

不同形态硫对水稻吸收积累镉的影响

刘颖, 苏广权, 郭湘, 杨燕花, 姚爱军, 仇荣亮, 汤叶涛

引用本文:

刘颖, 苏广权, 郭湘, 等. 不同形态硫对水稻吸收积累镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(6): 1208-1218.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1164>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

小麦秸秆还田条件下钾肥减量对水稻产量及养分利用的影响

朱远芃, 史燕捷, 管浩, 叶新新, 郜红军, 华胜, 王宜坤

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2596-2605 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0289>

不同遮阴处理下施肥对稻田 CH_4 和 N_2O 排放的影响

王坤, 姜运生, 邢钰媛, 刘健

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 464-472 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0953>

高 CO_2 浓度和叶面施锌对稻米锌营养的影响

杨阳, 户少武, 牛玺朝, 童楷程, 陈晨, 杨连新, 王云霞

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 436-444 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0899>

镉砷在线蚓中的毒物-毒效动力学过程及定量模拟

李敏, 龚冰, 黄雪莹, 肖雪, 何尔凯, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1451-1459 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0209>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘颖, 苏广权, 郭湘, 等. 不同形态硫对水稻吸收积累镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(6): 1208–1218.

LIU Ying, SU Guang-quan, GUO Xiang, et al. Effects of different sulfur forms on cadmium uptake and accumulation in paddy rice[J].

Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(6): 1208–1218.



开放科学 OSID

不同形态硫对水稻吸收积累镉的影响

刘颖¹, 苏广权¹, 郭湘¹, 杨燕花^{2,3}, 姚爱军^{1*}, 仇荣亮^{2,3,4}, 汤叶涛^{2,3}

(1. 中山大学地理科学与规划学院, 广州 510275; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 3. 中山大学广东省环境污染控制与修复重点实验室, 广州 510275; 4. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 华南农业大学, 广州 510642)

摘要:为探究不同形态硫素($\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$)对水稻生物量和糙米Cd积累的影响,采用金属矿区下游Cd、As重度污染农田耕层土壤,以温室水稻盆栽试验,在施用足量 CaCO_3 条件下,向供试土壤中分别施加0(CK)、400 $\text{mg S}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\text{K}_2\text{S}/\text{K}_2\text{SO}_4$)并持续淹水直至收获。结果表明:与CK相比, K_2S 和 K_2SO_4 处理显著提高水稻总生物量130.1%~186.7%,且 K_2S 处理增加糙米产量效果更佳。与CK相比,施加S素能显著降低糙米Cd含量, K_2S 处理使糙米Cd含量降低37.5%~50.0%, K_2SO_4 处理降低31.3%~45.0%。两种施S处理均使糙米Fe含量下降90%以上。 K_2S 和 K_2SO_4 处理使土壤溶液pH平均降低0.28~0.32个单位, K_2S 处理可显著促进土壤Cd向铁锰氧化物结合态和有机硫化物结合态Cd转化,铁锰氧化物结合态Cd在酸化和氧化环境下相对稳定,有利于稳定土壤Cd活性; K_2S 处理同时增加茎、叶的S含量,有效将Cd液泡区隔化,将Cd固定在茎、叶,从而降低糙米Cd含量。 K_2SO_4 处理促进土壤Cd向碳酸盐结合态和有机硫化物结合态转化,在土壤酸化和Eh回升条件下, K_2SO_4 处理土壤有效态Cd显著提高。但 K_2SO_4 处理比 K_2S 处理更有利于Cd在植物体内的液泡区隔化,这可能是其能够抑制Cd从根向地上部及籽粒转运的原因。研究表明,在施用足量 CaCO_3 条件下,足量施用 K_2S 或 K_2SO_4 均可提高水稻生物量,并有效降低糙米Cd含量。

关键词:水稻;S形态; K_2SO_4 ; K_2S ;镉

中图分类号:S511;X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)06-1208-11 doi:10.11654/jaes.2020-1164

Effects of different sulfur forms on cadmium uptake and accumulation in paddy rice

LIU Ying¹, SU Guang-quan¹, GUO Xiang¹, YANG Yan-hua^{2,3}, YAO Ai-jun^{1*}, QIU Rong-liang^{2,3,4}, TANG Ye-tao^{2,3}

(1. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 4. Lingnan Modern Agricultural Science and Technology Guangdong Laboratory, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: To explore the effects of different forms of sulfur ($\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$) on rice biomass and Cd accumulation in brown rice, pot experiments were performed by adding 0(CK) or 400 $\text{mg S}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\text{K}_2\text{S}/\text{K}_2\text{SO}_4$) to farmland soil heavily contaminated with Cd and As. Soil samples were collected downstream from a metal mine in Guangdong Province. All tested soil samples were neutralized by CaCO_3 under continuous flooding conditions. Compared to CK, K_2S and K_2SO_4 treatments significantly increased total rice biomass by 130.1% ~ 186.7%, but K_2S treatment resulted in a greater increase in brown rice yield. The Cd content of brown rice was reduced by 37.5% ~ 50.0% after K_2S treatment and by 31.3%~45.0% after K_2SO_4 treatment. The Fe content of brown rice in both sulfur treatment groups also decreased by over 90%. K_2S treatment inhibited the availability of Cd in the soil by promoting its transformation into Fe/Mn-oxide-bound and organic-

收稿日期:2020-10-09 录用日期:2021-02-01

作者简介:刘颖(1995—),女,湖南岳阳人,硕士研究生,从事重金属污染农田土壤修复研究。E-mail:1119553661@qq.com

*通信作者:姚爱军 E-mail:yaoaijun@mail.sysu.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0800700);国家自然科学基金项目(41877121)

Project supported: National Key R&D Program of China(2018YFD0800700);The National Natural Science Foundation of China(41877121)

sulfide-bound forms of Cd. Moreover, K₂S treatment increased the S content of stems and leaves, which effectively sequestered Cd into the vacuoles of stems and leaves, thus helping to reduce Cd translocation to the rice grain. Due to the increase in carbonate-bound and organic-sulfide-bound Cd formation, the amount of Cd available in the soil increased significantly after K₂SO₄ treatment under soil acidification and elevated reduction potential conditions. However, K₂SO₄ treatment was more effective than K₂S treatment at sequestering Cd into the vacuoles, which helped to limit Cd translocation to the shoot and grain. These results show that, after the adequate application of CaCO₃, both tested sulfur forms, at their full dose, effectively reduce Cd content in brown rice and increase rice yield.

Keywords: paddy rice; sulfur form; K₂SO₄; K₂S; cadmium

近年来,随着工业化和城市化的快速发展,土壤重金属污染日益严重,引起人们广泛关注。据《全国土壤污染状况调查公报》(2014年)^[1],全国耕地土壤的点位超标率达19.4%,其中镉(Cd)位列第一。据统计,目前我国农田土壤Cd污染面积超过 $2 \times 10^5 \text{ hm}^2$ ^[2]。重金属Cd是植物生长的非必需元素,其具有非常高的生物毒性,并能通过土壤-水-农作物的食物链传递给人类,从而威胁生态系统和人类健康^[3]。研究发现,水稻作为世界半数人口的主要粮食作物^[4],相较于其他粮食作物会吸收和积累更多的Cd^[5],这对稻米安全生产和人类健康产生巨大的危害。如何解决稻田Cd污染,保证水稻的安全生产是目前农业和环保领域的研究热点。

目前应用于稻田Cd污染修复的技术主要包括土壤钝化技术和生理阻隔技术等。常见的Cd的钝化材料包括:碳酸钙等无机材料^[6];海泡石、沸石等黏土材料;腐殖质、生物炭等有机材料、微生物菌剂及复合材料^[7]。但这些材料大都成本较高,且具有二次释放风险^[8-9]。生理阻隔技术更多是通过施加肥料以调节与稻米Cd积累相关的生理过程,抑制水稻对Cd等毒害元素的吸收、转运、积累,提高其解毒能力,从而降低稻米中Cd含量。目前报道较多的是硅、硒和锌,可有效降低稻米Cd积累^[10-12]。

