的两种镉污染水平下,锌肥对小油菜吸收镉的影响规律大体相同(图 1)。总

表 1 不同锌用量下小油菜的生物量(g·盆<sup>-1</sup>)

Table1 The dry weight of rape growing in lateritic red soil applied different rates of Zn (g·pot<sup>-1</sup>)

| 镉污染土壤         | 对照          | 低锌                          | 中锌                          | 高锌                          |
|---------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|               |             | Zn 16 mg · kg <sup>-1</sup> | Zn 32 mg · kg <sup>-1</sup> | Zn 64 mg · kg <sup>-1</sup> |
| (第一季) 赤红壤 0.6 | 1.80±0.16b  | 2.21±0.14a                  | 1.95±0.09ab                 | 2.18±0.17a                  |
| 赤红壤 1.0       | 1.79±0.11b  | 2.06±0.08a                  | 1.77±0.07b                  | 1.93±0.16ab                 |
| (第二季) 赤红壤 0.6 | 1.48±0.08ab | 1.32±0.21bc                 | 1.03±0.06c                  | 1.59±0.21a                  |
| 赤红壤 1.0       | 1.48±0.26a  | 1.67±0.12a                  | 1.73±0.11a                  | 1.70±0.23a                  |

注:同行中不同字母表示差异达 5%显著水平(采用 Duncan 法进行比较)。  
Note: Different letters in the same row mean significant at 5% levels.

体趋势为增加锌肥的用量,小油菜体内镉含量减少,镉的植物有效性降低,各施用量间差异显著( $P<0.05$ )。高、低镉污染赤红壤,锌高用量  $64\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  土时,小油菜植株镉的含量最低,分别为  $14.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  与  $9.84\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与对照相比,在低镉污染赤红壤上,第一、二季分别降低 28.6%、34.9%;在高镉污染赤红壤上,分别降低 14.0%、47.5%。表明在镉污染赤红壤上,提高锌用量可减少小油菜对镉的吸收,降低镉的植物有效性。不同镉污染水平的赤红壤上,高镉污染水平下小油菜植株镉含量高于低镉水平,显示不同的锌用量及镉污染水平都会影响小油菜对镉的吸收。

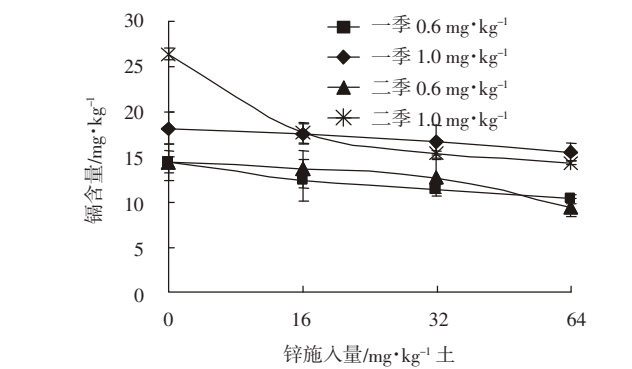


图 1 不同锌用量下小油菜植株中镉含量

Figure 1 Cd contents in rape growing in lateritic red soil applied different rates of Zn

2.3 不同锌用量下土壤溶液中锌、镉的含量

在两种镉污染水平的赤红壤上,种植两季,土壤溶液中锌浓度的变化趋势大体相同(图 2)。随着锌施用量的增加,土壤溶液中锌的浓度增加,第二季时,不同锌用量间差异显著( $P<0.05$ )。两种镉污染水平的赤红壤,土壤溶液中锌浓度在第二季时明显高于第一

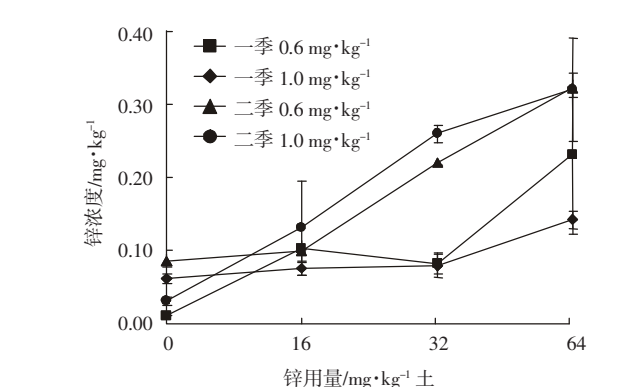


图 2 不同锌用量下土壤溶液中锌浓度

Figure 2 Zn concentrations in lateritic red soil solution under different application rates of Zn

