

紫色土外源砷的形态分配与化学、生物有效性*

苗金燕^{1**} 何峰² 魏世强³ 刘刚³

(1 重庆交通学院, 重庆 400074; 2 重庆南岸茶园博士后科研工作站, 重庆 401336; 3 西南农业大学资源环境学院, 重庆 400716)

【摘要】 采用盆栽试验与化学分析相结合的方法研究了外源 As 在酸性、中性、钙质紫色土中的形态分配及其化学、生物有效性特征。结果表明, 土壤本底 As 68%~86% 为残留态, 外源 As 加入 10 d 后 50.2%~61.1% 转化为残留态, 至收获期(60 d)仅增 1%~2%。酸性紫色土中活性态 As 分配为: A(交换态)-As > Al-As > Fe-As > Ca-As; 中性紫色土: A-As > Al-As > Ca-As > Fe-As; 石灰性紫色土: A-As > Ca-As > Al-As > Fe-As。浸提剂 HCl、NaHCO₃、NH₄Cl 对土壤 As 的提取能力不同, 与植物吸收 As 的相关性也有差异。NH₄Cl 主要提取交换态 As, 对土壤 As 的原有形态影响最小, 与植株吸收量呈极显著相关, 可作为不同土壤有效 As 的通用浸提剂。多元回归表明, 酸性紫色土决定植株吸 As 量的是 Al-As 和 Fe-As, 中性、石灰性紫色土为 A-As 和 Ca-As。试验发现, Al-As 分级时存在 F⁻ 的干扰, 1 mol·L⁻¹ H₃BO₃ 可有效掩蔽。

关键词 紫色土 砷 形态 有效性

文章编号 1001-9332(2005)05-0899-04 **中图分类号** X171 **文献标识码** A

Forms and bio-availabilities of exogenous arsenic in purple soils. MIAO Jinyan¹, HE Feng², WEI Shiqiang³, LIU Gang³ (¹Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; ²Chayuan Postdoctoral Center of Scientific and Research, Chongqing Nan'an 401336, China; ³College of Resources and Environment Science, Southwest Agriculture University, Chongqing 400716, China). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2005, 16(5): 899~902.

This study showed that after As was added into purple soils for 10 days, 50.2%~61.1% of it transformed into residual As, occupying 68%~86% in original soils. For acid purple soil, the As forms were Al-As > Fe-As > Ca-As; for neutral purple soil, they were Ca-As > Al-As > Ca-As > Fe-As > A-As, and for calcic purple soil, they were Ca-As > Al-As > Fe-As > A-As. It is suggested that NH₄Cl could be used as common extractant for different soils, because it slightly affected original As forms in soils, and showed a highly significant correlation ($P = 0.01$) to plant absorption. From pluralistic regressive analysis of plant As content and each As form, Al-As and Fe-As were the main available forms in acid purple soil, but A-As and Ca-As were the most important fractions in neutral and calcic purple soils. The study also showed that H₃BO₃ could restrain the F interference in the operation of As speciation separations.

Key words Purple Soil, Arsenic, Form, Availability.

1 引言

尽管目前仍以全量作为土壤重金属污染评价标准, 但越来越多的研究表明, 全量不能很好地反映植物的受害效应, 起决定作用的是土壤中有效量部分^[5, 11, 16, 17, 21, 22]。如何确定有效量, 至今难以定论。Johnston 比较 14 种浸提剂对土壤 As 的提取效果, 发现多种化学提取量都与植物吸收相关, 难作取舍^[6]。Woolson 等^[18, 19]提出按土壤 pH 使用不同土壤浸提剂。这固然使化学提取量与植物吸收相关性更好, 但不同浸提剂在不同土壤间反映的有效量难以统一比较。要建立以有效量为土壤重金属污染评价的标准, 关键在于所用化学提取方法既要反映植物效应, 又要在不同土壤间有可比性, 这方面研究还不充分。

As 污染具有类金属性, 在土壤中主要以阴离子

状态存在, 不论化学有效量还是生物有效量都与其它在土壤中形态分配密切相关^[8, 12]。本文从这一角度探讨酸、中、钙条件下土壤 As 的形态分配及其化学、生物有效性特征, 以进一步认识元素 As 对作物的活性规律, 为土壤 As 污染评价提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 试验材料

