

武慧斌, 曾希柏, 汤月丰, 等. 砷污染土壤不同比例客土对大豆生长和吸收砷的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10):2021–2028.

WU Hui-bin, ZENG Xi-bai, TANG Yue-feng, et al. Effects of different soil dressing ratios on soybean growth and absorption of arsenic in arsenic contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10):2021–2028.

砷污染土壤不同比例客土对大豆生长和吸收砷的影响

武慧斌¹, 曾希柏^{1*}, 汤月丰², 白玲玉¹, 苏世鸣¹, 王亚男¹, 陈 鸽²

(1.中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境重点实验室, 北京 100081; 2.湖南省岳阳市农业科学研究所/农业部岳阳农业环境科学观测实验站, 湖南 岳阳 414000)

摘要:为探究砷污染土壤的客土修复效果, 利用在农业部岳阳实验站的微区试验, 研究不同客土比例与方式对砷污染土壤的修复效果及其对大豆生长、吸收砷等的影响。结果表明:污染土壤与客土不同比例混合后能使土壤的砷含量不同程度降低, 且其含量降幅与客土比例正相关, 相应地, 大豆对砷的吸收和累积量随客土比例的增加而减少。与对照(即污染土壤)相比较, 污染土壤和清洁土壤比例为 60:40 时, 大豆地上部总生物量(含茎、叶、荚和籽粒)达到最大值, 且根、茎、叶、荚和籽粒的砷含量分别比对照降低 30.1%、45.3%、39.8%、66.9%和 82.8%; 其他不同客土比例处理下, 大豆各部位的砷含量均与客土比例存在显著的正相关关系。研究表明, 合适比例的客土可以降低土壤和大豆砷含量, 并促进大豆生长。

关键词:客土比例; 砷; 大豆; 污染土; 有效砷

中图分类号: X503.231 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)10-2021-08 doi:10.11654/jaes.2017-0311

Effects of different soil dressing ratios on soybean growth and absorption of arsenic in arsenic contaminated soil

WU Hui-bin¹, ZENG Xi-bai^{1*}, TANG Yue-feng², BAI Ling-yu¹, SU Shi-ming¹, WANG Ya-nan¹, CHEN Ge²

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-Environment, Ministry of Agriculture of China, Beijing 100081, China; 2. Yueyang Agricultural Sciences Institute/Yueyang Agricultural Environment Scientific Experiment Station, Ministry of Agriculture of China, Yueyang 414000, China)

Abstract: A field micro-plot experiment was conducted at the Yueyang experimental station at the Ministry of Agriculture of China to determine the effects of different soil-dressing methods, containing different proportions of soil dressing, on soybean growth and arsenic uptake. The results indicated that mixtures of contaminated soil and virgin soil in different proportions can decrease the soil arsenic content to different degrees. Reduction of the arsenic content of soil was positively correlated with the proportion of soil dressing. In addition, soybean arsenic uptake and accumulation also decreased as the proportion of soil dressing increased. Compared with the control (contaminated soil), soil dressing treatment C (mixing proportion $V/V = \text{polluted soil}:\text{clean soil} = 60:40$) had the highest total aboveground biomass dry weight of soybean stems, leaves, pods, and seeds. Meanwhile, the As content of roots, stems, leaves, pods and seeds were lower than those of the control treatment, by 30.1%, 45.3%, 39.8%, 66.9%, and 82.8%, respectively. Increasing the thickness of the soil dressing also effectively reduced the absorption and accumulation of As in soybean tissues. Correlation analysis showed that As content of soybean tissues with different soil dressing treatments was significantly positively correlated with the soil available As content. These research results provide effective support for soil-dressing remediation of soil contaminated by arsenic and other elements.

Keywords: soil dressing proportion; arsenic; soybean; contaminated soil; available As

收稿日期: 2017-03-09 录用日期: 2017-06-09

作者简介: 武慧斌(1982—), 女, 河南安阳人, 博士, 从事土壤污染与修复方面的研究。E-mail: whb20040706@163.com

* 通信作者: 曾希柏 E-mail: zengxibai@caas.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41541007)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41541007)

砷(As)是一种公认的有毒致癌元素,其在土壤中的大量存在不仅严重影响作物生长、产量和品质,而且将通过食物链的迁移和传递,在人体内累积,给人类健康带来极大危险。客土法是一种快速降低污染土壤中重金属等污染物含量、促进污染土壤安全利用的一种切实有效的方法,在污染土壤修复中应用较广泛^[1]。我国辽宁张土灌区镉污染土壤的治理中,客土法也是应用较多、且效果较好的方法^[2-3]。客土法尽管工程量较大,但至今仍被广泛使用,如日本87.2%(7327 hm²)镉污染土地的修复采用了该方法^[4]。我国德兴铜矿周边地区受Cu、Pb、Zn、Cd污染的土壤经客土及植被恢复重建3年后,表层土壤的有机质和速效磷、速效钾含量均出现不同程度的提高^[5]。对放射性元素污染土壤进行的客土盆栽试验,也证实了客土法对降低污染土壤中污染元素含量和作物吸收量具有显著效果^[6-7]。