季。表明在镉污染的赤红壤上连续施用锌肥,会明显增加土壤溶液中锌的浓度,提高锌对镉竞争吸附的能力,降低土壤对镉的吸附。

赤红壤的低镉污染水平下,第一季时,土壤溶液中镉浓度随着锌肥用量的增加而升高;第二季,土壤溶液中镉浓度随着锌肥用量的增加而降低(图 3)。赤红壤的高镉污染时,种植两季,土壤溶液中镉浓度随着锌施用量的增加而升高,不同锌用量间差异不显著( $P<0.05$ )。说明在不同镉污染程度的土壤上,连续施用锌肥对土壤溶液中镉浓度的影响是不同的。这可能是与土壤溶液中的镉含量不仅受离子交换吸附的影响,同时,由于土壤溶液的离子是最易被植物吸收,植物对镉的吸收也是一个重要的影响因素有关。因此,土壤溶液中的镉含量应主要是这两种机制作用的结果。

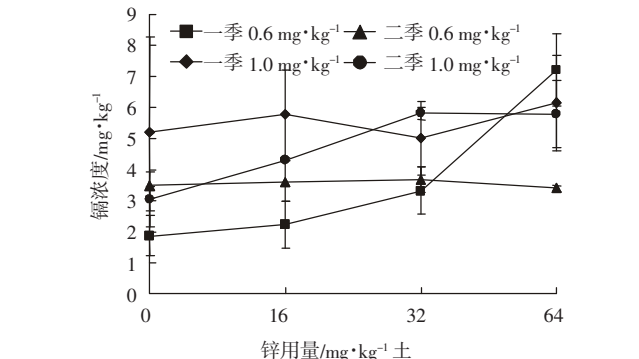


图 3 不同锌用量下土壤溶液中镉浓度

Figure 3 Cd concentrations in lateritic red soil solution under different application rates of Zn

在土壤溶液中,锌、镉等以离子态存在,是植物最易吸收的金属形态。而锌对镉的竞争吸附、竞争吸收等作用会影响着植物对镉的吸收。周启星<sup>[5]</sup>指出玉米子实内锌/镉比的高低受土壤全量锌/镉比值大小的调控。因此,可以采用逐步线性回归法分析土壤溶液中锌、镉、锌/镉比(质量比)及锌施用量与小油菜植株镉含量之间的关系,明确控制镉植物有效性的主要因子。逐步线性回归方程如下:

$$y = -0.524x + 14.68 \quad (n=8) \quad R^2 = 0.728$$
$$F = 16.08 > F_{0.05} = 6.61(1, 6) \quad (1)$$

$$y = -0.153x + 22.23 \quad (n=8) \quad R^2 = 0.508$$
$$F = 6.03 > F_{0.05} = 5.99(1, 6) \quad (2)$$

式中  $y$  为小油菜植株镉含量  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $x$  为土壤溶液内锌/镉比(质量比)。

(1)式为低镉污染水平赤红壤的线性回归方程,(2)

式为高镉污染水平赤红壤的线性回归方程。

上述方程表明, 小油菜镉吸收量与土壤溶液中锌、镉及锌施用量间不存在明显线性关系, 只有与锌/镉比值间有明显线性关系。在高、低镉水平赤红壤上, 线性回归方程经  $F$  值检验, 差异均显著。方程(1)、(2)线性回归系数经  $t$  检验, 均达显著水平。一次项  $x$  的系数皆为负数, 显示锌/镉比对小油菜体内镉含量影响为负效应, 二者间的关系呈显著负相关, 即随土壤溶液中锌/镉比的增加, 小油菜植株镉含量减少, 镉有效性降低。由此看出, 在本试验中以土壤溶液中锌/镉(质量比)的大小可以反映镉有效性的高低。

### 3 讨论

镉主要阻碍植物对作为酶辅助因子金属离子吸收、利用或通过与某些酶蛋白结合为螯合物, 使酶的构型发生变化, 影响酶的活性, 从而影响植物的生理生化过程, 抑制作物对营养元素的吸收, 导致农作物的生长发育受阻, 造成作物减产<sup>[6]</sup>。锌作为植物必需的营养元素之一, 可参与蛋白质的合成, 在一定程度上缓解镉的毒害作用, 促进作物的生长。在镉胁迫下, 叶面喷施锌肥可提高小麦的干重<sup>[7]</sup>。在本试验中, 增加锌的用量在不同程度下有改善小油菜生长、增加产量的作用。

