

砷污染土壤的作物效应及其影响因素

许嘉琳 杨居荣 荆红卫

(北京师范大学环境科学研究所 北京 100875)

摘 要

生长在砷污染土壤中的作物,其叶绿素的合成及酶促作用受到抑制。土壤的酸碱反应、氧化还原状况、机械组成以及污染物来源及其停留时间等对砷的溶解度、吸附强度、存在形态均有影响,从而影响到砷的剂量—作物效应间的定量关系。

关键词 土壤砷; 污染; 作物效应

土壤环境中砷污染引起的不良生态效应已受到许多研究者的重视,这是因为:(1)近年来全球因人为活动输入土壤中的砷已达 52,000—112000 吨/年^[1],以致相当多的国家和地区发生砷污染现象;(2)砷对植物的毒害性强,据研究,土壤中 49 种毒物中以砷的背景含量和需要采取对策的含量之间差幅最小^[1]; (3)砷在土壤环境中具有低等至中等迁移能力,环境条件变化对其化学行为和活动水平影响很显著。为防治砷污染,需要对其污染生态效应,特别是砷对农作物的毒害进行深入研究。

本文以我国甘肃灰钙土、北京褐土上过量砷对栽培作物产量、质量的不良效应为例,探讨其阻滞作物生长发育的若干作用以及环境条件分异对砷危害程度的影响。

1 材料和方法

供试土壤为甘肃白银市郊的灰钙土及北京东郊的草甸褐土。前者有机质含量为 17.3g/kg,机械组成属粉壤土,pH 值为 8.7, CaCO₃ 含量为 116.9g/kg; 砷本底值为 15.2mg/kg; 后者有机质为 25.3g/kg,属轻壤土,pH 值为 7.9, CaCO₃ 含量为 60g/kg,砷本底值为 9.0mg/kg。

为研究砷对农作物的毒性进行了盆栽试验。投加的砷化物为砷酸氢二钠(Na₂HAsO₄·7H₂O),供试作物为春小麦、水稻和玉米。

为对比盆栽条件与大田条件下砷的污染效应,在甘肃白银市郊进行作物—土壤共轭采样。以 2km×2km 为单元,网格布点与依据土壤性质布点相结合。

土壤、作物中总 As 量的测定方法采用强酸消煮,Ag—DDC 比色法测定。土壤有效态 As 是用 0.5mol/L NaHCO₃ 溶液提取,振荡 30 分钟,液:土为 5:1。

2 研究结果和讨论

2.1 土壤砷污染的主要作物效应

据研究^[2],作物对砷的吸收可能属于被动吸收。盆栽试验条件下,作物体各部位含量

与土壤中 As 含量呈显著正相关。甘肃灰钙土上投加 As 后种植春小麦，作物体内含 As 量如表 1 所示。其累积量为根部 > 茎叶 > 籽粒。

作物吸收过量砷将阻滞作物的生长发育。在上述试验中，当投加 As 量为 5mg/kg 时，作物产量降低 6%；投加 As 量为 20mg/kg 时，产量降低 11%；投加 As 量达 40mg/kg 时，产量下降 65%；投加 As 量达 60mg/kg 时则产量基本无收。根据土壤砷含量(x)(本底值+投加量)与作物相对产量(y)(以对照为 100%)可得下列回归方程:

$$y = 102.1782 - 0.0185x^2 \quad (n = 6); \quad r = -0.9842(P < 0.01)$$

作物受砷害后，其症状为根部发褐、发黑，根体积和根重量下降，地上部分生长受抑制，植株矮小(图 1)，叶片失绿呈枯黄色。

表 1 灰钙土上春小麦对砷的吸收和累积量

投加量 (mg/kg)	籽粒		茎叶		根	
	含量(mg/kg)	富集系数	含量(mg/kg)	富集系数	含量(mg/kg)	富集系数
CK	0.038	0.0025	0.677	0.0445	2.901	0.1907
5	0.264	0.0131	1.045	0.0517	2.648	0.1310
10	0.361	0.0143	4.329	0.1717	3.861	0.1532
20	0.446	0.0127	4.606	0.1308	9.629	0.2735
40	0.756	0.0137	19.176	0.3473	38.948	0.7055
60	无收	-	20.005	0.2660	50.927	0.6771
100	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-

