

# 不同水稻生育期络合型含铁材料对土壤砷的 固化作用及稻米安全性研究

陈璐<sup>1</sup>, 杜丽娟<sup>1,2</sup>, 米艳华<sup>1\*</sup>, 杨晓洪<sup>1</sup>, 尹本林<sup>1,2</sup>

(1. 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 昆明 650205;

2. 农业部农产品质量监督检验中心(昆明), 昆明 650205)

**摘要:** **目的** 研究络合型含铁材料对土壤中砷的固化效果及其对稻米质量安全的影响。**方法** 选取云南省不同砷背景值土壤, 设置添加不同浓度络合型含铁材料的盆栽试验, 采用土壤砷形态分级连续浸提法测定水稻生长不同时期的土壤中砷形态的变化, 并监测水稻成熟后籽粒中砷的含量。**结果** 高砷风险组土壤酸可提取态砷、可还原态砷和可氧化态砷, 随着水稻的生长含量出现变化, 其中酸可提取态砷和可还原态砷的变化呈先降低后升高的趋势, 一般在抽穗期和灌浆期达到峰值, 但高砷风险试验组中土壤残渣态砷没有明显的变化规律。低砷风险组土壤酸可提取态砷、可还原态砷和可氧化态砷呈先升高后降低的趋势, 在孕穗期或抽穗期时含量最高; 且土壤残渣态砷的含量随含铁材料浓度的增加呈逐渐降低的趋势。**结论** 添加络合型含铁材料浓度为  $0.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  可以控制低砷风险土壤有效态砷在水稻生育期内的变化, 且有降低的趋势, 同时可以有效增加残渣态砷的含量, 对砷的固化效果明显。且稻米籽粒中砷含量最低, 但单独使用含铁材料对稻米籽粒砷含量的降低作用不显著( $P>0.05$ )。

**关键词:** 水稻; 砷形态; 生育期; 土壤砷固化

## Solidification effect of complex iron-containing materials on soil arsenic during different growth stages of rice and its safety study

CHEN Lu<sup>1</sup>, DU Li-Juan<sup>1,2</sup>, MI Yan-Hua<sup>1\*</sup>, YANG Xiao-Hong<sup>1</sup>, YIN Ben-Lin<sup>1,2</sup>

(1. *Quality Standardizing and Testing Technology Institute, Yunnan Academy of Agricultural Science, Kunming 650205, China*; 2. *Supervision & Testing Center for Farm Products Quality, Ministry of Agriculture and Countryside, Kunming Section, Kunming 650205, China*)

**ABSTRACT: Objective** To study the effect of completed iron-containing materials on the solidification of arsenic in soil and its effect on rice quality and safety. **Methods** Different arsenic background soils in Yunnan province were selected, and pot experiments with different concentrations of completed iron-containing materials were set up. The arsenic speciation of soils in different stages of rice growth was determined by soil arsenic grading continuous extraction method, and the content of arsenic in the grain after rice ripening was detected. **Results** With the growth of rice, the content of acid extractable arsenic, reducible arsenic and oxidizable arsenic in soil with high risk of

**基金项目:** 国家重点研发计划重点专项(2018YFD0800603)、云南省农业联合面上项目(2017FG001-059)

**Fund:** Supported by National Key Research and Development Plan Key Special Projects (2018YFD0800603) and Yunnan Agricultural Joint Program Projects (2017FG001-059)

\***通讯作者:** 米艳华, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: zhoumiqu@163.com

\***Corresponding author:** MI Yan-Hua, Professor, Institute of Agriculture Quality Standards & Testing Technique, Yunnan Academy of Agricultural Science, No.2238, Beijing Road, Panlong District, Kunming 650205, China. E-mail: zhoumiqu@163.com

arsenic will change. The change of acid extractable arsenic and reducible arsenic showed a trend of first decreasing and then increasing, which generally reached the peak at the heading stage and the filling stage of rice. However, there was no significant change of soil residue arsenic in the high arsenic risk test group. In the low-arsenic risk group, soil acid extracted arsenic, reducible arsenic and oxidizable arsenic increased first and then decreased, and the content was the highest at booting stage or heading stage. Moreover, the content of soil residual arsenic decreased with the increase of iron content. **Conclusion** Adding  $0.10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  iron material can control the effective state of arsenic in rice soil fertility during the period of change, and has a tendency to reduce, which can effectively increase the residual state arsenic content at the same time and the curing effect of arsenic. The arsenic content in rice grains is the lowest, but the effect of using iron-containing materials alone on the arsenic content of rice grains is not significant ( $P>0.05$ ).

