

砷化物及其持留时间对砷的水稻毒性的影响

李小平 李勋光

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

砷化物种类、砷的持留时间和土壤养分状况,对砷的水稻毒性有明显影响。3价砷和砷的钙盐在土壤中的毒性较大。砷在土壤中持留时间愈短,其毒性愈大。受砷污染的土壤缺氮时,会加剧对水稻的危害程度。

关键词 砷化物; 持留时间; 砷的水稻毒性

水稻对砷的毒害最为敏感。砷不仅使水稻农艺性状发生异常,而且使产量明显下降,甚至颗粒无收^{〔1〕}。土壤中砷对作物的毒性,不仅与砷的浓度密切相关,而且还受各种因素的影响^{〔1,2〕}。本文就砷化物种类、砷在土壤中的持留时间和土壤养分状况对砷的水稻毒性的影响进行初步研究。

1 材料与试验方法

1.1 材料 供试土壤有红壤(采自江西省全南),黄棕壤(采自江苏省下蜀和湖北省孝感)。其理化性状列于表 1。试验用的水稻品种为早稻 75—34—1 号。

表 1 供 试 土 壤 理 化 性 质

土 壤	土壤母质	pH	有机质 (g/kg)	代换量 (cmol/kg)	活性铁 (Fe ₂ O ₃ , g/kg)	全氮 (g/kg)	全磷 (P ₂ O ₅ , g/kg)	全钾 (K ₂ O, g/kg)	<0.001 mm 粘粒 (g/kg)	质地	矿物
红壤 (江西全南)	花岗岩	5.7	29.9	10.7	5.48	0.90	1.70	15.2	183	壤质粘土	高岭土为主
黄棕壤-1 (江苏下蜀)	第四纪 黄 土	6.5	4.5	17.9	3.63	0.43	1.37	21.3	249	重壤土	水云母 蛭石为主
黄棕壤-2 (湖北孝感)	第四纪 黄 土	7.6	6.5	18.1	2.35	0.50	0.39	16.8	281	重壤土	水云母 为主

1.2 盆栽试验

1.2.1 不同砷化物试验 供试土壤为红壤。每盆装 3kg 土,分别添加三氧化二砷、砷酸钙、砷酸铁、砷酸钠和砷酸铝 5 种砷化物。添加 As 浓度为 0、8、12、20、40、80、160 和 320mg/kg 土,并加 N、P、K 元素各 1g。拌匀土壤后渍水培育 20 天,然后栽秧。

表 2 不同砷化物及砷浓度对水稻农艺性状的影响(盆栽试验)

砷化物	添加 As 浓度(mg / kg)	株高 (cm)	籽实产量 (g / 盆)	总干物质量 (g / 盆)	砷化物	添加 As 浓度(mg / kg)	株高 (cm)	籽实产量 (g / 盆)	总干物质量(g / 盆)
三氧化二砷	0	59.0	31.2	66.0	砷酸铁	80	51.0	15.0	52.2
	8	56.4	29.0	63.1		160	40.0	0	26.6
	12	57.0	—	60.1		320	26.0	0	5.9
	20	55.3	28.3	61.8	砷酸钠	8	60.6	29.3	63.0
	40	53.6	19.3	55.2		12	59.0	29.3	61.7
	80	47.6	1.40	44.8		20	59.3	30.7	58.1
砷酸钙	160	15.5	0	6.4		40	59.0	27.4	55.5
	8	60.3	30.5	64.2		80	56.3	24.4	51.9
	12	60.3	29.2	67.4		160	53.0	15.6	44.2
	20	58.3	28.3	62.0	砷酸铝	8	62.3	30.2	63.6
	40	56.0	19.0	52.1		12	58.6	30.1	67.4
	80	50.3	3.4	49.1		20	59.3	27.1	58.4
砷酸铁	160	40.0	0	21.2		40	57.3	29.7	59.5
	8	60.3	31.9	65.7		80	56.0	28.7	64.5
	12	60.3	29.2	62.1		160	53.0	19.7	57.9
	20	57.6	27.5	59.0		320	50.6	14.5	52.3
	40	53.3	25.4	58.0					

1.2.2 不同持留时间试验 供试土壤为黄棕壤-1，每盆装 3kg 土，分别添加砷的钠盐，添加 As 浓度为 0、40、80 和 160mg / kg 土，并加 N、P、K 元素各 1g；分别渍水培育 1、10、20、30、60 天和 90 天。然后栽秧。其中把栽秧前的土壤培育天数，作为砷在土壤中的持留时间。