S是植物生长的必需营养元素之一^[13],作物生产中S素的施用可使土壤Cd活性和生物有效性发生变化,进而影响作物对Cd的吸收、转运和积累。首先在淹水的水稻土中,添加的S素还原成的S²⁻会与Cd形成CdS沉淀,降低Cd的移动性^[14-15]。其次,水稻土中S的氧化还原对根表铁膜的形成及土壤Cd的赋存形态

产生影响^[16],进一步影响Cd的生物有效性。再次,S在植物体内可代谢合成富含S的非蛋白巯基(半胱氨酸Cys、谷胱甘肽GSH和植物螯合肽PC),从而可以降低Cd毒性^[17],其中PC对水稻Cd的迁移有重要影响^[18-19]。

目前施加S素对Cd在水稻土-水稻体系中迁移和积累的研究主要聚焦在石膏、单质S、硫酸钠等S形态上^[20-25],而对K₂S研究较少;K₂S属于还原性物质,其在淹水的水稻土中能否更有效地固定土壤Cd值得探讨。此外,K₂S在补充S的同时也能补充K,在补充养分同时兼具了污染阻控潜力。本研究拟在施用足量石灰石(CaCO₃)条件下,在土壤中分别施加K₂SO₄和K₂S,比较研究不同形态硫(SO₄²⁻/S²⁻)对Cd在土壤中的活性以及对水稻吸收、转运Cd的影响差异,明确各自作用机制的异同,为稻田土壤Cd污染修复实践提供依据。

1 材料与方法

1.1 试供材料

供试土壤采自广东省某金属矿区下游4 km处的农田0~20 cm耕层土,经风干后研磨过10、20目和100目筛保存备用。供试土壤的基本理化性质如表1所示。

供试水稻(*Oryza sativa* L.)品种为广8优169,种子购自广东省金稻种业有限公司。

1.2 盆栽试验设计

将4 kg(10目)风干土装入塑料盆中(高30 cm、口径25 cm),同时每盆施加1.80 g NPK复合肥作为基肥,施加4.35 g·kg⁻¹ CaCO₃中和土壤酸性以保证水稻正常生长。淹水之前在距盆底约10 cm处安装土壤

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic properties of the tested soil

土壤质地 Soil texture	pH	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	碱解氮 Avail-N/ (mg·kg ⁻¹)	速效钾 Avail-K/ (mg·kg ⁻¹)	有效磷 Avail-P/ (mg·kg ⁻¹)	总硫 Total-S/ (mg·kg ⁻¹)	有效硫 Avail-S/ (mg·kg ⁻¹)	总镉 Total-Cd/ (mg·kg ⁻¹)	总砷 Total-As/ (mg·kg ⁻¹)
壤土	4.56±0.03	44.5±1.5	7.36±0.12	150.8±15.2	56.4±1.5	79.2±0.9	654.8±21.6	35.5±2.2	1.61±0.05	88.0±3.1

溶液取样器收集土壤溶液。淹水,每盆分别施加 400.0 mg S·kg⁻¹的 K₂S 或 K₂SO₄(S 素施用水平是在相关文献^[20-22,26-27]和本课题组前期研究工作基础上确定,以不影响水稻生长为前提,通过调节土壤 S/Cd 比,给予足量 S 处理)并充分混匀,以不施加 S 素的土壤为对照组,共 3 个处理组,分别记作 CK、K₂S、K₂SO₄,每个处理组设置 3 个重复,随机排列。淹水深度保持高出土壤表面 5 cm,平衡两周,于 2019 年 7 月 26 日移栽幼苗(25 d),每盆 2 穴,每穴 3 株。水稻整个生育期内始终用纯水保持淹水 4~5 cm,于 2019 年 10 月 29 日收获植物样品。

1.3 样品采集和前处理

在水稻生长全程监测土壤 pH 和 Eh。分别在水稻分蘖期、孕穗期、抽穗扬花期、成熟期用土壤溶液取样器(RhizoSphere MOM)采集土壤溶液,过滤(0.45 μm)后加硝酸酸化(溶液:酸=9:1),测定溶液中 Fe、S 浓度;同时采集土壤样品,用冷冻干燥机(FD-1A-50)干燥后以 Tessier 法^[28]测定土壤 Cd 形态。成熟期收获水稻样品,用自来水洗净后用超纯水冲洗擦干,分别测定根、茎、叶、糙米的生物量。根、茎、叶的一部分鲜样用液氮冷冻后,保存在-80℃超低温冰箱,用于亚细胞分级分析;另一部分样品放入烘箱 105℃杀青 30 min,后 60℃烘干至恒质量,分别测定根、茎、叶、糙米中 Cd 含量。

1.4 样品分析

1.4.1 土壤理化性质及土壤溶液测定

土壤 pH 测定采用电位法(土:水=1:2.5),土壤有机质、碱解 N、速效 K 采用常规法测定^[29],有效 P 按 NY/T 1121.7—2014、有效 S 按 NY/T 1121.14—2006 方法测定。以便携式 pH/mV 仪(Cyberscan pH 300)原位测定土壤溶液的 pH 和 Eh,采用邻菲罗啉比色法测定土壤溶液中 Fe(II)浓度^[29]。

1.4.2 Cd、As、S 全量分析

土壤 Cd、As、S 全量以王水-HClO₄法消解(GB/T 17141—1997),植物样品采用 HNO₃+H₂O₂(V:V=6:2)微波消解仪(MARS6)消解(180℃,60 min),将消解管中溶液赶酸至剩余 0.5 cm 后,用 2% HNO₃定容,过滤待测(GB/T 5009.15—2014)。

1.4.3 土壤 Cd 赋存形态和有效态测定

土壤 Cd 赋存形态测定采用 Tessier 五步连续提取法^[28],分别为:水溶交换态(Cd_{exc})、碳酸盐结合态(Cd_{car})、铁锰氧化物结合态(Cd_{iro})、有机硫化物态(Cd_{str})和残渣态(Cd_{res})。有效态 Cd 用 0.01 mol·L⁻¹

CaCl₂提取。提取液过 0.45 μm 滤膜待测。

1.4.4 植物 Cd 亚细胞分级

参照 Weigel 等^[30]的方法,取 1.000 0 g 鲜样,加入 10.0 mL 预冷的提取液,研磨成匀浆液。提取缓冲液的组成:250 mmol·L⁻¹蔗糖,50 mmol·L⁻¹ Tris-HCl(pH 7.50)和 1 mmol·L⁻¹二硫赤鲜醇,温度为 4℃。匀浆液过 80 μm 的尼龙布,残渣部分为细胞壁组分(F1);过滤液在 1 500 g 下离心 10 min(根部在 2 500 g 下离心 20 min),沉淀为地上部茎和叶-叶绿体/地下部根-营养体(F2);再将上清液 15 000 g 离心 30 min,沉淀为膜和细胞器组分(F3),上清液为胞液组分(F4)。所有过程在 4℃下进行,各组分用 5 mL 硝酸消解测定 Cd 含量。

以石墨炉原子吸收光谱仪(AAS, Contro AA800, Germany)测定溶液中 Cd,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Avio 500, Singapore)测定溶液中 S、Fe 总量。

1.4.5 分析质量控制

试验以平行样、土壤成分分析标准物质 GBW07443(GSF-3)和植物分析标准物质 GBW(E) 100349 进行质量控制,误差控制在 20% 以内。同时做试剂空白试验。试验所用器具均以 10% HNO₃(m/m)浸泡过夜,去离子水洗净干燥备用。

1.4.6 数据分析与处理

转运系数(TF)=植物地上部 Cd 含量(mg·kg⁻¹)/植物地下部 Cd 含量(mg·kg⁻¹)