**KEY WORDS:** rice; arsenic forms; growth stages; arsenic solidification of soil

## 1 引言

水稻作为重要的粮食作物,其质量安全与人体健康息息相关。水稻根系从土壤中吸收砷,随其他营养元素向上迁移逐渐在可食部位累积,导致生长在中度砷污染土壤中的水稻籽粒中的砷平均累积量高达  $0.725 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[1]</sup>, 远超国家食品安全标准,造成稻米砷超标。由于土壤的淹水条件可以增加重金属的毒性和生物有效性<sup>[2,3]</sup>,因此,与其他旱地作物(玉米、小麦、谷子)相比,水稻更容易遭受重金属砷的污染。云南省土壤 As 及其他重金属元素的地球化学特征研究表明<sup>[4]</sup>,30.0%的耕地土壤重金属含量超标,As 超标率较高的区域主要是滇东南石灰岩地区,其中红河北岸的个旧市典型矿区耕地土壤重金属污染更为严重,As 元素的含量比地壳和沉积岩的平均值高出数倍至数十倍<sup>[5-7]</sup>,抽样调查的 10 余种蔬菜中,砷浓度在  $0.74\sim 306 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  范围,平均值为  $135 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,100%超过了国家食品卫生标准规定的允许值( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),超标范围为 0.5~891 倍,平均超标 270 倍<sup>[8-10]</sup>。由于受土壤背景值、矿业开采、土壤酸化以及农事活动的影响,云南省农作物重金属超标问题日益突出,尤其是城郊集约区、滇东南地区和典型矿区土壤耕地重金属污染较为严重,农产品重金属超标现象已对区域居民具有较大的健康风险。

因此,固化降低土壤砷的生物有效性,阻控砷向作物的迁移成为研究的重点。目前,固化土壤砷的材料主要有含铁物质、含硫物质、稀土材料、钙盐等,其中以含铁、含硫物质效果表现较好<sup>[11]</sup>,已有相关研究表明铁能明显固化土壤砷,降低土壤砷向作物的迁移<sup>[12-14]</sup>。砷在土壤中主要以可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态<sup>[15]</sup>的形态存在,其中可交换态砷为易溶形态最易被生物吸收,主要通过扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在土壤表面<sup>[16]</sup>。碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态又被认为是可还原态,在还原条件下稳定性较差<sup>[17]</sup>。有机态又称有机物和硫化物结合态,在于土壤中可发生氧化。

残渣态很稳定,对重金属迁移和生物有效性影响很小。络合型含铁材料可以促使石灰性水稻土中易溶态砷、可还原态砷向较为稳定的有机态和残渣态转化,固化效果明显<sup>[18]</sup>。前期研究大部分是基于土壤培养试验,随着水稻的生长发育,含铁材料对水稻土壤中砷形态的变化及其对稻米籽粒中砷含量的影响研究不足。因此,本研究选取云南省 4 个地区不同砷含量土壤,通过水稻盆栽试验开展相关研究,降低实验污染,本研究不再额外添加砷元素,仅添加不同浓度络合型含铁材料,研究水稻生育期土壤不同形态砷含量的转化及络合型含铁材料对砷形态转化的影响,为进一步开展水稻土壤砷的钝化及保障稻米质量安全的奠定研究基础。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料、试剂与仪器

本实验土壤及水稻样品均采自室内盆栽试验。

硝酸(电子级,苏州晶瑞化学股份有限公司);高氯酸、氢氟酸、盐酸(优级纯,国药集团化学试剂北京有限公司)。

Elan DRC-e 电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS, 美国珀金埃尔默公司);ED54 石墨消解炉(北京莱伯泰科仪器股份有限公司莱伯泰科);BSA 224S-CW 电子天平( $0.0001 \text{ g}$ , 德国赛多利斯公司)。

### 2.2 试验设置

试验设置 2 组不同砷含量土壤,土壤背景值详见表 1。每组添加 4 组不同浓度的络合型含铁材料,该材料为云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所提供,其基本元素含量信息见表 2。添加浓度(以 Fe 计)分别为:CK 处理:  $0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 1 处理:  $0.05 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 2 处理:  $0.10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 3 处理:  $0.15 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,水稻盆栽试验在云南省农业科学院科研基地中进行,采用  $50 \text{ cm}\times 30 \text{ cm}\times 40 \text{ cm}$  的塑料盆,每盆装土  $40.0 \text{ kg}$ 。分别在水稻分蘖期、茎生长期、孕穗期、抽穗期

和灌浆期 5 个水稻重要生育时期采集种植土壤进行砷形态分析,并测定收获的稻米籽粒中砷含量。

### 2.3 测定指标与方法

土壤基本理化性质按土壤农化常规分析法测定<sup>[19]</sup>。土壤砷测定 GB/T 22105.2-2008 《土壤质量总汞、总砷、总铅的测定原子荧光法》<sup>[20]</sup>。土壤砷形态分级采用 Wenzel 等建立的提取方法修改而来<sup>[21]</sup>,具体方法见表 3。稻米籽粒砷含量测定参照 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量的测定方法进行检验》等方法<sup>[22,23]</sup>。

