

# 土壤砷吸附及砷的水稻毒性

李 励 光 李 小 平

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

## 摘要

在砖红壤、红壤和黄棕壤上的试验结果表明，砖红壤对 $\text{As}^{3+}$ 和 $\text{As}^{5+}$ 的吸附最强，红壤次之，黄棕壤最弱，但土壤中砷对水稻的毒性却以砖红壤最大，红壤次之，黄棕壤最小，表明土壤砷对植物的毒性，未必受土壤吸附性能所制约。

关键词 土壤砷；砷的水稻毒性

土壤对砷的吸附性能，会影响砷在土壤中的行为和植物毒性。不同土壤对砷的吸附性能明显有所差异，从而影响砷的植物毒性<sup>(1)</sup>。本文通过在砖红壤、红壤和黄棕壤上的比较试验，研究了上述3种土壤对砷的吸附性能及砷的水稻毒性的影响。

## 1 材料与试验方法

**1.1 供试土壤** 砖红壤、红壤和黄棕壤是我国不同气候带下发育的地带性土壤类型，分别采自广东省、江西省和江苏省的代表性地区。为了减少土壤之间肥力的差异，因此均采底土，其理化性质列于表1。

表 1 供试土壤的理化性质

土号	土壤	采集地点	成土母质	pH (5:1)	$\text{SiO}_2$ (g/kg)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (g/kg)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (g/kg)	交换量 (cmol/kg)	粘粒<1μm (g/kg)	粘土矿物
L	砖红壤	广东省徐闻	玄武岩	4.7	336.0	187.3	304.9	7.68	339	冰铝石、高岭石为主
R	红壤	江西省刘家站	第四纪红色粘土	4.9	665.0	61.7	158.7	9.18	421	高岭石、水云母为主
Y	黄棕壤	江苏省下蜀	下蜀系黄土	6.9	693.8	44.9	115.2	12.40	249	水云母、蛭石为主

**1.2 吸附—pH 试验** 称取过20目筛的3种土壤的风干土样若干份，每份5g，倒入100ml离心管中，加入一定浓度的 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ 或 $\text{NaAsO}_2$ 溶液，根据预试验结果，加入适量的KOH或HCl和适宜的平衡时间，调节土壤溶液的pH自3至10之间的若干档级，定容至50ml，加2滴 $\text{CHCl}_3$ ，防止微生物作用，在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下，每天振荡1小时后放置平衡，如此持续30天，取出离心管，在5000rpm下离心30分钟，吸取清液，测定其As浓度。用差减法计算各档级溶液中被土壤吸附的As量。每档级均为2次重复。最后将试验结果，制成吸附—pH曲线图。

**1.3 水稻毒性试验** 称取上述3种土壤的风干土若干份，每份3kg，加入足够的N、P、K营养液和已知浓度的 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ 溶液，每种土的添加As浓度分别为0、40、80和

160mg/kg, 然后装入直径15cm, 高为20cm瓷钵中, 将土壤淹水平衡20天后, 栽插水稻秧苗。所有处理均3次重复, 在水稻整个生育期内, 土壤不脱水, 收获后考种和分析。

