

根际-非根际土壤砷形态与三七根部砷赋存形态的相关性研究

陈璐¹, 米艳华^{1*}, 王云美¹, 杜丽娟^{1,2}, 和丽忠^{1,2}, 李倩^{1,2}, 王文治¹

[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** 探究三七生长的根际-非根际土壤中砷形态与三七根部砷赋存形态的相关性。**方法** 选取云南省典型砷污染土壤, 以盆栽试验的方式, 采用土壤砷形态分级连续浸提法和植物砷形态分级提取法进行研究。**结果** (1)根际-非根际土壤(GJ、KM)中各砷形态含量由高到低的总体趋势为: 残渣形态砷>结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态砷>无定形和弱结晶铁铝、铁锰水氧化物结合形态砷>专性吸附形态砷>非专性吸附形态砷, 残渣形态砷所占比重最大, 可达 62.79%~86.10%。受根部活动的影响, 非专性吸附态砷的含量均为根际土>非根际土。(2)三七根部砷的赋存形态为 F_1 最高, 含量为 2.41~7.60 mg/kg。 F_{HAc} 和 F_{HCl} 虽迁移活性较弱但其所占的比例却不容忽视, 最高可达 25.85%。(3)根际-非根际土壤中不同砷形态与土壤总砷均呈正相关, 其中残渣形态 $R^2=0.976$, $P<0.01$ 。根际土中活性较强的非专性吸附形态砷 $R^2=0.499$, $P<0.05$ 。(4)高砷土壤中砷形态与三七根部砷赋存形态间呈极显著相关, $R^2=0.992$, $P<0.001$ 。**结论** 中高砷土壤和中等砷土壤非根际土壤中的砷形态与三七根部砷赋存形态的相关系数较根际土壤有所升高, 具有潜在的砷毒害风险。**关键词:** 三七; 砷形态; 根际土壤; 非根际土壤

Study on the correlation between arsenic forms in rhizosphere and non-rhizosphere soils and arsenic occurrence forms in *Panax notoginseng* roots

CHEN Lu¹, MI Yan-Hua^{1*}, WANG Yun-Mei¹, DU Li-Juan^{1,2}, HE Li-Zhong^{1,2}, LI Qian^{1,2}, WANG Wen-Zhi¹

[1. Agri-food Quality Standard and Testing Technology Institute, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650205, China; 2. Supervision and Testing Center for Farm Products Quality (Kunming), Ministry of Agriculture, Kunming 650205, China]

ABSTRACT: Objective To explore the correlation between arsenic forms in rhizosphere and non-rhizosphere soils of *Panax notoginseng* and arsenic occurrence forms in *Panax notoginseng* roots. **Methods** The typical arsenic contaminated soil in Yunnan province was selected and studied by pot experiment, using soil arsenic form grading

基金项目: 云南省科技创新及成果转化试点专项项目(202102AE090036-04)、云南省重大科技专项计划项目(202102AE090011)、国家重点研发计划重点专项项目(2018YFD0800603)

Fund: Supported by the Pilot Special Project of Scientific and Technological Innovation and Achievement Transformation of Yunnan Academy of Agricultural Sciences (202102AE090036-04), the Yunnan Province Major Science and Technology Special Program (202102AE090011), and the National Key Research and Development Program of China (2018YFD0800603)

***通信作者:** 米艳华, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。E-mail: zhoumiqu@163.com

***Corresponding author:** MI Yan-Hua, Professor, Agri-food Quality Standard and Testing Technology Institute, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Panlong District, Kunming 650205, China. E-mail: zhoumiqu@163.com

continuous extraction method and plant arsenic form grading extraction method. **Results** (1) The general trend of arsenic form content in rhizosphere and non-rhizosphere soils (GJ, KM) from high to low was: Residue form arsenic>crystalline iron manganese or iron aluminum hydrated oxide combined form arsenic>amorphous and weak crystalline iron aluminum or iron manganese hydrated oxide combined form arsenic>specific adsorption form arsenic>non-specific adsorption form arsenic. The proportion of residue form arsenic was the largest, up to 62.79%–86.10%. Affected by root activity, the content of non specific adsorbed arsenic was rhizosphere soil>non rhizosphere soil. (2) The occurrence form of arsenic in the root of *Panax notoginseng* was F_r , with the highest content of 2.14–7.60 mg/kg. Although the migration activity of F_{HAc} and F_{HCl} was weak, their proportion could not be ignored, up to 25.85%. (3) Different forms of arsenic in rhizosphere and non-rhizosphere soils were positively correlated with total arsenic in soil, in which residue form $R^2=0.976$, $P<0.01$. The non specific adsorption form of arsenic with strong activity in rhizosphere soil $R^2=0.499$, $P<0.05$. (4) There was a very significant correlation between arsenic forms in high arsenic soil and arsenic occurrence forms in *Panax notoginseng* roots, $R^2=0.992$, $P<0.001$. **Conclusion** The correlation coefficient between arsenic forms in non rhizosphere soil and arsenic occurrence forms in *Panax notoginseng* root is higher than that in rhizosphere soil, which has potential arsenic toxicity risk.