大豆是我国重要的油料和经济作物,是人类重要的植物蛋白质来源之一,同时也是对砷等元素富集能力相对较弱的作物^[8-10]。黄益宗等^[8]采用盆栽试验方法研究了16个品种大豆对污染土壤中As吸收、累积和分配的影响,结果表明,不同品种大豆的根、茎、叶、豆荚、籽粒及总生物量等均具有较大差异;杨兰芳等^[9]通过土壤添加外源砷的盆栽实验,发现大豆根、茎和籽粒的砷含量均与砷的添加量呈极显著线性相关,且根>茎>籽粒;Zhao等^[10]对我国华南地区17块种植大豆农田中采集的30个大豆品种进行了分析,结果显示其中有11块样地存在单一或复合重金属污染(Cd 0.11~0.91 mg·kg⁻¹;Pb 0.34~2.83 mg·kg⁻¹;Zn 42.00~88.00 mg·kg⁻¹;As 0.26~5.07 mg·kg⁻¹)问题,且部分样地的大豆重金属含量超标,意味着华南地区大豆生产存在重金属超标的风险。作者所在课题组对湖南石门县砷污染土壤进行客土修复效果的调查时发现,作物样品中的总砷含量尽管没有超过国家食品质量安全标准,但客土7年后由于砷在土壤中的迁移等原因,表土中总砷含量呈显著增加趋势^[11]。为此,我们利用农业部岳阳农业环境实验站的微区试验,研究了客土不同混合比例对大豆生长及砷在大豆体内富集等的

影响,探讨大豆砷含量对土壤砷污染水平的响应,为砷污染土壤改良与作物安全生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤:微区实验所用污染土壤取自湖南石门县某雄黄矿区周边农田表层土壤,其成土母质为板页岩。为保证成土母质的一致性,从湖南平江县黄金洞乡采集了由板页岩母质发育的清洁土壤作为客土。采集的土壤经自然风干并去掉较大的石块等杂物后过2 mm筛备用,根据不同客土比例要求,分别称取一定数量的污染土和清洁土并均匀混合,然后填装到长宽高均为1 m的相应微区模拟池内。供试土壤的基本理化性质如表1所示。由于不可能采集肥沃表土作为客土,本研究中采集的清洁土壤为未种植作物的表层原状土壤,其肥力水平较低,有机质及N、P、K等含量均远低于污染土。

供试大豆品种为中豆33,种子购自湖南省岳阳市种子公司。2015年4月20日直播大豆在微区模拟池中,根据微区面积及大豆生长特点,每个微区模拟池20穴,每穴3~4粒种子。大豆生长期间浇水、施肥、病虫害防治等措施均同普通大田。2015年8月11日收割前按五点取样方法采集大豆植物样品,先用自来水清洗,再用0.1 mol·L⁻¹的盐酸浸泡清洗10 min以去除植物表面附着的砷,最后用去离子水冲洗多次,用滤纸吸干表面水分后,按照根、茎、叶、豆荚、籽粒将采集的植株样分为5个部分,在烘箱内105℃杀青30 min后80℃烘干至恒重,用粉碎机磨碎并过1 mm筛备用。

1.2 试验设计

微区试验位于岳阳农业部农业环境野外科学观测试验站(29°16'6.6"N、113°5'21.9"E)。试验共设置6个处理、重复3次,共计18个模拟池(1 m×1 m×1 m)。模拟池内按照不同客土比例要求,分别装入由砷污染土壤和清洁土壤按相应比例均匀混合后的土壤,每个微区内填充的土壤总质量相同(1000 kg)。为避免降雨导致模拟池内水分溢出引起砷流失,并影响试验结

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Soil physical and chemical properties

土壤 Soil	pH	指标含量/g·kg ⁻¹				指标含量/mg·kg ⁻¹				
		有机质 OM	总氮 T-N	总磷 T-P	总钾 T-K	有效氮 A-N	有效磷 A-P	有效钾 A-K	总砷 T-As	有效砷 A-As
清洁土	6.36	12.20	2.41	1.04	11.09	87.21	5.33	86.83	16.50	0.08
污染土	7.26	18.27	2.72	1.38	9.69	72.75	14.93	107.20	263.20	7.60

果的准确性,在模拟池上方用透明塑料制作的顶棚将其覆盖。试验设 6 个不同污染土壤与清洁土壤的组合比例,分别为 A=100:0、B=80:20、C=60:40、D=40:60、E=20:80、F=0:100。将污染土壤和清洁土壤均匀混合装池后,得到的不同组合比例土壤的基本理化性质及砷含量如表 2 所示。从表 2 可以看到,随着清洁土壤比例的增加,混合后土壤中的总砷浓度及有效砷浓度均呈现出不同程度的降低趋势,说明采用客土混合的方法来降低砷污染土壤中砷含量具有非常显著的效果。

1.3 样品处理与分析

植物总砷的测定:采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消解方法^[12],称取磨碎后的植物干样 0.500 0 g 于消煮管内,加 1 mL 超纯水湿润,再按顺序分别加入 8 mL HNO_3 、2 mL HClO_4 、1 mL H_2SO_4 ,在消煮管口加盖弯颈小漏斗,放置过夜。次日,将消煮管置于 130 ℃^[13]消解炉中消解至溶液呈清亮透明、管内棕色气体全部逸散后,用去离子水冲洗弯颈小漏斗外壁,然后继续加热至消煮管内剩余 1~2 mL 液体时停止加热。待消煮管冷却后,用去离子水定容至 25 mL,过滤待测。用氢化物发生原子荧光仪(AFS-920,北京吉天)测定待测滤液中的砷。