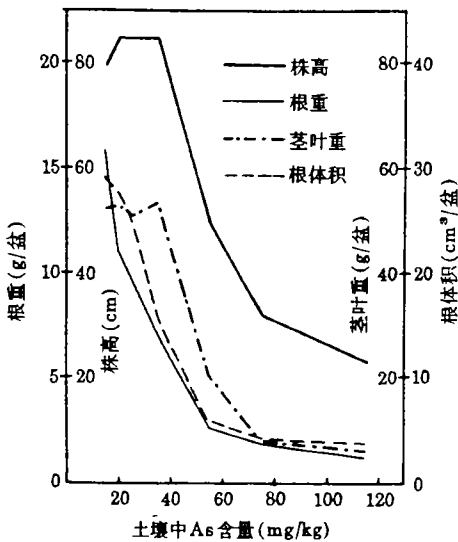


图 1 过量砷对春小麦生长发育的影响

从砷对植物生理生化作用的影响看，过量砷可使叶绿素的形成受阻。在灰钙土投加砷的盆栽试验中，春小麦分蘖期叶片叶绿素含量随土壤砷含量的增高而递减，二者呈显著负相关(表 2)。作物减产 10% 时，叶绿素相对含量为对照的 91%。同时，过量砷还可引起叶面蒸腾下降，阻碍作物体对水分的吸收及水分从根部向地上部分运送，更使叶片萎黄，光合作用受抑制，作物营养生长不良。

砷的毒害还表现在对植物体内酶的影响上。尽管土壤中砷投加量与植物体内酶活性间关系比较复杂，二者并不呈线性负相关，但从总体看，砷对若干酶的抑制性趋势仍相当明显。根部高度累积的砷，抑制了过氧化

氢酶的活性。若以未受砷毒害作物的酶活性为 100% (995.5 μmol/g·h) 则投加 As 量为 5mg/kg 时，其相对活性为 90.2%，投加砷量为 20mg/kg 时，其相对活性为 60.8%，而投加砷为 100mg/kg 时，相对活性竟降至 43.7%。过氧化氢酶属于氧化还原酶，有保护作物不受 H₂O₂ 过多的危害，这对维持作物正常呼吸有重要意义。同时，过量砷对茎中蔗糖酶

也有抑制作用。若以未受砷毒害作物的蔗糖酶活性为 100% ($308.12 \mu\text{mol} / \text{g} \cdot \text{h}$)，投加砷量为 $50\text{mg} / \text{kg}$ 时，其相对活性为 46.9%；投加砷量为 $100\text{mg} / \text{kg}$ 时，相对活性为 12.2%。蔗糖是植物生长发育过程中糖类营养的重要来源，蔗糖酶活性受抑制使营养转化失调，阻滞正常生长发育。

表 2 过量砷对春小麦叶片叶绿素含量的影响

投加量(mg / kg)	0	5	10	20	40	60	100
叶片叶绿素含量(mg / g)	0.6300	0.6364	0.6118	0.6035	0.4942	0.3965	0.2576
回归方程	$y = 0.712 - 0.0040x$ ($n = 7$); $r = -0.9930$ ($P < 0.01$)						
	x 为土壤中含 As 总量, y 为叶片叶绿素含量						

在受砷污染的土壤上，作物常呈现缺氮症状，这一方面是由于过量砷妨碍作物对养分的吸收，另一方面是由于砷抑制土壤中固氮菌等有益微生物的数量。根据对白银市灰钙土区典型地块的调查，大田土壤含砷量($x, \text{mg} / \text{kg}$)与固氮菌数量($y, \text{固氮菌数量} / 10^6$)间有下列关系：

$$y = 1.2676 - 0.0066x \quad (n = 17); \quad r = -0.5678 \quad (P < 0.05)$$

作物从污染土壤中吸收过量砷，其毒害还表现为对体内含高能键的三磷酸腺苷(ATP)耦联形成的干扰^[3]。在通过氧化性的磷酸盐化作用产生三磷酸腺苷过程中，或由于砷干扰中间反应的酶促作用，或由于砷、磷的化学性质相近似，过量砷使三磷酸腺苷解耦联，强烈阻碍其形成，以致作物丧失生长发育所必需的能量来源。

