

砷被国内外列为优先污染物^[1]。它在世界各国的污染都比较普遍。譬如,在日本,被砷污染的农田占重金属污染农田的25%^[2];在我国污灌引起的土壤污染中,砷居第5位^[3]。

关于砷在土壤中的化学行为,国内外已有大量研究报道。但是,砷在土壤(水)溶液中的化学行为,目前仍未见研究。本文探讨了土壤溶液中砷的环境化学行为及其与植物(水稻)生长效应的关系。

1 供试材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为第四纪红土发育的水稻土,取自湖南省祁阳县的红壤性水稻土(0—20 cm),其基础化学性质见表1。

表1 供试土壤的基础化学性质

Table 1 Selected chemical properties of the soil studied

pH	有机质 O. M. (g/kg)	碱解氮 (mg/kg) Alkali-hydrolyzable N	Olsen-P (mg/kg)	NH ₄ Ac-K (mg/kg)	全砷 (mg/kg) Total As
6.05	19.8	78.1	14.9	91.6	15.7

1.2 盆栽试验方法

1.2.1 土壤 pH 对水稻吸收砷的影响的测定 盆栽试验采用直径为 20 cm 的白瓷盆,每盆装 9 kg 供试土壤。各处理分别按 1 kg 土壤加入 50 mgAs 的量加入 NaH₂AsO₄ 溶液。每隔 2 d 搅拌一次盆内的土壤。当放置 2 周使加入的 As 与土壤大致平衡后,用盐酸或 NaOH 溶液调节盆栽土壤的 pH(pH 分别为 4.5, 5.2, 5.6, 6.0, 6.9, 7.4, 7.9, 共 7 个处理),使之形成一个 pH 梯度。各处理加入盐酸或 NaOH 溶液后,将盆内的土壤搅拌均匀。再放置 1 d, 随水浇施化肥。每 1 kg 土壤施 N0.2 g(硫酸铵)、施 P0.1 g(磷酸二氢钠)、施 K0.2 g(硫酸钾)。

供试水稻品种为 V₄₉。1988 年 6 月 20 日播种,先在不砷毒的土壤中育苗;7 月 23 日移栽,每盆种植 3 蔸。试验期间,盆内的土壤始终保持淹水状态。生长期定期株高、分蘖等有关观测和调查。收获地上部和地下部,测定其干物质产量和含砷量。

1.2.2 不同价态砷在土壤中吸附的测定 在盆栽土壤中,分别设置施 As(Ⅲ)(亚砷酸钠)和 As(V)(砷酸二氢钠)2 个处理。各处理的施砷量均为 50 mg/kg 土。其他试验方法基本同 1.2.1,但不加酸碱调节 pH。

1.3 土壤中砷的吸附与土壤 pH 关系的测定

用盐酸或 NaOH 溶液调节 NaH₂AsO₄ 溶液的 pH,配制 3 个含 As(V)浓度不同的 pH 系列溶液,各处理的 pH 见图 1。在每个 pH 系列溶液中,As(V)的浓度分别固定为 200 mg/l、120 mg/l 或 80 mg/l。

取 2.5 g 过 1 mm 筛的风干土 7 份,置于 50 ml 离心管中。每支离心管分别加入上述配制好的含 As(V) 200 mg/l 的 pH 系列溶液。盖紧离心管的盖子,并用透明胶密封好。在室温下(约 25℃)用 180 转/min 的速度振荡 4 h。静置 0.5 h,用电极法测定悬液的 pH 值。然后离心,测定上清液中的 As(V)浓度。用差减法求出土壤所吸附的 As(V)。

按同上方法分别用含 As(V)浓度为 120 mg/l 和 80 mg/l 的 pH 系列溶液进行土壤吸

附试验。

1.4 土壤溶液和植株含砷量的测定

土壤溶液的取样方法是用自制的直径约 1 cm 的空心铁管垂直插入淹水的水稻土中, 连泥带水(包括上层滞水)一起取出。然后将水和土壤一起转移到离心管中, 用离心机分离, 使土壤和土壤(水)溶液分开, 离心后的上清液即为本试验中的土壤溶液。

植物样品用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消煮。消煮液和水溶液中的全砷均用 Ag-DDC 法测定^[4]。

溶液中的 As(III) 用硼氢化钾-二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法测定^[5]。其基本原理是: 用硼氢化钾还原剂将 As(III) 转化为砷化氢, 然后按测定总砷的常规方法——Ag-DDC 法测定。 As(V) 对 As(III) 测定的干扰用磷酸盐抑制, 因此测定的结果为 As(III) , 而不包括 As(V) 。