土壤总砷的测定:采用 1:1 王水-水消煮法进行前处理^[14]。称取过 0.149 mm 筛风干土样 0.500 0 g 置

于 50 mL 三角瓶中,加 12 mL 超纯水润湿,再加 9 mL 浓 HCl 和 3 mL 浓 HNO_3 ,在三角瓶口盖上弯颈漏斗,浸泡过夜后,将三角瓶置于 130 ℃电热板上消解至土样呈灰白色、消煮液澄清且剩余 2~3 mL,冷却后定容至 50 mL 容量瓶中,过滤待测。用氢化物发生原子荧光仪(AFS-920,北京吉天)测定滤液中的砷。

土壤有效态砷的测定:采用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ 浸提法^[15]。称取过 2 mm 筛的风干土样 5.00 g 于 100 mL 离心管中,加入 50 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液(称取 41.00 g NaHCO_3 溶解于 1 L 水中),20 ℃ $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 2 h,高速离心 5 min 后用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,用氢化物发生原子荧光仪(AFS-920,北京吉天)测定滤液中的砷。

土壤各结合态砷的提取和测定:采用 Wenzel 等^[16]的连续提取法进行,具体步骤见表 3。第一步为非专性吸附态砷(F1),第二步为专性吸附态砷(F2),第三步为弱结晶水合铁铝氧化物结合态砷(F3),第四步为结晶水合铁铝氧化物结合态砷(F4),第五步为残渣态砷(F5)。第四步之后,将土样风干,研磨过 0.149 mm 筛,按照土样总砷的分析方法进行消煮。

砷测定的质量保证与控制:消煮过程中,采用国家土壤标准参比物(GSS-27;GBW07456)和圆白菜(GBS-5;GBW10014)进行质量控制。标准土样和圆白菜消煮后的回收率分别为 92.1%~107.2%和 88.5%~

表 2 不同比例客土混合下土壤相关理化性质

Table 2 Soil physical and chemical properties and its arsenic content in condition of different proportion of soil dressing

客土比例(污染土:清洁土)	pH	指标含量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$				指标含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				
		有机质 OM	总氮 T-N	总磷 T-P	总钾 T-K	有效氮 A-N	有效磷 A-P	有效钾 A-K	总砷 T-As	有效砷 A-As
A=100:0	7.38a	15.35b	2.51a	1.40a	10.22b	82.84a	14.24a	107.20a	274.30a	7.51a
B=80:20	7.27b	15.82b	1.37bc	1.32ab	10.48b	70.53cd	11.84b	101.30b	227.60b	6.17b
C=60:40	7.09c	17.62a	1.17d	1.15c	9.98c	73.54c	11.52b	108.65a	180.60c	3.93c
D=40:60	7.10c	16.85a	1.30c	1.28b	11.50a	69.11d	8.83c	95.61c	160.50d	3.09d
E=20:80	6.91d	13.55c	1.44b	1.11c	9.47c	79.83b	7.13c	107.20a	87.00e	1.22e
F=0:100	6.36e	12.20c	2.41a	1.04c	11.09a	87.21a	5.33d	86.83d	16.50f	0.08f

注:同列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different letters in a row indicated significant differences among treatments($P<0.05$).

表 3 土壤中各结合态砷提取步骤

Table 3 Sequential extraction procedure for As in soils

提取步骤	提取液	提取条件	土液比	清洗条件
1	硫酸铵($0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	20 ℃振荡 4 h	1:25	
2	磷酸二氢铵($0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	20 ℃振荡 16 h	1:25	
3	草酸铵缓冲溶液($0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 3.25)	20 ℃黑暗振荡 4 h	1:25	土液比 1:12.5 黑暗振荡 10 min
4	草酸铵缓冲溶液($0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)+抗坏血酸($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)pH 3.25	(96 ± 3) ℃水浴 30 min	1:25	土液比 1:12.5 黑暗振荡 10 min
5	硝酸和盐酸(优级纯)	消解		

110.0%。提取样品上机测定时,设置空白对照,以消除试剂的背景干扰,同时利用砷标准水样(GB-WZ50004-88,环境标准物质研究所)作为内标物进行标准曲线的校正,标准水样的回收率为92.6%~106.8%,每测定20个样品后测定一次标准水样,以保证测定结果的稳定性和准确性。

1.4 数据统计

试验数据采用 Excel 2010 处理,并表示为平均值 $\pm$ 标准误;用 SPSS 21 软件进行方差分析,Duncan 新复极差法进行多重比较($\alpha=0.05$)。

2 结果与分析

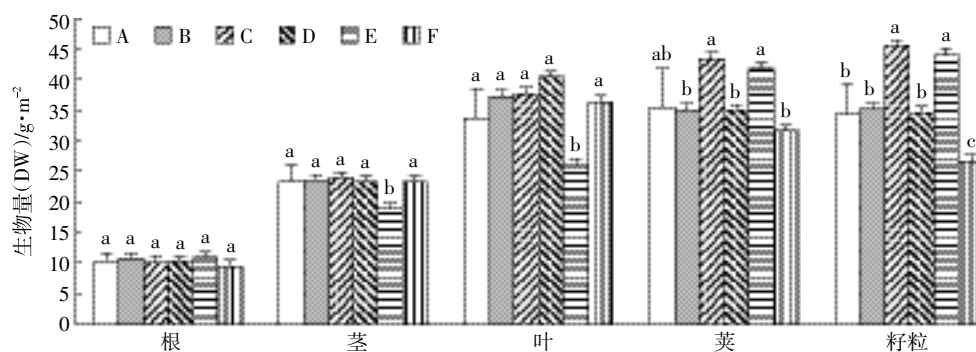
2.1 不同比例客土对大豆生长的影响

不同比例客土下大豆各部位收割后生物量(质量)如图1所示。大豆茎和根生物量随着清洁土比例提高的变化不明显,且不同客土比例处理间大豆根的生物量差异不显著,茎的生物量只有处理E(清洁

