李思妍, 史高玲, 娄来清, 等. P、Fe 及水分对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3):415-422.

LI Si-yan, SHI Gao-ling, LOU Lai-qing, et al. Effects of P, Fe and water supply on arsenic availability in soil and accumulation in wheat seedlings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 415–422.

# P、Fe 及水分对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响

李思妍1, 史高玲2, 娄来清1\*, 蔡庆生1

(1.南京农业大学生命科学学院,南京 210095; 2.江苏省农业科学院粮食作物研究所,南京 210014)

摘 要: 为探讨外源调控措施对土壤中砷的结合状态和植物砷吸收的影响,利用室内盆栽试验,研究了外源添加不同的磷酸盐、FeCl<sub>3</sub>和不同水分条件下土壤中砷的有效性和小麦砷吸收的变化。研究结果显示,加 Fe 能显著降低土壤 pH 值、土壤溶液中砷的含量及土壤中非专性吸附态和专性吸附态砷的含量,降低植物对砷的积累。施加不同形态磷酸盐后,土壤溶液中砷的浓度显著增加,其中以 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>处理条件下增加效果更明显。加磷处理也能显著增加小麦地上部砷含量,但对土壤不同提取态砷的含量影响不明显。不同土壤含水量并不能引起土壤 pH 的显著变化,饱和水处理时土壤溶液和土壤各提取态砷的含量略高于干湿交替处理。小麦地上部分砷的含量与土壤溶液砷浓度和土壤中专性吸附态砷含量分别呈极显著(P<0.01)和显著(P<0.05)正相关,而与无定形 Fe-Al 氧化物结合态和晶质 Fe-Al 氧化物结合态均呈显著负相关(P<0.05)。小麦地上部生物量与专性吸附态和晶质Fe-Al 氧化物结合态神之间呈显著正相关(P<0.05),与无定形 Fe-Al 氧化物结合态神含量之间呈显著负相关(P<0.05),其中与无定形 Fe-Al 氧化物结合态神含量的相关性达极显著水平(P<0.01)。地上部砷含量和生物量之间呈极显著负相关(P<0.01)。结果表明:不管是在加磷还是不加磷的条件下,FeCl<sub>3</sub>均能显著降低土壤溶液中砷的含量和小麦对砷的吸收;三种磷酸盐处理显著增加了土壤溶液和小麦地上部砷的含量,小麦地上部对砷的积累在三种磷酸盐处理之间没有显著差异。

关键词:砷;有效性;磷;铁;小麦

中图分类号:S512.1 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)03-0415-08 doi:10.11654/jaes.2017-1251

#### Effects of P, Fe and water supply on arsenic availability in soil and accumulation in wheat seedlings

LI Si-yan1, SHI Gao-ling2, LOU Lai-qing18, CAI Qing-sheng1

(1.College of Life Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Institute of Food Crops, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: In this study, we investigated the effects of exogenous phosphate (P), iron (Fe) and water supply on arsenic (As) availability in soil and its accumulation in the shoots of wheat (Triticum aestivum L.) seedlings. The Fe supplement resulted in a significant reduction of As available for uptake by plants, including specifically and non-specifically sorbed As in soil, which might be attributed to the decrease of As accumulation in the shoots of wheat plants. On the contrary, phosphate application led to the opposite effect, showing a dramatic increase in the As concentration in the soil solution and As uptake in the wheat shoots. Among the treatments with various forms of phosphate, a significant difference in the As concentration in the soil solution was detected. However, no change was observed in the As concentration in various fractionations of the soil. This change in the As concentration in the soil solution by different forms of phosphate did not correspond to the variation in As accumulation in wheat shoots. Various water supplies to the soil could not alter the As concentration in the soil solution and wheat shoots, as well as the soil pH. Correlation analysis suggested that the As concentrations in wheat shoots were positively correlated with

收稿日期:2017-09-13 录用日期:2017-11-15

**作者简介:**李思妍(1995—),女,江苏南京人,硕士研究生,主要从事植物环境生理研究。E-mail:2017116018@njau.edu.cn

<sup>\*</sup>通信作者: 娄来清 E-mail: Loulq@njau.edu.cn

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(KYZ201636)

the As in soil solution and specifically sorbed As in soil, while being negatively correlated with dry biomass, amorphous Fe and Al oxides—bound, and, crystalline Fe and Al oxides—bound As in soil(P<0.05). Additionally, the shoot biomass was significantly positively correlated with the specifically sorbed and amorphous Fe and Al oxides—bound As concentrations in soil(P<0.05). Considered together, our data indicates that the exogenous supplement of Fe and P alters the As concentration in the soil solution and specifically sorbed As in soil, which in turn positively affect the As accumulation in wheat shoots.