锌与镉作为同族元素, 是土壤中镉吸附位点的主要竞争者<sup>[3]</sup>。锌以水溶态施入土壤后, 土壤溶液中水溶性锌的含量将增加, 与镉离子竞争土壤的吸附位点, 降低土壤对镉的吸附, 增加镉在土壤溶液中的含量。且土壤对锌具有很强的专性吸附, 结果是增加土壤表面正电荷的数量, 土壤对镉的排斥力增大, 镉吸附量减少。随着溶液中锌浓度的增加, 镉的解吸量明显升高<sup>[8]</sup>。我们先前的吸附试验也证实了这一点, 即与钠离子相比, 锌明显降低土壤对镉的吸附, 降低镉的分配系数<sup>[2]</sup>。在本试验中, 增加锌的用量, 显著提高土壤溶液中锌的浓度, 镉的浓度虽有升高, 但不同锌用量下, 镉的变化并不明显。这可能是种植作物后, 土壤溶液中的镉含量不仅受离子交换吸附的影响; 同时, 由于土壤溶液的离子是最易被植物吸收的形态, 植物对镉的吸收也是一个重要的影响因素。Lorenz 等<sup>[9,10]</sup>指出, 一般情况下土壤溶液中镉、锌的含量在植物生长期间降低, 可能的原因: 一是植物对镉、锌吸收; 二是镉、锌在低离子强度下对土壤吸附位点的再次分配。因此, 土壤溶液中的镉含量应是这两种主要因素共同作用的结果。

锌与镉具有相同的核外电子构型, 化学性质极为相似<sup>[11]</sup>, 二者可以竞争根细胞膜表面的吸收位点, 能够以相同方式被植物吸收、转运。锌对土壤植物系统中镉的迁移积累的影响主要有两个方面: 锌对土壤中镉的吸附-解吸作用和锌与镉被植物吸收与转运过程中的交互作用。镉、锌的交互作用可以是叠加、拮抗或无直接相关<sup>[12]</sup>, 但是最为普遍的研究结果是两者的拮抗作用<sup>[13]</sup>。锌对镉的拮抗作用不仅表现在锌能够降低土壤对镉的吸附, 且锌还可以抑制植物对镉的吸收。大量的研究证实, 提高锌肥用量, 明显抑制镉在植物根系及植物体内运输、转运, 减少植物对镉吸收<sup>[14-17]</sup>。此外, 植物吸收镉的数量与土壤中镉的污染程度有很大关系, 总体表现为污染程度越高, 作物吸收镉的数量越多<sup>[6]</sup>。在本试验中, 在其他条件一致下, 增加镉的污染水平, 明显促进小油菜对镉的吸收; 而在黄棕壤上, 在镉污染水平及锌用量一致的情况下, 黄棕壤上小油菜植株镉含量明显低于赤红壤(数据未列出)。显示不同土壤性质及镉污染水平都会影响小油菜对镉的吸收, 土壤吸附作用控制镉的植物有效性。此时, 土壤的吸附作用在一定程度上影响镉的吸收, 土壤对镉的吸附作用是控制镉植物有效性的关键因素。但在同一镉污染水平下, 增加锌肥的用量, 土壤溶液中镉浓度并没有明显变化, 但却显著降低小油菜对镉的吸收。表明增加锌肥用量, 会降低土壤吸附作用对镉吸收的影响, 促进锌对镉在根系上的竞争吸收。这与前人的研究结果相似, 锌可以减弱凤眼莲、烟草、甘蓝、玉米等植物对镉的吸收<sup>[18]</sup>。由此看出, 在同一镉污染水平下, 逐渐增加锌用量, 土壤镉的吸附作用不再是控制小油菜镉吸收的主控因子; 而土壤溶液中锌/镉(质量)比的大小能够反映小油菜吸收镉数量的高低说明锌镉竞争吸收是主要的。目前, 对锌、镉竞争吸附与竞争吸收二者间关系的研究尚不多见, 二者的相互作用机制及影响因子需进一步探讨。

### 参考文献:

- [1] 陈怀满, 等. 土壤-植物系统中的重金属污染 [M]. 北京: 科学出版社, 1996. 71-125.  
CHEN Huaiman, et al. Heavy metal pollution in the soil-plant system [M]. Beijing: Science Press, 1996. 71-125.
- [2] 宋正国, 徐明岗, 刘平, 等. 钙锌钾共存对赤红壤镉吸附的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(5): 993-996.  
SONG Zhengguo, XU Minggang, LIU Ping, et al. Effects of co-existing cations, Ca, K, Zn on adsorption of cadmium in lateritic red soil [J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5): 993-996.