### 2.4 数据分析

采用 SPSS 19.0 统计分析软件和 Microsoft Excel 2010 进行数据分析,origin9.0 软件绘图。

## 3 结果与分析

### 3.1 不同生育时期水稻种植土壤有效态砷含量的变化

土壤中砷的形态会随着水稻的生长发生变化,添加不同浓度的络合型含铁材料对不同形态的砷含量也会发生改变,详见表 4。本实验设置了土壤砷风险较低的 A 组和土壤砷风险较高的 B 组。其中 A 组土壤砷含量低于国家标

准风险值  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 设为试验的对照组; B 组土壤砷含量为  $119.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 约为国家标准风险值的 4 倍, 设置为土壤砷高风险试验组。对照组不添加络合型含铁材料 A0 处理, 随着水稻生长, 酸可提取态砷、可还原态砷和可氧化态砷的含量均较低, 且变化幅度不大, 仅在孕穗期酸可提取态砷和可氧化态砷的含量达到最大值。添加  $0.05 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  浓度络合型含铁材料的 A1 处理酸可提取态砷含量在孕穗期达到最大值  $0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 可还原态随着水稻的生长呈逐渐升高, 抽穗期含量最高  $0.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 灌浆期时又降至  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 可氧化态砷含量从分蘖期开始逐渐升高, 其含量在抽穗期之前均未超过  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 但灌浆期却高达  $7.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。添加  $0.10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  浓度络合型含铁材料的 A2 处理, 酸可提取态砷和可还原态砷呈先升高后降低的趋势, 在抽穗期时达到峰值, 分别为  $0.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 可氧化态砷在灌浆期时出现了明显的增加。添加  $0.15 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  络合型含铁材料的 A3 处理酸可提取态砷含量较低, 在抽穗期时达到最高,  $0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 可还原态砷在抽穗期之前含量均低于  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 但在抽穗期和灌浆期出现显著增加, 分别为  $0.91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 可氧化态砷在灌浆期达到最高。添加不同浓度络合型含铁材料, 土壤砷形态的含量表现不同。

表 1 供试土壤背景值

Table 1 Test of soil background value

处理	pH	有机质 ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	氮(以 N 计) /%	全磷(以 P 计) ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全钾(以 K 计) /%	砷(以 As 计) ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	农用地土壤污染风险筛选值砷含量 GB15618-2018
A	6.42	37.4	0.148	770	1.06	29.70	水田 $\text{pH} < 5.5$ , $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
B	5.09	33.4	0.224	1144	3.06	119.03	水田 $5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ , $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

注: A 组为砷风险低土壤, B 组为砷风险较高土壤。

表 2 络合型含铁材料基本元素含量

Table 2 Content of basic elements in complex iron-bearing materials

	pH	铁(以 Fe 计) ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全磷(以 P 计) ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	铬(以 Cr 计) ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	铜(以 Cu 计) ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	砷(以 As 计) ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
络合型含铁材料	4.25	152850	84.865	1.0645	1.5295	6.432

表 3 土壤砷连续分级提取方法

Table 3 Sequential extraction procedures for fractionation of arsenic in soil

不同形态	浸提剂	提取条件	SSR*	洗涤步骤
非专性吸附态(酸可提取态)	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 振荡 4 h	1:40	
专性吸附态(可还原态)	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 振荡 16 h	1:25	
无定形和弱结晶铁铝或 铁锰水氧化物结合态(可氧化态)	$0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铵, pH3.25 缓冲液	$20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 振荡 4 h	1:25	$0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铵, pH 3.25, SSR: 1:12.5, 避光振荡 10 min

注: SSR: 样品与浸提液的比值。

表 4 水稻生育期有效态砷含量的变化(n=3)  
Table 4 Changed of available arsenic content in rice during growth period (n=3)