土壤比例为80%)与其他各处理间的差异达到显著水平。不同客土比例下大豆叶、荚和籽粒的生物量则差异较大,处理C和E的大豆籽粒生物量显著高于其他处理,处理F的生物量则显著低于其他处理,而处理C和E间差异不显著。不同处理下大豆叶片的生物量仅处理E与其他处理间有显著差异。

2.2 不同比例客土对大豆各部位砷含量的影响

从图2可以看到,不同比例客土处理中,大豆地上各部位和地下部的砷含量均低于 $6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,且随着客土比例的增加,土壤中砷的含量逐渐降低,大豆各部位的含砷量也出现相应的下降。与A处理(即污染土壤)相比较,客土的比例越高,大豆各部分的砷含量越低。处理B大豆茎、叶、荚的砷含量尽管较处理A有所降低,但是没有达到显著差异;处理C对应各部位的含量比处理A分别降低了30.1%、45.3%、39.8%、66.9%和82.8%;处理D的各部位含量较处理A分别降低了29.5%、53.0%、46.3%、56.8%和84.7%;



不同小写字母表示同一部位不同处理间差异显著($P<0.05$)。图中A、B、C、D、E、F分别代表污染土壤与清洁土壤不同混合比例的处理,A=100:0,B=80:20,C=60:40,D=40:60,E=20:80,F=0:100。下同

Different lowercase letters represent significant differences among different treatments of the same tissue. A, B, C, D, E and F represent the different mixing ratios of polluted soil and clean soil, A=100:0, B=80:20, C=60:40, D=40:60, E=20:80, F=0:100, respectively. The same below

图1 不同客土混合比例对大豆生长和产量的影响

Figure 1 The effect of different mixing proportion of soil dressing on the biomass of soybean

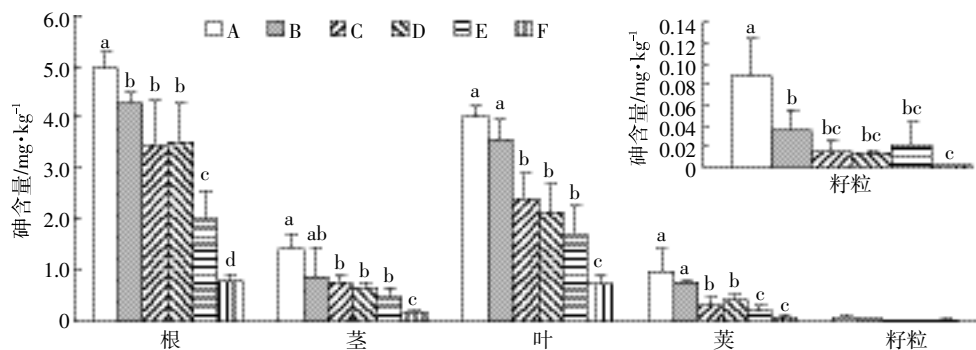


图2 不同客土混合比例对大豆各部位砷含量的影响

Figure 2 The effect of different mixing proportion of soil dressing on As concentration of soybean

处理 E 的各值分别降低了 59.5%、66.9%、57.1%、76.7%和 76.7%; 处理 F 各值比 A 处理分别降低了 84.2%、87.5%、81.5%、90.6%和 97.7%。统计分析结果显示, C、D、E 和 F 处理各部位的砷含量均与处理 A 达到显著差异, 但其他处理两两间比较, 其差异性无明显规律。

在上述结果基础上, 应用相关方法求得了各处理大豆对砷的富集与转移系数(图 3)。从图 3 的结果可以看出, 当客土的比例增大(处理 A 到处理 D)时, 大豆对砷的富集系数尽管呈下降趋势, 但变化幅度很小且没有明显差异; 但客土比例继续增加时, 大豆对砷的富集系数有增加的趋势, 且在处理 F 时达到最大, 并与其他处理的差异达到显著水平。或者说, 在土壤砷含量相对较高的前提下, 大豆对砷的富集系数并不随土壤砷含量升高而增大, 但在土壤砷含量相对较低时对砷富集系数反而最高, 即对砷的富集能力最强。大豆对砷的转移系数则随客土比例增加而呈现出“V”字型变化, 即首先随着客土比例的增大而降低, 至处理 D(清洁土比例占 60%时)达到最低, 但此后则随客土比例增大而增加, 至处理 F(全部为客土)时达到最大值, 同时处理 C、D 的大豆对砷转移系数值与其他处理有显著差异。出现这种变化趋势的原因, 一方面可能与大豆对砷的吸收、富集与转移等能力有关, 另一方面也可能与土壤砷含量在一定条件下对大豆生长及生物量的影响等相关联。