KEY WORDS: *Panax notoginseng*; arsenic forms; rhizosphere soil; non-rhizosphere soil

0 引言

三七[*Panax notoginseng* (Burk.) F.H. Chen]是五加科人参属植物,是多年生名贵草本,是“云南白药”的主要成分之一,在中医药研究领域占有重要位置。三七喜温暖且荫湿,种植土壤为疏松的弱酸性红壤或棕红壤,生长条件和环境要求严苛,集中分布在云南省文山州境内,广西等地有少量分布^[2]。近年来,三七经济效益的持续攀升,农户不断地扩大种植面积,加之三七种植土壤连作障碍的影响,导致文山州境内适宜种植三七的土壤面积不断减少。为寻找适合的廉价土地进行三七的种植,种植户开始在文山周边地区如红河、曲靖、昆明等地进行“租地种七”,且三七种植面积正在逐步扩大。但相当一部分种植户,只关注病、虫害的防治,大量地施用农药,对三七种植土壤质量状况及周边的环境不关注,从而造成了部分产出的三七存在重金属含量超标等问题,危及人体健康。在前期的调查和分析中发现云南省部分三七产地土壤砷污染、三七根部砷超标现象日趋严重^[3-5]。祖艳群等^[6]开展了三七土壤砷含量的空间分布特征研究,同时还探讨了土壤理化性质对三七不同部位砷的含量影响。针对三七中砷的累积特征及其对人体健康的风险进行评价,评价结果显示土壤砷含量过高直接影响三七根部砷含量,将对人体健康产生较大的风险^[7]。

根际是植物根系在生长活动过程中从化学、物理和生物学等方面对土壤产生影响的微域环境^[8-9],其中的重金属形态及其有效性会直接影响植物的生长。根际土壤环境的重金属迁移趋势为从土壤到植物根部,作物根际土壤中重金属有效形态含量远高于非根际土壤,主要是

植物根系生长作用对土壤微生物活性起到加强作用,从而改变重金属的含量与形态^[10-12]。已有研究表明重金属的毒性效应与重金属的形态相关^[8,13],一些学者利用连续分级提取法将重金属分为非专性吸附形态、专性吸附形态、无定形和弱结晶铁铝、铁锰水化氧化物结合形态、结晶铁锰或铁铝水化氧化物结合形态和残渣形态 5 种^[14-18]。其中非专性吸附态和专性吸附态又被称为可交换态,具有易迁移、生物有效性高等特性,而其他 3 种形态统称为难溶性金属形态^[19]。在水稻根际环境的研究中,水稻根系能影响根际中金属形态的变化和迁移能力,对 Cd 的影响较强^[20];水稻各生育期根际和非根际土壤中交换态砷(AE-As)含量均低于水稻种植前,且各形态砷含量表现为:残渣态>铁型砷>铝型砷>钙型砷>交换态砷^[21]。目前,已有对三七的研究多集中在砷累积的影响因素方面^[22-24],对三七根际-非根际环境的研究相对匮乏。因此,本研究选取云南省典型砷背景值高的土壤为供试土壤,三七为供试作物,通过盆栽实验,采用土壤砷形态分级连续浸提法和植物砷形态分级提取方法,针对三七生长的根际-非根际土壤环境中砷形态与三七中砷的赋存形态相关性进行探究,以期建立有效防控三七质量安全的种植管理技术模式提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

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,国药集团化学试剂有限公司)。Elan DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(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); BSA 224S-CW 电子天平(精度 0.0001 g, 德国赛多利斯公司)。

1.2 试验方法

盆栽试验用土为具有代表性的高砷土壤、中高砷土壤、中度砷土壤和相对清洁的低砷土壤。具体取样点及其基本性质见表 1。为保证试验的顺利进行,三七选用 1 年生健壮的籽条进行盆栽试验。

盆栽试验设置在遮荫网棚中,并模拟三七种植地环境,棚内透光率 8%~12%、温度 15~25 °C,通风条件较好。每 3 个三七籽条栽种于 1 个 400 目尼龙网袋中,网袋长×直径为 15 cm×8 cm,种植深度 3~5 cm。将栽种好的尼龙网袋均匀置于筐中,将供试土壤填装至与网袋土壤齐平。尼龙网袋内即为根际土(rhizosphere, 简称为 R),网袋外为非根际土(non-rhizosphere, 简称为 NR)。三七生长期定期喷水及防虫害的农药。待三七出苗后长至 10~15 cm 时,收获取样。植物样品分根、茎、叶用清水洗净泥土,再用去离子水反复冲洗干净,吸干多余水分,−80 °C 下冷冻备用。用小木棒将根袋取出,轻轻刮下根系上粘着的土壤,与袋内根际附近 2~3 cm 范围内的土壤混合为 R,根袋外的土壤为 NR,风干过筛待用。每个处理 4

次重复。

1.3 测定指标及方法

本试验用土的基本理化性质参照土壤农业化学的常规分析法测定^[25]。土壤砷的测定参照 GB/T 22105.2—2008《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分:土壤中总砷的测定》。土壤砷形态分级测定采用 WENZEL 等^[26]、LIU 等^[27]建立的方法并进行适当地优化调整,具体方法见表 2。