1.2.3 养分状况试验 供试土壤为黄棕壤—1 和黄棕壤—2，每盆装 6kg 土，分别添加砷的钠盐，添加 As 浓度均为 80mg / kg 土，再分别施入不同配合的氮、磷、钾营养元素；每盆 N、P、K 加入量各 1.5g，拌匀土壤，渍水培育 20 天后栽秧。

所有盆栽的各处理，均 3 次重复，在水稻生育期中都保持土壤渍水状态，水稻收获后进行考种。

1.3 土壤易溶性砷分析

取盆栽新鲜土，立即加 1mol / L NH₄Cl 溶液于离心管中，使水土(干土)比为 50:1，振荡 30 分钟，离心，取清液，用氢化物—原子荧光去⁽³⁾测定 As。

2 结果与讨论

2.1 不同砷化物对水稻的影响

不同砷化物及砷浓度对水稻农艺性状有明显影响(表 2)，水稻的籽实产量、生物量和植株高度都随土壤 As 浓度的增大而减少，其中籽实产量减少最多，其次为生物量和株高。籽实产量、生物量和株高与添加 As 浓度之间呈极显著负相关(表 3)。当籽实产量、生物量和株高减少 50%时，添加的 As 浓度是:砷酸铝>砷酸钠>砷酸铁>砷酸钙>三氧化二砷(表 3)，表明砷化物对水稻的毒性是:三氧化二砷>砷酸钙>砷酸铁>砷酸钠>砷酸铝。

研究表明，砷化物的水稻毒性与水稻容易吸收的土壤易溶性砷浓度(表 4)的顺序相一致，说明砷化物的毒性与砷化物的化学性质及其在土壤中的溶解性密切有关，其中由三氧化

二砷和砷酸钙处理的土壤, 易溶性砷浓度最高, 这是因为在酸性土壤条件下, 亚砷酸不象砷酸那样容易被土壤所吸附。同时, 可使砷酸钙的溶解度大大提高。砷酸铁在酸性土壤还原条件下, Fe^{3+} 容易还原为 Fe^{2+} , 同时 As^{5+} 也被还原为 As^{3+} , 从而提高砷的溶解性。由于砷酸钠在渍水土壤中很容易溶解于水, 并很快被土壤所吸附或固定, 从而降低砷的溶解性。

表 3 As 浓度与水稻相对产量、生物量、株高的相关系数和 $D_{50}-\text{As}^{\text{①}}$

添加砷化物	籽 实 产 量		生 物 量		株 高	
	相关系数 ^②	$D_{50}-\text{As}$ (mg/kg)	相关系数	$D_{50}-\text{As}$ (mg/kg)	相关系数	$D_{50}-\text{As}$ (mg/kg)
三氧化二砷	-0.986**	46.0	-0.992**	84.7	-0.917**	133.4
砷酸钙	-0.991**	48.5	-0.984**	122.3	-0.995**	239.2
砷酸铁	-0.984**	80.2	-0.988**	164.5	-0.992**	274.8
砷酸钠	-0.986**	164.6	-0.963**	238.7	-0.969**	> 280
砷酸铝	-0.970**	279.8	-0.810**	> 320	-0.910**	> 320

注: ① $D_{50}-\text{As}$ 是指水稻相对的籽实产量、生物量及株高减少 50% 时, 对土壤添加的 As 浓度。 ② $n=7$ 。

表 4 砷化物在土壤中易溶性砷的浓度(mg/kg 土)

添加 As 浓度(mg/kg 土)	三氧化二砷	砷酸钙	砷酸铁	砷酸钠	砷酸铝
80	3.800	3.457	2.912	1.512	1.184
160	6.852	6.906	5.280	2.378	1.892

表 5 砷在土壤中滞留时间与浓度对水稻产量的影响(盆栽试验)

处 理	加 As 量(mg/kg 土)	滞留时间(天)	水稻籽实产量		水稻地上部分产量	
			g/盆	%	g/盆	%
0	40	/	21.3	100	66.0	100
		90	23.3	109.4	64.2	97.3
		60	19.1	89.7	66.5	100.8
		30	15.0	70.4	54.5	82.6
		20	15.2	71.4	50.4	76.4
		10	12.0	56.3	40.9	62.0
		1	0	0	32.8	49.6
80	80	90	21.8	102.4	62.0	93.9
		60	17.1	80.3	52.7	78.8
		30	15.0	70.4	53.8	81.5
		20	14.3	67.1	45.0	68.2
		10	12.0	56.3	28.5	43.2
		1	0	0	24.3	36.7
		90	15.5	72.8	44.4	67.3
160	160	60	15.4	72.3	44.4	67.3
		30	14.5	68.1	44.0	66.7
		20	10.7	50.2	42.0	63.6
		10	6.5	30.5	25.0	37.9
		1	0	0	2.5	3.8