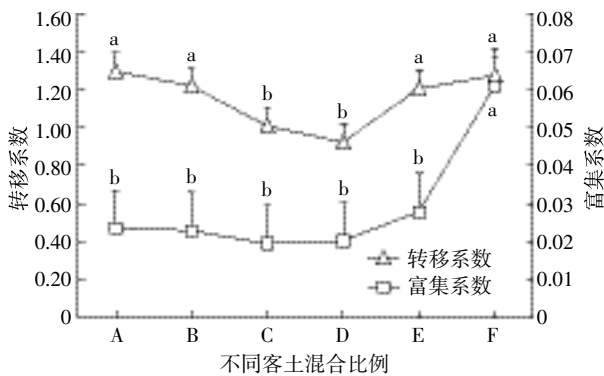


图 3 不同客土混合比例对大豆富集系数和转移系数的影响
Figure 3 The effect of different mixing proportion of soil dressing on the enrichment capability and transfer capability of soybean

土壤中砷的迁移转化与毒性在很大程度上与其有效性紧密关联。为进一步明确土壤有效砷含量和大豆砷含量的相互关系, 对不同客土混合比例下土壤中砷有效性含量与大豆各部位砷含量的相互关系进行了回归分析, 并选择其中相关性最好的回归方程来表

述二者间的关联, 发现无论是大豆根、茎、叶, 还是豆荚、籽粒的砷含量均与土壤有效砷含量极显著相关, 且均可用二次多项式形式来描述(图 4)。由方程可知, 大豆各部位的砷含量与土壤含砷量具有极显著正相关关系, 即随着客土比例降低, 土壤砷的含量升高, 有效砷的含量也升高, 大豆根、茎、叶、荚、籽粒等部位的砷含量也呈现出不断增加的趋势。

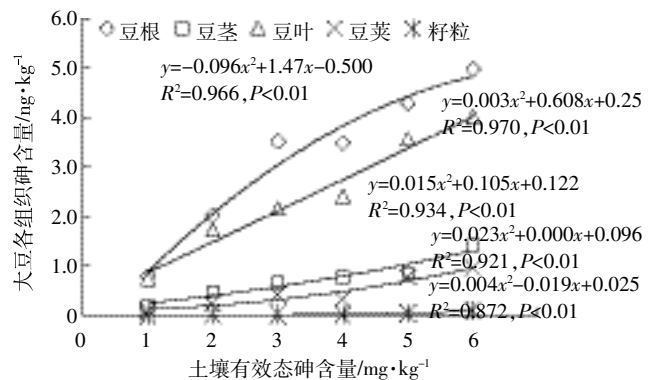


图 4 不同客土混合比例土壤中有有效态砷与大豆砷含量关系
Figure 4 Relevant relationships between arsenic in soybean and available-As in different mixing proportion soil dressing

2.3 土壤中分级提取态砷含量

在不同处理大豆收割后采集 0~20 cm 土壤进行了砷形态的分级测定, 其结果如表 4 所示。

从不同客土比例处理的总砷在 5 种不同砷结合形态的分布情况来看, 土壤中砷形态主要为弱结晶水合铁铝氧化物结合态(F3: 11.94%~23.77%)、结晶水合铁铝氧化物结合态(F4: 21.94%~41.52%)和残渣态(F5: 26.00%~44.76%), 这三种形态砷占土壤总砷含量的 80%以上。F3、F4、F5 与土壤结合较为紧密, 对作物的有效性较低; 与土壤有效态砷密切相关的非专性吸附态(F1)和专性吸附态(F2)的加和仅占总砷比例的 1.78%~18.5%。随着客土比例的增大, F1、F2 两种形态砷占总砷含量的百分比也逐渐降低, 可能在

表 4 不同客土处理土壤分级提取态砷百分比含量

Table 4 The percentage of sequentially extracted As fractions in different mixing proportion soil dressing

处理	分级提取态砷/%				
	F1	F2	F3	F4	F5
A	0.94a	17.56a	23.77c	27.24c	30.50c
B	0.77b	14.51b	23.89c	24.91c	35.91b
C	0.58c	13.28b	21.95c	25.77c	38.42b
D	0.39d	7.20c	38.60a	21.94d	31.87c
E	0.21e	5.44d	29.87b	38.49b	26.00d
F	0.09f	1.69e	11.94d	41.52a	44.76a

很大程度上与客土的性质等有关。

3 讨论

虽然砷不是植物的必需元素,但已有众多研究发现低剂量的砷能够促进植物的生长^[17-19]。植物吸收的砷一般主要累积在其根部,以避免其向地上部、特别是果实和种子中转运^[20-21]。通常情况下,植物体内砷的分布规律为根>叶茎>果实(籽粒)^[22],有研究者测定了22种在污染土壤中生长的植物中的砷含量,结果亦为根>叶>茎>果^[23],大豆植株各部分砷含量的大小顺序同样为根>茎>叶>籽粒^[8]。本研究中不同客土比例下大豆植株各部位的砷含量表现为根>叶>茎>荚>籽粒,与相关文献报道结果是一致的。

植物对某种元素的富集系数和转移系数分别表示其对该元素的富集能力,以及将该元素从地下部转移到地上部的能力,其值越大表明植物的富集与转移能力越强。大量样本的统计表明,作物对砷的富集系数为叶菜类>根茎类>茄果类>油料类>豆类>禾谷类,其中又以玉米对砷转运与富集能力为最弱^[24]。蔬菜砷富集系数与蔬菜砷含量呈极显著的正相关关系,但与土壤砷含量呈显著的负相关关系^[25],富集系数的变化可以很好地反映蔬菜对砷吸收能力的变化^[26]。