As(V) 的浓度可通过分别测定总砷和 As(III) 的浓度, 然后用差减法求得。

2 结果与讨论

2.1 土壤溶液中 As(V) 和 As(III) 的化学行为及其毒性

2.1.1 不同价态的砷在土壤中的环境化学行为 从盆栽土壤中采取土壤溶液样品进行分析(表 2), 移植水稻 2 周(即在土壤中添加砷 29 d)后, 施 As(III) 处理中土壤溶液 As(III) 浓度和总砷浓度分别比施 As(V) 处理要高 0.45 mg/l 和 0.51 mg/l, 而该处理中土壤溶液的 As(V) 浓度则与施 As(V) 处理中的 As(V) 浓度基本上相近或稍低。但到了移植水稻 9 周(即添加砷 78 d)时, 施 As(III) 处理的土壤溶液中 As(III) 、 As(V) 和总砷的浓度都随时间的推移而减少; 而施 As(V) 处理的土壤溶液中 As(III) 浓度有所增加, 但 As(V) 和总砷浓度则减少。此时, 施 As(III) 处理的土壤溶液中 As(III) 、 As(V) 和总砷的浓度都较施 As(V) 处理的土壤溶液中的 As(III) 、 As(V) 和总砷的浓度要高; 但是, 2 种处理之间土壤溶液中的 As(V) 、 As(III) 和总砷浓度的差异都分别较 2 周时缩小。

表 2 添加 As(III) 和 As(V) 对土壤溶液中各种价态砷的影响

Table 2 Effects of As(III) and As(V) on As species and their concentration in soil solution

处 理 Treatments	取样时间(周)* Sample time (weeks)	土壤溶液中各种砷的浓度 (mg/l) As in soil solution		
		As(III)	As(V)	$\text{As(III)} + \text{As(V)}$
施 As(V)	2	0.07	1.56	1.63
As(V) added	9	0.19	0.80	0.99
施 As(III)	2	0.52	1.50	2.02
As(III) Added	9	0.23	0.87	1.12

* 取样时间从移植水稻时开始计算, 实际上在移植水稻之前 15 d 就已经将砷添加到土壤中。

* Time was counted from the date of rice transplantation

当添加的砷刚进入土壤系统时, 虽然绝大部分的 As(III) 和 As(V) 都能迅速地被土壤固相所吸附, 但是仍有少部分未被吸附而溶解在土壤溶液中——尤其是添加 As(III) 处理中砷的溶解度更大。随着时间的推移, 土壤固相吸附砷的慢反应过程也将逐步趋向平衡。因此, 与移植水稻 2 周时相比, 无论是添加 As(III) 的处理还是添加 As(V) 的处理, 移植水稻 9 周时土壤溶液中的总砷浓度和所添加的那种价态砷的浓度都减少。

无论是移植水稻 2 周时还是 9 周时, 在施 As(III) 处理中没有添加 As(V) , 但土壤溶液中却存在有一定量的 As(V) , 且其浓度随着时间的推移而增大; 相仿, 在施 As(V) 处理中

虽然没有添加 As(Ⅲ),但在土壤溶液中也存在一定量的 As(Ⅲ),其浓度也同样随时间的推移而增大。这说明,在水稻土中 As(Ⅲ)与 As(V)之间可以通过氧化-还原反应而发生价态转变,两者之间有一种动态平衡。根据有关学者的推导结果^[6],在温度为 25℃的酸性条件下,As(V)与 As(Ⅲ)相互转化的临界 Eh 可采用方程(1)进行计算:

$$Eh = 0.559 + 0.295 \log \frac{[H_3AsO_4]}{[HAsO_2]} - 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$

水稻土的土壤溶液 pH 一般在 5.5—7 之间。根据表 2 中的实测数据,由方程(1)可以求出 As(Ⅲ)与 As(V)相互转化的临界 Eh(表 3)。表 3 的数据表明,根据不同条件下计算得出的临界 Eh 大致在 106—220 mV 的范围。日本学者曾研究过土壤中 As(V)和 As(Ⅲ)相互转化与体系 Eh 的关系。其结果表明^[7],在水田土壤中,当 Eh < 100 mV 时,土壤就有产生 As(Ⅲ)的可能。因此,其结果与本研究中所得到的临界 Eh 的下限非常接近。

2.1.2 不同价态砷对水稻生长效应的影响 施 As(Ⅲ)和 As(V)对水稻株高的增长有十分明显的抑制作用(图 1),尤其是 As(Ⅲ)的抑制作用更加严重。在施 As(Ⅲ)的处理中,水稻的株高在移植的前 2 周内增长很慢,但 2 周后株高的增长速率加快,到移植 4 周时增长速度又开始变慢,并且与施 As(V)的处理保持差不多相同的

