

磷影响下根际无机砷的形态分布 及其对水稻生长的影响

张广莉 宋光煜 赵红霞

(重庆市环保局, 重庆 400015) (西南农业大学, 重庆 400716)

摘 要 两种有代表性的紫色土的水稻盆栽试验结果表明, 磷的加入可减轻受砷污染的红紫泥中砷对水稻的毒害; 但磷的加入会加剧受砷污染的红棕紫泥中砷对水稻的毒害。根际无机砷的形态分布研究表明: 试验土壤上, 根际砷各形态都比非根际高, 砷在根际呈富集状态; 在根际环境的作用下, 红紫泥中, 磷的加入加剧了砷由有效态砷($AlAs$ 、 $FeAs$) 向相对无效态砷(OAs) 转化, 砷对水稻的毒性减弱; 红棕紫泥中, 磷的加入加剧了砷由相对无效态砷 $FeAs$ 和 $AlAs$ 向有效态砷 $CaAs$ 和 AAs (表示水溶态砷及松结合态砷) 的转化, 砷对水稻的毒性增强。

关键词 根际, 砷, 磷, 形态, 水稻生长

中图分类号 154.4

根际是受根系活动影响, 在物理、化学和生物学特性不同于原土体的特殊土壤微区, 是植物—土壤—微生物及其环境条件相互作用的场所, 是特殊的微生态系统, 其范围离根表只有数毫米^[1]。根际环境的变化, 不仅直接影响养分的生物有效性, 同时也决定着有毒元素及其化合物的生物活性。根际 pH、Eh 值、根分泌物、根际微生物的变化对有毒元素及其化合物在根际中的各种化学过程起作用, 从而影响它们的存在形态, 最终影响有毒元素及其化合物的生物活性。

砷被广泛应用于化工、玻璃、合金、杀虫剂、防腐剂和医药试剂的生产, 加之开矿、冶炼等开发活动的加强, 砷引起的公害事件时有发生。砷由土壤到植物, 继而由陆生食物链到人体是其污染危害的重要途径之一。

砷进入土壤体系后, 受土壤性质及生化作用的影响, 以不同的速率分配在土壤的各相中, 结合成不同的形态^[2-4]: (1) 形成难溶性的砷酸盐(如砷酸钙、砷酸铝、砷酸铁); (2) 包蔽在其他金属难溶盐的沉淀中; (3) 吸附在土壤粘粒和其他金属难溶盐的沉淀界面中; (4) 存在于土壤颗粒的晶体结构中; (5) 溶解在土壤溶液中。一些研究表明, 受砷污染的土壤砷都以无机态(五价砷)被土壤固定。土壤中砷形态分布不仅可以反映砷的转化情况, 而且还反映土壤砷固定效果、污染状况及危害水平^[5]。

砷在土壤中的存在形态及其转化已有不少研究。但在根际环境作用下, 砷的存在形态及其转化规律至今未见报道。磷、砷是同族元素, 化学性质十分相似, 如它们在土壤中

可竞争同一吸附点。有的研究者提出可施加磷肥以治理砷污染土壤^[6], 而有的研究者认为施磷会加重砷的危害^[7]。磷、砷的关系值得探讨, 特别在根际环境作用下砷的形态变化及磷影响下砷的形态变化直接关系到砷进入植物体内的状况, 从而影响着砷进入食物链的物质循环。本研究从根际微生态系统的角度研究磷对根际无机砷的形态影响及其与水稻生长的关系, 为从调控根际微生态系统入手, 减少砷由根—土界面向植物转移, 控制砷向陆生食物链迁移, 防治砷污染, 提供一定的科学依据。

1 供试材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤分别为宜宾夹关组的红紫泥和巴县遂宁组的红棕紫泥(采样深度为 30~40 cm), 其土壤性质见表 1。水稻品种为红宝石。

表 1 供试土壤性质
Table 1 Properties of soils studied

土壤 Soils	质地 Texture	粘粒 ($< 1\mu\text{m}$) Clay (g kg^{-1})	pH (1:10 E:1)	CaCO_3 (g kg^{-1})	有机质 Organic matter (g kg^{-1})	全磷 Total phosphorus (g kg^{-1})
红紫泥	砂壤	53.0	5.42	0	6.54	0.208
红棕紫泥	中壤	109	8.30	62.6	8.10	0.550

