

外源砷形态和添加量对作物生长及吸收的影响研究

胡留杰^{1,2}, 曾希柏^{1,2}, 何怡忱³, 李莲芳^{1,2}

(1.中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 2.农业部农业环境与气候变化重点开放实验室, 北京 100081; 3.北京市第八中学, 北京 100032)

摘要:采用盆栽模拟试验,研究了不同形态外源砷对小油菜生长及吸收砷的影响。结果表明,添加低量砷有利于提高小油菜的出苗率,而高量砷则导致出苗率显著下降。其中,当砷添加量为 90 mg·kg⁻¹ 时,二甲基砷(DMA)和 As(V)处理下小油菜的出苗率比对照分别降低了 20.7%和 19.5%。随着砷添加量的增加,添加 DMA 处理小油菜的生物量不断下降,而添加 As(V)处理在添加量小于 15 mg·kg⁻¹ 时对小油菜具有一定的增产效果,超过 15 mg·kg⁻¹ 时则随着添加量的增加而下降。无论是添加 DMA 还是 As(V),小油菜植株中的砷含量均有随添加量增加而升高的趋势。与此同时,随着外源砷添加量的增加,土壤中有效态砷的含量亦呈显著增加的趋势($P<0.01$),其中,添加 DMA 时的增加趋势更为明显,且其生物有效性和植物毒性均大于 As(V)。

关键词:砷形态;小油菜;生长;吸收

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2357-05

Influence of Different Speciation and Added Amounts of Outer Source Arsenic on Rape(*Brassica campestris*) Growth and Absorption of Arsenic

HU Liu-jie^{1,2}, ZENG Xi-bai^{1,2}, HE Yi-chen³, LI Lian-fang^{1,2}

(1.Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2.Ministry of Agriculture Key Laboratory of Agro-Environment and Climate Change, Beijing 100081, China; 3.Beijing No. 8 Middle School, Beijing 100032, China)

Abstract:The pot experiments under simulated condition were conducted to study the influence of the different speciation and added amounts of outer source arsenic (As) on rape (*Brassica campestris*) growth and absorption of arsenic. The results indicated that the low added amount of As was beneficial to improve the seeding rate of rape, while the high added amount of As led to decrease of the seeding rate significantly. As the added amount of As was up to 90 mg·kg⁻¹, the seeding rate of rape in Dimethylarsinic Acid (DMA) and As (V) treatments decreased by 20.7% and 19.5% respectively. With the added amount of DMA increased, the biological yield of rape continuously decreased. However, the biological yield of rape increased as the added amount of As in the As(V) treatment was lower than 15 mg·kg⁻¹. Only when the added amount of As(V) exceeded 15 mg·kg⁻¹, the biological yield of rape decreased. The arsenic concentration in rape plant was gradually increased with the increase of the added amount of both DMA and As (V). Meanwhile, the available arsenic concentration in soils was significantly increased with the increase of the added arsenic content($P<0.01$), which was more obvious in the DMA treatment. In comparison with As (V), the DMA had much higher biological validity and toxicity for rape plant.

Keywords:outer source arsenic; small rape (*Brassica campestris*); growth; absorb

砷是自然界广泛存在的类重金属元素^[1],它对动

收稿日期:2008-07-29

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划课题“农田有害物质循环阻控与消减关键技术研究”(2007BAD89B03); 国家自然科学基金“高风险土壤中砷的形态与价态转化及其机理(40871102)”的一部分

作者简介:胡留杰(1981—),女,河南驻马店人,硕士,主要从事土壤环境演变、耕地质量调控等研究。Email: shuimu0702@163.com

通讯作者:曾希柏 Email: zengxb@cjac.org.cn

植物和人类具有极强的毒性。蔬菜和谷物是人体摄取砷的主要途径,通过这两种途径的摄入量可占人体中砷摄入总量的 70%以上^[2],为降低砷对人体的可能危害,世界卫生组织(WHO)及联合国粮农组织(FAO)规定的食品中砷的限量值为 0.25 mg·kg⁻¹。中国是受砷污染较严重的国家之一,在我国南部仅郴州就有约 1 000 km² 的土地受到砷污染^[3],当地矿区土壤中砷的浓度可高达 237.2 mg·kg⁻¹,蔬菜中砷的含量平均达

