

土壤对砷的缓冲性与砷的生物 效应及形态分布*

韦东甫 华 珞 白玲玉 师俊奇

(中国农业科学院原子能利用研究所 北京 100094)

摘 要

本文研究了邯郸市马头镇草甸褐土对不同浓度的外源As的缓冲性及其对小麦生长的影响,并且分析了As在土壤中的形态,从而了解外源As在土壤中形态分布、转化规律及对作物的生物效应。为正确评价土壤中As污染程度及科学预测预报提供依据。

关键词 土壤砷; 缓冲性; 生物效应; 砷形态

土壤中微量砷能够刺激植物生长,但其含量超过一定限度,就会使植物生长受阻;其原因除了砷本身能够影响植物的新陈代谢或植物对养分元素的吸收及植物本身的抗砷能力外,主要取决于土壤环境的影响,即土壤pH值、Eh值,土壤结构,水分、空气、微生物等,总之,取决于土壤对砷的缓冲性,即在外界水分、温度、时间的变化下,土壤抵御外来As浓(活)度变化的能力^{〔1〕}。

本文拟就邯郸马头电厂、印染厂附近土壤对砷的缓冲性、砷对小麦的生物效应及在土壤中的形态分布进行探讨。

1 供试土壤与试验方法

1.1 供试土壤

该土壤位于邯郸南郊马头镇,漳河冲积扇中上部,电厂、印染厂附近的温带淋溶条件下地带性成土过程形成的轻壤质草甸褐土,其基本理化性状列于表1。

表1 供试土壤基本理化性状(0-15cm)

pH	CEC (cmol/kg)	CaCO ₃ (g/kg)	有机质 (g/kg)	全氮 (g/kg)	全磷 (g/kg)	速效磷 (mg/kg)	全钾 (g/kg)	速效钾 (mg/kg)	全砷 (mg/kg)
8.0	35.03	77	35.2	1.21	1.64	29	18	173	9.6

1.2 试验方法

风干土经过研磨,过1mm筛孔备用。用优级纯As₂O₃分别制成10, 50, 100, 500, 1000mg/L的砷标准液。

1.2.1 土壤对砷的缓冲性测定 分别称取5.0g土样于100ml离心管中,分别加入25ml浓

* 国家自然科学基金资助项目。

度为 10, 50, 100, 500, 1000mg/L 的砷标准液, 振荡 4 小时, 25℃ 恒温培养, 静置 15 天后, 离心取上部清液, 测定经土壤缓冲后剩余的砷量。

1.2.2 砷测定方法^[2] 吸收适量土壤浸提液, 洗入供气用的 250ml 磨口三角瓶, 加入 2.5ml 浓硫酸, 以水补充至 36ml, 加入 2ml 15% 的碘化钾溶液和 2ml 40% 氯化亚锡盐酸溶液, 静置 15 分钟, 加入 5g 锌粒, 立即塞上装有醋酸铅棉花导管的磨口瓶塞, 通过玻璃导管, 将反应瓶内在还原条件下产生的 AsH₃ 引入含有 5ml 0.1% DDC-Ag(二乙基二硫代氨基甲酸银—三乙胺—氯仿)吸收液中, 40 分钟后用氯仿将溶液补充至 5ml, 将吸收液倒入 1cm 厚的比色杯内, 用 721 分光光度计在 530nm 波长进行测定。

1.2.3 生物培养试验 分别称取 50g 土壤样本于培养皿中, 分别加入浓度为 0, 10, 50, 100, 500, 1000mg/L As 标准液 10ml 及 20ml 水, 种植 10 粒已发芽的小麦, 品种为当年产原冬 3 号冬小麦, 以后每隔 2 天加入相应浓度的 As 溶液 10ml, 水 20ml, 加入 7 次后, 第 15 天采收植株, 洗净, 70℃ 烘干, 粉碎, 加入 15ml 浓硝酸, 3ml 浓硫酸, 消解, 测定其含砷量。每处理重复 3 次, 测定土壤样本含砷量及砷形态。

1.2.4 土壤中砷形态测定方法^[3,4] 取 0.5g 风干土壤, 加 20ml 蒸馏水, 振荡 5 小时后离心, 用清液测易溶态砷; 加 20ml 1mol/L NH₄Cl 溶液, 振荡 5 小时后离心, 用清液测松散结合态; 加入 10ml 饱和 NaCl 溶液洗涤残渣, 洗两次, 再加入 20ml 0.5mol/L NH₄F 溶液, 振荡 5 小时后离心, 用清液测铝型砷; 再加入 20ml NaCl 溶液洗两次, 加 0.1mol/L NaOH 溶液 20ml, 振荡 17 小时后离心, 测定上清液铁型砷; 用上述同样方法洗涤残渣后, 加入 0.25mol/L H₂SO₄ 20ml, 振荡 5 小时后离心, 测定清液钙型砷; 在 90℃ 下分 5 次共加入 20ml H₂O₂, 调 pH 至 2.0 搅拌加热 5 小时, 至 H₂O₂ 蒸发近干, 加 1.2mol/L NH₄OAc 20% HNO₃ 溶液, 加热 20 分钟, 离心, 测定上清液中铁氧化物及闭蓄态砷含量。