土壤 Soils	速效磷 Available phosphorus (mg kg^{-1})	活性 Fe Active iron (mg kg^{-1})	活性 Mn Active manganese (mg kg^{-1})	全砷 Total arsenic (mg kg^{-1})	有效砷 Available arsenic (mg kg^{-1})
红紫泥	2.92	1841	234.8	8.78	0.177
红棕紫泥	2.57	754	308.0	11.80	0.307

1.2 试验内容与与方法

试验培养盒由有机玻璃制成, 分为左、中、右三室, 中间为根系生长室($8 \times 2 \times 15 \text{cm}$), 左右两边为土壤室($8 \times 5 \times 15 \text{cm}$), 三室之间隔一层 300 目尼龙网, 防止作物根系穿过, 但养分和水分可自由通过。按 1.25g cm^{-3} 的土壤容重装土。直接移栽发芽露白的种子于中室, 其生长后根系可形成一根面; 左、右两室不栽作物。作物生长五周后收获。中室土壤为根际土(Rhizosphere, 简称为 R), 左、右两室中离根面的距离大于 15mm 的土壤为非根际土(Nonrhizosphere, 简称为 NR)。

水稻盆栽试验处理是 As 0, 5, 25, 50mg kg^{-1} (用砷酸氢二钠) 和 P_2O_5 50, 100mg kg^{-1} (用磷酸氢二钾) 的完全方案。每处理重复 3 次。土壤风干磨细过 40 目筛, 分别加入尿素($\text{N } 0.2 \text{g kg}^{-1}$)、氯化钾(每处理为 $\text{K}_2\text{O } 0.08 \text{g kg}^{-1}$)、磷酸氢二钾或砷酸氢二钠, 充分混匀, 待土壤风干后再磨细过 40 目筛, 混匀备用。直接播种前 7 天土壤装盒陈化。每盒保留 6 株水稻, 生长五周后收获。红紫泥中砷的形态分级采用张守敬—Jackson 法。红棕紫泥土砷的形态分级采用蒋伯藩等改进的张守敬—Jackson 法。砷采用 Ag DDC 法测定。

2 结果与讨论

2.1 紫色土中磷影响下砷对水稻生长的影响

土壤中, 磷影响下砷对水稻生长的影响以两种紫色土中不同砷、磷处理水平下水稻生物量变化加以分析。试验结果见图 1(A、B)。

从图 1 可见, 低浓度砷(5mg kg^{-1}) 处理时, 水稻在红紫泥上生物量高于对照 8.8%, 说明低浓度砷在红紫泥上对水稻生长有刺激作用。但在红棕紫泥上, 低浓度砷处理的水稻生物量仅为对照的 72.5%, 比对照减低了 24.5%, 不表现出砷的刺激作用。这可能与红棕紫泥 pH 值过高, 且红棕紫泥上以 Ca-As 较多, 而 Ca-As 易溶, 毒性大有关。在添加砷 25, 50mg kg^{-1} 条件下, 水稻的生长受到明显抑制, 生物量比对照降低 41.32%~72.16%, 水稻生长势: 红紫泥优于红棕紫泥。

砷、磷同时加入土壤时, 红紫泥上水稻的生物量都低于只加磷时, 但高于只加砷时, 说明磷的加入可使水稻受害症状得以减轻; 而红棕紫泥上, 水稻的生物量低于单加磷、单加砷的, 说明磷的加入使水稻受砷毒害加重。