0.74 mg·kg⁻¹,农产品中砷超标较严重^[4]。在北部一些地区菜地土壤中砷亦出现累积现象^[5]。近年来,除工业活动以及含砷除草剂和农药等人为排放外,规模化畜禽养殖中含砷饲料添加剂(如洛克沙肿、阿散酸)的使用也成为我国农田土壤中砷累积的重要原因之一^[6-8]。但直至现在,受分析条件等的制约,国内外对土壤砷累积或污染的研究主要集中在无机态砷及全量砷方面,而对土壤中不同化学形态砷(尤其是有机砷)及其影响方面的关注较少,且主要研究集中在水稻、小麦等作物上^[9-10],不同形态砷对蔬菜生长及毒性等方面影响的研究还不多。

本研究采用模拟实验方法,探讨土壤中添加不同形态砷化合物(二甲基砷,DMA;五价无机砷,NaAsO₃)后小油菜“五月慢”(Brassica campestris)的生长及对砷吸收的差异,以期砷高风险土壤的农业利用和农产品安全生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采用中国农业科学院东门外试验场普通大田的表层土,所采集的土壤经风干后,过 2 mm 筛备用。供试土壤的理化性质为:pH7.50、有机质 15.69 g·kg⁻¹、全 N 9.08 g·kg⁻¹、全 P 1.72 g·kg⁻¹、全 K 4.989 g·kg⁻¹、Fe 26.43 g·kg⁻¹、Ca 22.55 g·kg⁻¹、总 As 11.45 mg·kg⁻¹。供试作物为中国农业科学院蔬菜花卉研究所培育小油菜品种“五月慢”(Brassica campestris)。

1.2 试验设计

本试验共设置添加 As(V)和 DMA(二甲基砷酸钠)两组处理,每组处理均设置 7 个水平,分别按照 As 添加量为 0、10、15、30、50、70、90 mg·kg⁻¹ 向土壤中添加相应的含砷化合物。其中,五价砷 As(V)采用 Na₃AsO₄·12H₂O,DMA 采用 (CH₃)₂AsO₄Na·3H₂O。土壤经风干过 2 mm 筛并均匀混合后,按每盆 1.5 kg 装入塑料盆中,并按 N:P₂O₅:K₂O=0.15:0.18:0.12 g·kg⁻¹ 土用量称取氯化铵、磷酸二氢钾、硫酸钾,与土壤均匀混合,并保持湿润。试验设置 4 次重复,供试土壤在室内培养 1 个月后,于 2007 年 6 月 11 号撒播小油菜种子,3 天后出苗,10 天后间苗,每盆留苗 3 株,生长 44 天后(2007 年 7 月 23 日)收获小油菜地上部分,同时取土、风干、磨细并过 20 目、100 目筛,作为实验室分析备用,以测定土壤全砷及不同结合态砷的含量。

1.3 分析方法

对土壤中总砷、有效态砷及植物中砷含量的分析,均采用 9120 型双道原子荧光仪(北京吉天仪器公司生产),在样品处理和分析过程中,均加入国家标准土样(GBW07401、GBW07404)和植物样(GBW10014、GBW10015)进行全程质量控制,相关结果均符合质量控制要求。土壤中砷全量的分析采用王水-高氯酸消解法^[11]。

土壤中有效砷的测定:准确称取 1.000 0 g 风干土样,装于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 浓度为 1 mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 摇匀,在 20~25 ℃下振荡 0.5 h,以 4 000 转离心 3 min,过滤,取上清液进行测定^[12-13]。

植物中砷的测定:小油菜收获后,尽快用自来水冲洗干净,并用滤纸吸干植物表面的水,称鲜重,85 ℃杀青,然后在 65 ℃条件下真空干燥,粉碎,植物中砷的分析采用硝酸-高氯酸消煮法^[11]。