试验处理	生育期	砷形态	平均含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )	试验处理	生育期	砷形态	平均含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )	试验处理	生育期	砷形态	平均含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )	试验处理	生育期	砷形态	平均含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )
A0	分蘖期	酸可提取态	0.02±0.001 <sup>aA</sup>	A1	分蘖期	酸可提取态	0.01±0.000 <sup>aA</sup>	A2	分蘖期	酸可提取态	0.01±0.000 <sup>aA</sup>	A3	分蘖期	酸可提取态	0.01±0.000 <sup>aA</sup>
		可还原态	0.01±0.000 <sup>aA</sup>			可还原态	0.03±0.001 <sup>aA</sup>			可还原态	0.03±0.001 <sup>aA</sup>				
		可氧化态	0.06±0.001 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.08±0.001 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.15±0.003 <sup>aA</sup>				
A1	茎生长期	酸可提取态	0.06±0.002 <sup>aA</sup>	茎生长期	茎生长期	酸可提取态	0.09±0.002 <sup>aA</sup>	茎生长期	茎生长期	酸可提取态	0.02±0.001 <sup>aA</sup>	茎生长期	茎生长期	酸可提取态	0.03±0.001 <sup>aA</sup>
		可还原态	0.04±0.001 <sup>aA</sup>			可还原态	0.06±0.001 <sup>aA</sup>			可还原态	0.03±0.001 <sup>aA</sup>				
		可氧化态	0.20±0.006 <sup>bB</sup>			可氧化态	0.17±0.003 <sup>bB</sup>			可氧化态	0.15±0.005 <sup>bB</sup>				
A2	孕穗期	酸可提取态	0.11±0.003 <sup>bB</sup>	孕穗期	孕穗期	酸可提取态	0.13±0.003 <sup>bB</sup>	孕穗期	孕穗期	酸可提取态	0.05±0.002 <sup>aA</sup>	孕穗期	孕穗期	酸可提取态	0.05±0.001 <sup>aA</sup>
		可还原态	0.05±0.002 <sup>aA</sup>			可还原态	0.07±0.002 <sup>aA</sup>			可还原态	0.05±0.001 <sup>aA</sup>				
		可氧化态	0.23±0.001 <sup>bA</sup>			可氧化态	0.21±0.015 <sup>bA</sup>			可氧化态	0.26±0.013 <sup>bA</sup>				
A3	抽穗期	酸可提取态	0.08±0.001 <sup>aA</sup>	抽穗期	抽穗期	酸可提取态	0.09±0.003 <sup>aA</sup>	抽穗期	抽穗期	酸可提取态	0.18±0.007 <sup>bB</sup>	抽穗期	抽穗期	酸可提取态	0.15±0.006 <sup>aB</sup>
		可还原态	0.11±0.001 <sup>aA</sup>			可还原态	0.10±0.003 <sup>aA</sup>			可还原态	0.13±0.006 <sup>aA</sup>				
		可氧化态	0.06±0.001 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.05±0.001 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.10±0.004 <sup>aA</sup>				
B0	灌浆期	酸可提取态	0.08±0.002 <sup>aA</sup>	灌浆期	灌浆期	酸可提取态	0.07±0.002 <sup>aA</sup>	灌浆期	灌浆期	酸可提取态	0.05±0.002 <sup>aA</sup>	灌浆期	灌浆期	酸可提取态	0.07±0.002 <sup>aA</sup>
		可还原态	0.01±0.001 <sup>aA</sup>			可还原态	0.01±0.000 <sup>aA</sup>			可还原态	0.03±0.001 <sup>aA</sup>				
		可氧化态	9.66±0.151 <sup>bB</sup>			可氧化态	7.21±0.210 <sup>bB</sup>			可氧化态	7.20±0.123 <sup>bB</sup>				
B1	分蘖期	酸可提取态	0.17±0.007 <sup>aA</sup>	分蘖期	分蘖期	酸可提取态	0.30±0.011 <sup>aA</sup>	分蘖期	分蘖期	酸可提取态	0.20±0.006 <sup>aA</sup>	分蘖期	分蘖期	酸可提取态	0.53±0.029 <sup>aB</sup>
		可还原态	0.27±0.010 <sup>aA</sup>			可还原态	0.40±0.015 <sup>aB</sup>			可还原态	0.45±0.011 <sup>bB</sup>				
		可氧化态	0.15±0.007 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.99±0.032 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.84±0.010 <sup>aA</sup>				
B2	茎生长期	酸可提取态	0.38±0.013 <sup>aA</sup>	茎生长期	茎生长期	酸可提取态	0.53±0.018 <sup>aA</sup>	茎生长期	茎生长期	酸可提取态	0.61±0.023 <sup>aB</sup>	茎生长期	茎生长期	酸可提取态	0.68±0.045 <sup>aB</sup>
		可还原态	1.01±0.302 <sup>bA</sup>			可还原态	0.92±0.037 <sup>aA</sup>			可还原态	0.90±0.033 <sup>bA</sup>				
		可氧化态	0.28±0.012 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.29±0.014 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.33±0.002 <sup>bA</sup>				
B3	孕穗期	酸可提取态	0.24±0.015 <sup>aA</sup>	孕穗期	孕穗期	酸可提取态	0.20±0.011 <sup>aA</sup>	孕穗期	孕穗期	酸可提取态	0.40±0.011 <sup>bB</sup>	孕穗期	孕穗期	酸可提取态	0.29±0.009 <sup>bA</sup>
		可还原态	1.06±0.306 <sup>bC</sup>			可还原态	0.63±0.020 <sup>bB</sup>			可还原态	0.15±0.006 <sup>aA</sup>				
		可氧化态	0.24±0.015 <sup>aA</sup>			可氧化态	0.63±0.020 <sup>bB</sup>			可氧化态	0.15±0.006 <sup>aA</sup>				