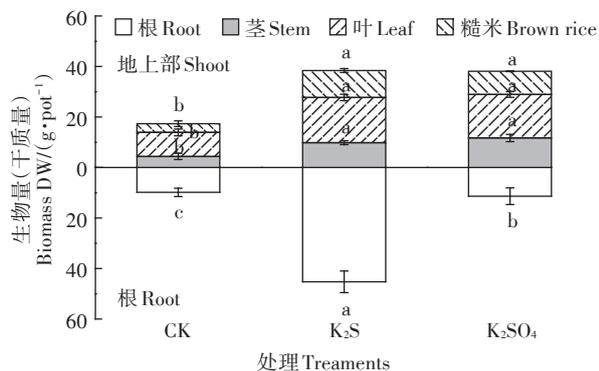
用 SPSS 25.0、Excel 2017 和 Origin 9.1 进行数据处理与绘图,以 Duncan 检验法检验处理间差异显著性, $P<0.05$ 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 S 素添加对水稻生物量和水稻 Cd 含量的影响

2.1.1 水稻生物量

供试土壤 Cd 含量为 1.61 mg·kg⁻¹,超过土壤污染风险管制值。各处理均施加足量 CaCO₃,但 CK 处理水稻植株仍较为矮小,叶片数量、大小以及籽粒产量都远低于 K₂S 和 K₂SO₄处理(图 1)。与 CK 相比,K₂S 和 K₂SO₄处理显著提高水稻总生物量(干质量)130.1%~186.7%,提高水稻籽粒产量 167.2%~209.8% ($P<0.05$),K₂S 处理水稻根、叶和糙米的生物量(干质量)比 K₂SO₄处理分别增加 49.8%~64.2%、6.6%~11.6% 和 7.6%~24.0%。这说明施加 K₂S 和 K₂SO₄均能缓解 Cd 对水稻的毒害,增加水稻产量。



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below

图1 不同处理下的水稻生物量

Figure 1 Rice biomass in different treatments

2.1.2 水稻Cd含量

如图2所示,CK的根、茎、叶和糙米中的Cd含量分别达到 0.23 、 0.08 、 0.09 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.18 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与CK相比, K_2S 处理使茎、叶的Cd含量分别提高 60.0% ~ 136.0% 、 60.0% ~ 100.0% ,但显著降低糙米Cd含量 37.5% ~ 50.0% ,根的Cd含量与CK无显著差异。与 K_2S 处理类似, K_2SO_4 处理使根、茎、叶的Cd含量分别比CK增加 123.0% ~ 196.0% 、 136.0% ~ 340.0% 和

30.0% ~ 37.5% ,但显著降低糙米Cd含量 31.2% ~ 45.0% 。施S处理的Cd含量分布均为根>茎>叶>糙米,但CK处理为根>糙米>叶>茎。与CK相比, K_2SO_4 处理Cd主要积累在水稻根、茎部,而 K_2S 处理则将Cd固定在水稻茎、叶部,两种施硫处理糙米中Cd的含量无显著差异。

2.2 S素添加对土壤Cd活性的影响

2.2.1 土壤溶液pH和Eh

如图3a所示,由于持续淹水,各处理土壤溶液的Eh在 -100 ~ 220 mV波动。S素添加降低分蘖期和成熟期的土壤溶液Eh,提高孕穗期土壤溶液Eh,抽穗扬花期各处理无显著差异。在孕穗期后期至成熟期, K_2SO_4 处理Eh始终高于 K_2S 处理。

如图3b所示,各处理在整个生育期土壤溶液pH在 6.50 ~ 8.00 波动,4个时期CK的土壤溶液平均pH分别为 7.27 、 7.17 、 7.34 和 7.73 。与CK相比,施S处理均使土壤pH下降,且随水稻生长期的延长降幅增大,分蘖期和孕穗期 K_2SO_4 处理的pH大于 K_2S 处理,而在生长后期低于 K_2S 处理。 K_2S 和 K_2SO_4 在水溶液中分别为碱性和中性物质,施入土壤后, K_2S 和 K_2SO_4 处理土壤pH均低于CK,且加入 K_2S (强碱性)处理土壤pH反而低于加入 K_2SO_4 (中性)处理,其原因是伴随 K_2S 和