植物中砷的赋存形态分级测定参考前人的方法^[26-30],并进行了适当调整。具体步骤如下:取冷冻植物鲜样剪碎,用提取剂浸透,在 35 °C 恒温箱中振荡 24 h,分别采用 80%乙醇、1 mol/L 氯化钠溶液、2%醋酸和 0.6 mol/L 盐酸 4 种溶液作为提取剂,逐步提取分析三七根、茎和叶片中砷的不同赋存形态,对应提取形态分别为: F_{eth} 、 F_{NaCl} 、 F_{HAc} 、 F_{HCl} ,提取后的剩余物为残渣形态 F_{r} 。植物总砷根据 GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》测定。

1.4 数据分析

数据统计与分析均采用 Origin Pro 8.5 和 SPSS 17.0 进行处理。

表 1 参试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soils

土壤	pH(水土比为 2.5:1, V:m)	有机质/(g/kg)	全氮/%	全磷/(mg/kg)	全钾/%	总砷/(mg/kg)
SZ	6.21	32.91	0.148	842	2.483	151.61
GJ	6.23	32.02	0.158	956	2.906	79.93
LL	6.41	55.20	0.199	802	0.975	55.01
KM	6.36	33.41	0.078	591	1.105	19.51

表 2 优化调整后的土壤连续分级优化提取方法
Table 2 Optimized and adjusted soils continuous grading extraction method

形态	浸提剂	提取条件	SSR [*]	洗涤步骤
非专性吸附形态(形态 1)	(NH ₄) ₂ SO ₄ 浓度 0.05 mol/L	恒温 20 °C, 振荡 4 h	1:40	
专性吸附形态(形态 2)	NH ₄ H ₂ PO ₄ 浓度 0.05 mol/L	恒温 20 °C, 振荡 16 h	1:25	
无定形和弱结晶铁铝、铁锰水氧化物结合形态(形态 3)	草酸铵 pH 3.25, 浓度 0.2 mol/L	恒温 20 °C, 振荡 4 h	1:25	草酸铵 pH 3.25, 浓度 0.2 mol/L, SSR: 1:12.5, 避光振荡 10 min
结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态(形态 4)	草酸铵浓度 0.2 mol/L, 抗坏血酸浓度 0.1 mol/L, pH 3.25	(90±3) °C, 见光水浴 30 min	1:25	草酸铵 pH 3.25, 浓度 0.2 mol/L, SSR: 1:12.5, 避光振荡 10 min
残渣形态(形态 5)	以上步骤剩余残渣			

注: *SSR 为样品与浸提液的比值(m:V)。

2 结果与分析

2.1 不同土壤环境根际-非根际土壤砷形态的分布

目前, 一些学者利用连续分级提取法将砷分为 5 种^[15-20], 第一种非专性吸附形态的砷、第二种专性吸附形态的砷、第三种无定形和弱结晶铁铝、铁锰水氧化物结合形态的砷、第四种结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态的砷和第五种残渣形态的砷。其中非专性吸附形态又被称为可交换形态, 具有易迁移、生物有效性高等特性, 而其他 4 种形态统称为难溶性砷^[19]。分析不同土壤环境根际-非根际中的砷形态浓度及其分配比例可知(见表 3), GJ、KM 参试土壤的根际-非根际中各砷形态含量由高到低的总体趋势为: 残渣形态砷>结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态砷>无定形和弱结晶铁铝、铁锰水氧化物结合形态砷>专性吸附形态砷>非专性吸附形态砷; SZ、LL 参试土壤的根际-非根际中各砷形态含量由高到低的总体趋势为: 残

渣形态砷>结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态砷>专性吸附形态砷>无定形和弱结晶铁铝、铁锰水氧化物结合形态砷>非专性吸附形态砷。对比非专性吸附态的砷含量发现 4 种供试土壤均表现出根际土>非根际土。此外, 从各形态砷的分配比例可以直观地看到, 残渣形态砷所占比重最大, 均在 62.79%~86.10%; 结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态砷仅次于残渣形态砷, 比重约占 10.31%~29.71%, 可见残渣形态砷和结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态砷是土壤中砷的主要存在形态。根际土非专性吸附形态所占比例分别为: GJ 是 2.04%、SZ 是 0.20%、LL 是 0.45%、KM 是 2.10%; 对应的非根际土中所占比例为: GJ 是 1.60%、SZ 是 0.20%、LL 是 0.21%、KM 是 1.52%, 根际土中非专性吸附形态≥非根际土, 与水稻相似^[21]。随着三七的生长, 根部的生长活动促使土壤中部分难溶态的砷逐渐被活化, 表现出根际土的可交换形态砷含量大于非根际土, 根际土壤中难溶态的砷逐渐被活化, 毒性逐渐增强。

表 3 三七根际-非根际土壤中砷形态浓度及其分配比例(means±Se, n=3)
Table 3 Concentrations and distribution ratios of arsenic forms in rhizosphere and non-rhizosphere soils of *Panax notoginseng* roots (means±Se, n=3)