2 结果与讨论

2.1 不同形态砷对小油菜出苗率的影响

向土壤中添加不同浓度的外源砷后,由于外源砷浓度的差异,对小油菜的出苗率和生长状况能形成较显著的影响(表 1)。

表 1 外源砷对小油菜出苗率的影响
Table 1 Effect of seeding rate of small rape
by outer source arsenic

外源砷浓度/ mg·kg ⁻¹	小油菜出苗率/%	
	DMA	As(V)
0	91.30	91.66
10	92.86*	92.98
15	93.83**	94.27**
30	91.29	91.70*
50	87.56**	88.11**
70	86.41**	86.00**
90	72.40**	72.20**

注:*表示与对照比较差异达到显著水平(P<0.05);**表示与对照比较差异达极显著水平(P<0.01);出苗率按小油菜出苗 5 天后的成活率进行计算所得。

由表 1 可以看出,随着加入土壤中砷形态及添加量的变化,小油菜的出苗率也发生了明显变化。当向土壤中添加 DMA 时,随着土壤中砷添加浓度的升高,小油菜出苗率受到的影响也越大,虽然在砷添加量较小(<30 mg·kg⁻¹)时能在一定程度上提高小油菜的出苗率,如在砷添加量为 15 mg·kg⁻¹ 时小油菜的出苗率可达 93.83%,显著高于不加砷的对照处理(P<

0.01),但随着砷添加量的增加,小油菜的出苗率不断下降,并显著低于不加砷的对照处理($P<0.01$)。其中,当土壤中 DMA 的添加量达到 $90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,小油菜出苗率由对照的 91.30% 降低到了 72.40% ,降低了 18.90% ,相互间呈极显著差异($P<0.01$);而对于添加 As(V)的处理,其对小油菜出苗率的影响与添加 DMA 时相类似,即在添加量较少时能刺激小油菜生长、提高小油菜的出苗率,而添加量较大时对小油菜的出苗率表现为明显的抑制作用。由此可见,添加不同形态的外源砷时,尽管在较低浓度下对提高小油菜的出苗率均有一定促进作用,但当砷的添加量大于 $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,则对小油菜的出苗率构成了显著负面影响。正如胡家恕等人在研究砷对大豆种子萌发的影响时^[14],发现浓度为 $1.0\sim5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的五价砷(Na_2HAsO_4)对大豆萌发有促进作用,而五价砷在 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,大豆种子萌发则完全受抑制,这与本研究的结果具有较好相似性。

2.2 不同形态砷对小油菜生长及生物量的影响

添加不同浓度、不同形态的外源砷,不仅对小油菜出苗率具有较大的影响,而且对小油菜的生物量亦较大的影响(图 1)。

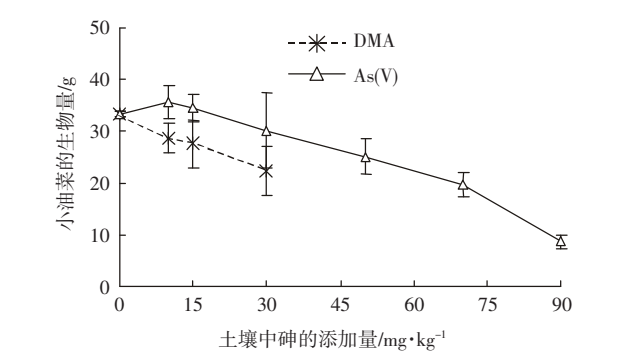


图 1 不同形态砷和添加量对小油菜生物量的影响
Figure 1 Effect of biological yield of small rape on added amount and speciation of arsenic

从图 1 可以看出,DMA 对小油菜生长具有较明显的抑制作用,随着 DMA 添加量的增加,小油菜的生物产量呈现出逐渐降低的趋势,且均低于不加砷处理。而且,当土壤中 DMA 添加量超过 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,小油菜出苗 1 周后即死亡,因而没有得到相应的生物产量数据。同时,对于所有添加 DMA 的处理而言,小油菜的生物量均低于对照,且 DMA 添加量大于 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时小油菜不能正常生长。而添加 As(V)的处理下,在添加量小于 $15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,小油菜的生物量甚至还高于对照,即在此添加量下 As(V)对小油菜生长