Keywords: arsenic; availability; phosphate; iron; wheat

砷是自然界中广泛存在的一种有毒元素。中国是受砷污染最严重的国家之一,2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,土壤砷污染的点位超标率为2.7%。水体和土壤的砷污染现象在湖南、广东、广西、内蒙古等地均有报道[1-2]。土壤中的砷通过在农作物可食部位的积累而进入食物链,这是人体摄入砷的主要来源之一。研究结果表明,在砷污染区生长的水稻、小麦和蔬菜中砷的含量明显增加[3-4],长期摄入砷污染超标的食物,会增加人体健康风险。有效降低农作物对砷的积累是合理利用中轻度污染土地、降低砷对人体健康危害的有效途径之一。2016年国务院出台《土壤污染防治行动计划》,提出根据耕地污染状况和农产品超标情况,结合当地主要作物品种和种植习惯,制定实施受污染耕地安全利用方案。

植物对砷的吸收量主要取决于土壤溶液中砷的 化学形态和生物有效性。降低土壤中砷的生物有效性 是减少砷在农作物中积累的主要方式之一。外源砷进 人土壤后,一小部分溶解在土壤溶液中,一部分吸附 在土壤胶体上,大部分转化为难溶性砷化物质。砷在土 壤中的结合形态可分为溶解在土壤溶液中的砷(水溶 态砷)、吸附在土壤粘粒和其他金属难溶盐表面的砷 (交换态砷)、形成难溶性的砷酸盐(难溶态砷)3类<sup>60</sup>。 一般而言,水溶性和交换态砷生物有效性相对较高, 易被根系吸收,为土壤活性砷,而第三种难溶态砷因 其难溶性则不易被生物吸收<sup>77</sup>。因此,改变土壤中不同 砷结合形态的比例可改变土壤中砷的生物有效性,从 而影响植物对砷的吸收。

土壤中砷的生物有效性取决于土壤中砷的形态 (无机或有机)、土壤 pH、Eh(氧化还原电位)<sup>18</sup>以及其他金属离子和磷的含量<sup>19</sup>。研究表明,土壤中存在大量的铁对 As(V)具有很强的吸附和结合能力<sup>[10-12]</sup>。外源铁的施加可有效降低土壤中砷的生物有效性,降低水稻对砷的吸收<sup>[13]</sup>。土壤 Eh 较低时,土壤中砷和铁氧化物被还原,导致铁氧化物吸附的砷进入土壤溶液<sup>[14-16]</sup>,铁的还原还导致砷从含铁矿物中解析出来<sup>[17]</sup>。而磷与砷的化学结构相似,可以竞争土壤中砷的结合

位点,从而增加土壤中砷的生物有效性<sup>[18]</sup>。然而,由于植物对 As(V)的吸收是通过磷转运蛋白来完成,磷会竞争性抑制植物对砷的吸收<sup>[19]</sup>。因此,在不同土壤条件下,磷的施加会增加还是降低植物对砷的吸收还需个案研究。此外,不同形式的磷酸盐加入土壤后,由于不同阳离子的存在可能会对土壤的理化性质产生影响,从而也会影响土壤中砷的结合状态和砷的生物有效性。

综上所述,在不同氧化还原条件下,土壤中铁和磷的含量与砷的移动性有着密切的关系。本研究通过向土壤中添加3种形式的磷酸盐和FeCl<sub>3</sub>,并结合不同的水分处理分析这3种因素对土壤中砷的结合状态及植物对砷吸收的影响,为砷污染土壤的修复与利用提供参考。

# 1 材料与方法

## 1.1 供试土壤

砷污染土壤采自广东省汕头市莲花山钨矿区周边的稻田,此地为亚热带季风气候,年平均气温 21.1 ℃,平均降水量 1444 mm<sup>[20]</sup>。采样点位于钨矿南部,距离钨矿约 4 km,土壤类型为粘壤土。非污染土壤采自南京市南京农业大学实验基地,土壤类型为黄棕壤。耕作层土壤采集后经自然风干,过 4 mm 筛。过筛后将砷污染土壤、干净河沙和非污染土壤以 4:2:4 比例混合均匀,平衡待用。平衡后的混合土壤中砷的最终浓度为 141.1 mg·kg<sup>-1</sup>,土壤氮、磷、钾的总量分别为1.24、1.41、11.2 g·kg<sup>-1</sup>,土壤 pH 值为 7.01。

#### 1.2 供试材料

本实验所用的小麦为冬小麦(Triticum aestivum L.),品种为镇麦 5 号。

#### 1.3 盆栽试验

实验于温室内进行。每盆装入 1 kg 混合均匀的供试土壤,并预埋两个土壤溶液采集器,采用磷、铁及不同土壤水分含量复合处理。选用 3 种不同的磷酸盐  $[P1:K_3PO_4,P2:KH_2PO_4,P3:Ca(H_2PO_4)_2]$ 处理,其施加量为 200 mg·kg<sup>-1</sup>  $P_2O_5$ ,以不加磷的组为对照;铁以  $FeCl_3$  形式提供(浓度为 0.25% Fe, W:W);磷和铁均以