2.1.1 供试土壤 酸性紫色土取自四川宜宾白垩系夹关组发育的红紫泥; 中性紫色土取自重庆北碚侏罗系沙溪庙组发育的灰棕紫泥; 石灰性紫色土取自重庆巴县侏罗系遂宁组发育的红棕紫泥。土壤基本理化性质见表 1。

2.1.2 供试植物 盆栽试验供试作物为莴苣 (*Lactuca sativa*)。

* 重庆市科委科技攻关资助项目(20016655)。

** 通讯联系人。

2003-09-04 收稿, 2004-12-12 接受。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Some basic physicochemical properties of experimental soil

土壤 Soil	pH	有机质 O. M. (g·kg ⁻¹)	CEC (cmol·kg ⁻¹)	黏粒 Clay (g·kg ⁻¹)	CaCO ₃ (g·kg ⁻¹)	活性 Fe Active Fe (μg·g ⁻¹)	活性 Mn Active Mn (μg·g ⁻¹)	全 As Total As (μg·g ⁻¹)
酸性紫色土 Sour purple soil	4.75	7.50	10.12	150.60	nd	824.01	220.00	9.21
中性紫色土 Neuter purple soil	7.52	11.10	12.86	151.80	28.20	520.10	364.60	6.81
石灰性紫色土 Calcium purple soil	8.18	10.60	31.82	190.40	70.20	384.02	229.60	14.70

2.2 试验方法

2.2.1 盆栽试验 风干土样过 3 mm 筛后,按每盆 5 kg 盛入 20 cm×20 cm 塑料钵.外源 As 加分析纯 Na₂HAsO₄·7H₂O,处理浓度:CK、5、10、50、100 和 200 mgAs·kg⁻¹土.底肥每钵施 N1.0 g, P、K 各 0.5 g.随机排列,重复 3 次.各处理陈化 10 d 后,直播莠苣种子,出苗一周后匀苗,每盆留 3 株,60 d 后收获测定.形态分析在土壤陈化 10 d 和 60 d 分别取样.

2.2.2 分析方法 土壤基本性质采用常规法分析^[9].土壤全 As、植株含 As 均以 HNO₃-H₂SO₄ 消化,AgDDC 比色法测定.有效 As 提取参考文献^[6,10]方法,选择 0.5 mol·L⁻¹NaHCO₃、1 mol·L⁻¹HCl 和 1 mol·L⁻¹NH₄Cl 为浸提剂,土水比分别为 1:5、1:5 和 1:50,分别振荡 1.5、1.5 和 0.5 h,AgDDC 比色法测定.

As 形态分级:采用改进的 Jackson 磷形态分级法^[6],将土壤 As 分为 A(交换态)-As、Al-As、Fe-As、Ca-As、Res(残留态)-As 5 种形态(表 2).其中,Al-As 提取时,须加入掩蔽剂.

表2 土壤 As 的形态分级

Table 2 As conformation separations in soil

组分 Fraction	提取液 Extraction agent	提取条件 Operation condition
交换态 A-As	1 mol·L ⁻¹ NH ₄ Cl	25 ℃, 振荡 2 h, 液:土 = 10:1, AgDDC 比色法测定 25 ℃, shaken for 2 h, liquid: soil = 10:1, method of AgDDC
Al-As	0.5 mol·L ⁻¹ NH ₄ F + 1 mol·L ⁻¹ H ₃ BO ₃	
Fe-As	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH	
Ca-As	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	

2.3 数据处理方法

测定数据经异常值检验后,输入 DPS 程序进行统计或多元相关分析.

表3 3种紫色土 As 的形态分布

Table 3 As conformation distribution in three purple soils(%)

土壤 Soil	As 源 As source	A-As	Al-As	Fe-As	Ca-As	Res-As
酸性紫色土 Acid purple soil	本底 Original exists	-	10.00	8.47	2.10	79.43
	外源 加入 10 d Add Added for 10 d	27.10	13.80	6.70	1.40	51.00
中性紫色土 Neutral purple soil	本底 Original exists	-	11.30	8.50	11.60	68.60
	外源 加入 10 d Add Added for 10 d	23.00	10.80	7.10	8.90	50.20
石灰性紫色土 Calcareous purple soil	本底 Original exists	-	3.50	1.08	9.04	86.38
	外源 加入 10 d Add Added for 10 d	19.01	3.40	2.70	13.80	61.10
	收获期(60 d) Results period(60 d)	20.03	3.35	2.09	13.35	61.18

- 未检出 No detected.