表 3 水稻土中 As(Ⅲ)与 As(V)相互转化的临界 Eh
Table 3 Eh₀ of As(Ⅲ)—As(V)
redox system in paddy soil (mV)

处 理 Treatments	取样时间(周) Sample time (weeks)	假定的土壤溶液 pH pH of soil solution			
		7.0	6.5	6.0	5.5
施 As(V)	2	106	136	165	195
As(V) added	9	128	157	187	216
施 As(Ⅲ)	2	132	162	191	221
As(Ⅲ) added	9	129	158	188	217

的增长速率(从 4 周以后施 As(Ⅲ)与施 As(V) 2 个处理中株高增长曲线的斜率相同这一点可以看出)。这种现象似乎表明,施入的 As(Ⅲ)和施入的 As(V)对水稻的毒性在移植水稻的最初 4 周内差异较大,而 4 周以后两者的毒性差异就不断缩小。

前人的研究已经证明^[3],As(Ⅲ)对植物的毒性比 As(V)大。从前面的土壤溶液研究结果可知,砷施入土壤后,随着时间的推移,As(Ⅲ)处理与 As(V)处理的土壤溶液各种砷的中浓度都逐渐趋于相近(表 2)。因此,从土壤溶液中各种砷浓度的动态变化可以清楚地解释,为什么 As(Ⅲ)处理与 As(V)处理对水稻株高生长速率影响的差异主要是表现在施砷的初期。

这一实验结果提醒人们,在研究砷污染的临界值和砷的环境容量的盆栽模拟试验中,应该在试验前较早的时间(例如种植作物前的一个月)就必须将砷加入到土壤中,以便使之与土壤之间大致达到平衡。因为土壤中砷的污染往往是通过较慢的方式逐渐累积的,随着砷污染的不断进行,先进入土壤中的砷绝大部分都已被土壤固相所吸附。在污染土壤中,高于土壤含砷背景值的那部分砷,往往是连续不断地进入到土壤的(即土壤中砷的含量是缓慢地递增的);而在添加砷的栽培试验中,高于土壤含砷背景值的那部分砷是一次性加入到土壤中的。因此,即使两者的土壤条件完全相同(土壤含砷量和加入砷的量相同),但由于前一条件下存在于土壤溶液中的砷的浓度往往比后一条件下要低,因而,前一条件下砷对植物的毒害作用较后一条件下要低。

在前人的盆栽试验中(如土壤环境容量研究),往往都是一次性大量地添加砷,同时又

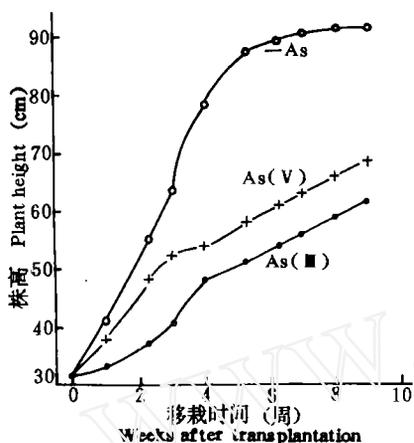


图1 不同价态砷对水稻株高的动态影响
Fig. 1 Effects of As species on plant height

不等到添加的砷大部分都被土壤所吸附就马上种植植物。因此，在用盆栽试验的方式进行模拟试验时，植物生长前期所受到的毒害作用往往比土壤污染的实际情况要更加严重；从而就会导致，从模拟(盆栽)试验中得到的砷污染临界值和环境容量标准均明显地低于自然条件下的实际结果^[9]。

2.2 土壤 pH 对土壤溶液中砷的化学行为及其毒性的影响

2.2.1 土壤 pH 对土壤溶液中砷的溶解和吸附的影响

图 2 表明，在不同土壤 pH 的盆栽中，pH 升高则土壤溶液中的 As(III)、As(V) 和总砷浓度增大；尤其是当 pH 超过 7 以后(即土壤的 pH 偏碱性时)，土壤溶液中各种砷的浓度呈指数形式剧增。