可能具有一定的刺激作用;当添加量超过 $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,小油菜生物量开始下降,且均低于对照。同时,当小油菜生长至 1 个月左右时,高浓度 As(V)处理下小油菜生长状况较差,特别是在添加量大于 $90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,小油菜甚至停止生长。已有研究表明,低量的砷能在一定程度上抑制植物的光呼吸,减少光合产物的消耗,并可提高作物叶片叶绿素含量,从而刺激作物的生长^[15-16];但当介质中砷浓度超过植物所能忍受的临界值时,则对植物生长表现出明显的抑制作用,将使叶绿素的形成受阻,作物生长缓慢^[10,17]。根据本研究的结果,DMA 对小油菜生长的抑制作用大于 As(V),这与 Jirina 等人研究的不同形态砷对胡椒(*Capsicum annum* L.)的植物有效性强弱顺序为 $\text{As(III)}=\text{As(V)}<\text{MMA}<\text{DMA}$ 的规律是一致的^[18]。

2.3 不同形态砷对小油菜吸收砷的影响

在土壤中添加不同浓度、不同形态的外源砷,在对小油菜的出苗率、生物量产生较大影响的同时,也对植株体内砷含量的变化产生相应的影响(图 2)。

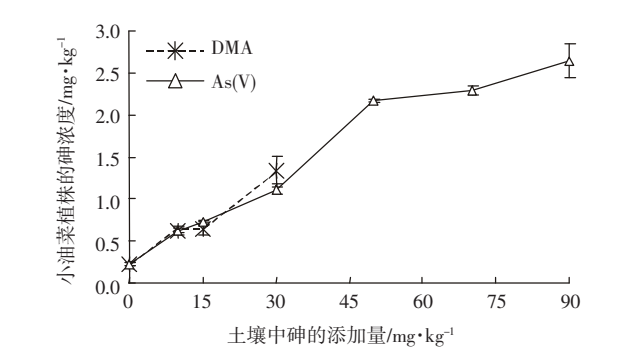


图 2 不同形态砷和添加量对小油菜植株砷含量的影响
Figure 2 Effect of arsenic content in small rape plant on added amount and speciation of arsenic

从图 2 可以看出,随着土壤中外源性 DMA 添加量的增加,小油菜体内 As 含量不断增加,且增幅较大,其含量均明显高于不加砷处理,而当 DMA 添加量大于 $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,由于小油菜出苗 1 周后即死亡,因而没有相应的产量和砷含量数据。在土壤中加入 As(V)时,小油菜植株体内砷含量随添加量的变化趋势大体上与添加 DMA 一致,而且,即使是在添加量较少时,尽管添加砷在一定程度上能促进小油菜生长而提高其生物量,但并不影响小油菜植株砷含量随添加量的增加而升高的规律。这种结果与 Kabata 和 Pendials 的研究^[19]认为作物对砷的吸收可能属于被动吸收,作物体内砷的含量与土壤中砷含量水平呈显著

正相关的规律是基本吻合的。

2.4 不同外源砷对土壤砷生物有效性的影响

盆栽试验结束后,按不同处理分别重复采集土壤样品,测定其中有效砷的含量,所得结果如表 2 所示。

表 2 试验结束时土壤中有效砷含量的变化
Table 2 Change of available arsenic content in soils after tested

土壤中不同砷添加量/ mg·kg ⁻¹	土壤有效砷含量/mg·kg ⁻¹	
	DMA	As(V)
0	0.27±0.04	0.27±0.04
10	1.02±0.11	1.901±0.13
15	1.64±0.23	2.485±0.34
30	4.11±0.14	4.25±0.19
50	9.61±0.61	7.42±0.32
70	14.24±0.96	12.12±0.78
90	16.88±0.51	13.58±0.36