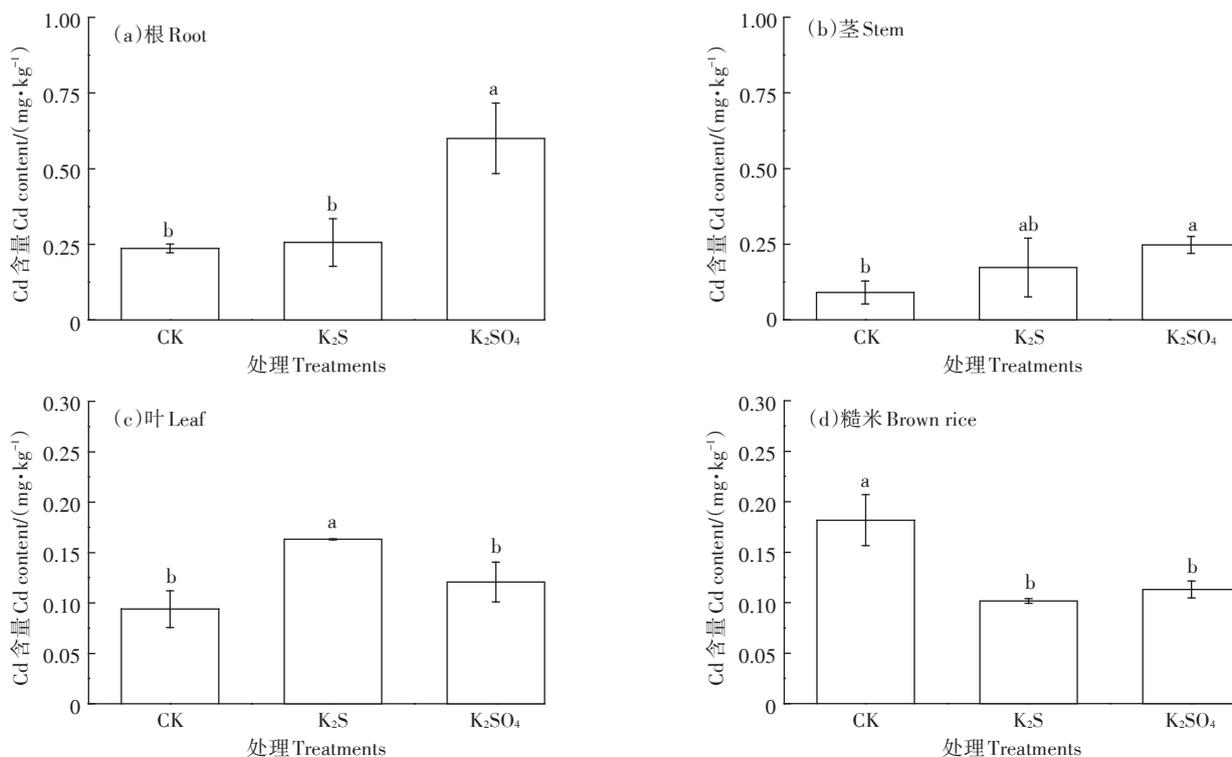


图2 水稻不同部位的Cd含量

Figure 2 Cd contents in different organs of rice

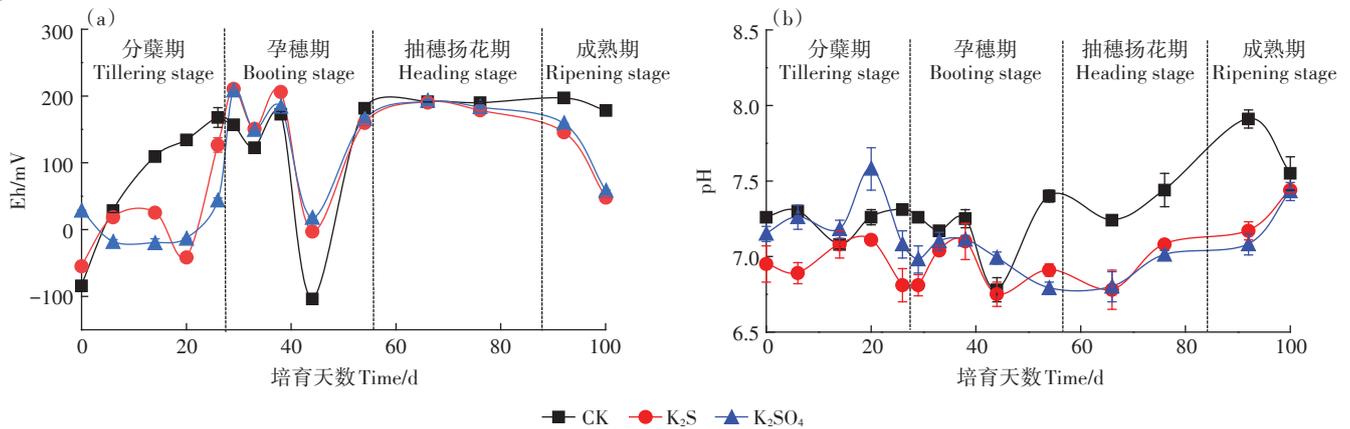


图3 水稻不同生育期土壤溶液 Eh 和 pH 变化

Figure 3 Eh and pH changes of soil solution in different growth stages of rice

K₂SO₄加入的K⁺与土壤胶体上的H⁺或Al³⁺发生置换,导致溶液中的H⁺或Al³⁺增加,引起土壤pH下降。由于K₂S处理中K⁺置换出的H⁺与S²⁻形成的H₂S是一种弱酸,从而导致这种置换反应比K₂SO₄处理的可逆置换更为完全,使K₂S处理土壤胶体上更多的H⁺、Al³⁺进入溶液。此外,相同S处理水平,K₂S处理引入的K⁺比K₂SO₄处理多,其置换出的H⁺、Al³⁺也更多。第三,K₂SO₄的还原也将消耗更多的H⁺,以上原因共同导致K₂S处理土壤pH比K₂SO₄更低。在0~20 d中的个别时间点K₂SO₄处理的pH甚至高于CK,可能是K₂SO₄还原消耗H⁺所致。

水稻生长后期,与CK相比,K₂S和K₂SO₄处理导致土壤酸化的效应进一步加剧。这一方面是上述K⁺置换H⁺、Al³⁺效应的延续;另一方面,在抽穗扬花期各处理组的Eh均大幅上升,表明含S处理在Eh回升的过程中可能发生硫化物如FeS₂、FeS、CdS的氧化,硫氧化的同时释放H⁺,导致pH大幅下降。CK由于硫化物相对较少,其氧化释放的H⁺有限,因此,在抽穗扬花期和成熟期出现K₂S、K₂SO₄处理土壤酸化效应进一步加剧的现象。在水稻生长后期,K₂S处理土壤pH转而高于K₂SO₄处理,其原因是抽穗扬花期和成熟期K₂SO₄处理土壤氧化性高于K₂S处理,导致K₂SO₄处理更多的硫化物如FeS₂、CdS发生氧化,同时释放H⁺,因此在水稻生长后期K₂SO₄处理土壤pH比K₂S处理低。

2.2.2 不同时期土壤Cd的赋存形态和有效性

如图4a所示,孕穗期,CK和K₂S处理以Cd_{iro}为主,而K₂SO₄处理以Cd_{car}占优;抽穗扬花期,与CK相比,K₂S处理主要使土壤Cd向Cd_{iro}和Cd_{res}转化,K₂SO₄处理则使土壤Cd向Cd_{res}转化;成熟期,与CK相比,K₂S处理以Cd_{iro}和Cd_{str}为主,K₂SO₄则以Cd_{str}占优,且两

处理的Cd_{str}无显著差异。

如图4b所示,与CK相比,K₂S处理使孕穗期的土壤有效态Cd含量显著增加100%,抽穗扬花期与CK无显著差异,但使成熟期有效态Cd降低29.4%。与CK相比,K₂SO₄处理使抽穗扬花期和成熟期有效态Cd含量分别显著增加166.7%和271.4%,孕穗期与CK无显著差异。综上,K₂S处理在孕穗期对土壤Cd有一定活化效应,这可能是K₂S添加前期,导致土壤pH出现显著下降引起土壤Cd的活化(图3),但在抽穗扬花期和成熟期,K₂S可促进Cd向铁锰氧化物和硫化物结合态转化(图4a),使土壤Cd活性在成熟期出现显著下降。K₂SO₄处理则在抽穗扬花期和成熟期显著提高土壤Cd活性。两种不同形态S处理使Cd有效性出现分异与其对土壤Cd形态转化出现分异有密切关系。

2.2.3 不同时期土壤溶液中元素浓度变化

如图5a所示,土壤溶液中S浓度随水稻生长期的延长而逐渐降低;除成熟期外,K₂S处理的土壤溶液S浓度均显著高于K₂SO₄和CK处理($P < 0.05$)。

如图5b所示,土壤溶液的Fe²⁺浓度在全育期内先降低后增加,除在分蘖期K₂S处理Fe²⁺浓度低于K₂SO₄处理外,其余时期均显著高于K₂SO₄处理。这是因为处理初期即分蘖期,K₂S解离出的大量S²⁻可与还原生成的Fe²⁺形成FeS沉淀,使溶液中Fe²⁺和S²⁻浓度快速下降。而K₂SO₄还原相对困难,其产生的S²⁻相对较少,沉淀Fe²⁺作用较弱,导致反应初期K₂SO₄处理和K₂S处理Fe²⁺浓度与CK相比显著下降,且K₂SO₄处理Fe²⁺浓度高于K₂S处理。在孕穗期至成熟期,K₂S处理Fe²⁺浓度比K₂SO₄处理高。SO₄²⁻的添加降低土壤溶液的Fe²⁺,这可能是在土壤溶液中,Fe(III)和SO₄²⁻竞争

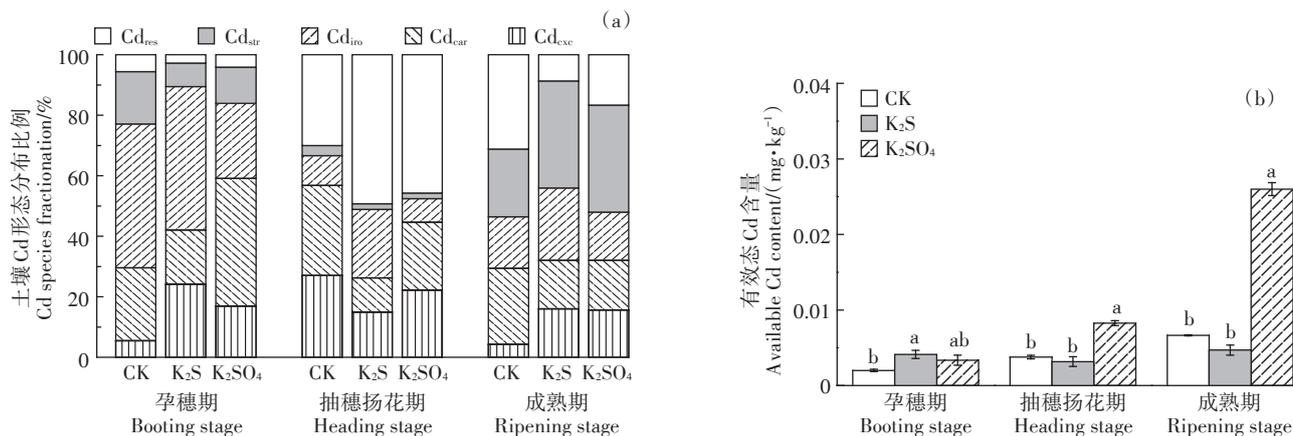
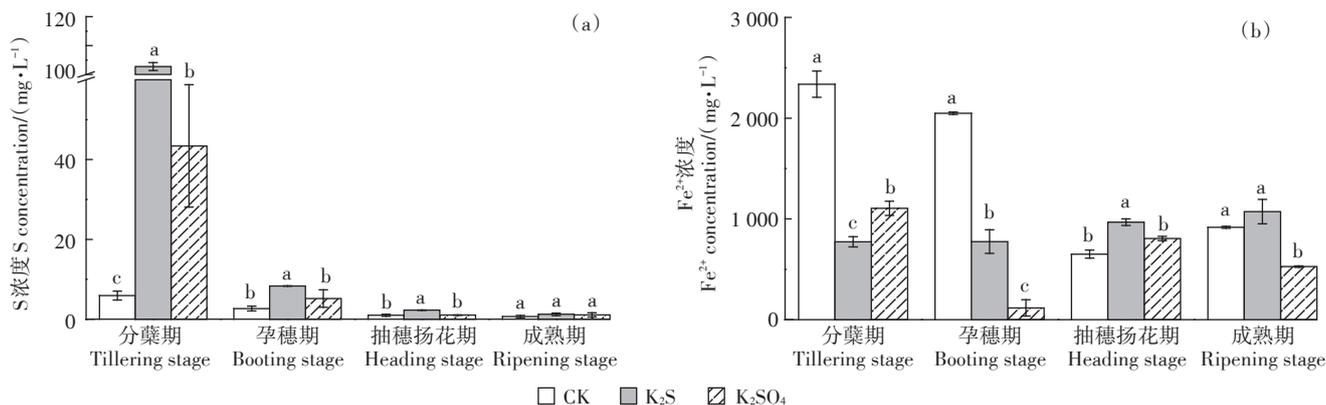