		参试土壤				
		GJ	SZ	LL	KM	
砷形态含量/(mg/kg)	根际土 R	形态 1	2.00±0.16 ^b	0.40±0.03 ^a	0.32±0.01 ^a	0.47±0.01 ^a
		形态 2	6.60±0.21 ^c	4.00±0.08 ^b	2.69±0.07 ^b	0.50±0.04 ^a
		形态 3	8.60±0.52 ^c	2.26±0.06 ^b	2.19±0.09 ^b	0.60±0.01 ^a
		形态 4	15.92±2.36 ^b	18.99±0.52 ^c	20.50±1.57 ^c	4.85±0.10 ^a
		形态 5	65.23±0.31 ^b	158.30±5.16 ^c	43.33±0.69 ^b	15.90±0.15 ^a
		总计	98.36±2.83 ^b	183.95±5.71 ^c	69.03±0.93 ^b	22.32±0.29 ^a
	非根际土 NR	形态 1	1.58±0.13 ^b	0.29±0.01 ^a	0.17±0.01 ^a	0.28±0.01 ^a
		形态 2	7.53±0.24 ^c	4.04±0.12 ^b	2.28±0.03 ^b	0.49±0.02 ^a
		形态 3	8.79±0.32 ^b	2.09±0.04 ^a	1.82±0.08 ^a	1.08±0.03 ^a
		形态 4	16.40±1.58 ^b	19.91±0.21 ^b	20.94±0.73 ^b	4.45±0.05 ^a
形态 5		64.30±1.40 ^b	161.97±2.51 ^c	51.43±0.49 ^b	12.23±0.15 ^a	
总计	98.60±1.70 ^b	188.29±2.20 ^c	76.63±1.10 ^b	18.53±1.17 ^a		
各形态分配比例/%	根际土 R	形态 1	2.04	0.20	0.45	2.10
		形态 2	6.70	2.15	3.88	2.22
		形态 3	8.73	1.21	3.15	2.70
		形态 4	16.18	10.31	29.71	21.76
		形态 5	66.31	86.10	62.79	71.21
	非根际土 NR	形态 1	1.60	0.20	0.21	1.52
		形态 2	7.61	2.12	2.95	2.68
		形态 3	8.94	1.10	2.34	5.81
		形态 4	16.61	10.59	27.30	24.04
		形态 5	65.23	86.04	67.11	66.03

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($P<0.05$), 下同。

2.2 不同土壤环境对三七根部砷赋存形态的影响

表4所示为4种供试土壤中种植三七的根部砷的赋存形态及其比例。GJ、SZ和LL中三七根部的 F_{eth} 和 F_{NaCl} 的含量最低,均在0.51 mg/kg以下, F_{HAc} 和 F_{HCl} 次之,含量在0.42~2.81 mg/kg之间, F_{r} 最高,含量为4.12~7.60 mg/kg;KM中 F_{eth} 、 F_{NaCl} 、 F_{HAc} 和 F_{HCl} 4种形态的砷含量非常低且无明显差异,在0.02~0.05之间,主要的赋存形态为 F_{r} ,含量为2.41 mg/kg。三七根部砷的不同赋存形态的所占比例表现为 F_{r} 最大,约是总砷含量的一半以上,范围在46.00%~94.14%之间。 F_{HAc} 主要提取的是难溶于水的重金属磷酸盐, F_{HCl} 主要提取的是草酸盐等,是迁移活性较弱的2种形态^[29],其含量虽没有 F_{r} 高,但所占的比例却不容忽视,最高可达25.85%。 F_{eth} 主要提取无机盐形态、氨基酸盐等可溶盐形态, F_{NaCl} 主要提取的是砷与蛋白质结合并吸附形态的重金属以及果胶酸盐形态等,是具有较强迁移性的2种形态,其中根部总砷含量最高的SZ中 F_{NaCl} 的含量低于总砷含量略低的GJ和LL中 F_{NaCl} 的含量,说明

NaCl提取形态在含砷量不高的处理中更易于存在。

2.3 根际-非根际土壤砷形态与土壤总砷的相关性

土壤中砷的存在形态与土壤中的总砷的关系各不相同(见图1)。参试土壤的总砷见表1,高砷土壤代表为SZ,土壤总砷151.61 mg/kg;中砷土壤代表为GJ,土壤总砷79.93 mg/kg;中度砷土壤代表为LL,土壤总砷55.01 mg/kg和低砷土壤的KM,土壤总砷19.51 mg/kg。根际土中形态5与总砷呈显著正相关, $R^2=0.976$,说明残渣形态砷含量是随着土壤中的总砷的增加而显著增加;形态1和形态3呈正相关, R^2 分别为0.499和0.441, $P<0.05$;形态2和形态4呈正相关, R^2 值分别为0.040和0.122, $P>0.05$ 。非根际土中砷形态与土壤总砷的关系,和根际土与土壤总砷的关系相似;表现为残渣形态与土壤总砷呈显著正相关, $R^2=0.976$, $P<0.01$;非专性吸附形态的 R^2 为0.494;形态3的 R^2 为0.469, $P<0.05$;专性吸附形态的 R^2 为0.124和形态4的 R^2 为0.169, $P>0.05$ 。

表4 不同土壤环境三七根部砷形态含量及比例

Table 4 Content and proportion of arsenic forms in *Panax notoginseng* roots in different soil environments