从表 2 可以看出,无论是添加 DMA 还是 As(V) 的处理,经过种植一季作物并在土壤中稳定一段时间后,通过土壤的吸附、固定及生物作用,随着砷添加量的增加,土壤有效态砷的含量也不断上升。当砷添加量达到 90 mg·kg⁻¹ 时,添加 DMA 和 As(V) 两处理下的土壤有效砷含量分别为对照处理的 61.5 倍和 49.3 倍。对相关结果进行统计分析,发现向土壤中添加的砷量与试验结束后土壤有效砷含量间呈极显著线性相关 ($P<0.01$),其相互关系可用一元线性方程来表示,其中添加 DMA 处理为 $y=0.201\ 1x-0.790\ 1$ ($R^2=0.985, P<0.01$),添加 As(V) 处理为 $y=0.154\ 6x+0.152\ 8$ ($R^2=0.987, P<0.01$),上述两方程式中, y 为土壤有效砷含量,mg·kg⁻¹; x 为土壤中砷的添加量,mg·kg⁻¹。可见,在同一砷添加水平下,DMA 处理相比于 As(V) 处理所导致的土壤有效砷含量增加更快,说明其对生物的有效性和毒性也可能更强。

根据上述结果,结合小油菜植株体内砷含量与土壤中有有效砷含量的变化,发现土壤中有有效砷含量与小油菜植株的 As 含量间有很好的相关关系,且达到了极显著水平 ($P<0.01$)。经相关分析,两者间的相互关系可用下述方程来表示。

DMA: $y = -0.024\ 4x^2 + 0.383\ 2x + 0.159\ 4$
 $R^2 = 0.972\ 6\ P<0.01\ (n=4)$
As(V): $y = -0.011x^2 + 0.333\ 9x + 0.045\ 2$
 $R^2 = 0.973\ 5\ P<0.01\ (n=7)$

上述两式中, y 为小油菜植株的砷含量,mg·kg⁻¹; x 为土壤中有有效砷的含量,mg·kg⁻¹。根据上述两表达式

比较,土壤中外源砷添加量的增加,可导致土壤中有有效砷含量提高,并大幅度提高砷的生物有效性,作物吸收砷的量也呈现出相应的增加趋势,同时,对作物生长的危害也逐步加剧。

3 结论

- (1) 土壤中添加 DMA 或 As(V) 后,均在一定程度上影响小油菜的出苗率。其中,在添加量较少时,有利于提高小油菜的出苗率,但添加量>30 mg·kg⁻¹ 时则使小油菜的出苗率大幅度降低。
- (2) 外源砷的添加量较大时,均会明显抑制小油菜的生长,降低其生物量;但与添加 DMA 不同,添加低量 As(V) 对小油菜生长具有一定的刺激作用,使其生物量增加;而对于添加 DMA 处理,则随着砷添加量的增加,小油菜生物量不断降低,且当添加量≥50 mg·kg⁻¹ 时,小油菜幼苗全部死亡。
- (3) 无论是添加 DMA 还是 As(V),小油菜植株的含砷量均随着添加量的增加而升高,作物收获后土壤中有有效砷的含量亦呈线性增加。两种不同形态的外源砷比较,添加 DMA 时小油菜吸收的砷稍高于 As(V),其生物毒性则远大于 As(V)。

参考文献:

[1] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社,1992.124-162
LIAO Zi-jī. Environmental chemistry and biological effect of trace elements[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press. 1992,124-162.

[2] Uchino T, Roychowdhury T, Ando M, et al. Intake of arsenic from water, food composites and excretion through urine, hair from a studied population in West Bengal, India[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44: 455-461.

[3] Liao X Y, Chen T B, Xie H, et al. Soil As contamination and its risk assessment in areas near the industrial districts of Chenzhou City, Southern China [J]. *Environment International*, 2005, 31: 791-798.

[4] 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J]. 生态学报, 2004, 24(4):711-717.
CAI Bao-song, CHEN Tong-bin, LIAO Xiao-yong, et al. Arsenic concentrations in soils and vegetables and their risk assessments in highly contaminated area in Hu'nan Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(4):711-717.

[5] 曾希柏, 李莲芳, 白玲玉, 等. 山东寿光农业利用方式对土壤砷累积的影响[J]. 应用生态学报, 2007, 18(2):310-316.
ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, BAI Ling-yu, et al. Arsenic accumulation in different agricultural soils in Shouguang of Shandong Province [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(2):310-316.