图4 不同时期Cd的土壤赋存形态比例和有效态Cd含量

Figure 4 Cd species fractionation and available Cd content in soil in different stages

图5 不同时期土壤溶液总S和Fe²⁺浓度Figure 5 Total S and Fe²⁺ concentrations in soil solution in different stages of rice

电子受体, Fe(III)的标准氧化还原电位大于SO₄²⁻,但水溶性SO₄²⁻的电子竞争能力比铁矿物形式存在的Fe(III)更强,因此硫酸盐抑制Fe³⁺还原成Fe²⁺。而K₂S处理还原性强于CK和K₂SO₄体系,更利于Fe²⁺的生成,而此时K₂S处理溶液中S²⁻浓度由于前期与Fe²⁺生成沉淀已显著下降,不会再使Fe²⁺大量生成FeS沉淀而降低Fe²⁺浓度。

2.3 S素添加对水稻体内Cd转运和累积的影响

2.3.1 水稻不同部位的S、Fe含量

如图6所示,CK处理根、茎、叶和糙米中的S含量分别为830.2、1 139.6、1 654.2 mg·kg⁻¹和1 602.5 mg·kg⁻¹,表现为叶>糙米>茎>根。与CK相比,K₂S处理使根、茎、叶的S含量分别增加49.8%~84.2%、104%~123%、107%~141%,使糙米S含量降低0.1%~11.6%,S含量表现为叶>茎>糙米>根,而K₂SO₄处理根、茎、叶、糙米S含量分别增加68.8%~133%、86.3%~93.7%、14%~41.5%、3.3%~7.2%,S含量表现为茎>叶>

根>糙米。综上,K₂S处理S含量由根、茎、叶依次升高,且叶中S含量显著高于K₂SO₄处理。与K₂S处理相比,K₂SO₄处理则是根部S含量较高,茎、叶S含量相对较低,两处理糙米S含量无显著差异。

如图7所示,CK处理根、茎、叶和糙米中的Fe含量分别为7 167.8、712.0、692.6 mg·kg⁻¹和69.6 mg·kg⁻¹。CK和K₂SO₄处理的Fe在水稻各部位的分布规律均为根>茎>叶>糙米,与Cd的分布相似。与CK相比,K₂S处理使根、茎和糙米的Fe含量分别显著降低39.3%~43.5%、41.3%~53.5%和98.6%~99.0%,叶与对照无显著差异;而K₂SO₄处理使糙米Fe含量显著降低90.5%~92.0%,但使根显著增加145.1%~158.1%,茎、叶与对照无显著差异。与CK相比,施S处理均显著降低糙米Fe含量。Fe在不同处理水稻体内分布模式与Cd的分布表现出相似性。