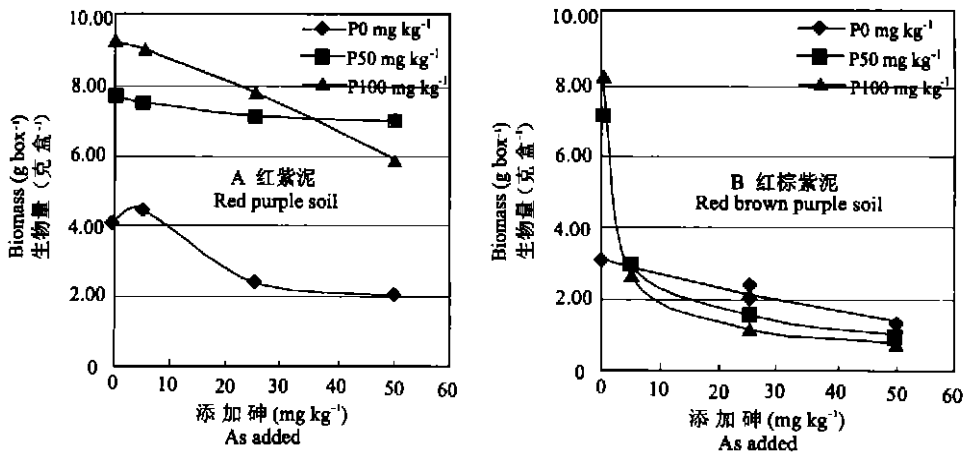


图 1 磷砷对水稻生物量的影响

Fig. 1 Effects of As and P on biomass of rice

2.2 磷对根际无机砷形态分布的影响

植物的生长状况与元素在根际的形态分布有关, 而元素在根际中的分布状况与土壤的性质、植物根系的吸收和分泌作用及根表面的物理化学特性等有密切关系。近来, 一些研究表明^[9], 根际中 Cd、Pb 的形态受上述因素的影响相应地发生了转化。为了解供试紫色土中砷、磷的根际行为及其生物效应变异的原因, 进行了根际、非根际土中无机砷形态分布的研究。

2.2.1 红紫泥根际无机砷的形态分布 植稻红紫泥根际、非根际砷的形态分布状况见图 2。从中可知, 砷加入红紫泥后, 砷的各种形态分布发生一定的变化。对照以 O-As 最多, 其次是 Fe-As 、 Al-As 、 Ca-As 、 A-As (表示水溶态砷及松结合态砷), 而外源砷进入土壤后,

以转化为 $Fe-As$ 、 $Al-As$ 为主, 其次是 $A-As$ 、 $Ca-As$, 而 $O-As$ 略有增加。这与红紫泥中铁、铝氧化物较多有关。

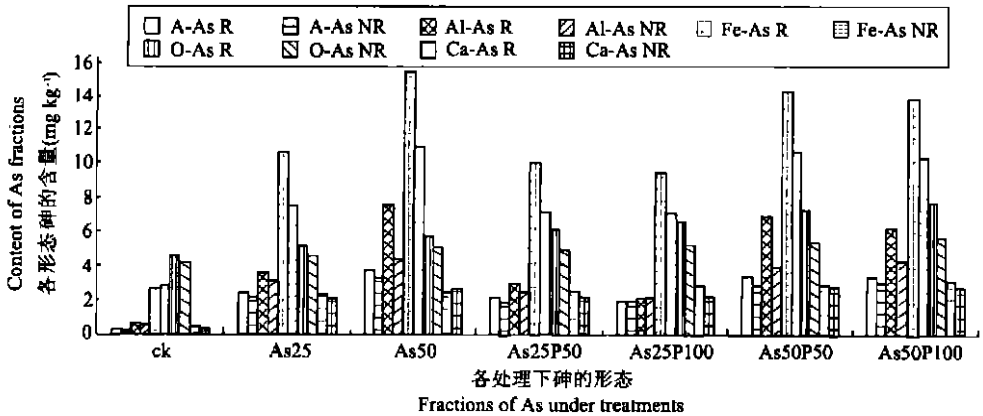


图 2 植稻红紫泥中砷的形态分布

Fig. 2 Distribution of As fractions in red purple soil planted rice

根际与非根际相比较, 各处理砷的各种形态在根际均呈富集状态, 这说明砷从非根际向根际的运移较容易, 其移动方式可能以质流为主。一般认为红紫泥中 $A-As$ 、 $Al-As$ 、 $Fe-As$ 为植物可吸收态砷, 本试验这几种形态砷在根际积累并不能说植物没有吸收利用, 而可能是由于植物吸收的砷小于从非根际向根际运移的砷所致。