溶液的形式加入,即将不同的磷酸盐和 FeCl, 分别配 制成溶液,将一定体积的溶液分别倒入盆托中,由下 向上吸取,铁处理3d后再加磷处理;磷和铁加入后, 以称重的方式保持不同水分处理(W1:水分含量 28%, W2: 干湿交替处理, 水分含量为 14%~28%)。具 体处理情况见表 1,每个处理设置 5 个重复。每隔 15 d 用土壤溶液采集器取一次土壤溶液,用于测定土壤 溶液中的砷含量。取完第二次土壤溶液后,将露白的 小麦种子均匀播种到上述盆钵中,播种7d后间苗, 每盆留8棵。播种15d后再取一次土壤溶液。播种6 周后将小麦从地上 0.5 cm 处剪下, 洗净后放置在标 记好的信封里,60 ℃烘至恒重,用于测定砷含量。植 物收获后,将每盆全部土壤自然风干、去除根系、敲碎 混匀后取少量用于测定土壤中各种结合态砷的含量 及土壤 pH 值。

#### 1.4 化学分析

土壤过 2 mm 筛后,按土水比为 1:2.5(W:V)的比 例混合,室温下振荡 0.5 h,用 pH 计测定土壤 pH 值。 土壤总氮含量参考 Avery 和 Bascomb[21]的方法检测。 总砷、磷和钾的测定参考 USEPA 3052 中的方法[23],用 ICP-OES (ICP-OES: Optima 2100DV, PerkinElmer, Waltham, MA)测定。土壤中不同结合态砷的提取参考 Wenzel等[23]的方法。各溶液中砷含量用原子荧光光度 计(HG-AFS, AFS-8230, 北京吉天仪器有限公司)测 定。将烘干的小麦样品磨碎后用 HNO3-H2O2 进行微

表 1 具体处理情况 Table 1 The treatments

 处理标记	Fe/%	水分/%	p
CK+Fe+W1	0.25	28	CK
CK+Fe+W2	0.25	14~28	OI.
CK-Fe+W1	0	28	
CK-Fe+W2	0	14~28	
P1+Fe+W1	0.25	28	$K_3PO_4$
P1+Fe+W2	0.25	14~28	1131 04
P1-Fe+W1	0.23	28	
P1-Fe+W2	0	14~28	
P2+Fe+W1	0.25	28	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
P2+Fe+W2	0.25	26 14~28	K11 <sub>2</sub> F O <sub>4</sub>
12.10.112			
P2-Fe+W1	0	28	
P2-Fe+W2	0	14~28	. ()
P3+Fe+W1	0.25	28	$Ca(H_2PO_4)_2$
P3+Fe+W2	0.25	14~28	
P3-Fe+W1	0	28	
P3-Fe+W2	0	14~28	

波消煮,消煮完全后定容至 10 mL,砷含量用原子荧 光光度计测定。

#### 1.5 数据处理

所有数据运用 SPSS 20.0 和 Microsoft Excel 2010 进行统计分析。

## 结果与分析

#### 2.1 土壤溶液砷含量

表 2 为土壤溶液中砷含量。结果显示,在 3 次提 取的土壤溶液中,各处理之间砷的含量存在显著差 异。与不加铁的处理相比,加铁能显著降低土壤溶液 中砷的含量; 而不管在加铁还是不加铁的条件下,几 种形态的磷均能显著增加土壤溶液中砷的含量,其中 以 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的增加效果更为明显。对于 不同水分处理来说,干湿交替(即 W2 处理)处理条件 下,土壤溶液中砷的含量普遍高于饱和水处理(即 W1 处理)处理,部分处理达到显著水平。对于不同处 理时间来讲,第三次取样时土壤溶液中砷的含量略高 于前两次。