3 结果与讨论

3.1 As 形态分级中 Al-As 干扰离子的掩蔽

As 的化学性质类似于 P,所以 Jackson^[7]借鉴 P 的形态分级把 As 分为 A(交换态)-As、Al-As、Fe-As、Ca-As 和 Res(残留态)-As 5 种形态.在 Al-As 分离时发现,若直接用 0.5 mol·L⁻¹NH₄F 提取(Jackson 磷形态分级法^[6]),3 种土壤都出现红色比色干扰(未见文献报道).用 0.5 mol·L⁻¹NH₄Cl、NH₄OH 和 NH₄F 进行空白试验,证明 NH₄⁺ 无影响,F⁻ 是干扰因子.加入 Ca(NO₃)₂、CaCl₂ 均不能达到掩蔽效果,试用 H₃BO₃ 则可以很好地掩蔽 F⁻ 的干扰,且 0.5 mol·L⁻¹NH₄F 与 1 mol·L⁻¹H₃BO₃ 体积比为 2:1 时掩蔽效果最佳,回收率达 100%.

3.2 本底及外源 As 在 3 种紫色土中的形态特征

由表 3 可见,原土中 As 的主要赋存形态为残留态,占总 As 量的 68%~86%.活性态 As 的分配比例,酸性紫色土为 Al-As>Fe-As>Ca-As>A-As;中性紫色土为 Ca-As>Al-As>Fe-As>A-As;石灰性紫色土为 Ca-As>Al-As>Fe-As>A-As.这种分配形式与土壤基本性质(表 1)密切相关.

外源 As 加入土壤陈化 10 d 后,3 种紫色土中均有 50% 以上外源 As 转化为 Res-As,但 Res-As 占总 As 比例却降为 50%~61%.增加最大的是 A-As,从本底(未能检出)增加到 19%~27%.活性态 As 的

分配改变是:酸性紫色土 A-As>Al-As>Fe-As>Ca-As, 中性紫色土 A-As>Al-As>Ca-As>Fe-As, 石灰性紫色土 A-As>Ca-As>Al-As>Fe-As. 前后形态分配差异表明 A-As、Al-As、Fe-As 和 Ca-As 的赋存状态除了与土壤基本组成密切相关, 也与 As 本身浓度有关, 高浓度时 A-As 的比例大大增加. 表 3 还表明, 当土壤陈化至 60 d(收获期)时, 测定形态与陈化 10 d 所得结果相近, 前后只有 1%~2% 差异. 研究表明, 外源 As 在土壤中最佳缓冲阶段是 9~17 d^[2, 4, 13].

3.3 3 种化学浸提剂提取效果比较

浸提剂选择是评价土壤 As 有效性的关键. 从提取能力看(图 1), NaHCO₃、HCl、NH₄Cl 在 3 种紫色土表现一致, 均为 HCl>NaHCO₃>NH₄Cl; 从化学分析角度看, 提取量大, 有利于分析的准确性, 但可能改变了 As 在土壤中的原有形态, 不利于反

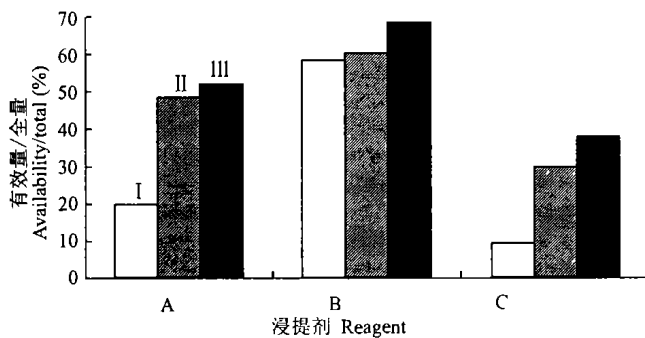


图 1 As 的不同浸提在 3 种土壤中化学有效量比较
Fig.1 Comparison of As available value determined by different reagent in three soils.
A)NaHCO₃; B)HCl; C)NH₄Cl. I. 酸性紫色土 Acid purple soil; II. 中性紫色土 Neutral purple soil; III. 石灰性紫色土 Acid purple soil.