	GJ		SZ		LL		KM	
	含量/(mg/kg)	比例/%	含量/(mg/kg)	比例/%	含量/(mg/kg)	比例/%	含量/(mg/kg)	比例/%
F_{eth} *	0.13±0.03 ^a	1.20	0.16±0.02 ^a	1.78	0.26±0.03 ^a	4.09	0.04±0.01 ^a	1.56
F_{NaCl} *	0.51±0.21 ^a	4.69	0.26±0.05 ^a	2.90	0.31±0.01 ^a	4.88	0.02±0.01 ^a	0.78
F_{HAc} *	2.81±0.12 ^b	25.85	0.42±0.13 ^b	4.68	0.86±0.06 ^b	13.54	0.05±0.01 ^a	1.95
F_{HCl} *	2.30±0.18 ^b	21.16	0.52±0.15 ^b	5.80	0.81±0.05 ^b	12.76	0.02±0.01 ^a	0.78
F_{r} *	5.00±0.24 ^c	46.00	7.60±0.32 ^c	84.73	4.12±0.18 ^c	64.88	2.41±0.16 ^b	94.14
总计	10.87		8.97		6.35		2.56	

注: F_{eth} 、 F_{NaCl} 、 F_{HAc} 、 F_{HCl} 和 F_{r} 分别表示80%乙醇、1 mol/L氯化钠、2%醋酸、0.6 mol/L盐酸及残渣提取形态。

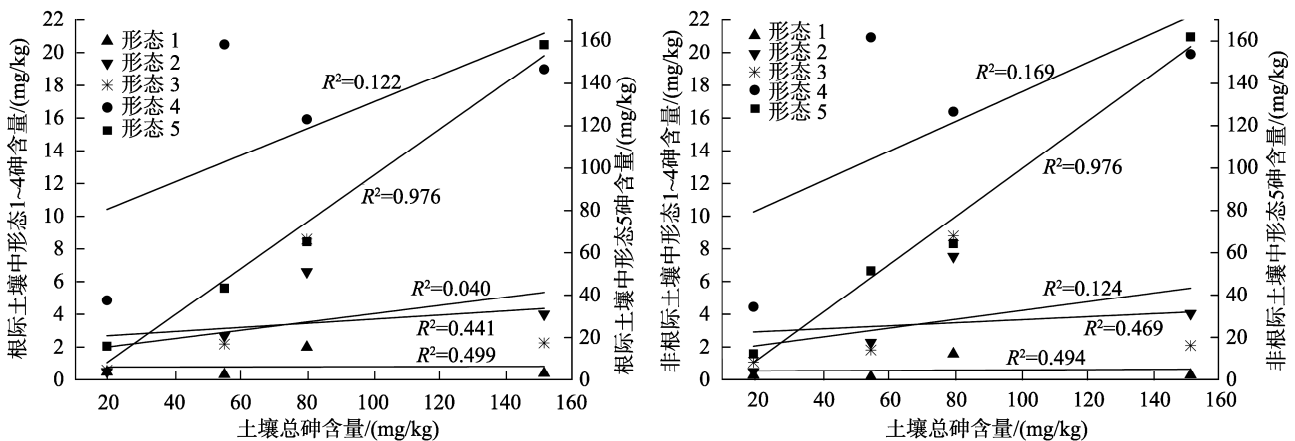
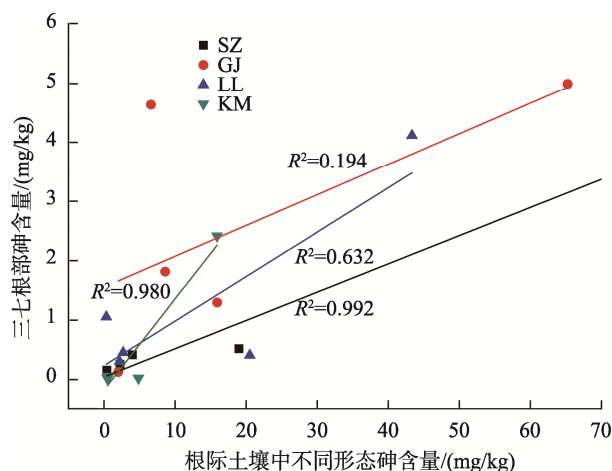


图1 根际-非根际土壤中各形态砷含量与土壤总砷的关系

Fig.1 Correlations between total arsenic and various forms of arsenic content in the rhizosphere and non-rhizosphere soils

2.4 根际-非根际土壤砷形态与三七砷赋存形态的关系

不同土壤环境三七根部的砷的赋存形态与根际土中砷的存在形态均表现为正相关(见图 2), 其中 SZ 和 KM 为极显著正相关, $R^2_{SZ}=0.992$ 和 $R^2_{KM}=0.980$, $P<0.01$; GJ 和 LL 的相关系数 $R^2_{GJ}=0.194$ 和 $R^2_{LL}=0.632$ 。随着三七根部的生长、壮大, 非根际土会转化为根际土, 土壤中



的砷形态也发生转化, 存在潜在的砷毒害风险。通过相关性分析发现, 高砷土壤 SZ 与三七根部的砷形态呈极显著相关($P<0.01$), $R^2=0.991$ 。中高砷土壤 GJ 和 中度砷土壤 LL 非根际土壤中的砷形态与三七根部砷赋存形态的相关系数较根际土有所升高, $R^2_{GJ}=0.214$ 和 $R^2_{LL}=0.701$, 说明在中高砷和 中度砷土壤环境中非根际土对三七的潜在砷毒害风险较大。