2.3.2 转运系数

如图8所示,CK处理茎、叶和糙米Cd的TF分别

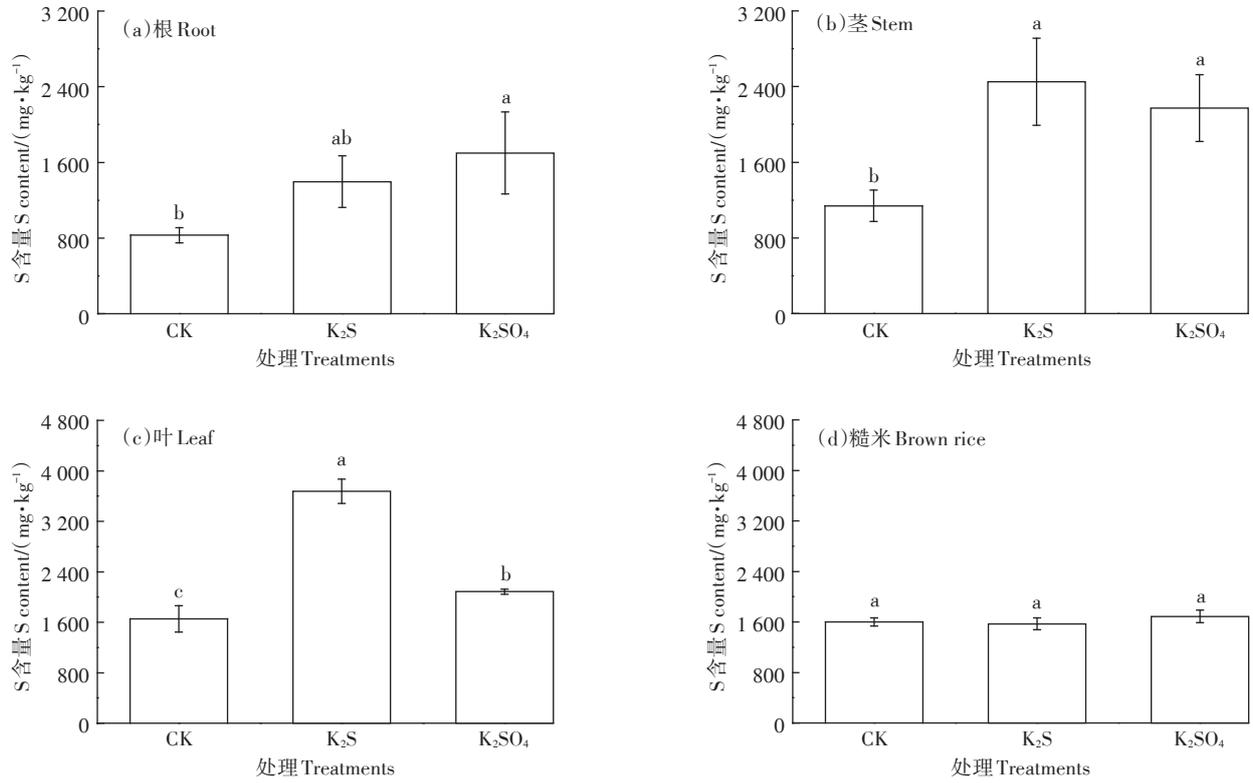


图6 水稻不同部位的S含量

Figure 6 S contents in different organs of rice

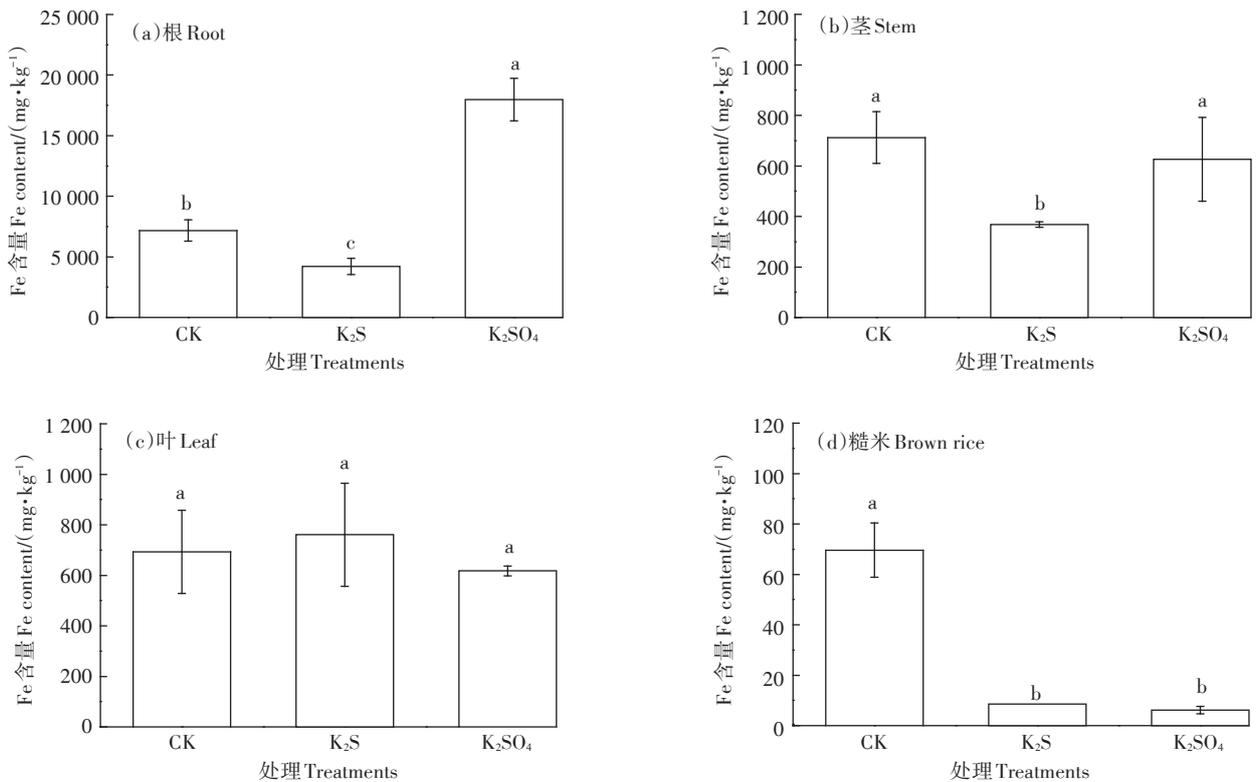


图7 水稻不同部位的Fe含量

Figure 7 Fe contents in different organs of rice

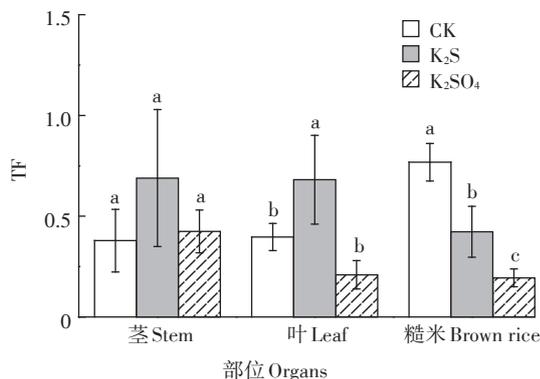


图8 水稻不同部位Cd的转运系数

Figure 8 Cd transport coefficient in different organs of rice

为0.37、0.39和0.76,糙米Cd的TF在各处理中最高。K₂S处理茎、叶和糙米Cd的TF均大于K₂SO₄处理,说明K₂S处理有促进Cd向地上部转运的倾向,但能有效地将Cd固定在茎叶。K₂SO₄处理茎、叶、糙米Cd的TF依次下降,且低于K₂S处理和CK,表明K₂SO₄有利于将Cd固定在根部,减少Cd从根向地上部转运,从而降低Cd向糙米转移的风险。

3 讨论

3.1 不同形态S对水稻生物量的影响

元素S是植物生长必需的营养元素,在本试验中,K₂S和K₂SO₄处理显著增加水稻总生物量130.1%~186.7%,且K₂S处理增加水稻糙米产量效果更佳(图1)。本研究土壤Cd含量为1.61 mg·kg⁻¹,是土壤Cd污染风险筛选值的5倍多,超过风险管制值(1.5 mg·kg⁻¹),因此该土壤对水稻存在毒害效应。从水稻生长看,CK组尽管施加了足量CaCO₃和肥料,但水稻植株仍较为矮小,叶片数量及大小以及籽粒产量都远低于K₂S和K₂SO₄处理,表明K₂S和K₂SO₄处理能在一定程度上缓解Cd对水稻的毒害,增加水稻的生物量。以纯钾计算钾肥用量,表现为K₂S处理>K₂SO₄处理>CK,水稻生物量也呈现这样的规律,表明钾肥可能对水稻增产起到重要作用。此外,有研究表明^[20]S素可促进巯基酶的合成,后者是叶绿素合成的重要组成部分,对脂肪和氮代谢也有重要影响,可促进水稻生长。此外,S在植物体内的代谢能促进富含硫的非蛋白巯基(半胱氨酸Cys、谷胱甘肽GSH和植物螯合肽PC)的合成,可以降低Cd毒性^[17],这对水稻生长也有一定促进作用。钾的增产和S的解毒双重效应共同促进了水稻生物量的显著提高。

3.2 不同形态S对土壤Cd赋存形态及有效性的影响

土壤Cd的赋存形态一定程度上反映Cd的植物有效性,可对水稻吸收Cd产生影响。由土壤有效态Cd含量可知(图4b),与CK相比,K₂S处理使孕穗期的土壤有效态Cd含量显著增加100%,抽穗扬花期与CK无显著差别,成熟期的有效态Cd含量显著降低29.4%。可以看到,随时间推移,与CK相比,K₂S处理有效态Cd含量有逐步下降的趋势。与之相反,K₂SO₄处理有效态Cd含量在孕穗期比CK增长,但未达显著差异水平,随时间推移,K₂SO₄处理有效态Cd含量与CK相比有逐渐增长的趋势,并在抽穗扬花期和成熟期分别显著增加166.7%和271.4%。可以看出,K₂S和K₂SO₄的影响有随时间逐步增强的效应。K₂S处理在孕穗期对土壤Cd有一定活化效应,这应是K₂S添加前期,K⁺置换H⁺、Al³⁺导致土壤pH出现显著下降引起的(图4b)。但在抽穗扬花期和成熟期,K₂S处理土壤pH与CK相比有进一步下降趋势,但土壤Cd活性并未随之增加,在成熟期有效态Cd含量甚至比CK显著降低29.4%。可能的机理是S²⁻可促进土壤中氧化物还原溶解生成Fe²⁺,生成的硫铁矿物可与Cd共沉淀^[31],或Fe²⁺与未还原的Fe(III)矿物形成混合Fe(II)/Fe(III)的二次铁矿物吸附Cd^[32],造成K₂S处理的Cd形态向低活性的铁锰氧化物结合态和硫化物结合态转化,尤其是铁锰氧化物结合态Cd显著高于CK和K₂SO₄处理,而铁锰氧化物结合态Cd在酸化和氧化环境下相对稳定,这可能是抽穗扬花期土壤酸化加剧和Eh回升条件下K₂S处理土壤Cd的活性没有大幅增加,反而在成熟期相对CK出现显著下降的原因。此外,K₂S处理在成熟期Eh显著低于CK,且低于K₂SO₄处理,这也有利于减少硫化物结合态Cd的氧化与释放。上述两方面可能是成熟期K₂S处理有效态Cd含量比CK低的原因。K₂SO₄处理在孕穗期的土壤有效态Cd含量与CK相比有一定增长,但未达显著水平,这主要是K₂SO₄在作用初期,中性盐对土壤pH表现一定降低效应(图3),但没有K₂S作用显著,对土壤Cd活性的影响也相对有限。随着时间推移,K₂SO₄对土壤Cd活化效应逐渐增强,在抽穗扬花期和成熟期K₂SO₄使土壤有效态Cd含量分别比K₂S处理和CK显著增加166.7%~420.0%、100.0%~271.4%(图4b)。已有研究发现硫酸盐可以提高根际Cd生物有效性^[33-36]。对比K₂SO₄和K₂S处理的Cd形态(图4),K₂SO₄处理铁锰氧化物结合态Cd显著低于K₂S处理,而碳酸盐结合态Cd则显著高于K₂S处理,碳酸盐结合态Cd在酸化条