实际上,无论是蔬菜还是其他类型作物,其砷含量都与土壤砷含量呈显著正相关^[24,27]。本研究和前人的研究结果均表明,大豆根、茎和籽粒砷含量均与土壤砷水平密切相关^[9,18],因此在客土比例较低时,土壤总砷和有效砷的含量就越高,所种植大豆根、茎、叶、荚、籽粒等部位的砷含量也相应较高。本课题组之前的研究也证实,植物体内砷的含量及形态取决于土壤有效砷的含量以及植物的吸收过程^[28]。土壤有效态砷含量是评价土壤砷生物有效性的重要指标,它在土壤中的移动性以及生物有效性最强^[29],而尽管作物受害程度、体内重金属含量等与土壤中该元素的总量存在较好的相关性,但同时与有效态浓度的相关性更加密切。

土壤中砷的生物有效性是研究砷进入食物链及危害人体健康程度的重要影响因素。在砷污染地区,粮食作物和蔬菜等对土壤中砷的吸收利用状况将直接影响农产品的产量和品质,进而可能危及人体健康。土壤中砷的植物有效性是指其能被植物吸收利用的程度,土壤类型、土壤性质对砷的吸附解吸、形态转化和固定等过程均具有十分重要的影响^[30-33]。本研究中,随着客土比例增大,土壤的理化性质也发生了相

应变化(表2),其中土壤pH值随客土比例增大呈一定幅度的下降,而pH是影响土壤对砷吸附解吸、赋存形态及矿物表面电荷的重要因素,砷在土壤中通常以砷氧阴离子或分子形态存在,pH通过影响砷的形态和土壤胶体表面电荷而影响土壤对砷的吸附能力等。在强酸性条件下,砷吸附量增加的机制是静电吸附;而在强碱性条件下,砷吸附量增加是砷与土壤中的离子生成了难溶性的沉淀^[34-35]。当pH值高于土壤的电荷零点时,土壤表面可变电荷中的负电荷大于正电荷,从而使土壤表面带负电荷,而土壤中的砷大多是以含氧阴离子形式存在。因此,pH较高的土壤对砷酸根阴离子的吸附能力较弱,土壤溶液中砷的含量升高,从而使土壤中砷的植物毒性趋于增大,并提高了砷的生物有效性^[36]。本研究中,随着客土比例增大,尽管土壤pH值也出现一定下降,并对土壤中砷的有效性和作物吸收产生一定影响,但与此同时土壤总砷含量大幅度降低,已远远超过了土壤pH值变化所带来的影响,因而作物对砷的吸收量也大幅度降低。

砷的存在形态变化也会影响土壤对砷的吸附。砷在土壤中可以土壤胶体吸附-解吸,这是影响土壤中含砷化合物迁移、转化的重要过程,土壤中的砷与矿物可通过非专性吸附和专性吸附形成外层或内层配合物,随后非专性吸附态砷和专性吸附态砷逐渐进入矿物的晶核内,先形成弱结晶水合铁铝氧化物结合态砷,随后逐渐变为稳定的结晶水合铁铝氧化物结合态砷与残渣态砷,最终降低砷的生物有效性^[37-38]。同时,土壤对砷的吸附量与土壤性质密切相关,红壤的吸附量相比其他类型土壤高^[39],在很大程度上与其粘粒含量、pH值等密切相关^[40-41]。本研究中,非专性吸附态砷和专性吸附态砷之和仅占总砷比例的1.78%~18.5%,且随着客土比例的增加,两者占总砷含量的百分比逐渐降低。这与客土的总砷和非专性吸附态砷、专性吸附态砷的含量低是直接关联的。此外,非专性吸附态砷的百分含量还与总磷含量、阳离子交换量等因素密切相关。土壤中的磷和砷具有相似的化学性质,在土壤溶液中都主要以阴离子的形式存在,砷和磷分子结构及构型相似,砷在土壤中形成的化合物也和磷的化合物相似,因此磷酸根和砷酸根会竞争土壤表面相同的吸附位点。也有研究证实,较高的外源磷添加能显著减少土壤对砷的吸附^[42-43]。本研究中,随着客土比例的增加,有效磷和有效砷的含量均出现下降,因而难以体现出磷砷竞争的变化,可能与本研究中没有添加外源磷有关。

4 结论

(1)与不进行客土相比,不同客土比例能显著降低污染土壤的砷含量,有利于大豆等作物安全生产。

(2)随着客土比例的增大,大豆根、茎、叶、荚、籽粒的砷含量逐渐降低。与对照(污染土)相比,客土混合比例为40%时,大豆地上部茎、豆荚和籽粒生物量最大,且各部位(根、茎、叶、荚和籽粒)砷含量分别降低30.1%、45.3%、39.8%、66.9%、82.8%。

(3)不同客土处理大豆各部位(根、茎、叶、荚、籽粒)的砷含量与土壤有效砷含量间存在显著的正相关关系。

参考文献:

- [1] 侯李云, 曾希柏, 张杨珠. 客土改良技术及其在砷污染土壤修复中的应用展望[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23(1): 20-26.
HOU Li-yun, ZENG Xi-bai, ZHANG Yang-zhu. Application and outlook of alien earth soil-improving technology in arsenic-contaminated soil remediation[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015, 23(1): 20-26.
- [2] 陈涛, 吴燕玉, 张学询, 等. 张土灌区镉土改良和水稻镉污染防治研究[J]. 环境科学, 1980(5): 7-11.
CHEN Tao, WU Yan-yu, ZHANG Xue-xun, et al. Study on the improvement of cadmium soil and the control of cadmium pollution in paddy field[J]. *Environmental Science*, 1980(5): 7-11.
- [3] 吴燕玉, 陈涛, 孔庆新, 等. 张土灌区镉污染及其改良途径[J]. 环境科学学报, 1984, 4(3): 275-283.
WU Yan-yu, CHEN Tao, KONG Qing-xin, et al. Cadmium contamination of Zhangshi irrigation area and ways of improving[J]. *Acta Science Circumstantiate*, 1984, 4(3): 275-283.
- [4] Arao T, Ishikawa S, Murakami M, et al. Heavy metal contamination of agricultural soil and countermeasures in Japan[J]. *Paddy and Water Environment*, 2010, 8(3): 247-257.
- [5] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 等. 德兴铜矿尾矿库植被重建后的土壤肥力状况和重金属污染初探[J]. 土壤学报, 2005, 42(1): 29-36.
CHEN Huai-man, ZHENG Chun-rong, ZHOU Dong-mei, et al. Changes in soil fertility and extractable heavy metals in Dexing copper mine tailing pool after revegetation[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(1): 29-36.
- [6] 史建君. 客土覆盖对降低放射性铯在大豆中积累的效应[J]. 中国环境科学, 2005, 25(3): 293-296.
SHI Jian-jun. Effect of covering with new soil on reducing the accumulation of radio-cerium in soybean[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(3): 293-296.
- [7] 史建君, 孙志明, 陈晖, 等. 客土覆盖对降低放射性铯在作物中积累的效应[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 126-128.
SHI Jian-jun, SUN Zhi-ming, CHEN Hui, et al. Effect of covering with new soil on reducing the accumulation of radio-strontium in plant[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(4): 126-128.
- [8] 黄益宗, 朱永官, 胡莹, 等. 不同品种大豆对As吸收积累和分配的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(6): 1397-1401.
HUANG Yi-zong, ZHU Yong-guan, HU Ying, et al. Uptake and accumulation of arsenic by different soybean varieties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(6): 1397-1401.
- [9] 杨兰芳, 何婷, 赵莉. 土壤砷污染对大豆砷含量与分布的影响[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2011, 33(2): 202-208.
YANG Lan-fang, HE Ting, ZHAO Li. Effects of soil arsenic pollution on arsenic content and distribution in soybean[J]. *Journal of Hubei University(Natural Science)*, 2011, 33(2): 202-208.
- [10] Zhao Y Y, Fang X L, Mu Y H, et al. Metal pollution(Cd, Pb, Zn, and As) in agricultural soils and soybean, glycine max, in southern China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 92(4): 427-432.
- [11] Su S M, Bai L Y, Wei C B, et al. Is soil dressing a way once and for all in remediation of arsenic contaminated soils? A case study of arsenic re-accumulation in soils remediated by soil dressing in Hunan Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(13): 10309-10316.
- [12] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.11—2014. 食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.11—2014. Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food by the national food safety standard[S]. Beijing: China Standard Press, 2014.
- [13] Marin A R, Pezeshki S R, Masschelen P H, et al. Effect of dimethylarsenic acid(DMAA) on growth, tissue arsenic, and photosynthesis of rice plants[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1993, 16(5): 865-880.
- [14] 农业部. NY/T 1121.11—2006. 土壤检测第11部分: 土壤总砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 1121.11—2016. Soil testing Part II: Method for determination of soil total arsenic[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [15] Woolson E A, Axley J H, Kearney P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn(*Zea mays* L.)[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1971, 35(1): 101-105.
- [16] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2): 309-323.
- [17] 刘更另, 陈福兴, 高素端, 等. 土壤中砷对植物生长的影响: 南方“砷毒田”的研究[J]. 中国农业科学, 1985, 18(4): 9-16.
LIU Geng-ling, CHEN Fu-xing, GAO Su-duan, et al. Effect of arsenic in soil on plants: Research on "arsenic field" in south China[J]. *Chinese Agriculture Science*, 1985, 18(4): 9-16.
- [18] 胡留杰, 曾希柏, 何怡忱, 等. 外源砷形态和添加量对作物生长及吸收的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2357-2361.
HU Liu-jie, ZENG Xi-bai, HE Yi-chen, et al. Influence of different speciation and added amounts of outer source arsenic on rape(*Brassica campestris*) growth and absorption of arsenic[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6): 2357-2361.
- [19] 陈同斌, 刘更另. 砷对水稻生长发育的影响及其原因[J]. 中国农业科学, 1993, 26(6): 50-58.
CHEN Tong-bin, LIU Geng-ling. Effect of arsenic on rice(*Oryza sativa* L.) growth and development and its mechanism[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 1993, 26(6): 50-58.