#### 1.4 砷的分析 用氢化物—原子荧光法测定As。

## 2 结果与分析

**2.1 土壤对 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 的吸附** 图1为3种土壤对 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 的吸附—pH曲线图。由图1可看出, 在pH4—8范围内, 3种土壤对 $\text{As}^{5+}$ 的吸附量: 砖红壤为1130—2580 $\mu\text{g/g}$ , 红壤为540—2140 $\mu\text{g/g}$ , 黄棕壤为530—1060 $\mu\text{g/g}$ , 且随着pH值升高, 3种土壤的吸附量都逐渐下降; 在pH4.5—9范围内, 土壤对 $\text{As}^{3+}$ 的吸附量: 砖红壤为1440—2700 $\mu\text{g/g}$ , 红壤为1220—2280 $\mu\text{g/g}$ , 黄棕壤为440—1340 $\mu\text{g/g}$ , 且随着pH值升高, 其吸附量均逐渐增多。这表明3种土壤对 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 的吸附性能, 在pH4—8范围内砖红壤最强, 红壤次之, 黄棕壤最弱。这可能与土壤铁铝氧化物含量有关。土壤胶体中的Fe、Al对As具有高吸附力, 且氢氧化铁对砷的吸附力为氢氧化铝的2倍以上<sup>(2)</sup>, 因此在土壤对砷吸附中, 土壤胶体中Fe、Al起着重要作用。同时, 土壤对As的吸附性能还受pH的影响。当溶液的pH值大于5时, 随着pH值的升高, 溶液中 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 形式所占比例逐渐减少, 而 $\text{HAsO}_4^{2-}$ 形式的比例则逐渐增多<sup>(3)</sup>, 从而减少土壤对 $\text{As}^{5+}$ 的吸附量。 $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 是一种很弱的酸(pK约9.2), 在酸性或弱碱性溶液中, 以 $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ 形式所占比例很小, 但随pH值的升高则逐渐增多<sup>(3)</sup>, 从而提高对 $\text{As}^{3+}$ 的吸附量。因此土壤对 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 吸附性能有随pH变化而变化的特征, 这可能与土壤溶液中砷酸或亚砷酸介离的离子形式的分配状况密切相关。