件下极易溶解释放Cd,这导致K₂SO₄处理在抽穗扬花期和成熟期土壤pH显著下降时,有效态Cd²⁺显著提高。此外,SO₄²⁻对Cd²⁺有一定的络合活化效应^[33-34,36],从而可以提高Cd²⁺活性。第三,K₂SO₄处理在抽穗扬花期和成熟期Eh显著升高,会造成硫化物如FeS₂、FeS、CdS的氧化,释放与之结合的Cd²⁺的同时,显著降低pH^[34],导致土壤Cd活性显著提高^[20,37-38]。抽穗扬花期和成熟期是水稻吸收、积累Cd的关键时期^[39],在该时期使土壤保持还原状态,加入还原物质如有机质,将有利于降低Cd活性及水稻吸收^[35]。K₂S可能起到了类似作用。由于水稻不同生育期土壤氧化还原状况变化极大,不同形态S对土壤Cd形态分布及Cd活性的影响出现了显著分异。本研究表明,还原态S比氧化态S更有利于降低土壤Cd活性。

3.3 不同形态S对水稻体内Cd转运和分配的影响

本研究结果表明,K₂S处理有促进Cd向地上部转运的倾向,但能有效地将Cd固定在茎叶。而K₂SO₄处理则有利于将Cd固定在根部,减少Cd从根向地上部转运,从而降低Cd向籽粒转移的风险。从Cd在水稻根、茎、叶的亚细胞分布(图9)可以看到,各处理组从根到茎、叶,Cd在胞液所占比例逐渐增加,且施S处理与CK相比有促进Cd向胞液转移的趋势。CK处理根、茎、叶Cd在胞液中所占比例分别为5.3%、20.6%和59.2%。与CK相比,K₂S和K₂SO₄处理使根、茎、叶部Cd的胞液比例分别增加了18.5%~28.9%、4.4%~20.7%和14%~32.8%;K₂SO₄处理根和叶Cd的胞液占比为23.8%、92.0%,显著高于K₂S处理,仅茎的占比低于K₂S处理。K₂SO₄处理比K₂S处理更有利于Cd在植物体内的液泡区隔化,这可能是其能够抑制Cd从根向地上部转运的原因。

在本试验中,K₂S处理地上部茎、叶S含量更高,而K₂SO₄处理的根系S含量更高(图6),其分布与Cd分布表现出较高相似性。不同处理S在不同部位的富集可能有助于相关部位谷胱甘肽(GSH)和植物螯合肽(PC)的合成,并整合更多的Cd转移到液泡区隔^[40],使Cd在相应部位固定,从而减少Cd向籽粒迁移。

从K₂S和K₂SO₄处理对土壤有效态Cd的影响可以看出,K₂S对土壤Cd活性有一定抑制效应,而K₂SO₄则显著提高土壤Cd活性和植物吸收。但从糙米Cd含量看,K₂S和K₂SO₄均能显著降低糙米Cd 31%~50%,表明S对Cd在植物体内迁移、转运和累积起到了重要的调节作用。本试验亚细胞分布的结果(图9)表明,从根到茎、叶,Cd主要分布在细胞壁和液泡,

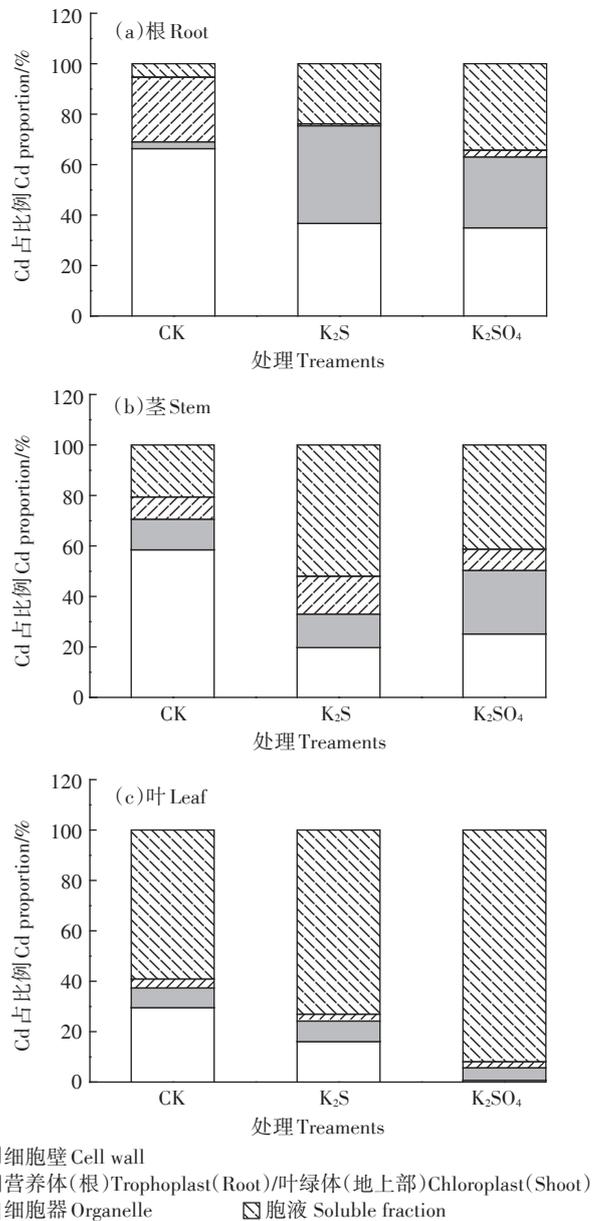


图9 Cd在水稻根、茎、叶的亚细胞分布比例
Figure 9 Sub-cellular distribution proportion of Cd in organs of rice

且液泡所占比例由根向叶逐渐增加,施S处理可以显著促进地上部Cd向液泡转移,且K₂SO₄处理比K₂S处理更有利于Cd在植物体内的液泡区隔化,这可能是K₂SO₄处理虽对土壤Cd有活化效应,但能够抑制Cd从根向地上部转运和在糙米中积累的原因。K₂S则比K₂SO₄更有利于降低土壤Cd活性和植物吸收,并可通过促进将Cd有效区隔在叶片液泡中,进而限制Cd向糙米转运。

本试验中,不同处理水稻体内Fe分布模式与Cd的分布也表现出相似性。不同形态S所导致的土壤

中 Fe^{2+} 含量差异及植物吸收分配的差异也可能是引起 Cd^{2+} 在水稻体内转运、积累差异的另一原因。

4 结论

(1)在足量施用 CaCO_3 条件下, K_2S 和 K_2SO_4 处理均能显著增加水稻的生物量,其中 K_2S 增加糙米产量更显著。

(2)土壤中性条件下,足量 K_2S 和 K_2SO_4 处理可使糙米Cd含量降低31%~50.0%,但同时使糙米Fe含量下降90%以上,两种施S处理间无显著差异。

(3) K_2S 处理通过促进土壤Cd向铁锰氧化物结合态和有机硫化物结合态Cd转化而使土壤Cd活性受到一定抑制;同时增加水稻茎、叶的S含量,有效将Cd液泡区隔化,将Cd固定在茎、叶,从而降低糙米Cd含量。