- [20] Berry W L. Plant factors influencing the use of plant analysis as a tool for biogeochemical prospecting[M]//Carlise D, Berry W L, Kaplan I R, et al. Mineral exploration: biogeological systems and organic matter New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1986.
- [21] Meharg A A, Macnair M R. Uptake, accumulation and translocation of arsenate in arsenate-tolerant and non-tolerant *Holcuslanatus* L. [J]. *New Phytologist*, 1991, 117: 225-231.
- [22] Barrachina A C, Carbonell F B, Beneyto J M. Arsenic uptake, distribution, and accumulation in tomato plants; Effect of arsenite on plant growth and yield[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1995, 18: 1237-1250.
- [23] 黄丽玫, 陈志澄, 颜戊利. 砷污染区植物种植的筛选研究[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(4): 308-310.
HUANG Li-mei, CHEN Zhi-cheng, YAN Wu-li. Selection of plants suitable for growing in the arsenic pollution areas[J]. *J Environ Health*, 2006, 23(4): 308-310.
- [24] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 我国主要蔬菜和粮油作物的砷含量与砷富集能力比较[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2): 291-296.
XIAO Xi-yuan, CHEN Tong-bin, LIAO Xiao-yong, et al. Comparison of concentrations and bioconcentration factors of arsenic in vegetables, grain and oil crops in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(2): 291-296.
- [25] 陈同斌, 宋波, 郑袁明, 等. 北京市蔬菜和菜地土壤砷含量及其健康风险分析[J]. 地理学报, 2006, 61(3): 297-310.
CHEN Tong-bin, SONG Bo, ZHENG Yuan-ming, et al. A survey of arsenic concentrations in vegetables and soils in Beijing and the potential risks to human health[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2006, 61(3): 297-310.
- [26] 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J]. 生态学报, 2004, 24(4): 711-717.
CAI Bao-song, CHEN Tong-bin, LIAO Xiao-yong, et al. Arsenic concentrations in soils and vegetables and their risk assessments in highly contaminated area in Hunan Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(4): 711-717.
- [27] 林志灵, 张杨珠, 曾希柏, 等. 土壤中砷的植物有效性研究进展[J]. 湖南农业科学, 2011(3): 52-56.
LIN Zhi-ling, ZHANG Yang-zhu, ZENG Xi-bai, et al. Study advances in phyto-availability of arsenic in soil[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2011(3): 52-56.
- [28] 和秋红. 不同形态砷在土壤中的转化及生物效应研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2009.
HE Qiu-hong. Study on the As forms transformation in soils and biological effect[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2009.
- [29] 王金翠, 孙继朝, 黄冠星, 等. 土壤中砷的形态及生物有效性研究[J]. 地球与环境, 2011, 39(1): 32-36.
WANG Jin-cui, SUN Ji-chao, HUANG Guan-xing, et al. Research on speciation and bioavailability of arsenic in soil[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(1): 32-36.
- [30] Datta R, Sarkar D. Arsenic geochemistry in three soils contaminated with sodium arsenite pesticide: An incubation study[J]. *Environmental Geosciences*, 2004, 11(2): 87-97.
- [31] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 93(1/2/3/4): 117-136.
- [32] 鲁艳兵, 温琰茂. 施用污泥的土壤重金属元素有效性的影响因素[J]. 热带亚热带土壤科学, 1998, 7(1): 68-71.
LU Yan-bing, WEN Yan-mao. The factors affection the availability of heavy metals of sewage sludge applied to soil[J]. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1998, 7(1): 68-71.
- [33] 涂从, 苗金燕, 何峰. 土壤砷有效性研究[J]. 西南农业大学学报, 1992, 14(6): 477-482.
TU Cong, MIAO Jin-yan, HE Feng. A study of availability of soil arsenic[J]. *Journal of Southwest Agricultural University*, 1992, 14(6): 477-482.
- [34] 梁成华, 刘学, 杜立宇, 等. 砷在棕壤中的吸附解吸行为及赋存形态研究[J]. 河南农业科学, 2009(4): 64-68.
LIANG Cheng-hua, LIU Xue, DU Li-yu, et al. The studies on the adsorptive-desorptive behaviour of arsenic in brown soil and its form distribution[J]. *Henan Agricultural Science*, 2009(4): 64-68.
- [35] 刘学. 砷在棕壤中的吸附-解吸行为及赋存形态研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2009.
LIU Xue. Study on arsenite sorption-desorption behavior in brown soil and its form distribution[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2009.
- [36] 陈静, 王学军, 朱立军. pH对砷在贵州红壤中的吸附的影响[J]. 土壤, 2004, 36(2): 211-214.
CHEN Jing, WANG Xue-jun, ZHU Li-jun. Effect of pH on adsorption and transformation of arsenic in red soil in Guizhou[J]. *Soils*, 2004, 36(2): 211-214.
- [37] Wang Y N, Zeng X B, Lu Y H, et al. Effect of aging on the bioavailability and fractionation of arsenic in soils derived from five parent materials in a red soil region of Southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 207: 79-87.
- [38] 吴萍萍. 不同类型矿物和土壤对砷的吸附-解吸研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
WU Ping-ping. Study on arsenate adsorption-desorption by different minerals and soils[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [39] 高雪, 王亚男, 曾希柏, 等. 外源As(Ⅲ)在不同母质发育土壤中的老化过程[J]. 应用生态学报, 2016, 27(5): 1453-1460.
GAO Xue, WANG Ya-nan, ZENG Xi-bai, et al. Aging process of arsenite[As(Ⅲ)] in soils originated from different parent material[J]. *Chinese J Applied Ecology*, 2016, 27(5): 1453-1460.
- [40] Yang J, Barnett M O, Zhuang J, et al. Adsorption, oxidation, and bioaccessibility of As(Ⅲ) in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 7102-7110.
- [41] Tang X Y, Zhu Y G, Shan X Q, et al. The ageing effect on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(7): 1183-1190.
- [42] 王进进. 外源磷对土壤中砷活性与植物有效性的影响及机理[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
WANG Jin-jin. Effect of mechanism of exogenous phosphate on the ability and phyto-availability of arsenic in soil[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2014.
- [43] Peryea F J. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55(5): 1301-1306.