磷、砷共存时, 根际 $A-As$ 、 $Al-As$ 、 $Fe-As$ 低于单加砷的根际 $A-As$ 、 $Al-As$ 、 $Fe-As$, 而 $O-As$ 明显增加, $Ca-As$ 略有增加; 非根际土中各形态砷的变化也有这种趋势, 但变化幅度较小, 非根际土中砷形态的变化与磷、砷共存下, 磷与砷竞争吸附易形成 $Al-P$ 、 $Fe-P$, 从而 $Al-As$ 、 $Fe-As$ 减少, 砷向 $O-As$ 转化有关。根际砷的变化幅度较大, 说明砷不仅受磷、砷竞争吸附关系的影响, 还受其所处特殊的根际环境的影响。有研究认为, 根系受污染元素的影响会使分泌总量增加, 但根分泌 H^+ 和有机酸的量会减少^[8]。加砷和磷处理的根系由于磷素营养而较单加砷时丰富, 从而根系的分泌 H^+ 和有机酸的作用增强。根分泌物影响磷的活性, 同样也影响砷的活性: (1) 根系分泌物中的有机阴离子会通过竞争吸附与 Fe 、 Al 结合, 从而减少砷与 Fe 、 Al 的结合; (2) 根分泌的质子、有机酸的酸化作用可溶解一部分 $Al-As$ 、 $Fe-As$; (3) 根分泌的苹果酸、柠檬酸等可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 从而使 $Fe-As$ 减少; (4) 根分泌物中具有粘性的不溶性根分泌物一粘胶可能对 $O-As$ 的形成有作用。另外, 根际环境的改善有利于微生物生长, 从而也会增加 H^+ 和有机酸的分泌, 它们也会通过上述作用影响砷的活性。总之, 由于根分泌物组成成分、数量的可变性, 加之微生物等的作用, 使得根际环境中砷形态受多种因素 (pH 值、 Eh 、根分泌物、微生物、磷等) 的影响, 磷砷共存时, 红紫泥中的砷尤其是根际砷由有效态向相对无效态转化。

2.2.2 红棕紫泥根际无机砷的形态分布 植稻红棕紫泥根际、非根际砷的形态分布状况见图 3。

从图 3 可看出, 红棕紫泥中根际砷均高于非根际, 根际砷呈富集状态。砷加入土壤后, 会引起土壤中砷形态的改变。红棕紫泥对照中 $O-As$ 占比例最大, 其次是 $Ca-As$ 、 $Al-$