#### 2.2 土壤 pH 值及各结合态砷的含量变化

与不加铁的处理相比,外源添加铁显著降低了土

表 2 土壤溶液中砷含量

Table 2 Arsenic concentrations in soil solution

处理 -	土壤溶液砷含量/μg·L-1			
	第一次	第二次	第三次	
CK+Fe+W1	0.60i	1.34h	1.75i	
CK+Fe+W2	1.27i	1.21h	4.05h	
CK-Fe+W1	7.82g	10.5ef	12.7f	
CK-Fe+W2	9.51f	10.8ef	14.3e	
P1+Fe+W1	2.52h	1.16h	0.30i	
P1+Fe+W2	3.63h	1.17h	0.43i	
P1-Fe+W1	18.2e	11.8e	14.2e	
P1-Fe+W2	19.1e	12.0e	14.3e	
P2+Fe+W1	30.9c	27.1d	27.4d	
P2+Fe+W2	28.7d	$28.9\mathrm{cd}$	$29.9 \mathrm{cd}$	
P2-Fe+W1	37.6a	37.5a	45.7b	
P2-Fe+W2	34.7b	34.6b	49.4a	
P3+Fe+W1	2.88h	6.69g	7.07g	
P3+Fe+W2	3.02h	8.97f	8.83g	
P3-Fe+W1	30.1c	25.9d	31.0cd	
P3-Fe+W2	33.8b	30.1c	32.6e	

注: 同一列的不同字母表示不同处理之间存在显著差异,P<0.05 (Duncan 检验)。下同。

Note: Different letters in the same column mean significant differences between treatments at P < 0.05, according to Duncan's test. The same below.

壤的 pH 值(表 3)。而磷酸盐对土壤 pH 值的影响在加铁和不加铁的条件下有所不同。在不加铁的条件下,除 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 处理 pH 值降低外,其他两种磷酸盐处理对土壤 pH 没有显著影响;而在加铁的条件下,与不加磷的处理组相比,向土壤中添加 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 则提高土壤 pH 值。在各种磷酸盐和铁处理条件下,不同水分处理对土壤 pH 值没有显著影响。

土壤各结合态砷的含量见表 3。非专性吸附态砷 在土壤中所占比例最低,加铁处理后可显著降低土壤 中非专性吸附态砷的含量;磷对非专性吸附态砷含量 的影响没有铁明显,除个别处理外,磷处理时非专性 吸附态砷含量与不加磷的对照相比没有显著差异。 W2 处理时土壤中非专性吸附态砷的含量普遍高于 W1 处理,部分处理达到显著水平。专性吸附态砷的 含量与非专性吸附态砷含量的变化趋势相似,加铁处 理可显著降低其含量。与非专性吸附态砷和专性吸附 态砷含量趋势相反,加铁显著增加土壤中无定形 Fe-Al 氧化物结合态和残渣态砷的含量,磷和水分处理对土壤 无定形 Fe-Al 氧化物结合态砷没有显著影响;不加铁的 条件下,3种磷酸盐处理均显著增加土壤中残渣态砷的 含量,不同水分处理对残渣态砷的含量没有显著影响。 晶质 Fe-Al 氧化物结合态砷不受外源Fe 和水分处理 的影响,而不同磷酸盐处理则可以降低其含量。

土壤中不同结合态的砷含量存在显著差异,其中

残渣态砷的含量最高,可以占到土壤总砷量的 33%左右,其次是无定形 Fe-Al 氧化物结合态,约占土壤总砷量的 27%;而非专性吸附态含量最低,仅占土壤总砷量的 2%~3%,其次是专性吸附态,占土壤总砷量的 12%左右。加铁处理可显著降低土壤非专性吸附态和专性吸附态砷所占的比例,而增加了其他 3 种结合态砷的比例。除个别处理外,磷和水分处理对土壤各提取态砷的比例没有显著影响(图 1)。

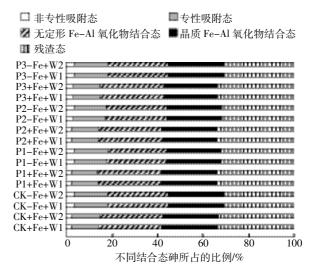


图 1 不同处理条件下土壤中不同结合态砷占土壤总砷的百分比 Figure 1 The proportion of arsenic phase in soil under

表 3 土壤 pH 和土壤中各结合态砷的含量 Table 3 Soil pH and As contents in different fractions of soil