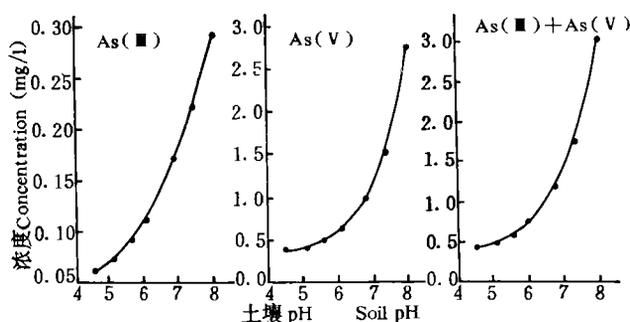
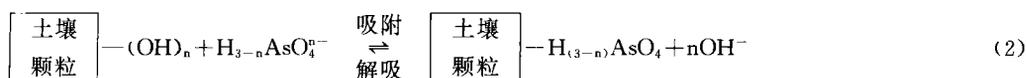


图 2 土壤 pH 对土壤溶液中砷的种类及浓度的影响
Fig. 2 Effects of soil pH on arsenic species and their concentrations in soil solution

图 3 为室内平衡吸附实验中土壤 pH 对 As(V) 吸附行为的影响。3 种浓度的 As(V) 的吸附实验结果都表明，在强酸性的 pH 范围内，土壤 pH 对 As(V) 的吸附影响不大；当 pH 升高到一定程度时(约 pH 5.5—6.5 左右)，吸附量则随 pH 的增大而锐减。因此，在 pH-As(V) 吸附量的关系曲线中都有一个拐点。出现拐点的 pH(即 K_{sp}) 与平衡溶液中添加的 As(V) 浓度有关。添加的 As(V) 浓度越大， K_{sp} 越低。在本研究的平衡吸附实验中，添加的 As(V) 的初始浓度为 40—150 mg/kg，其相应的 K_{sp} 则在 pH 5.5—6.5 之间。

在土壤中，砷主要是通过阴离子交换(Ligand exchange)机制而被专性吸附^[10]。其化学反应过程可用方程(2)表示：



从方程(2)可知，当体系的 pH 升高时，有利于反应向砷的解吸方向进行，砷容易溶解

在土壤溶液中；反之，当体系的 pH 降低时，则利于反应向砷的吸附方向进行，溶解在土壤溶液中的砷就会减少。因此，从砷的阴离子配位交换理论可以解释图 2 和图 3 中的实验结果。

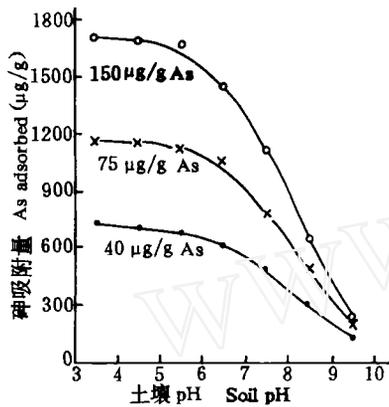


图 3 土壤 pH 对砷吸附的影响
Fig. 3 Effects of soil pH on As adsorption by paddy soil

2.2.2 土壤 pH 对水稻吸收砷和砷的毒性的影响

根据盆栽实验的结果(图 4)，随着土壤 pH 的升高，植物地上部和地下部的含砷量不断增加。当土壤 pH 由 4.53 升高到 7.98 时，地上部的含砷量和地下部的含砷量分别增加到原来的 4.3 倍和 3.4 倍。

图 5 和图 6 分别表示土壤 pH 对添加砷的土壤中水稻分蘖和株高的动态影响。从这 2 个图可以看出，所有施砷的处理中，水稻各时期的分蘖数和株高都比不施砷的处理(CK)要低得多。这说明，添加砷对水稻的生长有明显的抑制作用。在添加砷处理中，土壤 pH 越高，砷对水稻分蘖抑制越严重。而就砷对株高的动态影响而言，当土壤 pH 呈微碱性时，砷对水稻株高的抑制都比未调节 pH 的土壤(pH=6.02)和 pH 偏酸性的土壤(pH=4.53)更严重。

土壤 pH 会影响砷对植物的毒性，其原因在于：土壤 pH 值越高，土壤溶液中的 As(III)、As(V)和总砷浓度越高(图 4)，故植物所受到的抑制(毒害)作用也就越严重——尤其是当土壤的 pH 偏碱性时，这种影响就更加明显。因此，根据砷在土壤中的化学行为与土壤 pH 的关系，可以从机理上解释砷对水稻的毒性与土壤 pH 的关系。