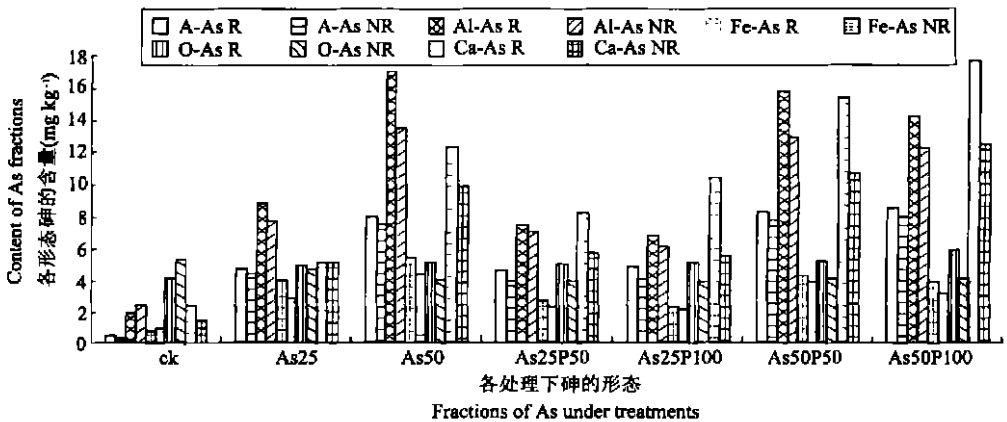


图 3 植稻红棕紫泥中砷的形态分布

Fig. 3 Distribution of As fractions in red brown purple soil planted rice

As、Fe-As、A-As 较少。加入外源砷后, 土壤中各形态含量顺序为 Al-As > Ca-As > A-As > O-As > Fe-As。与只加砷的相比, 磷、砷共存时, 红棕紫泥根际的 Al-As、Fe-As 减少, Ca-As 明显增加, A-As 有所增加; 非根际土中, 砷形态变化趋势与根际土一样, 但变化幅度没有根际土明显。说明非根际土中的变化可能也是磷与砷竞争吸附, 形成 Al-P、Fe-P, 从而减少 Al-As、Fe-As 的形成, 砷向 Ca-As 转化造成的。根际土中砷不仅受磷的上述影响, 而且由于磷、砷共存下根分泌物中的有机酸比单加砷时多, 从而影响着砷的活化。根分泌物主要通过竞争吸附、酸化溶解、还原作用、螯合作用活化 Al-As、Fe-As, 从而减少 Al-As、Fe-As, 增加 Ca-As。砷向 Ca-As 转化与红棕紫泥富含 CaCO_3 (6.26%) 及灰棕紫泥含 Ca 较多有关。以上变化说明, 磷、砷共存时, 红棕紫泥中的砷尤其是根际砷由相对无效态向有效态砷转化。

3 小 结

1. 小稻盆栽试验结果表明, 在试验浓度下, 外源磷的加入可减轻受砷污染的红紫泥中砷对水稻的毒害; 而外源磷的加入会加重受砷污染的红棕紫泥中砷对水稻的毒害。

2. 无机砷的形态分布研究表明: 两种土壤中根际各形态都比非根际高, 砷在根际呈富集状态。砷进入红紫泥后, 主要转化为 Fe-As、Al-As, 其次是 A-As、Ca-As; 但磷、砷共存时根际 A-As、Al-As、Fe-As 较单加砷时明显减少, 而 O-As 明显增加, 砷的生物毒性降低。红棕紫泥中, 外源砷主要转化为 Al-As、Ca-As、A-As; 磷、砷共存下, 根际 Al-As、Fe-As 减少, Ca-As、A-As 明显增加, 砷的生物毒性增强。

参 考 文 献

1. 刘芷宇. 土壤-根系微区养分环境的研究概况. 土壤学进展, 1980, 3: 1~10
2. 李勋官. 土壤砷的化学形态及其含量. 土壤学报, 1982, 19(4): 360~365
3. 谢正苗, 黄昌勇. 不同价态砷在不同母质土壤中的形态转化及其与土壤性质的关系. 农业环境保护, 1988, 7(5):

21~ 24

4. Akins M B. Chemical distribution and gaseous evolution of arsenic 74 added to soils as DSMA 74 As. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1976, 40(5): 655~ 658
5. 韦东甫等. 土壤对砷的缓冲性与砷的生物效应及形态分布. *土壤*, 1996, 2: 94~ 97
6. Chrenekova Z. Uptake and distribution of arsenate ions by mustard under conditions of varying phosphorus nutrition. *Pol' nohos podarstvo*, 1975, 21(9): 752~ 758
7. Creger T L. Phosphate fertilizer enhances arsenic uptake by apricot liners grown in lead arsenate enriched soil. *Hort. Science*, 1994, 29(2): 88~ 92
8. Mend M. et al. Metal binding with root exudates of low molecular weight. *J. Soil Sci.*, 1988, 39: 521~ 527
9. Xian X F. Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their plant uptake by cabbage plants. *Plant Soil*, 1989, 113: 257~ 264

EFFECT OF PHOSPHORUS ON DISTRIBUTION OF INORGANIC ARSENIC FRACTIONS IN RHIZOSPHERE AND GROWTH OF RICE

Zhang Guang-li

(*Chongqing Environmental Protection Bureau*, 400015)

Song Guang-yu Zhao Hong-xia

(*Southwest Agricultural University*, Chongqing 400716)

Summary

Pot experiment with rice on two typical purple soils shows that in red purple soil phosphorus could reduce arsenic poisoning to rice, while the effect was just the opposite in red brown purple soil. The research on distribution of arsenic fractions clarifies that there was higher content of arsenic of different fractions in rhizosphere than in nonrhizosphere in two soils, and arsenic existed in an accumulating state in the rhizosphere. In the red purple soil, arsenic was transformed from available arsenic (Fe-As, Al-As) to relatively unavailable one (O-As) when phosphorus was added, thus reducing the biotoxicity of arsenic. While in the red brown purple soil, arsenic was transformed from relatively unavailable arsenic (Fe-As, Al-As) to available one (Ca-As, A-As) when phosphorus was added.

Key words Rhizosphere, Arsenic, Fraction, Phosphorus, Growth of rice