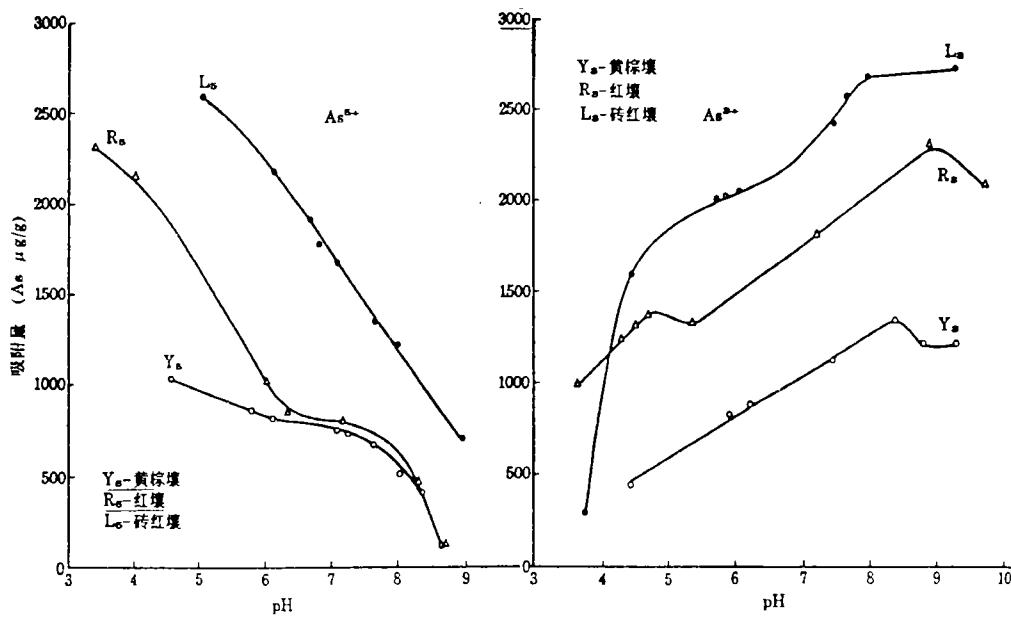


图1 不同类型土壤对 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 的吸附—pH曲线图

**2.2 土壤中砷的水稻毒性** 从砷的水稻毒性试验结果(表2)来看, 砖红壤、红壤和黄棕壤的对照处理, 其稻谷产量之比为1.0:1.9:3.2, 地上部分干物质质量之比为1.1:1.0:1.4, 水稻的

产量和长势，砖红壤最差，红壤较差，黄棕壤最好；当加砷处理后，3种土壤上水稻出现不同程度的毒害：砖红壤上水稻生长异常，植株矮化且畸型，随砷浓度的增加，毒害加剧，稻谷产量比黄棕壤减少6—52倍，减产幅度最大，毒害最严重；红壤上水稻虽无畸型现象，但生长受阻，稻谷产量比黄棕壤减少1.2—2.3倍，减产幅度较大，毒害较重；黄棕壤上水稻受轻度毒害，长势良好，稻谷产量较高，减产幅度最小，毒害最轻。这就是说，砷在3种土壤中水稻的毒性，以砖红壤中最大，红壤中次之，黄棕壤中最小。表明土壤中砷的水稻毒性，可因土壤类型和性质的不同而有明显的差别。尤其在土壤还原条件下， $\text{As}^{5+}$ 容易转化为 $\text{As}^{3+}$ ，增加了砷的毒性，使这种差别更加显著。

表 2 3 种土壤中砷的水稻毒性(盆栽)

土壤 处理号	加 As 浓度 (mg/kg 土)	稻谷产量		地上部分 干物质量	
		g/盆	%	g/盆	%
砖红壤	L-0	0	6.7	100	49.7
	L-4020	40	2.0	29.9	30.7
	L-8020	80	0.9	13.4	19.2
	L-16020	160	0.2	3.0	11.3
红壤	R-0	0	12.7	100	47.7
	R-4020	40	6.9	55.2	34.2
	R-8020	80	4.5	36.0	28.5
	R-16020	160	2.9	23.5	24.5
黄棕壤	Y-0	0	21.3	100	66.0
	Y-4020	40	15.2	71.4	50.4
	Y-8020	80	14.2	61.7	45.0
	Y-16020	160	10.7	50.2	42.7

注：水稻品种为晚75-34-1。

土壤可出现还原铁毒害浓度，pH值低于5时，可发生水稻锰中毒，以及其它有害物质的转化<sup>[4,5]</sup>，当存在一定砷浓度时，可进一步加剧水稻的毒害作用；(3)黄棕壤pH值近于7，不仅适宜水稻生长，减轻氢离子的毒害，而且土壤中Fe、Mn等有害物质的转化受到抑制，从而减轻对水稻的毒害作用。这就是说，虽然黄棕壤对 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 吸附性能比砖红壤和红壤弱，土壤溶液中 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 离子浓度高，但由于它具有抑制土壤本身有害物质转化的化学特性，从而减少其毒害，有利于水稻生长而表现出具有较小的砷的水稻毒性。由此看来，土壤对砷吸附性能的强弱，虽然可以作为判断砷在土壤中的有效性大小的依据，但不一定能用来判断其植物毒性的程度。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所，土壤砷污染及其防治的研究，环境科学，1977, 28: 185—188.
- [2] 前田信寿・手代木智：水田における素害除毒について，土肥志，1957, 28: 185—188.
- [3] Frost, R. R., Giiffith, R. A., Soil Sci. Soc. Amer. J., 1977, 41(1).
- [4] T. N. 彭拉姆帕鲁玛(庄卫民译)，热带水稻土特性，黎明大学出版，1987, 7—44.
- [5] 于天仁、刘晓兰，水稻土中氧化还原过程的研究，Ⅲ，氧化还原条件对水稻生长的影响，土壤学报，1957, 5(4): 292—304.

### 3 讨 论

3种土壤对 $\text{As}^{5+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 的吸附性能和土壤中砷的水稻毒性都是砖红壤>红壤>黄棕壤，这表明土壤对砷的吸附性能愈强，其水稻毒性愈大。这与通常情况下，砷吸附性能强的土壤，可降低土壤中砷的有效性和减轻砷的植物毒性的现象相反，究其原因，可能主要与以下因素有关：(1)水稻最适宜生长的土壤pH值，大约在6.6，而砖红壤的pH值低于5，即使在其它离子浓度较低的情况下，氢离子本身对水稻就有毒害作用；(2)砖红壤和红壤含有较高Fe、Al、Mn等氧化物，虽然对砷具有较高亲和力，但在pH值6.5以下时，淹水