续表 4

试验处理	生育期	砷形态	平均含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )	试验处理	生育期	砷形态	平均含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )	试验处理	生育期	砷形态	平均含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )	试验处理	生育期	砷形态	平均含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )
B0	抽穗期	酸可提取态	0.54±0.030 <sup>bA</sup>	B1	抽穗期	酸可提取态	0.52±0.017 <sup>bA</sup>	B2	抽穗期	酸可提取态	0.42±0.013 <sup>bA</sup>	B3	抽穗期	酸可提取态	0.61±0.056 <sup>bA</sup>
		可还原态	0.24±0.012 <sup>ab</sup>			可还原态	0.16±0.008 <sup>aA</sup>			可还原态	0.15±0.005 <sup>aA</sup>			可还原态	0.25±0.033 <sup>ab</sup>
		可氧化态	2.84±0.304 <sup>cb</sup>			可氧化态	1.56±0.215 <sup>ca</sup>			可氧化态	1.52±0.372 <sup>ca</sup>			可氧化态	3.95±0.210 <sup>cc</sup>
B0	灌浆期	酸可提取态	0.23±0.026 <sup>aA</sup>	灌浆期	酸可提取态	0.41±0.020 <sup>ab</sup>	灌浆期	酸可提取态	0.42±0.020 <sup>ab</sup>	灌浆期	酸可提取态	0.28±0.010 <sup>bA</sup>	灌浆期	酸可提取态	0.14±0.008 <sup>aA</sup>
		可还原态	0.43±0.033 <sup>aA</sup>			可还原态		0.68±0.024 <sup>ab</sup>			可还原态	0.28±0.010 <sup>bA</sup>			可还原态
		可氧化态	3.08±0.381 <sup>bb</sup>		可氧化态	4.40±0.169 <sup>bc</sup>		可氧化态	1.08±0.540 <sup>bA</sup>		可氧化态	2.10±0.319 <sup>bA</sup>			

注: 不同字母代表多因素方差比较的结果, 同行数据后不同字母表示差异显著( $P<0.05$ )。

高砷风险试验组 B 的酸可提取态砷、可还原态砷和可氧化态砷的含量显著高于 A 组, 部分形态砷含量是 A 组含量的 30 倍。未添加络合型含铁材料处理 B0 酸可提取态砷含量分蘖期最低  $0.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 到茎生长期上升为  $0.52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 孕穗期又降至  $0.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 抽穗期再次上升至  $0.54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 灌浆期再次下降至  $0.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 可还原态砷先出现小幅上升后下降至最低  $0.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 到灌浆期时再次升高至  $0.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 可氧化态砷随着水稻生长逐渐升高, 在灌浆期时达到最高  $3.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。高砷风险组添加  $0.05 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  浓度络合型含铁材料 B1 处理, 酸可提取态砷在  $0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  小幅度上下浮动。可还原态砷自分蘖期后逐渐降低, 抽穗期达到最低值  $0.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 但到灌浆期时出现显著上升, 至  $0.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。可氧化态砷在孕穗期时缓慢降至最低  $0.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 之后呈上升趋势在灌浆期时显著升高至  $4.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。高砷风险组添加  $0.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  浓度络合型含铁材料 B2 处理, 酸可提取态砷从分蘖期的  $0.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  缓慢上升, 其中茎生长期含量增加明显, 之后稳定在  $0.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  左右。可还原态砷进入孕穗期后出现显著的降低, 在抽穗期时达最低值  $0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。可氧化态砷含量在  $0.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  上下波动。高砷风险组添加  $0.15 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  浓度络合型含铁材料 B3 处理, 酸可提取态砷呈先升高后降低再升高后降低的动态波动, 最高值出现在茎生长期  $0.74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 最低值为灌浆期  $0.14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。可还原态砷在  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  上下浮动。可氧化态砷含量显著高于其他两组形态含量, 最高可达  $3.95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

综上所述, 高砷风险土壤添加络合型含铁材料后可以显著改变水稻营养生长期(包含分蘖期、茎生长期、孕穗期和抽穗期)的砷形态含量; 但在水稻灌浆期可还原态砷和可氧化态砷均出现显著降低, 甚至低于低砷风险处理。