- [3] Christensen T H. Cadmium soil sorption at low concentrations V. Evidence of competition by other heavy metal[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1987, 34: 293–303.
- [4] Hart J J, Welch R M, Norvell W A. Transport interaction between Cd and Zn in roots of bread wheat and durum wheat seedlings [J]. *Physiologia Plantarum*, 2002, 116(1): 73–78.
- [5] 周启星, 高拯民. 土壤-水稻系统 Cd-Zn 的复合污染及其衡量指标的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(4): 430–436.
- ZHOU Qixing, GAO Zhenmin. Combined pollution and its indexes of Cd and Zn in soil-rice systems[J]. *ACTA Pedologica Sinica*, 1995, 32(4): 430–436.
- [6] 孙兆海, 郑春荣, 周东美. 土壤 Cd 污染对青菜和萝卜生长及 Cd 含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3): 417–420.
- SUN Zhao-hai, ZHENG Chun-rong, ZHOU Dong-mei. Phyto-toxicity and uptake of cadmium by Brassica Chinensis and Ipomoea aquatica in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(3): 417–420
- [7] Choudhary M, Bailey L D, Grant C A. Effect of zinc on cadmium concentration in tissue of durum wheat [J]. *Canadian Journal of Plant Science*, 1994, 74: 549–552.
- [8] Christensen T H. Cadmium soil sorption at low concentrations VI. A model for zinc competition[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1987, 34: 305–310.
- [9] Lorenz S E, Hamon R E, Holm P E. Cadmium and zinc in plants and soil solution from contaminate soils[J]. *Plant and Soil*, 1997, 189: 21–31.
- [10] Lorenz S E, Hamon R E, McGrath S P. Applications of fertilizer cations affect cadmium and zinc concentration in soil solutions and uptake by plants[J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45: 159–165.
- [11] Chesworth W. Geochemistry of micronutrients [C]/Mortvedt J J, Cox F. R, Shuman L M, eds Micronutrients in agriculture, 2nd edn. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1991. 1–30.
- [12] Grant C A, Buckley W T, Bailey L D. Cadmium accumulation in crops[J]. *Canadian Journal of Plant Science*, 1998, 78: 1–17.
- [13] 朱永官. 锌肥对不同基因型大麦吸收积累镉的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11): 1985–1988.
- ZHU Yongguan. Effect of fertilization on cadmium uptake and accumulation in two barely (*Hordeum vulgare*) cultivars[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11): 1985–1988.
- [14] McKenna I M, Channey R L, Williams F M. The effect of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of zinc and cadmium in lettuce and spinach [J]. *Environmental Pollution*, 1993, 79: 113–120.
- [15] Cakmak I, Welch R M, Erenoglu B. Influence of varied Zn supply on re-translocation of Cd ( $^{109}\text{Cd}$ ) and Rb ( $^{86}\text{Rb}$ ) applied on mature leaf of durum wheat seedlings[J]. *Plant and Soil*, 2000, 219: 279–284.
- [16] Khoshgoftar A, Shariatmadaari H, Karimian N. Salinity and zinc application effect on phytoavailability of cadmium and zinc [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68: 1885–1889.
- [17] Welch R M, Hart J J, Norvell L A. Effect of nutrient solution zinc activity on net uptake, translocation, and root export of cadmium and zinc by separated sections of intact durum wheat (*Triticum turgidum* L. var durum) seedlings roots[J]. *Plant and Soil*, 1999, 208: 243–250.
- [18] 李森林, 王焕校, 吴玉树. 凤眼莲中锌对镉的拮抗作用[J]. 环境科学学报, 1990, 10(2): 249–254.
- LI Senlin, WANG Huanxiao, WU Yushu. Antagonistic effect of zinc on cadmium in waterhyacinth[J]. *ACTA Scientiae Circumstantiae*, 1990, 10(2): 249–254.