(4) K_2SO_4 处理对土壤Cd有活化效应,但 K_2SO_4 处理比 K_2S 处理更有利于Cd在植物体内的液泡区隔化,是其能够抑制Cd从根向地上部及糙米转运的原因。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[J].中国环境报,2014(5):10-11. Department of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. Soil pollution status of nationwide bulletin[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2014(5):10-11.
- [2] 杨云帆,夏卫生,王小芳.镉污染农田的不同修复技术现状及展望[J].中国农业信息,2017(23):49-51. YANG Yun-fan, XIA Wei-sheng, WANG Xiao-fang. Status and prospect of different remediation technologies for cadmium contaminated farmland[J]. *China Agricultural Informatic*, 2017(23):49-51.
- [3] Banerjee M, Banerjee N, Bhattacharjee P, et al. High arsenic in rice is associated with elevated genotoxic effects in humans[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1):2195.
- [4] Meharg A A, Norton G, Deacon C, et al. Variation in rice cadmium related to human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11):5613-5618.
- [5] Su Y H, McGrath S P, Zhao F J. Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley[J]. *Plant and Soil*, 2010, 328(1/2):27-34.
- [6] Tlustos P, Szakova J, Korinek K, et al. The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil[J]. *Plant Soil and Environment*, 2006, 52(1):16-24.
- [7] 于焕云,崔江虎,乔江涛,等.稻田镉砷污染阻控原理与技术应用[J].农业环境科学报,2018,37(7):1418-1426. YU Huan-yun, CUI Jiang-hu, QIAO Jiang-tao, et al. Principle and technique of arsenic and cadmium pollution control in paddy field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1418-1426.
- [8] Vangronsveld J, Herzog R, Weyens N, et al. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: Lessons from the field[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2009, 16(7):765-794.
- [9] Cang L, Zhou D M, Wang Q Y, et al. Impact of electrokinetic-assisted phytoremediation of heavy metal contaminated soil on its physicochemical properties, enzymatic and microbial activities[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 86:41-48.
- [10] Fahad S, Hussain S, Khan F, et al. Effects of tire rubber ash and zinc sulfate on crop productivity and cadmium accumulation in five rice cultivars under field conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(16):12439-12449.
- [11] Gu H H, Qiu H, Tian T, et al. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9):1234-1240.
- [12] Feng R W, Wei C Y, Tu S X, et al. A dual role of Se on Cd toxicity: Evidences from the uptake of Cd and some essential elements and the growth responses in paddy rice[J]. *Biological Trace Element Research*, 2013, 151(1):113-121.
- [13] Gill S S, Tuteja N. Cadmium stress tolerance in crop plants probing the role of sulfur[J]. *Plant Signaling & Behavior*, 2011, 6(2):215-222.
- [14] Hassan M J, Wang Z Q, Zhang G P. Sulfur alleviates growth inhibition and oxidative stress caused by cadmium toxicity in rice[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2005, 28(10):1785-1800.
- [15] Kashem M A, Singh B R. Metal availability in contaminated soils: II. Uptake of Cd, Ni and Zn in rice plants grown under flooded culture with organic matter addition[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2001, 61(3):257-266.
- [16] Hu Z Y, Zhu Y G, Li M, et al. Sulfur(S)-induced enhancement of iron plaque formation in the rhizosphere reduces arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2):387-393.
- [17] Verbruggen N, Hermans C, Schat H. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants[J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2009, 12(3):364-372.
- [18] Gong J M, Lee D A, Schroeder J I. Long-distance root-to-shoot transport of phytochelatin and cadmium in *Arabidopsis*[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003, 100(17):10118-10123.
- [19] Mendoza-Cozatl D, Loza-Tavera H, Hernandez-Navarro A, et al. Sulfur assimilation and glutathione metabolism under cadmium stress in yeast, protists and plants[J]. *Fems Microbiology Reviews*, 2005, 29(4):653-671.
- [20] Zhang D, Du G, Chen D, et al. Effect of elemental sulfur and gypsum application on the bioavailability and redistribution of cadmium during rice growth[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657:1460-1467.
- [21] Fan J L, Hu Z Y, Ziadi N, et al. Excessive sulfur supply reduces cadmium accumulation in brown rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(2):409-415.
- [22] 邹丽娜,戴玉霞,邱伟迪,等.硫素对土壤砷生物有效性及水稻吸

- 收的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1435-1447. ZOU Li-na, DAI Yu-xia, QIU Wei-di, et al. Effect of sulfur on the bioavailability of arsenic in soil and its accumulation in rice plant (*Oryza sativa* L.)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1435-1447.
- [23] Gao M X, Hu Z Y, Wang G D, et al. Effect of elemental sulfur supply on cadmium uptake into rice seedlings when cultivated in low and excess cadmium soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2010, 41(8): 990-1003.
- [24] Cao Z Z, Qin M L, Lin X Y, et al. Sulfur supply reduces cadmium uptake and translocation in rice grains (*Oryza sativa* L.) by enhancing iron plaque formation, cadmium chelation and vacuolar sequestration [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 76-84.
- [25] Chen S, Sun L, Sun T, et al. Interaction between cadmium, lead and potassium fertilizer (K_2SO_4) in a soil-plant system[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, 29(5): 435-446.
- [26] Fan J, Xia X, Hu Z, et al. Excessive sulfur supply reduces arsenic accumulation in brown rice[J]. *Plant Soil and Environment*, 2013, 59(4): 169-174.
- [27] 王丹, 李鑫, 王代长, 等. 硫素对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收镉的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1877-1887. WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, et al. Influence of sulfur on the formation of Fe-Mn plaque on root and uptake of Cd by rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5): 1877-1887.
- [28] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace elements[J]. *Environmental Technology*, 1979, 15(1): 844-850.
- [29] 李酋开. 土壤农业化学常规分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 67-116. LI Qiu-kai. Soil agro-chemistry conventional analysis methods[M]. Beijing: Science Press, 1989: 67-116.
- [30] Weigel H J, Jager H J. Subcellular distribution and chemical form of cadmium in bean plants[J]. *Plant Physiology*, 1980, 65(3): 480-482.
- [31] 胡正义, 夏旭, 吴丛杨慧, 等. 硫在稻根微域中化学行为及其对水稻吸收重金属的影响机理[J]. 土壤, 2009, 41(1): 27-31. HU Zheng-yi, XIA Xu, WU Cong-yang-hui, et al. Chemical behaviors of sulfur in the rhizosphere of rice and its impacts on heavy metals uptake in rice[J]. *Soil*, 2009, 41(1): 27-31.
- [32] Muehe E M, Adaktylou I J, Obst M, et al. Organic carbon and reducing conditions lead to cadmium immobilization by secondary Fe mineral formation in a pH-neutral soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13430-13439.
- [33] McLaughlin M J, Lambrechts R M, Smolders E, et al. Effects of sulfate on cadmium uptake by Swiss chard: II. Effects due to sulfate addition to soil[J]. *Plant and Soil*, 1998, 202(2): 217-222.
- [34] Zhao Z Q, Zhu Y G, Li H Y, et al. Effects of forms and rates of potassium fertilizers on cadmium uptake by two cultivars of spring wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Environment International*, 2004, 29(7): 973-978.
- [35] Shi G, Lu H, Liu H, et al. Sulfate application decreases translocation of arsenic and cadmium within wheat (*Triticum aestivum* L.) plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136665.
- [36] Wang K, Fu G, Yu Y, et al. Effects of different potassium fertilizers on cadmium uptake by three crops[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(26): 27014-27022.
- [37] Wang H Y, Wen S L, Chen P, et al. Mitigation of cadmium and arsenic in rice grain by applying different silicon fertilizers in contaminated fields[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(4): 3781-3788.
- [38] Tahervand S, Jalali M. Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 181: 148-159.
- [39] Rodda M S, Li G, Reid R J, et al. The timing of grain Cd accumulation in rice plants: The relative importance of remobilisation within the plant and root Cd uptake post-flowering[J]. *Plant Soil*, 2011, 347(1/2): 105-114.
- [40] Yang J X, Liu Z Y, Wan X M, et al. Interaction between sulfur and lead in toxicity, iron plaque formation and lead accumulation in rice plant[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 128: 206-212.