2 结果与讨论

2.1 土壤对 As 的缓冲性

表 2 为在外源 As 污染下, 土壤中 As 的浓度及缓冲性指标(指改变土壤溶液中单位浓度的 As 含量所需加入外源砷的量)^[1]。由表 2 可见, 缓冲性指标越高, 土壤对 As 的缓冲性越强。

表 2 外源 As 对土壤中 As 的浓度与缓冲性指标的影响

外源 As(mg/L)	10	50	100	500	1000
平衡浓度(mg/L)	1.70	9.0	33.5	384	855
缓冲性指标(无因次)	5.4795	2.0408	1.1412	1.0616	

随着外源 As 浓度增加, 土壤溶液中 As 的平衡浓度也相应增加, 二者间变化规律符合直线回归方程: $y = -34.91 + 0.88x$, 回归系数 r 为 0.998。随着外源 As 浓度增加, 土壤对 As 的缓冲性指标降低, 即土壤对 As 的缓冲性减弱, 说明土壤对 As 的缓冲性是有限的, 其强弱由土壤性质及环境状况(CaCO₃ 含量, 有机质含量, 机械组成, 矿物成份, 化学成份, 耕作制度, 施肥历史, 氧化还原状况, pH 值)等决定。其具体缓冲机制后面分析。

2.2 土壤中 As 对小麦的生物效应

表3为土壤中As对小麦的生物效应,从表3可以看出:(1)外源As为10—50mg/L时作物的干重有所增加,作物中含砷由2.89mg/kg增加到29.81mg/kg,说明在低剂量时,对作物生长有刺激作用,据报道^[5],对小麦来说,土壤As达75mg/kg依然有刺激作用,有人认为,砷能使土壤磷有效化,并促进土壤微生物活动,而作物对砷的富集有一定限度,一旦超过了这个限度,便不能正常生长。(2)当外源As为100—1000mg/L时,作物含砷量为68.60—177.14mg/kg,作物干重由0.22g下降到0.050g。当As的浓度为1000mg/L时,作物已不能正常生长,表现为出苗不齐,根部枯死,叶细而硬,呈深绿色。

表3 As对小麦的生物效应

外源As (mg/L)	鲜重(g)	干重(g)	作物含砷量 (mg/kg)
(CK)	1.56	0.22	0.79
10	1.47	0.23	2.89
50	1.55	0.25	29.81
100	1.40	0.22	68.60
500	0.71	0.16	105.77
1000	0.38	0.05	177.14

2.3 土壤中砷的形态分布

我们将土壤中As分为5个形态:水溶态砷、松结合态砷、Al-As、Fe-As和Ca-As,据报道^[5],不同形态砷对水稻危害程度顺序是:Ca-As>Na-As>Al-As>Fe-As。我们的生物试验结果(表4)表明:(1)试验前,土壤中以Al-As、Fe-As为主,试验后,土壤中Ca-As增加,而Al-As、Fe-As减少;(2)在

外源As的影响下,各形态砷的绝对含量随外源As浓度增加而增高;(3)随着外源As的浓度增加,各形态As占总量数百分比值变化规律有很大差异。水溶态As在外源As为10mg/L时,占比例较高,然后逐渐下降,到外源As 1000mg/L时达最高点(16.0%)。松结合态砷主要包括吸附态As,其百分比值随外源As浓度变化波动不大,只有当外源As达1000mg/L时,其百分比最高,这可能是由于土壤对As的吸附以专性吸附为主^[6](尤其北方土壤)。而土壤有限的吸附位被占满后,阴离子As便不易再被吸附,但是,当外源As浓度达1000mg/L时(实际经过多次浇灌,外源As含量早已超出1000mg/L),促进土壤对As的吸附,因为土壤对砷酸根的吸附机制与对磷酸根吸附相同,而土壤对磷的吸附能力高于砷,所以,当二者浓度相当时,则是吸附磷。但当土壤中砷的浓度明显高于磷时,则砷酸根就会将吸附在土壤上的磷酸根替换下来,致使土壤中松结合态砷百分比值增加,Al-As随外源As浓度增加而呈阻尼式正弦曲线式减少,这与我们曾经得到的有关土壤对As的缓冲动力学研究的结果相同,即土壤对砷的缓冲动力学方程为阻尼式正弦振动方程迭加直线方程^①: $V = a \cdot \text{Exp}(h \cdot T) \sin(\omega \cdot T + q) + k \cdot T + b$ 式中V为缓冲速率;T为时间(自变量);a为振幅;h为衰减指数; ω 为频率;q为初相;k为斜率;b为截距。