处理 土地	1 læ 11 /±	不同结合态砷/mg·kg <sup>-1</sup>					
	土壤 pH 值	非专性吸附态	专性吸附态	无定形 Fe-Al 氧化物结合态	晶质 Fe-Al 氧化物结合态	残渣态	
CK+Fe+W1	6.41e	3.19e	17.1e	39.5ab	35.1a	47.3a	
CK+Fe+W2	6.41e	3.95d	17.3e	39.6a	35.4a	47.4a	
CK-Fe+W1	6.84a	5.13a	20.8ab	37.7e	34.8ab	43.4d	
CK-Fe+W2	6.82ab	5.19a	20.9a	37.8bc	34.9ab	43.5d	
P1+Fe+W1	$6.62\mathrm{cd}$	3.20e	16.6d	39.2ab	34.5b	47.8a	
P1+Fe+W2	6.59d	3.27e	16.0d	39.8a	34.0be	47.9a	
P1-Fe+W1	6.76ab	4.75b	20.0b	37.6e	33.5e	$44.9 \mathrm{bc}$	
P1-Fe+W2	6.73abc	5.06a	20.6ab	37.7e	33.4c	45.4b	
P2+Fe+W1	6.69bc	3.12e	16.6d	39.7a	34.1be	47.2a	
P2+Fe+W2	6.69bc	3.22e	$16.9 \mathrm{cd}$	39.2ab	34.3bc	47.4a	
P2-Fe+W1	6.80ab	4.26c	20.1ab	38.3bc	33.7e	44.2ed	
P2-Fe+W2	6.81ab	4.88ab	20.2ab	$38.0 \mathrm{bc}$	34.1bc	44.3c	
P3+Fe+W1	6.41e	4.08cd	$17.0\mathrm{cd}$	39.8a	34.1be	47.5a	
P3+Fe+W2	6.43e	4.18cd	17.6e	39.9a	34.2bc	47.9a	
P3-Fe+W1	6.62cd	4.90ab	21.1a	38.2bc	34.6ab	44.3c	
P3-Fe+W2	$6.60 \mathrm{cd}$	5.18a	21.2a	37.7c	34.7ab	44.3c	

#### 2.3 小麦幼苗生物量及地上部砷含量

生长 6 周后, 小麦地上部生物量不受铁和水分 处理的影响,不同形态的磷处理能降低小麦幼苗地 上部的生物量(图 2A)。在加铁的条件下,KH2PO4和 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>处理显著降低小麦生物量。小麦幼苗地上 部砷含量见图 2B。3 种磷酸盐处理均可显著增加小 麦幼苗中砷的含量, 在加铁和不加铁的两种情况下, 加磷后小麦地上部砷含量分别增加 73%~99%和 86% ~99%,3种磷酸盐处理之间没有显著差异。而加铁则 显著降低砷含量,与不加铁处理相比,加铁后小麦地 上部砷含量降低 8.2%~18%。除个别处理外,不同水 分处理对砷含量没有显著影响。

#### 2.4 小麦地上部砷含量与土壤砷之间的关系

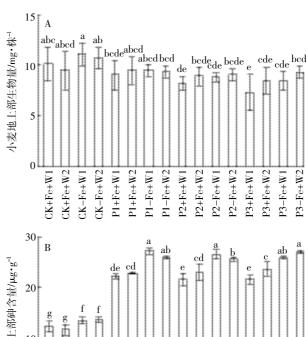
土壤中各种结合态砷与小麦地上部砷含量和牛 物量的相关性见表 4。小麦地上部生物量与土壤中专 性吸附态和晶质 Fe-Al 氧化物结合态砷呈显著正相 关(P<0.05),与残渣态砷含量之间呈显著负相关(P< 0.05),与无定形 Fe-Al 氧化物结合态砷含量的相关 性达极显著水平(P<0.01)。地上部砷含量与土壤溶液 砷含量、非专性吸附态和专性吸附态砷含量呈正相 关,而与无定形 Fe-Al 氧化物结合态、晶质 Fe-Al 氧 化物结合态和残渣态砷含量呈负相关,其中与专性吸 附态砷含量和无定形 Fe-Al 氧化物结合态砷含量的 相关性达显著水平(P<0.05),与土壤溶液砷含量和晶 质 Fe-Al 氧化物结合态砷含量的相关性达极显著水 平(P < 0.01、P < 0.001)。地上部神含量和生物量之间存 在极显著负相关(P<0.01)。

#### 3 讨论

#### 3.1 铁对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响

植物根系从土壤中吸收各种元素(包括必需元素 和非必需元素),因此改变土壤中元素的溶解性和各 种结合状态,可影响植物对元素的吸收。植物对砷的 吸收量主要取决于土壤溶液中砷的化学形态和生物 有效性[16]。改变土壤中砷的结合状态,可改变植物对

砷的吸收。研究表明,铁和磷是影响土壤砷生物有效 性的重要因素[24]。铁氧化物和氢氧化物在土壤中大量 存在,对砷具有很强的吸附能力□□。它们可以通过专 性或非专性表面吸附或与砷形成难溶性沉淀物四来降 低土壤中砷的生物有效性[25]。外源添加铁可有效降低 土壤中砷的生物有效性,降低植物对砷的吸收[26]。本



小麦地上部神含量/ug·g-1 P1-Fe+W1 P2+Fe+W1 P2+Fe+W2 P1+Fe+W2 P1-Fe+W2 P3+Fe+W

数据为平均值 ±SD(n=5),误差线上的不同字母代表在 P<0.05 水平上 存在显著性差异(Duncan 检测)

Data are means $\pm$ SD(n=5). Bars with different letters are significantly different at P<0.05 according to Duncan's test