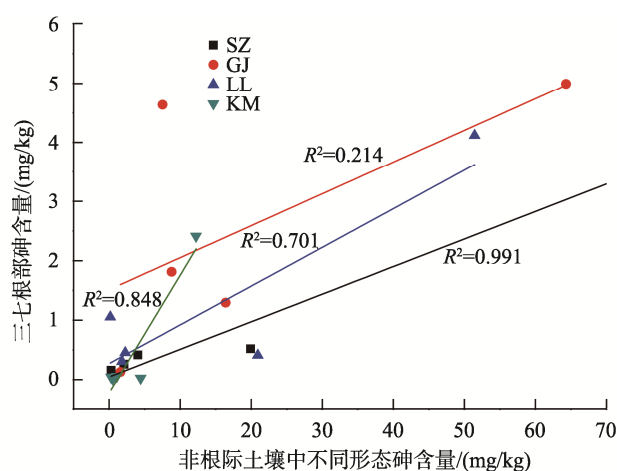


图 2 根际-非根际土壤中各形态砷含量与三七根部砷形态的关系

Fig.2 Correlations between arsenic forms in *Panax notoginseng* roots and various forms of arsenic content in the rhizosphere and non-rhizosphere soils

3 结论与讨论

本研究所选取的 4 种土壤, 根际-非根际土壤中残渣形态砷占土壤总砷的 62.79%~86.10%, 非专性吸附形态砷所占比例最少, 只有 0.20%~2.10%(表 3)。这与 WENZEL 等^[26]和 MARIA 等^[31]的研究结果相似。砷在土壤中的迁移能力和生物有效性并不仅仅取决于砷的总量, 还与其存在形态有较大的关系^[32]。许多学者认为非专性吸附形态砷是活性较强的一种形态, 可以直接危害作物根系, 威胁作物的正常生长^[17-21]。前期对水稻的研究^[21]中指出, 水稻的受害程度顺序为交换形态砷>钙型砷>铝型砷>铁型砷>残渣形态砷, 交换形态砷(AE-As)是土壤中毒性最强的一种砷形态, 易被植物吸收。因此三七根际土壤中非专性吸附形态砷的含量可以间接地反映出三七的砷受害程度。

植株体内重金属的形态变化是植物累积、解毒的重要机制之一^[29]。有毒重金属被植物吸收、转运后, 在体内会以不同的形态存在于各器官组织中, 从而减轻其对植物的毒害。利用不同的化学提取剂可以有针对性地提取植物体内不同形态的金属化合物, 如 80%的乙醇主要提取无机盐、氨基酸盐等可溶盐; 氯化钠可提取与蛋白质结合并吸着形态的重金属以及果胶酸盐等; 醋酸提取难溶于水的重金属磷酸盐; 盐酸提取草酸盐等。FANG 等^[33]对茶叶中 Pb 的研究发现, 茶叶中不溶性的 Pb 为主要化学形态, 可溶性

与潜在可溶性 Pb 的含量仅占 10%左右。本研究对三七中砷赋存形态的研究也有相似的发现, F_r 的含量最高, 约是总砷含量的一半以上, 范围在 46.00%~94.14%; F_{NaCl} 在中高砷和 中度砷土壤环境中的含量略高。

根际-非根际土中砷形态与土壤总砷的含量相关^[34]。本研究中参试土壤根际-非根际土中砷形态与总砷均呈正相关。在土壤总砷的影响下, 砷的存在形态含量各不相同。周航等^[35]研究发现, 土壤 Pb、Cd 和 Cu 的提取形态含量与水稻根系和糙米中 Pb、Cd 和 Cu 的含量之间存在显著或极显著的正相关关系。这与本研究一致, 土壤中砷形态的含量与三七根部的砷赋存形态存在显著或极显著的正相关。水稻的研究中发现根表铁膜可以钝化污染物的活性, 使其吸附在铁膜中, 从而成为减少根系吸收污染物的屏障^[36-37]。三七的生长环境不利于根表铁膜的形成, 这可能也成为其易受砷毒害的不利因素之一。

综上, 最终本研究得出:

(1)GJ、KM 土壤环境根际-非根际中的砷形态含量由高到低的总体趋势为: 残渣形态>结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态>无定形和弱结晶铁铝、铁锰水氧化物结合形态>专性吸附形态>非专性吸附形态; SZ、LL 参试土壤的根际-非根际中各砷形态含量由高到低的总体趋势为: 残渣形态砷>结晶铁锰或铁铝水氧化物结合形态砷>专

性吸附形态砷>无定形和弱结晶铁铝、铁锰水氧化物结合形态砷>非专性吸附形态砷。其中,非专性吸附形态的砷含量表现出根际土>非根际土。

(2)三七根部砷的赋存形态以不溶性 F_r 为主,其含量约是总砷含量的一半以上,达46%~94%。具有较强迁移性的 F_{NaCl} 含量在中高砷和中等砷土壤环境中更易于存在。