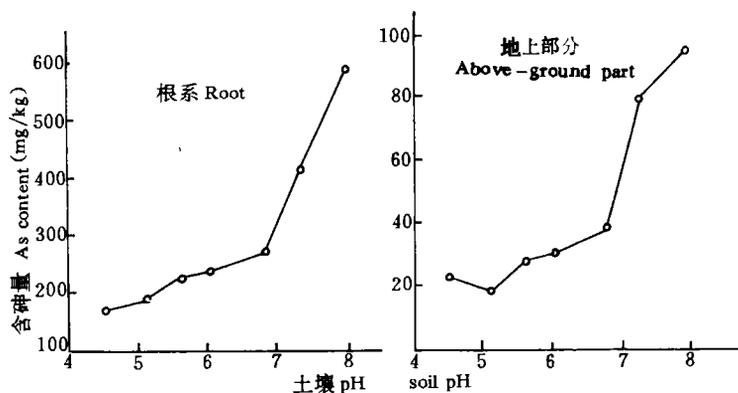


图 4 土壤 pH 对水稻吸收砷的影响
Fig. 4 Effects of soil pH on As uptake by rice plant

由于土壤的 pH 升高会加重砷对植物的毒性，所以在砷毒土壤的管理上，应避免使用导致土壤 pH 升高的化学物质(如石灰、碱性肥料和生理碱性肥料)。刘更另等人的试验结果^[11]和农民的生产经验也确实表明，在南方砷毒土壤中，施用石灰会导致水稻严重减产。

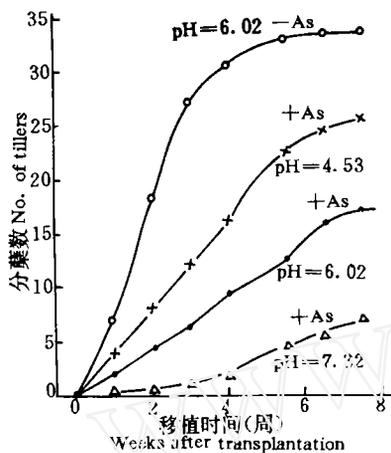


图 5 土壤 pH 和 As(V) 对水稻分蘖动态的影响
Fig. 5 Effects of soil pH and As(V) on dynamic of tillers of rice

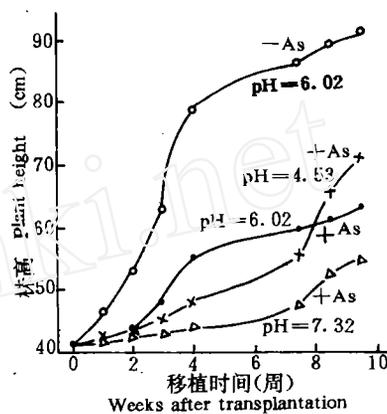


图 6 土壤 pH 和 As(V) 对水稻株高动态的影响
Fig. 6 Effects of soil pH and As(V) on dynamic of plant height of rice

3 结论

3.1 水稻土的盆栽试验表明, 在土壤中加入 As(III)[或 As(V)], 其土壤溶液中总砷浓度和 As(III)[或 As(V)]浓度, 均随时间的推移而减少, 且 As(III)和 As(V)之间可以通过氧化-还原反应相互转化。

3.2 添加等量砷的盆栽试验表明, 添加 As(III)对水稻的毒性比添加 As(V)的毒性要大, 但随着时间的推移, 2 种价态的砷对水稻毒性的差异逐渐缩小。

3.3 提高土壤的 pH 会促进砷的溶解, 增加土壤溶液中砷的浓度, 从而对植物的毒害作用增大。

参 考 文 献

- 1 中国环境优先污染物监测课题组编. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社. 1989, 6—96
- 2 馆稔等. 环境科学. 北京: 科学出版社. 1978, 176
- 3 杨国治. 农业环境保护. 1984, (5): 21—23
- 4 城乡建设环保部环境保护局编. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社. 1986, 303—305
- 5 环境污染分析方法科研协作组. 环境污染分析(第一卷), 第二版. 北京: 科学出版社. 1987, 464—467
- 6 潘佑民, 杨国治. 湖南省土壤背景值及其研究方法. 北京: 中国环境科学出版社. 1988
- 7 邹邦基. 土壤中的砷. 土壤学进展, 1986, (2): 8—13, 52
- 8 杨居荣, 葛家满. 砷对农田生态系统效应的试验研究. 生态学报, 1984, 4(1): 34—45
- 9 陈同斌等. 湖南省高砷地区土壤含砷量及其作物污染的临界值. 土壤肥料, 1992, (2): 1—4
- 10 陈同斌. 土壤中砷的吸附特点及其机理. 中国博士后文集(第四集). 北京: 北京大学出版社. 1991, 564—570
- 11 刘更另等. 土壤中砷对植物生长的影响——南方“砷毒田”的研究. 中国农业科学, 1985, 18(4): 9—16