表 5 植株含 As 量与形态的多元回归分析

Table 5 Multiple regression analysis of plant As content and every As conformation

土壤 Soil	多元回归方程 Multiple regression equation	As 相关形态 As related conformation
酸性紫色土 Acid purple soil	$y = -0.039 - 0.20x_1 + 0.85x_2 + 0.083x_3 - 0.122x_4$	$r = 0.9919$ Al-As Fe-As
中性紫色土 Neutral purple soil	$y = 12.9 + 3.61x_1 - 2.63x_2 - 77.7x_3 + 0.66x_4$	$r = 0.9999$ A-As Ca-As
石灰性紫色土 Calcareous purple soil	$y = -2.74 + 0.30x_1 - 0.84x_2 - 1.12x_3 + 2.10x_4$	$r = 0.9735$ Ca-As A-As

* x_1 : A-As; x_2 : Al-As; x_3 : Fe-As; x_4 : Ca-As. 下同 The same below.

表 6 土壤有效 As 与形态的多元回归分析

Table 6 Multiple regression analysis of soil As content and every As speciation value

浸提剂 Reagent	土壤 Soil	多元回归方程 Pluralistic regressive equation	As 相关形态 As related conformation
HCl	酸性紫色土 Acid purple soil	$y = -2.11 + 1.39x_1 - 0.75x_2 + 3.97x_3 - 1.74x_4$	$r = 0.9949$ Fe-As A-As
	中性紫色土 Neutral purple soil	$y = -10.66 - 1.36x_1 + 2.27x_2 + 4.38x_3 - 5.02x_4$	$r = 0.9773$ Fe-As Al-As
	石灰性紫色土 Calcareous purple soil	$y = -7.14 + 0.44x_1 + 17.7x_2 - 2.62x_3 - 2.36x_4$	$r = 0.9926$ Al-As A-As
NaHCO ₃	酸性紫色土 Acid purple soil	$y = 0.84 + 2.39x_1 + 0.75x_2 - 0.39x_3 - 1.35x_4$	$r = 0.9781$ A-As Al-As
	中性紫色土 Neutral purple soil	$y = -6.01 + 3.36x_1 - 4.65x_2 + 0.39x_3 + 2.68x_4$	$r = 0.9885$ A-As Ca-As Fe-As
	石灰性紫色土 Calcareous purple soil	$y = -5.31 + 0.95x_1 - 1.31x_2 - 13.8x_3 + 9.4x_4$	$r = 0.9985$ Ca-As A-As
NH ₄ Cl	酸性紫色土 Acid purple soil	$y = 1.2 \times 10^{-3} - 1.0x_1 - 1.3 \times 10^{-3}x_2 + 3.1 \times 10^{-4}x_3 - 1.2 \times 10^{-4}x_4$	$r = 0.9991$ As-As Fe-As
	中性紫色土 Neutral purple soil	$y = 2.2 \times 10^{-4} + 1.2x_1 - 7.9 \times 10^{-6}x_2 - 3.8 \times 10^{-6}x_3 + 2.17 \times 10^{-5}x_4$	$r = 0.9995$ A-As Ca-As
	石灰性紫色土 Calcareous purple soil	$y = -7.3 \times 10^{-3} + 0.96x_1 - 0.02x_2 - 0.03x_3 + 0.04x_4$	$r = 0.9986$ A-As Ca-As

表 4 不同化学提取与植物有效性的关系

Table 4 Correlation coefficient of the different chemical withdraw value and the plant usefulness

土壤 Soil	HCl	NaHCO ₃	NH ₄ Cl
酸性紫色土 Acid purple soil	0.9958 **	0.9947 **	0.9893 **
中性紫色土 Neutral purple soil	0.9112 *	0.9985 **	0.9793 **
石灰性紫色土 Calcareous purple soil	0.8099 *	0.9996 **	0.9993 **

** $P < 0.01$; * $P < 0.05$.

映土性差异. 相关性分析(表 4)表明, 3 种土壤上 NaHCO₃、NH₄Cl 提取的化学有效 As 与植株吸收量呈极显著正相关. HCl 可能改变了中性、钙质土壤的原有性质, 因此相关系数下降. 表明浸提剂对原土壤性质影响越小, 提取 As 与植物吸 As 量间的相关系数越高.