土壤中Al-As含量与外源As浓度间的相关系数均高达99%以上,表明Al-As是土壤对As的缓冲作用主要机制之一。

Fe-As随外源As浓度增加,其百分比含量递减,Ca-As在外源As 50mg/L时,百分比含量最高,然后随外源As浓度下降而递减,也微呈阻尼式正弦曲线,证明Ca-As也是缓冲作用的重要机制之一。

从砷形态变化可以看出,外源As 50mg/L时,水溶态As及松结合态As含量减少(少于10mg/L时),此时As对作物起刺激作用,而当外源As浓度高(>100mg/L)时,As形

^①华璐、张国祥、杨居荣,土壤对无机外源砷的缓冲动力学研究,土壤学报(待刊)。

态主要转化为 Al-As、Fe-As 及 Ca-As, 虽然它们对作物有效性低于水溶态及松结合态 As, 且 Al-As 对作物危害又小于 Fe-As 及 Ca-As, 但由于它们的含量均高, 也会造成对作物的危害。

表4 外源砷对土壤 As 形态的影响(生物试验)

外源 As		水溶态 As		松散结合态 As		铝型 As		铁型 As		钙型 As	
浓度(mg/L)		含量(mg/L)	%	含量(mg/L)	%	含量(mg/L)	%	含量(mg/L)	%	含量(mg/L)	%
0		—	—	0.8	8.33	1.6	16.67	4.8	50.0	1.2	12.5
10		2.4	10.2	0.8	3.4	9.6	40.7	5.8	24.6	5.0	21.2
50		4.0	5.03	4.4	5.53	14.4	18.09	8.8	11.06	19.2	24.12
500		8.0	5.35	7.6	5.08	38.4	25.67	12.8	8.56	21.2	14.17
1000		93	13.11	66	9.30	152	21.42	56	7.89	136	19.16
		226	16.03	146	10.36	288	20.43	88	6.24	236	16.74

As 对作物的危害不仅取决于作物品种、As 形态, 而且取决于土壤本身性质, 即土壤对 As 的缓冲性, 缓冲性越大, 土壤对 As 浓度变化抵御能力越强, 则 As 对作物危害越小。在无外源 As 时, 土壤对 As 的缓冲作用主要依靠吸附作用, 而 As 的形态以 Al-As、Fe-As 为主。在低浓度的外源 As 时(10—50mg/L)缓冲机制则形成以 Al-As、Fe-As、Ca-As 为主; 在高浓度的外源 As(100—1000mg/L)影响下, 则以形成 Al-As 和 Ca-As 为主, 而 Fe-As 居于次要地位。

3 结 论

(1)随外源 As 浓度增加, 土壤对 As 的缓冲性减弱, 造成对小麦危害增强。在无外源 As 时缓冲机制以吸附作用为主, As 以 Al-As、Fe-As 形态为主, 在低浓度外源 As 时, 以形成 Al-As、Fe-As 和 Ca-As 为主, 而高浓度外源 As 时以 Al-As 与 Ca-As 为主。

(2)当外源 As 小于 50 mg/L 时, As 对小麦生长起促进作用, 使作物干重增加; 而外源 As 浓度高于 100 mg/L 时, As 则抑制作物生长, 小麦干重降低。

(3)种麦与未种麦土壤相比较, 前者的 Al-As 及 Fe-As 含量增加, 而 Ca-As 量下降。

(4)随外源 As 的浓度增加, 土壤中各形态 As 的含量均有所增加, 但各自占总量的百分比差异较大, 作物所受影响各不相同。

参 考 文 献

- [1] 华路、陈承慈, 广义土壤缓冲性研究, 农业工程学报, 1992, 8(增刊):4—13.
- [2] 城乡建设环境保护部环境保护局环境监测分析方法编写组编, 环境监测分析方法, 中国环境科学出版社, 1986, 303—304.
- [3] 张毅, 滇池底泥的砷污染状况及吸附特性, 环境科学研究, 1996, 3(2):22—28.
- [4] 廖自基, 环境中微量重金属元素的污染、危害与迁移转化, 科学出版社, 1989, 118—138.
- [5] 王华东、郝春曦、王建, 环境中的砷, 中国环境科学出版社, 1992, 101.
- [6] 陈同斌, 土壤中砷的吸附特点及其机理, 中国博士后论文集, 北京大学出版社, 1992, (4):564—569.