## 图 2 不同处理条件下小麦地上部分生物量(A)和砷含量(B)

Figure 2 Dry weights(A) and As concentration(B) in shoots of wheat seedlings under different treatments

#### 表 4 小麦幼苗地上部生物量和砷含量与土壤溶液砷含量及土壤不同结合态砷含量之间的相关性

Table 4 Pearson correlations between shoot biomass or As concentrations and As in soil solution, As in different fractions of soil

	地上部砷	土壤溶液砷	土壤不同提取态砷含量				
	含量	含量	非专性吸附态	专性吸附态	无定形 Fe-Al 氧化物结合态	晶质 Fe-Al 氧化物结合态	残渣态
地上部生物量	-0.292**	0.054	0.215	0.289*	-0.299**	0.268*	-0.288*
地上部砷含量		0.521**	0.168	0.226*	-0.247*	-0.781***	-0.110

注:\* 在 P<0.05 水平上存在显著相关性;\*\*. 在 P<0.01 水平上存在显著相关性;\*\*\*. 在 P<0.001 水平上存在显著相关性。

Note: \* Significantly correlated at P<0.05 level; \*\*. Significantly correlated at P<0.01 level; \*\*\*. Significantly correlated at P<0.001 level.

研究表明,外源施加 FeCl3后,改变了土壤中砷的移 动性,显著降低土壤溶液中砷的含量,从而降低了小 麦地上部砷的含量(图 2)。外源 FeCl, 的施加也显著 降低了土壤溶液中的砷含量,减少了土壤中非专性吸 附态和专性吸附态砷的比例,增加了残渣态砷的比 例。这可能与铁对土壤中砷的吸附有关,加铁后土壤 中会形成更多的铁氧化合物,这些铁氧化物可与砷结 合形成难溶性的沉淀物[16],从而导致土壤中残渣态砷 的含量升高,而植物可吸收的非专性吸附态和专性吸 附态砷的含量降低(表3)。这与前人的研究结果类似, Yuan 等[27]的研究结果发现,当 FeHP 施加量为 10% 时, 土壤中 NaHCO, 提取态 As 的固化效率达 69%。 Kumpiene 等[28]也报道,与不加铁的处理相比,施加 Fe(0)使污染土壤溶液中 As 和Cr 的含量分别降低 99%和94%,而植物地上部含量分别减少84%和 95%。铁进入土壤后,会形成无定形铁,无定形铁有巨 大的比表面积和很强的表面化学活性,能强烈吸附砷 酸盐和亚砷酸盐[29],铁的氧化,导致铁表面二价铁、三 价铁及其氧化物膜的形成,这些物质在铁表面形成了 许多砷的吸附位点,通过与砷形成内部双齿型球状复 合物或通过表面沉淀作用覆盖于铁的表面,从而降低 了土壤中砷的活性[29]。从形态上分析,铁固定土壤砷 的机理主要是铁在土壤中转化为 AO-Fe、C-Fe、Mn-Fe 等能强吸附砷或与砷共沉淀的形态铁,与土壤中 的各形态砷反应,将其转化为稳定性强的 Rs-As[30], 进而稳定、固定土壤中的砷。此外,由于外源 FeCl,进 入土壤后,会发生水解反应 [FeCl<sub>3</sub>→Fe<sup>3+</sup>+3Cl<sup>-</sup>;Fe<sup>3+</sup>+ 3H<sub>2</sub>O→Fe(OH)<sub>3</sub>+3H<sup>+</sup>],产生大量的 Cl<sup>-</sup>和 H<sup>+</sup>,使土壤 酸化[31-32]。随着 pH 值的降低,土壤胶体颗粒表面正电 荷增加,因此砷的吸附量增加[26]。这也是其降低土壤 砷移动性的一个主要原因。很多研究均表明,土壤中 砷的形态受土壤 pH 影响<sup>[16]</sup>, pH 的增加与土壤中砷的 移动性具有显著的正相关性<sup>[9]</sup>。

## 3.2 磷对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响

由于磷与砷化学结构相似,具有类似的化学性质,磷可以竞争性地抑制植物对砷的吸收。但是另一方面,磷也可以将土壤颗粒吸附的砷释放出来,从而增加土壤中砷的生物有效性。谢正苗等<sup>[33]</sup>的研究结果表明,施用 100 mg·kg<sup>-1</sup> 磷后,土壤水溶性砷的含量超过不加磷的 3 倍。本实验结果显示,施加不同形态的磷酸盐后,土壤溶液中砷的浓度显著增加,其中以不加铁的 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 处理增加效果最明显,但对土壤不同提取态的砷影响效果不明显。磷的施加显著增加