综上所述，过量砷可导致植生长发育受阻滞。生长在灰钙土上的小麦麦粒中 As 累积量一旦达到食品卫生标准($0.7\text{mg} / \text{kg}$)，作物已明显减产。目前，习惯以作物减产 10% 作为需要采取治理对策的水平，根据前述回归式计算，此时灰钙土 As 含量为 $25.7\text{mg} / \text{kg}$ ，大致仅相当于其本底含量的 1.7 倍，即二者间差值很小。

2.2 影响污染土壤上砷剂量—作物效应关系的因素

受砷污染的土壤中 As 的剂量与其所产生的作物效应间关系因土壤性质、作物种类、污染物来源等而异，并呈明显的规律性。

2.2.1 土壤性质的影响

2.2.1.1 土壤酸碱性的作用

土壤酸碱性可在大一中尺度上对不同地带、地区的土壤中砷危害程度产生影响。由于砷主要呈阴离子态存在，在较低 pH 范围内， H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 等能被带正电荷的氢氧化铁等吸附剂迅速吸附。随着 pH 增加，吸附剂表面负电荷增高，促使含砷阴离子向溶液中解吸^[4]。在环境常见的 pH 范围内，三价态砷和五价态砷的溶解度均随 pH 增加而增高，在 pH 为 5.8 时，5 价砷比 3 价砷的溶解性稍高，当土壤由酸性转为中性，乃至碱性时，3 价砷趋于成为迁移能力更强的形态^[3]，而 3 价砷的毒性比 5 价砷高许多倍，因此，pH 高的土壤上过量砷的危害尤甚。

土壤 pH 对 As 毒性的影响可从褐土(pH=7.9)及灰钙土(pH=8.7)上栽培的春小麦的吸收累积的砷量来说明。在总 As 含量相等的情况下，灰钙土有效态 As 高于褐土，因此，在投加量相等时，春小麦在两种土壤上对 As 的吸收累积量并不相等，故而灰钙土上作物的相对产量明显低于褐土(表 3)。

表3 褐土、灰钙土中砷的投加量对春小麦产量的影响

投加量(As, mg/kg)	0	20	40	60	100	200	300
褐土上相对产量(%)	100	103.1	81.7	70.2	59.7	15.2	5.2
灰钙土上相对产量(%)	100	88.9	35.2	1.7	无收	无收	无收

2.2.1.2 土壤氧化还原状况的作用

在氧化还原电位较低条件下，5价砷有可能还原为3价砷，但是随着高价铁还原为亚铁，含铁氢氧化物的溶解度也随之增加，从而导致原先被吸附的As释放出来，溶解性砷的浓度提高^[4]。所以，在淹水土壤中生物有效态砷比旱地高。据测定，褐土投加的As量在10—200mg/kg范围内，淹水土壤Eh值平均为-17.6mV，旱作土壤则为390mV以上。而淹水土壤有效态As含量高于旱地土壤。

用褐土进行的水稻盆栽试验表明，砷投加量为30mg/kg时，水稻产量为对照的50%以下；砷投加量达60mg/kg，产量仅为对照的18%。根据实验结果计算，在总砷(本底值+投加量)量为22mg/kg时，产量较对照低10%。此即为需采取治理对策的水平。应当指出的是，在投加量相等的情况下，水稻较春小麦更易吸收和累积As，其受毒害程度要比春小麦重得多(表4)。

表4 相同的砷投加量对水稻、春小麦效应的差异

投加量(As, mg/kg)	0	10	20	30	40	60	100	200	
水稻	籽粒中含量(mg/kg)	0.08	0.16	0.24	0.35	0.36	0.48	无收	无收
	相对产量(%)	100	98.2	75.4	43.2	27.7	18.0	无收	无收
小麦	籽粒中含量(mg/kg)	0.05	0.09	0.14	(未栽培)	0.23	0.23	0.32	0.50
	相对产量(%)	100	111.9	103.1	(未栽培)	81.7	70.2	59.1	15.2