[6] 刘纹芳. 有机砷化合物对肉鸡的促生长作用[J]. 黑龙江畜牧兽医,

1990, 4: 8–10.

LIU Wen-fang. The role of organic arsenic compound beneficial to the growth of the meat chicken[J]. *Heilongjiang Raising Livestock Veterinarian*, 1990, 4: 8–10.

- [7] 李凤学, 吴占福, 张鹤亮. 砷制剂在猪日粮中的添加效果[J]. 当代畜牧. 1998, 3: 5–6.

LI Feng-xue, WU Zhan-fu, ZHANG He-liang. Effect of added arsenical preparation on pig date grain[J]. *Contemporary Raising Livestock*, 1998, 3: 5–6.

- [8] 李芳柏, 钟继洪, 谭 军. 广东集约化养猪业的环境影响及其防治对策[J]. 土壤与环境, 1999, 8(4): 245–249.

LI Fang-bai, ZHONG Ji-hong, TAN Jun. Environmental impact and its control of intensive industrialized piggery in Guangdong Province [J]. *Soil and Environmental Sciences*, 1999, 8(4): 245–249.

- [9] 陈忠余, 陈玉谷, 万秀林, 等. 砷对水稻田生态影响的实验研究[J]. 环境科学, 1979, 4: 46–50.

CHEN Zhong-yu, CHEN Yu-gu, WAN Xiu-lin, et al. Experimental study on the ecological effect of arsenic in paddy fields[J]. *Environmental sciences*, 1979, 4: 46–50.

- [10] 许嘉琳, 杨居荣, 荆红卫. 砷污染土壤的作物效应及其生态效应[J]. 土壤, 1996, 28(2): 85–89.

XU Jia-lin, YANG Ju-rong, JING Hong-wei. Effect of arsenic contaminated soil on the crops and ecology[J]. *Soils*, 1996, 28(2): 85–89.

- [11] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版, 1999.

BAO Shi-dan. Soil agro-chemical analysis [M]. Beijing: Chinese agricultural press, 1999.

- [12] Tessier A P, Campbell G C, Bisson M. Partitioning of trace metals in sediments. In: Kramer, J. K, Allen, H. E.(Eds.), Metal Speciation: The-

ory, Analysis and Application[M]. Chelsea, MI: Lewis Publisher, 1988, 183–199.

- [13] Onken B M, Adriano D C. Arsenate availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61: 746–752.

- [14] 胡家恕, 童富淡, 邵爱萍, 等. 砷对大豆种子萌发的伤害 [J]. 浙江农业大学学报, 1996, 22(22): 121–125 .

HU Jia-shu, TONG Fu-dan, SHAO Ai-ping, et al. The injury of arsenic compound to the germination of soybean seeds[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural University*, 1996, 22(22): 121–125.

- [15] 陈同斌, 刘更另. 砷对水稻生长发育的影响及其原因[J]. 中国农业科学, 1993, 26(1): 63–68.

CHEN Tong-bin, LIU Geng-ling. Effect of arsenic on rice (*Oryza Sativa* L) growth and development and its mechanism [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 1993, 26(1): 63–68.

- [16] 杨文婕, 刘更另. 砷对植物衰老的影响[J]. 植物生理学通讯, 1997, 33(1): 54–55.

YANG Wen-jie, LIU Geng-ling. Effect of arsenic on the plant senescence[J]. *Plant Physiology Communications*, 1997, 33(1): 54–55.

- [17] Carbonell A A, Burló F, Burgos-Hernández A. The influence of arsenic concentration on arsenic accumulation in tomato and bean plants[J]. *Scientia Horticulturae*, 1997, 71: 167–176.

- [18] Jirina S, Pavel T, Walter G, et al. Response of pepper (*Capsium annum* L.) on soil amendment by inorganic and organic compounds of arsenic[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2007, 52: 38–46.

- [19] Kabata P A, Pendials H. Trace elements in soil and plants [M]. Florida: CRC Press Inc., 1984: 171–177.