2.2 砷在土壤中滞留时间对水稻的影响

表 5 为砷在渍水土壤中滞留时间与浓度对水稻产量的影响。可以看出, 当土壤砷处理浓

度分别为 0、40、80 和 160mg/kg 土, 砷在土壤中持留时间为 1、10、20、30、60 和 90 天时, 水稻出现以下效应:(1)水稻籽实产量或地上部分干物质量, 一方面随砷在土壤中持留时间的延长而增加, 另一方面随土壤砷浓度的增加而减少, 但不论哪一个处理浓度, 当砷在土壤中持留时间越短, 则水稻的毒害程度越大, 产量越急剧下降, 甚至绝产; 反之, 当持留时间延长, 水稻毒害程度减轻, 产量提高, 直至相对稳定在一定水平上。(2)水稻产量达到相对稳定时所需要的持留时间与土壤 As 浓度有关, 浓度较低时, 持留时间相对要短, 相反, 持留时间相对要长。这表明砷的水稻毒性受土壤污染时间和污染浓度的双重影响, 且效应相反, 而前者的影响往往远大于后者。实质上, 这反映了砷的毒性是与砷在土壤中形态转化的过程密切有关。

2.3 对土壤养分状况的影响

砷处理土壤的氮、磷、钾营养元素状况对水稻产量也有明显影响, 从试验结果(表 6)可看出, 在砷处理土壤中, 不论氮、磷、钾养分状况如何, 水稻产量都低于未加砷处理的对照(N+P+K)。加砷处理的土壤, 当施加足够氮、磷、钾营养元素时, 水稻的产量为未加砷对照产量的 88%左右, 即水稻减产幅度最小; 当土壤缺磷或缺钾时, 水稻产量为未加砷对照产量的 48—73%, 或有砷对照(N+P+K+As)产量的 54—83%,即减产幅度增大; 当土壤缺氮时, 水稻产量为未加砷对照产量的 8—11%, 或有砷对照产量的 9—12%, 即减产幅度最大。同时还可以看出, 在养分状况相同情况下, 土壤缺钾时, 有砷处理的水稻产量是未加砷处理的 56—73%; 土壤缺氮时, 有砷处理的产量是未加砷处理的 45—61%。这些结果表明, 砷处理的土壤, 当缺钾或缺氮时, 都会加重水稻的砷害程度。因此, 在砷污染土壤, 增施钾肥和氮肥, 可以减轻水稻砷害程度, 从而减少水稻减产幅度。

表 6 砷处理土壤的养分状况对水稻产量的影响(盆栽试验)

土 壤	处 理	籽实产量		处 理	籽实产量		处 理	籽实产量	
		g / 盆	%		g / 盆	%		g / 盆	%
黄棕壤-1 (江苏下蜀)	N+P+K	37.8	100	N+P+K+As	33.3	100	N+P	32.3	100
	N+P+K+As	33.3	88.1	N+P+As	18.0	54.1	N+P+As	18.0	55.7
	N+P+As	18.0	47.6	N+K+As	27.6	82.9	N+K	34.0	100
	N+K+As	27.6	73.0	P+K+As	4.1	12.3	N+K+As	27.6	81.2
	P+K+As	4.1	10.8				P+K	6.7	100
							P+K+As	4.1	61.2
黄棕壤-2 (湖北孝感)	N+P+K	43.0	100	N+P+K+As	38.0	100	N+P	36.0	100
	N+P+K+As	38.0	88.4	N+P+As	26.1	68.7	N+P+As	26.1	72.5
	N+P+As	26.1	60.7	N+K+As	23.3	61.3	N+K	29.1	100
	N+K+As	23.3	54.2	P+K+As	3.5	9.2	N+K+As	23.3	80.1
	P+K+As	3.5	3.5				P+K	7.8	100
							P+K+As	3.5	44.9

参 考 文 献

[1] 李勋光, 李小平, 下蜀黄土地区土壤砷的临界含量, 土壤, 1992, 24(6): 302-305.

[2] 小山雄生, 土壤作物系のヒ素(As)の挙動, 日本土壤肥科学杂志, 1975, 46(11): 491-502.

[3] 李小平, 氢化物原子荧光仪法测定植物中微量砷, 农业环境保护, 1991, 10(4): 173-174.