3.4 As 的形态与化学、生物有效量关系

土壤 As 对植物的有效供给是一个复杂的动态平衡过程^[14, 15, 23, 24]. 理论上, 植物最容易吸收 A-As, 其次, 应按土壤 As 溶解性次序吸收. 酸性条件下 Fe-As($P_{AsO_4} = 29.7 - 3pH$)>Al-As($P_{AsO_4} - 30.6 - 3pH$)>Ca-As($P_{AsO_4} = 32.7 - 3pH$)^[1, 3], 而在含钙高的土壤中, 虽然可能形成磷酸钙化合物沉淀, 但由于磷酸钙的容积度(6.8×10^{-19})远大于磷酸铁(5.7×10^{-21}), 其形成浓度($As10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)也大于磷酸铁的形成浓度($As10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[20], 加之共存的其它碱性盐, 有利于提高溶解性 As 的比例. 植株吸收 As 不是简单的依次吸收, 而是不断地在土壤中进行平衡转换. 表 5 回归分析表明, 酸性紫色土中植株吸 As 贡献最大的是 Al-As 和 Fe-As, 中性、石灰

性紫色土贡献最大的是 A-As 和 Ca-As. 由表 6 可以看出, HCl、NaHCO₃、NH₄Cl 3 种浸提在形态上均不能与植物吸收完全吻合. HCl 在酸性土上与植物吸收形态相近, 而在中性、石灰性土上相去甚远. NaHCO₃ 则是在后两种土壤上的提取形态与植物更为接近, 酸性土上差别较大. NH₄Cl 是一种温和试剂, 提取的主要是 A-As, 并与植物吸收呈极显著相关(表 4). 比较而言, 其对土壤 As 的原有形态影响最小, 可作为不同土壤的通用浸提剂. 不足之处在于低浓度提取时准确性可能降低.

4 结 论

4.1 H₃BO₃ 可以很好地掩蔽 Al-As 分离时出现的 F⁻ 干扰. 当 0.5 mol·L⁻¹ NH₄F 与 1 mol·L⁻¹ H₃BO₃ 体积比为 2:1 时, 掩蔽效果最佳, 回收率达 100%.

4.2 土壤 As 主要以 Res-As 的形式存在, 外源 As 加入土壤陈化 10 d, 3 种紫色土中均有 50% 以上转化为残留态. 此时活性态 As 的分配为: 酸性紫色土 A-As > Al-As > Fe-As > Ca-As, 中性紫色土 A-As > Al-As > Ca-As > Fe-As, 石灰性紫色土 A-As > Ca-As > Al-As > Fe-As. 土壤陈化至 60 d(收获期) 所得结果基本未变.

4.3 酸性紫色土对植株吸 As 影响最大的是 Al-As 和 Fe-As, 中性、石灰性紫色土影响大的是 A-As 和 Ca-As. HCl、NaHCO₃、NH₄Cl 3 种提取形态与植物吸 As 形态均不完全吻合. HCl 在酸性土上与植物吸收形态相近, 在中性、石灰性土上相去甚远. NaHCO₃ 则相反. NH₄Cl 提取的主要是 Al-As, 对土壤 As 原有形态影响最小, 且提取的有效 As 与植株吸 As 量呈极显著相关, 可作为不同土壤的通用浸提剂.

参考文献

- 1 Chrenedva E. 1978. Dynamics of arsenic compounds in soils. *Soil Fertil*, **42**(7): 36~42
- 2 Collaborative Group on Soil-Environmental Capacity(土壤环境容量协作组). 1991. Principal ecological indices and critical contents of Cd, Pb, Cu and As in main types of soil in China. *Environ Sci* (环境科学), **12**(4): 29~34(in Chinese)
- 3 Hess RE, Angle JS. 1976. Arsenic stability in contaminated soil. *Soil Sci Soc Am Proc*, **40**(6): 847~852
- 4 Hua L(华 璐), Zhang G-X(张国祥). 1996. Buffering dynamics of soil to applied inorganic arsenic. *Acta Pedol Sin*(土壤学报), **33**(4): 337~343(in Chinese)
- 5 Jiang QQ. 1997. Effect of different forms and sources of arsenic on