了小麦地上部神的含量。因此,本研究结果表明土壤中外加磷后,磷对土壤中神移动性增加而导致小麦对神吸收增加的效果要明显大于磷与神竞争根系通道的结果。但对于不同磷酸盐来说,虽然不同磷酸盐处理时土壤溶液中神的浓度差异显著,但这并没有影响植物对神的吸收,这可能与土壤溶液中的磷竞争性地抑制了植物根系对神的吸收有关[34]。另外,植物根系对神的吸收依赖于根系中磷转运蛋白的表达,当磷供应充足时,植物根系磷转运蛋白的表达减少,因此对神的吸收也有影响。

# 3.3 不同水分含量对土壤砷有效性和小麦砷吸收的 影响

水分通过影响土壤的 pH 和 Eh 来影响土壤中砷的可利用性。有研究结果显示,淹水条件下,土壤中砷的溶解度<sup>[35]</sup>和生物有效性都大幅增加<sup>[15]</sup>。这是由于在厌氧条件下,土壤 Eh 较低<sup>[36]</sup>,土壤中砷和铁氧化物被还原<sup>[14]</sup>,导致铁氧化物吸附的砷进入土壤溶液,铁的还原还导致砷从含铁矿物中解析出来<sup>[17]</sup>。另外,厌氧条件下,土壤中发生的一系列还原反应还会导致土壤pH 上升,这也促进了砷的解吸<sup>[16]</sup>。在本实验中饱和水处理时土壤溶液和土壤各提取态砷的含量略高于干湿交替处理,但没有显著差异,通过比较不同处理的土壤 pH(表 3)发现 W1、W2 的不同处理并不能造成土壤 pH 的显著变化,从而解释了上述结论。

总之,植物对砷的吸收受多种因素的影响,除土壤中砷的可利用性外,植物根系对砷的亲和能力也会影响植物对砷的吸收。另外,其他因素,如土壤微生物、土壤营养状态及土壤有机质含量等均会影响植物对砷的吸收能力。

## 4 结论

- (1)外源 FeCl<sub>3</sub> 显著降低土壤中两种吸附态砷的含量,减少植物对砷的吸收。
- (2)3 种磷酸盐不同程度地增加了土壤溶液中砷的含量,而对土壤中非专性吸附态和专性吸附态砷的含量没有显著影响,小麦地上部对砷的积累量在3种磷酸盐处理之间也没有显著差异。
- (3)除个别处理外,不同水分处理对土壤中砷的 形态和植物的吸收没有显著差异。

#### 参考文献:

[1] Neidhardt H, Norra S, Tang X, et al. Impact of irrigation with high arsenic burdened groundwater on the soil-plant system: Results from a

- case study in the Inner Mongolia, China[J]. Environmental Pollution, 2012, 163(4):8-13.
- [2] Wei C Y, Ge Z F, Chu W S, et al. Speciation of antimony and arsenic in the soils and plants in an old antimony mine[J]. *Environmental and Ex*perimental Botany, 2015, 109:31–39.
- [3] Shi G L, Zhu S, Bai S N, et al. The transportation and accumulation of arsenic, cadmium, and phosphorus in 12 wheat cultivars and their relationships with each other[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2015, 299: 94–102.
- [4] Rehman Z U, Khan S, Qin K, et al. Quantification of inorganic arsenic exposure and cancer risk via consumption of vegetables in southern selected districts of Pakistan[J]. Science of Total Environment, 2016, 550: 321–329.
- [5] 刘文菊, 赵方杰. 植物砷吸收与代谢的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 16(30):56-62.

  LIU Wen-ju, ZHAO Fang-jie. A brief review of arsenic uptake and metabolism in plants[J]. Environmental Chemistry, 2011, 16(30):56-62.
- [6] 李青青, 金大成, 罗启仕, 等. 场地土壤稳定化后有效态砷的浸出及影响因素[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(12):65-69. LI Qing-qing, JIN Da-cheng, LUO Qi-shi, et al. Leaching effect of available arsenic in site contaminated soil by stabilization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(12):65-69.
- [7] 李月芬, 王冬艳, 汤 洁, 等. 吉林西部土壤砷的形态分布及其与土壤性质的关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 30(31):516-522. LI Yue-fen, WANG Dong-yan, TANG Jie, et al. Speciation of soil arsenic and its correlation with soil properties in western Jilin Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 30(31):516-522.
- [8] Liu C, Yu H Y, Liu C, et al. Arsenic availability in rice from a mining area: Is amorphous iron oxide-bound arsenic a source or sink?[J]. Environmental Pollution, 2015, 199:95–101.
- [9] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, et al. Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(8):4178-4185.
- [10] Parks G A, de Bruyn P L. The zero point of charge of oxides[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1962, 66(6):967–973.
- [11] Fitz W J, Wenzel W W. Arsenic transformations in the soil -rhizosphere -plant system; Fundamentals and potential application to phytoremediation[J]. *Journal of Biotechnology*, 2002, 99(3):259-278.
- [12] Komárek M, Vaněk A, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172:9–22.
- [13] Yu H Y, Wang X, Li F, et al. Arsenic mobility and bioavailability in paddy soil under iron compound amendments at different growth stages of rice[J]. Environmental Pollution, 2017, 224:136–147.
- [14] Xu X Y, McGrath S P, Meharg A A, et al. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(15):5574-5579.
- [15] Stroud J L, Khan M A, Norton G J, et al. Assessing the labile arsenic