### 3.2 不同生育时期水稻土壤残渣态砷的分布特征

水稻不同生育时期种植土壤中重金属砷可提取态和残渣态相差较大, 5 组土壤样品平均可提取态砷在水稻分蘖期、茎生长期、孕穗期、抽穗期、灌浆期分别占砷全量的 9.55%、10.81%、14.52%、12.94%和 17.78%, 残渣态砷在水稻分蘖期、茎生长期、孕穗期、抽穗期、灌浆期分别占砷全量的 90.78%、88.83%、84.10%、86.61%和 81.67%。各生育期土壤中可提取态砷排序为灌浆期>孕穗期>抽穗期>茎生长期>分蘖期, 残渣态砷排序为分蘖期>茎生长期>抽穗期>孕穗期>灌浆期。可见, 水稻种植土壤主要以性质稳定、不易释放的残渣态形式存在, 这与郎春燕等<sup>[15]</sup>的结论相吻合。可提取态砷随水稻的生长发育含量在不断增多, 尤以灌浆期所占比重最高。种植土壤中可提取态砷的比例越高, 越易释放出来造成二次污染, 具有较高的生态风险。由图 1 可以看出, 低砷风险试验组和高砷风险试验组添加络合型含铁材料后土壤残渣态砷的分布发生显著改变。其中低砷风险组 A0、A1、A2 和 A3 除分蘖期时 A3 组出现显著增加外, 在茎生长期、孕穗期、抽穗期和灌浆期时均表现为随着添加络合型含铁材料浓度的增加土壤残渣态砷的含量呈逐渐降低的趋势。添加  $0.15 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的络合型含铁材料 A3 试验组降幅最大, 但在分蘖期却出现了残渣态砷的急剧增加。添加  $0.10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  含铁材料 A2 试验组的降幅仅次于 A3, 且在水稻全生育期都保持稳定。高砷试验组 B0、B1、B2 和 B3 在水稻不同生育期内对土壤残渣态砷含量的影响不同, 分蘖期、孕穗期和灌浆期 B0、B1、B2 和 B3 试验组的土壤残渣态砷含量均高于茎生长期和抽穗期。添加不同浓度含铁材料在高砷风险试验组中没有明显的变化规律, 这可能与高砷风险土壤中的环境更为复杂有关, 仅添加络合型含铁材料对高砷风险土壤的固化效果不显著( $P>0.05$ ), 仍需要进一步的研究。

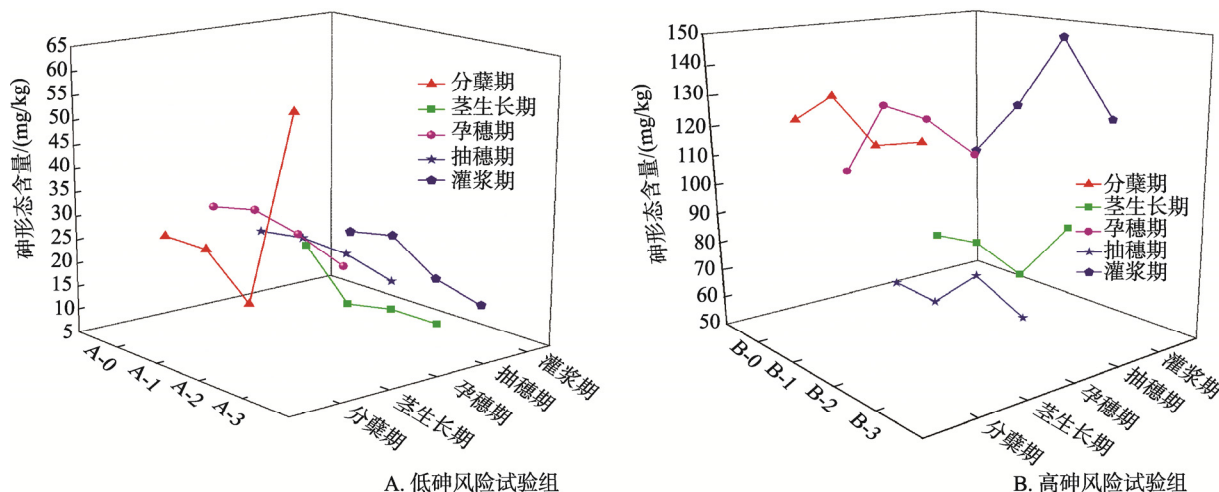


图 1 水稻生育期内 A 组、B 组添加不同浓度络合型含铁材料土壤残渣态砷的分布特征(n=3)

Fig.1 Distribution of arsenic in soil residue state in A and B groups with different concentration of iron-bearing materials during rice growing period (n=3)

### 3.3 含铁材料对稻米籽粒砷含量的影响

添加不同浓度的含铁材料对水稻籽粒中砷含量的影响存在差异。土壤砷风险较低的A组和土壤砷风险较高的B组的试验处理中,水稻籽粒中砷含量均表现出随着添加含铁材料浓度的增加逐渐降低,但添加浓度达 $0.15\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时砷含量再次表现为升高。本实验中单纯添加含铁材料对水稻籽粒中砷含量有一定的降低作用但并不显著,如表5。且添加含铁材料的浓度也不是越高越好,试验中添加含铁材料浓度为 $0.10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时稻米籽粒中的砷含量最低。

表5 水稻籽粒中砷含量( $n=3$ )  
Table 5 Arsenic content in rice grain

处理	籽粒砷含量/(mg/kg)	处理	籽粒砷含量/(mg/kg)
A0	2.279±0.0097 <sup>a</sup>	B0	8.954±0.0080 <sup>b</sup>
A1	1.964±0.0019 <sup>b</sup>	B1	8.151±0.0032 <sup>b</sup>
A2	1.769±0.0067 <sup>c</sup>	B2	6.228±0.0027 <sup>c</sup>
A3	1.859±0.0041 <sup>b</sup>	B3	13.899±0.3571 <sup>a</sup>