(3)土壤中砷的存在形态与土壤中的总砷呈显著正相关,其中生物活性较强的非专性吸附形态砷含量可以间接反映三七受砷毒害的程度。

(4)高砷土壤中砷形态与三七根部砷赋存形态间呈极显著相关。三七根部的生长会促进土壤难溶态砷的活化,增强土壤砷的毒性;土壤中砷含量越高活化程度越高,对三七的潜在砷毒害风险越大。

参考文献

- 王朝梁, 陈中坚, 崔秀明, 等. 文山三七的原产地域产品特征[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(6): 511-514.
WANG CL, CHEN ZJ, CUI XM, *et al.* The original regional product characteristics of Wenshan *Panax notoginseng* [J]. Chin J Tradit Chin Med, 2004, 29(6): 511-514.
- 陈中坚, 曾江, 王勇, 等. 三七种植业现状调查[J]. 中药材, 2002, 25(6): 387-388.
CHEN ZJ, ZENG J, WANG Y, *et al.* Survey on the status situation of *Panax notoginseng* planting industry [J]. Tradit Chin Med Mater, 2002, 25(6): 387-388.
- 李卫东. 文三州三七 GAP 种植区环境质量状况调查[J]. 云南环境科学, 2004, 23: 168-170.
LI WD. Survey on environmental quality in Sanqi GAP planting area [J]. Yunnan Environ Sci, 2004, 23: 168-170.
- 陈璐, 米艳华, 林昕, 等. 土壤-三七系统重金属污染调查及相关分析[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(14): 2608-2613.
CHEN L, MI YH, LIN X, *et al.* Investigation and related analysis of heavy metal pollution in the soil-*Panax notoginseng* system [J]. Chin J Tradit Chin Med, 2014, 39(14): 2608-2613.
- 张文斌, 曾鸿超, 冯光泉, 等. 不同栽培地区的三七总砷及无机砷含量分析[J]. 中成药, 2011, 33(2): 291-293.
ZHANG WB, ZENG HC, FENG GQ, *et al.* Analysis of *Panax notoginseng* total arsenic and inorganic arsenic content in different cultivated areas [J]. Chin Pat Med, 2011, 33(2): 291-293.
- 祖艳群, 孙晶晶, 郭先华, 等. 文山三七(*Panax notoginseng*)种植区土壤 As 空间分布特征及理化性质对三七 As 含量的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(6): 1034-1041.
ZU YQ, SUN JJ, GUO XH, *et al.* Effect of the spatial distribution characteristics and physical and chemical properties of soil As in Wenshan *Panax notoginseng* on *Panax notoginseng* As content [J]. J Ecol Environ, 2014, 23(6): 1034-1041.
- 阎秀兰, 廖晓勇, 于冰冰, 等. 药用植物三七对土壤中砷的累积特征及其健康风险[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 880-885.
YAN XL, LIAO XY, YU BB, *et al.* Accumulation characteristics of arsenic in soil and its health risk of *Panax notoginseng* [J]. Environ Sci, 2011 32(3): 880-885.
- 王学锋, 杨艳琴. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. 化工环保, 2004, 24(1): 24-28.
WANG XF, YANG YQ. Progresses in research on speciation and bioavailability of heavy metals in soil-plant system [J]. Environ Prot Chem Ind, 2004, 24(1): 24-28.
- JACOB DL, OTTE ML. Conflicting processes in the wetland plant rhizosphere: Metal retention or mobilization [J]. Water, Air Soil Poll Focus, 2003, 3(1): 91-104.
- 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* L.) and its mechanisms [J]. Chin Bull Bot, 2005, 22(5): 614-622.
- LIN Q, CHEN YX, HE YF, *et al.* Root-induced changes of lead availability in the rhizosphere of *Oryza sativa* L. [J]. Agric Eco Environ, 2004, 104(3): 605-613.
- PENCE NS, LARSEN PB, EBBS SD, *et al.* The molecular physiology of heavy metal transport in the Zn/Cd hyperaccumulator [J]. Proc Nat Acad Sci, 2000, 97: 4956-4960.
- 林亲铁, 朱伟浩, 陈志良, 等. 土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2013, 30(2): 113-118.
LIN QT, ZHU WH, CHEN ZL, *et al.* Progress in species and bioavailability of heavy metals in soil [J]. J Guangdong Univ Technol, 2013, 30(2): 113-118.
- 何蓉, 程雪斌, 尹家元, 等. 云南 12 种豆科灌木饲料中主要钙形态分析[J]. 西部林业科学, 2005, 1: 15-17.
HE R, CHENG XB, YIN JY, *et al.* Analysis of the main calcium morphology in 12 kinds of legume shrubs in Yunnan [J]. West Fore Sci, 2005, 1: 15-17.
- 杨居荣, 查燕, 刘虹. 污染稻、麦籽实中 Cd、Cu、Pb 的分布及其存在形态初探[J]. 中国环境科学, 1999, 6: 500-504.
YANG JR, ZHA Y, LIU H. Preliminary research on the distribution and morphology of Cd, Cu, Pb in contaminated rice and wheat seeds [J]. Environ Sci Chin, 1999, 6: 500-504.
- 武斌, 廖晓勇, 陈同斌, 等. 石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案[J]. 环境科学学报, 2006, 26(9): 1467-1473.
WU B, LIAO XY, CHEN TB, *et al.* Comparison of arsenic morphology classification method in lime soil and its best scheme [J]. J Environ Sci, 2006, 26(9): 1467-1473.
- QUEVAUVILLER P, RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ JF. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure [J]. Sci Total Environ, 1997, 205: 223-234.
- SAHQUILLO A, LOPEZ-SANCHEZ JF, RUBIL R, *et al.* Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure [J]. Anal Chim Acta, 1999, 382: 317-327.