2.2.1.3 土壤质地的作用

一般来说，质地粗者对砷的吸持性弱，常使As的毒性增强。

在两种不同质地的灰钙土中投加等量砷，并栽培春小麦，砂砾质灰钙土对砷的富集系数明显大于普通灰钙土。因此，前者导致显著减产的含As水平与As的致死剂量均低于后者，以致在As投加量为30mg/kg时，春小麦相对产量仅为对照的6.7%。

2.2.2 土壤中污染物类型的影响

土壤中砷的污染源包括工矿企业生产过程中排放的含As化合物以及在农田、果园施用的含As农药。有的研究者^[1]在研究砷剂量—作物效应关系时，将含As污染物分为无机盐类(代表性的是栽培试验中投加的砷盐)、无机废弃物(主要指工矿业活动中排放并残留在环境中的物质)，以及农药等有机物质的残留物和它们的分解产物。其中以有机污染物的危害性较强。但目前研究较多的是无机含砷化合物，由于其中不少废弃物常呈固体矿物形态，多含有被包蔽的砷，因此，其毒性往往比溶解度较高的无机盐弱。

在甘肃白银市进行的砷污染调查表明，土壤有效态As(y)均与土壤全As(x)成显著正相关。

大田条件下的回归方程是：

$$y = -1.3715 + 0.1501x (n = 72), \quad r = 0.8633 (P < 0.01);$$

盆栽条件下的回归方程是:

$$y = -4.3427 + 0.3062x (n = 8), \quad r = 0.9855 (P < 0.01);$$

在总 As 量为 20—100mg/kg 范围内, 大田条件下有效态提取率为 8.15—13.64%, 而盆栽条件下可高至 8.91—26.28%。这是因为盆栽试验中 As 系来自投加的磷酸氢二钠, 而农田中 As 系来自水型、气型污染物, 其中有相当部分砷与矿物呈牢固结合态。同时, 盆栽条件下外源砷输入、培育时间短, 而农田已有 20 年以上污染历史, 外源砷经长期滞留, 与土壤的结合更加稳定、牢固。

表现在作物效应上, 小麦籽粒中 As 含量(y)与土壤中总 As 含量(x)间关系, 可分别用下列方程表示:

大田条件:

$$y = 0.0476 + 0.0042x \quad (n = 38), \quad r = 0.8024 (P < 0.01);$$

盆栽条件:

$$y = -0.1138 + 0.01612x \quad (n = 5), \quad r = 0.9695 (P < 0.01);$$

对计算结果进行比较后可以看出, 在土壤 As 总量相等条件下, 大田作物吸收和累积的砷量显著地低于盆栽作物, 因此其减产效应也较弱。由此可见, 以盆栽试验中得到的剂量—效应关系为基础, 制定出土壤中 As 最高允许含量, 应用于大田应当是安全的。

2.2.3 作物种类的影响

在甘肃白银市灰钙土栽培的小麦、玉米的结果表明:玉米各部位对 As 的富集系数均低于小麦, 在投加 As 量为 10—60mg/kg 范围内, 玉米根部的富集系数为 0.094—0.230, 小麦为 0.153—0.706; 玉米茎叶为 0.066—0.073, 小麦为 0.172—0.347; 玉米籽粒为 0.006—0.010, 小麦为 0.0025—0.0143。从对产量的影响看, 玉米减产 10% 时, 土壤中 As 浓度为 55.34mg/kg, 较小麦为高。

综上所述, As 对农作物的毒害水平受土壤环境物理化学条件、污染物类型、以及作物种类等制约。因此, 必须深入掌握区域土壤—作物系统的基本特征, 以及砷在系统中的具体迁移转化型式, 才能准确确定砷剂量—作物效应间定量关系, 为提高土壤环境质量, 防治砷污染, 制定合理的环境管理措施提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] Sheppard, S.C., Water, Air and Soil Pollution, 1992, 64(3-4):539-550.
- [2] Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press Inc., Florida, 1984, 171-177.
- [3] Fowler, B.A., Biological and Environmental Effects of Arsenic, Elsevier, Amsterdam, 1983, 1-80.
- [4] Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, Jr., W.H., Journal of Environmental Quality, 1991, 20(3):522-527.