注:不同字母代表差异显著( $P<0.05$ ),相同字母代表差异不显著( $P>0.05$ )。

## 4 结论

改进BCR连续浸提法<sup>[17]</sup>是一种适用于云南稻田土壤砷形态研究的分级提取方法。本文通过添加新型络合型含铁材料对水稻土壤中砷形态转化进行分析,结果显示在水稻种植初期,可提取态砷和残渣态砷相差较大,残渣态砷占砷总量的90.78%,可提取态砷占砷总量的9.55%。在整个水稻生育期内,土壤中砷均主要以残渣态(81.67%~90.78%)为主,其次是可氧化态>酸可提取态>可还原态,有效态砷含量最低。这与根际及非根际土壤砷形态随水稻不同生育期迁移转化规律结果相似<sup>[23]</sup>,且残渣态砷随水稻生长呈下降趋势。说明残渣态砷是水稻土壤中的主要存在形态,可氧化态砷、酸可提取态砷、可还原态砷及有效态砷随着水稻生长逐渐发生变化,这可能是水稻生长过程中根系分泌物促使土壤砷形态转变,造成在水稻不同生育时期各形态砷含量的差异<sup>[24-26]</sup>,但盆栽试验条件限制这种差异不显著( $P>0.05$ )。同时,一些学者<sup>[27]</sup>也指出,稻田土壤中砷的形态与水稻的受害程度密切相关。水稻的受害程度顺序为可还原态砷>酸可提取态砷>可氧化态砷>残渣态砷。可还原态砷是土壤中毒性最强的一种砷形态,虽然在土壤样品中的含量最低,但这部分砷对水稻及周围环境的危害最大<sup>[28]</sup>,毒性最强,同时也更易于水稻吸收。因此,水稻各生育期土壤中可还原态砷的含量变化能直接反应水稻的砷受害程度。本实验结果也表明单独添加含铁材料对稻米籽粒中砷含量的降低作用不显著( $P>0.05$ )。

## 参考文献

- [1] 薛培英. 土壤-水稻体系中砷的迁移转化及其影响机制研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2008.
- [2] 薛 PY. Study on transportation and translation of arsenic in the soil-rice system and possible mechanisms [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2008.
- [3] 龙水波, 曾敏, 周航, 等. 不同水分管理模式对水稻吸收土壤砷的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(4): 1003-1008.
- [4] Long SB, Zeng M, Zhou H, et al. Effects of different water management modes on soil arsenic uptake by rice plants [J]. Acta Sci Circumst, 2014, 34(4): 1003-1008.
- [5] 张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 等. 水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(7): 2837-2846.
- [6] Zhang XX, Zhang XX, Zheng YJ, et al. Accumulation of S, Fe and Cd in rhizosphere of rice and their uptake in rice with different water managements [J]. Environ Sci, 2013, 34(7): 2837-2846.
- [7] 李丽辉, 王宝禄. 云南省土壤As、Cd元素地球化学特征[J]. 物探与化探, 2008, 32(5): 497-501.
- [8] Li LH, Wang BL. Geochemical characteristics of As and Cd in soils of Yunnan province [J]. Geophys Geochem Explor, 2008, 32(5): 497-501.
- [9] 张德刚, 刘艳红, 张虹, 等. 个旧矿区土壤重金属污染研究进展[J]. 金属矿山, 2009, (S): 807-810.
- [10] Zhang DG, Liu YH, Zhang H, et al. Research progress on soil heavy metal pollution of Gejiu [J]. Metal Mine, 2009, (S): 807-810.
- [11] 谈树成, 赵筱青, 薛传东. 云南省个旧市的环境问题与可持续发展[J]. 中国人口资源与环境, 2000, 10(1): 89-90.
- [12] Tan SC, Zhao XQ, Xue CD. Environmental problems and sustainable development in Gejiu city, Yunnan province [J]. China Popul, Res Environ, 2000, 10(1): 89-90.
- [13] 谢华, 刘晓海, 陈同斌, 等. 大型古老锡矿影响区土壤和蔬菜重金属含量及其健康风险[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3503-3507.
- [14] Xie H, Liu XH, Chen TB, et al. Concentration and health risk of heavy metals in vegetables and soils in region affected by ancient tin ore [J]. Environ Sci, 2008, 29(12): 3503-3507.
- [15] 戴文娇. 类芦对铅的耐性及吸收富集研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [16] Dai WJ. Lead tolerance and accumulation in *Neyraudia reynaudiana* (kunth) Keng [D]. Kunming: Kunming University of Science & Technology, 2008.
- [17] 甘风伟, 方维章, 王训练. 锡矿尾矿库土壤-食用马铃薯和豌豆中重金属污染状况[J]. 生态环境, 2008, 17(5): 1847-1852.
- [18] Gan FW, Fang WL, Wang XL. The heavy metal contamination in soil-potato and pea of tin tailings [J]. Ecol Environ, 2008, 17(5): 1847-1852.
- [19] 唐彬, 邱亚群, 胡立琼, 等. 含铁材料修复砷污染土壤的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(12): 3692-3695.
- [20] Tang B, Qiu YQ, Hu LQ, et al. Research advances of remedying arsenic-contaminated soil by iron-containing material [J]. J Anhui Agric, 2014, 42(12): 3692-3695.
- [21] 程艳, 陈璐, 米艳华, 等. 络合型含铁材料对砷胁迫下水稻生理生化特性及砷累积的影响[J]. 生态学杂志, 2019, 38(8): 2482-2489.
- [22] Cheng Y, Chen L, Mi YH, et al. Effects of complexed iron-bearing