- pool in contaminated paddy soils by isotopic dilution techniques and simple extractions[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45 (10);4262–4269.
- [16] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. Chemosphere, 2011, 83(7):925–932.
- [17] Wang Y, Liu X H, Si Y B, et al. Release and transformation of arsenic from As-bearing iron minerals by Fe-reducing bacteria[J]. *Chemo-sphere*, 2016, 295:29-38.
- [18] Tao Y Q, Zhang S Z, Jian W, et al. Effects of oxalate and phosphate on the release of arsenic from contaminated soils and arsenic accumulation in wheat [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8):1281–1287.
- [19] Puckett E E, Serapiglia M J, DeLeon A M, et al. Differential expression of genes encoding phosphate transporters contributes to arsenic toler– ance and accumulation in shrub willow(*Salix* spp.)[J]. *Environmental* and Experimental Botany, 2012, 75(1):248–257.
- [20] Liu C P, Luo C L, Gao Y, et al. Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, Southern China[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(3):820-826.
- [21] Avery B W, Bascomb C L. Soil survey laboratory methods. Harpenden, soil survey technical monograph no. 6[D]. UK, Harpenden, Hertfordshire; Rothamsted Experimental Station, 1982.
- [22] USEPA. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices[R]. US Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, 1996.
- [23] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential procedure[J]. Analytica Chimica, 2001, 436(2):309–323.
- [24] Anderson M A, Malotky D T. The adsorption of protolyzable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1979, 72(3):413–427.
- [25] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. Waste Management, 2008, 28(1):215-225.
- [26] 李婧菲. 外源铁对土壤-水稻系统中重金属和砷迁移的影响[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2013.
  LI Jing-fei. Effect of exogenous iron on translocation characteristics of heavy metals and arsenic in soil and paddy system[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2013.
- [27] Yuan Y, Cai L, Yang Z, et al. Simultaneous immobilization of lead, cadmium, and arsenic in combined contaminated soil with iron hydroxyl phosphate[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(2):432–439.
- [28] Kumpiene J, Ore S, Renella G, et al. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1):62–69.
- [29] 刘云璐, 李莲芳, 曾希柏, 等. 添加外源耐砷菌与零价铁对土壤砷有效性和形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(11):2175-2184.
  - LIU Yun-lu, LI Lian-fang, ZENG Xi-bai, et al. Arsenic availability and speciation in soils treated with exogenous arsenic-resistant fungi and zero-valent iron[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013,

32(11):2175-2184.

- [30] 胡立琼、曾 敏、雷 鸣、等. 零价铁固定稻田土壤砷的持久性研究 [J]. 水土保持学报、2014、28(2):267-271.
  - HU Li-qiong, ZENG Min, LEI Ming, et al. Persistence of immobilization effects on arsenic in paddy soil using zero-valent iron[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(2):267–271.
- [31] Makino T, Takano H, Kamiya T, et al. Restoration of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride; Cd extraction mechanism and bench-scale verification[J]. Chemosphere, 2008, 70(6): 1035-1043.
- [32] 许端平, 李晓波, 王 宇, 等. FeCl<sub>3</sub>-- 柠檬酸对土壤中 Pb 和 Cd 淋洗 动力学特征[J]. 农业工程学报, 2016, 10(11):6753–6760. XU Duan-ping, LI Xiao-bo, WANG Yu, et al. Washing kinetics char
  - acteristics of Pb and Cd from contaminated soil with FeCl<sub>3</sub> –citric acid [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 10(11):6753–6760.

- [33] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1998, 6(1):22-37.
  - XIE Zheng-miao, HUANG Chang-yong, HE Zhen-li. Chemical equilibria of arsenic in soils[J]. Advances in Environmental Science, 1998, 6(1):22–37.
- [34] Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, et al. Phosphorus—arsenic interactions in variable—charge soils in relation to arsenic mobility and bioavailability[J]. Science of the Total Environment, 2013, 463/464(5): 1154–1162.
- [35] Li R Y, Stroud J R, Ma J F, et al. Mitigation of arsenic accumulation in rice with water management and silicon fertilization[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(10):3778–3783.
- [36] Takahashi Y, Minamikawa R, Hattori K H, et al. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(4):1038-1044.