- crop yield and arsenic concentration. *Water Air Soil Poll*, **74**(3~4): 321~343
- 6 Jin Z-F(金赞芳), Chen Y-X(陈英旭). 2001. Study on sorption condition and species of arsenic in the sediments of the grand canal and the west lake. *J Zhejiang Univ* (Nat Sci)(浙江大学学报·自然科学版), **27**(6): 652~656(in Chinese)
- 7 Jackson SE, Dick WA. 1979. Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting arsenic from four western New York soils. *Soil Sci Soc Amer Proc*, **43**(2): 304~308
- 8 Kong Q-X(孔庆新). 1993. The distribution of a few heavy metals' chemical forms in soil body. *Environ Protec Agric* (农业环境保护), **13**(4): 152~157(in Chinese)
- 9 Li D-L(李道林), He F(何方). 2000. Effects of arsenic on biological activity of soil and its toxicity to selected vegetables. *Environ Protec Agric* (农业环境保护), **19**(3): 148~151(in Chinese)
- 10 Li Y-K(李酉开). 1984. Routine Analysis Method of Agricultural Chemistry in Soils. Beijing: Science Press. (in Chinese)
- 11 O' Neill P. 1990. Arsenic in Heavy Metals in Soils. In: Alloway BJ ed. Glasgow and London: Blackies. 83~99
- 12 Qing C-L(青长乐), Mu S-S(牟树森). 1992. Discussion on critical index of heavy metal toxicity in soil. *Environ Protec Agric* (农业环境保护), **11**(2): 51~56(in Chinese)
- 13 Sheppard SC. 1992. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. *Water Air Soil Poll*, **64**(3~4): 539~550
- 14 Marin AR. 1993. Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice. *Plam Soil*, **152**(2): 245~253
- 15 Sadiq M. 1983. Environmental behavior of arsenic in soils. *Water Air Soil Poll*, **20**: 125~127
- 16 Wang J-L(王建林), Liu Z-Y(刘芷宇). 1992. Iron transformation in rice rhizosphere. *Acta Pedol Sin*(土壤学报), **29**(4): 358~364(in Chinese)
- 17 Wang Y-B(王友保), Liu D-Y(刘登义). 2001. Effect of Cu and As and their combination pollution on *Glycine max*. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), **12**(1): 117~120(in Chinese)
- 18 Woolson EA. 1971. Correlation between available soil arsenic, estimated by sis methods, and response of Corn. *Soil Sci Soc Amer Proc*, **35**(1): 101~105
- 19 Woolson EA. 1983. Emissions cycling and effects of arsenic in soil ecosystems. In: Fowler BA ed. Biological and Environmental Effects of Arsenic. Amsterdam: Elsevier. 51~120
- 20 Wu Y-Y(吴燕玉), Tian J-L(田均良). 1991. An approach to the enactment of soil-environmental standards(Hg Cd Pb and As) in China. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), **2**(4): 344~349(in Chinese)
- 21 Xie Z-M(谢正苗), Huang C-Y(黄昌勇). 1994. Relationships between lead, zinc, arsenic contents and rice tiller in soil-rice system. *J Zhejiang Agric Univ* (浙江农业大学学报), **20**(1): 67~71(in Chinese)
- 22 Xiong L-M(熊礼明), Lu R-K(鲁如坤). 1992. Extracting mechanism of chemical extractants for available cadmium in soils. *Environ Chem* (环境化学), **11**(5): 41~47(in Chinese)
- 23 Zhang K-Y(张克云), Chen S-Y(陈树元). 1995. Buffer action to rice-soil ecosystem to Cu and As pollution. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), **12**(1): 117~120(in Chinese)
- 24 Zheng C-R(郑春荣), Chen H-M(陈怀满). 1990. Transfer of heavy metals through soil-plant system and its influence on the growth of rice. *Acta Sci Circ* (环境科学学报), **10**: 145~152(in Chinese)

作者简介 苗金燕, 女, 1967年生, 副研究员. 主要从事重金属污染和环境质量评价研究, 发表论文 11 篇. E-mail: hjf1835@vip.sina.com