- material on physiological and biochemical characteristics and arsenic accumulation in *Oryza sativa* L. under arsenic stress [J]. *Chin J Ecol*, 2019, 38(8): 2482–2489.
- [12] 文武, 曾敏, 罗岳平, 等. 含铁材料和稀土材料对矿区土壤 As 的固定效果[J]. *水土保持学报*, 2011, 25(5): 200–202.  
Wen W, Zeng M, Luo YP, *et al.* Effects of immobilization of arsenic in mining area soil by iron-containing materials and rare-earth materials [J]. *J Soil Water Conserv*, 2011, 25(5): 200–202.
- [13] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同水分条件下铁基氧化物对土壤砷的稳定化效应研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(10): 3252–3260.  
Fei Y, Yan XL, Liao XY, *et al.* Effects of iron-based oxides on arsenic stabilization in soils of different water contents [J]. *Acta Sci Circumst*, 2015, 35(10): 3252–3260.
- [14] Heather JS, Karen EE, Allison MG. Study of iron nanoparticles in soil for remediation of arsenic [J]. *J Nanopart Res*, 2011, 13(6): 2387–2397.
- [15] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate, trace metals [J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844–851.
- [16] Stoltz E, Greger M. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings [J]. *Environ Exp Botany*, 2002, 47(10): 271–280.
- [17] 邓晓霞, 米艳华, 黎其万, 等. 利用改进的 BCR 法和 Tessier 法提取稻田土壤中 Pb、Cd 的对比研究[J]. *江西农业学报*, 2016, 28(9): 64–68.  
Deng XX, Mi YH, Li QW, *et al.* Comparative study on extraction of Pb and Cd from paddy soils by modified BCR method and Tessier method [J]. *Acta Agric Jiangxi*, 2016, 28(9): 64–68.
- [18] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(4): 1599–1604.  
Hu LQ, Zeng M, Lei M, *et al.* Stabilization effects of iron-containing materials on arsenic in contaminated paddy soils [J]. *Chin J Environ Eng*, 2014, 8(4): 1599–1604.
- [19] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.  
Bao SD. *Soil agrochemical analysis* [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [20] GB/T 22105.2-2008 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法[S].  
GB/T 22105.2-2008 Soil mass determination of total mercury, total arsenic and total lead-Atomic fluorescence spectrometry [S].
- [21] Wenzel WW, Kirchbaume N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 436(2): 309–323
- [22] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].  
GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].
- [23] 黎少豪, 雷宁生, 吴训. 不同前处理方法对食品中总砷含量测定结果的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(5): 1305–1310.  
Li SH, Lei NS, Wu X. Effects of different pretreatment methods on determination results of total arsenic contents in foods [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(5): 1305–1310.
- [24] 朱姗姗, 张雪霞, 王平, 等. 多金属硫化物矿区水稻根际土壤中重金属形态的迁移转化[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(5): 944–952.  
Zhu SS, Zhang XX, Wang P, *et al.* Effects of rhizosphere environment of rice on bioavailability and mobility of Cd, Cu, Pb and Zn in AMD polluted paddy soil [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2013, 32(5): 944–952.
- [25] 杨文弢, 王英杰, 周航, 等. 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 694–699.  
Yang WT, Wang YJ, Zhou H, *et al.* Transformation and mobility of arsenic in the rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages of rice [J]. *Environ Sci*, 2015, 36(2): 694–699.
- [26] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(2): 437–444.  
Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al.* Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil [J]. *China Environ Sci*, 2014, 34(2): 437–444.
- [27] 王俊, 王青青, 蒋珍茂, 等. 腐殖酸对外源砷在土壤中形态转化和有效性的影响[J]. *土壤*, 2018, 50(3): 522–529.  
Wang J, Wang QQ, Jiang ZM, *et al.* Transformation and bioavailability of exogenous as inn soil as influenced by humic acids and its active components [J]. *Soils*, 2018, 50(3): 522–529.
- [28] 徐加宽, 杨连新, 王余龙, 等. 水稻对重金属元素的吸收与分配机理的研究进展[J]. *植物学通报*, 2005, 22(5): 614–622.  
Xu JK, Yang LX, Wang YL, *et al.* Advances in the study uptake and accumulation of heavy metal in rice (*Oryza sativa*) and its mechanisms [J]. *Chin Bull Botany*, 2005, 22(5): 614–622.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



陈 璐, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: 359543104@qq.com

米艳华, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: zhoumiqu@163.com