- 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1266-1273.
ZHONG XL, ZHOU SL, HUANG ML, *et al.* Morphological distribution and characteristics of soil heavy metals and their influencing factors [J]. J Ecol Environ, 2009, 18(4): 1266-1273.
- 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.* Effect of rhizospheric environment of rice on bioavailability and mobility of Cd, Cu, Pb and Zn in AMD polluted paddy soil [J]. *J Agric Environ Sci*, 2013, 32(5): 944-952.
- [21] 杨文斌, 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.* Law of transfer and transformation of arsenic morphology in root and non-root soil in different reproductive periods of rice [J]. *Environ Sci*, 2015, 36(2): 694-699.
- [22] 张文斌, 刘云芝, 冯光泉. 土壤砷污染对三七药材中砷残留量的影响[J]. *现代中药研究与实践*, 2003, 8: 34-36.
- ZHANG WB, LIU YZ, FENG GQ. Effect of soil arsenic pollution on the arsenic residue in *Panax notoginseng* medicine [J]. *Res Prac Mod Tradit Chin Med*, 2003, 8: 34-36.
- [23] 崔秀明, 徐璐珊, 王强, 等. 云南三七道地产区地质背景及土壤理化状况分析[J]. *中国中药杂志*, 2005, 30(5): 332-335.
- CUI XM, XU LS, WANG Q, *et al.* Analysis of geological background and soil physical and chemical conditions in Yunnan Sanqi land production area [J]. *Chin J Tradit Chin Med*, 2005, 30(5): 332-335.
- [24] 仇荣亮, 仇浩, 雷梅, 等. 矿山及周边地区多金属污染土壤修复研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1085-1091.
- QIU RL, QIU H, LEI M, *et al.* Research progress in the restoration of polymetal polluted soil in mines and surrounding areas [J]. *J Agric Environ Sci*, 2009, 28(6): 1085-1091.
- [25] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- BAO SD. Soil agricultural chemical analysis [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000.
- [26] 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.
- [27] LIU WJ, ZHU YG, HU Y, *et al.* Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5730-5736.
- [28] 许嘉琳, 鲍子平, 杨居荣, 等. 农作物体内铅、镉、铜的化学形态研究[J]. *应用生态学报*, 1991, 3: 244-248.
- XU JL, BAO ZP, YANG JR, *et al.* Study on the chemical morphology of lead, cadmium and copper in the agricultural crops [J]. *J Appl Ecol*, 1991, 3: 244-248.
- [29] 徐劫, 于明革, 陈英旭, 等. 铅在茶树体内的分布及化学形态特征[J]. *应用生态学报*, 2011, 4: 891-896.
- XU J, YU MG, CHEN YX, *et al.* Distribution and chemical morphology of lead in tea trees [J]. *J Appl Ecol*, 2011, 4: 891-896.
- [30] 王学锋, 杨艳琴. 重金属镉锌铜在蔬菜体内的形态分布研究[J]. *环境科学与技术*, 2005, 1: 34-35, 60.
- WANG XF, YANG YQ. Study on the morphological distribution of heavy metal cadmium, zinc and copper in vegetables [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 1: 34-35, 60.
- [31] MARIA I, SILVA G, JORGE AG, *et al.* Arsenic chemistry in the rhizosphere of *Pteris vittata* L. and *Nephrolepis exaltata* L. [J]. *Environ Poll*, 2006, 143(2): 254-260.
- [32] PONGRATZ R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil [J]. *Sci Total Environ*, 1998, 224(1-3): 133-141.
- [33] FANG JY, WAN XC. Chemical speciation and distribution of lead in *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze leaves [J]. *Fourth Tea Ind Symp Taiwan Strait*, 2006, 1: 438-442.
- [34] 胡留杰, 白玲玉, 李莲芳, 等. 土壤中砷的形态和生物有效性研究现状与趋势[J]. *核农学报*, 2008, 22(3): 383-388.
- HU LJ, BAI LY, LI LF, *et al.* The research status and trend of the morphology and biological effectiveness of arsenic in the soil [J]. *J Nucl Agric*, 2008, 22(3): 383-388.
- [35] 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 Q, ZENG M, *et al.* Effect of two group modified agents on the effectiveness of heavy metals in rice paddy soil [J]. *Environ Sci Chin*, 2014, 34(2): 437-444.
- [36] GREIPSSON S. Effects of iron plaque on roots of rice on growth and metal concentration of seeds and plant tissues when cultivated in excess copper [J]. *Commun Soil Sci Plan*, 1994, 25(15-16): 2761-2769.
- [37] GREIPSSON S, CROWDER AA. Amelioration of copper and nickel toxicity by iron plaque on roots of rice (*Oryza sativa*) [J]. *Can J Bot*, 1992, 70(4): 824-830.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

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的研究工作。
E-mail: 359543104@qq.com

米艳华, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。
E-mail: zhoumiqu@163.com