

# 不同磷肥对砷超富集植物蜈蚣草修复砷污染土壤的影响

廖晓勇, 陈同斌, 阎秀兰, 谢华, 肖细元, 翟丽梅

(中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

**摘要:** 施肥是提高重金属污染土壤的植物修复效率的必要强化措施之一. 通过研究农业生产中常用磷肥对砷超富集植物蜈蚣草生长、砷累积及氮磷钾吸收的影响, 确定可提高蜈蚣草修复砷污染土壤能力的最佳磷肥类型. 结果表明, 与不施砷对照组相比, 添加砷处理中施用相应磷肥的蜈蚣草总生物量中蜈蚣草均有所降低(除钙镁磷肥外); 在添加砷的情况下, 钙镁磷肥、磷酸二氢钙和磷酸二氢铵等 3 个施磷处理总生物量相对较高, 显著高于其他磷肥处理和不施磷处理(0.83 g/pot); 地上部砷累积量由大到小的顺序为: 磷酸二氢钙 > 钙镁磷肥 > 磷酸二氢铵 > 磷酸二氢钾 > 磷酸二氢钠 > 不施磷 >> 过磷酸钙; 磷酸二氢钙处理的砷去除效率高达 7.28%. 由此可见, 磷肥能一定程度提高砷超富集植物的修复能力, 但不同磷肥对其砷去除效率的影响可达数倍之差, 磷酸二氢钙是首选磷肥类型, 综合考虑土壤 pH、N、P 和有效态砷等各种因子, 磷酸二氢铵和钙镁磷肥也可作备选肥料类型.

**关键词:** 蜈蚣草; 砷; 磷肥; 植物修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2906-06

## Effects of Different forms of P Fertilizers on Phytoremediation for As-Contaminated Soils Using As-Hyperaccumulator *Pteris vittata* L.

LIAO Xiao-yong, CHEN Tong-bin, YAN Xiu-lan, XIE Hua, XIAO Xi-yuan, ZHAI Li-mei

(Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

**Abstract:** Fertilization has become one of the essential measures for enhancing efficiency of phytoremediating contaminated soils with heavy metal. In order to screen optimal P fertilizer for As-phytoremediation, a greenhouse study was conducted on the growth, As-accumulation and uptake of N, P and K by *Pteris vittata* L. in As-contaminated soils with different forms of P fertilizers. The results indicated that the biomass of plant with As addition decreased compared to no As-addition treatments except fused calcium magnesium phosphate (CaMg-P) treatment. The plants in As addition soils with CaMg-P, calcium dihydrogen phosphate (CDP) and di-ammonium phosphate (DAP) had higher biomass than those with other P fertilizer and control (0.83 g/pot). The As accumulations of plant aboveground in As addition soils are in order of CDP > CaMg-P > DAP > Potassium Phosphate Monobasic > Monosodium phosphate > control >> Calcium superphosphate. The efficiency of As removal from As addition soils with CDP was the highest, 7.28%. Thus it can be seen the ability of phytoremediation using *P. vittata* could be improved by P fertilization, which CDP should be recommended preferentially and CaMg-P and DAP is considered as replaceable fertilizer for sake of pH, N, P and available As in phytoremediated soils.

**Key words:** *Pteris vittata* L.; arsenic; phosphorus fertilizer; phytoremediation

土壤砷污染对人体健康和生态安全都存在着极大威胁, 其治理技术已成为环境科学领域关注的焦点之一<sup>[1~3]</sup>. 砷超富集植物(Hyperaccumulator)蜈蚣草(*Pteris vittata* L.)能有效修复中低程度砷污染土壤<sup>[2]</sup>, 也适用于砷与铅、锌、铜和镉等重金属共存的污染土壤治理<sup>[4,5]</sup>, 还可应用于砷污染水体的修复. 该蕨类植物因其砷富集能力强、生物量大、适应范围广等优点逐渐成为植物修复领域重点研究对象. 在湖南郴州砷污染土壤原位修复中发现, 施用磷肥能促进蜈蚣草生长, 显著提高其生物量, 但过量施用磷肥对植物产量无贡献; 随施磷量增加, 植物地上部砷含量先增加后减少; 施磷量为 200 kg·hm<sup>-2</sup>蜈蚣草的砷去除效率达到最高(8%)<sup>[6]</sup>.

磷和砷都是 VA 族元素, 磷是植物必需营养元素, 而砷却是毒性非常强的元素. 它们在土壤环境中所表现的生物效应不同: 磷酸盐促进植物生长, 提高植物磷营养状态; 砷酸盐对植物有毒害作用, 会导致营养失调, 影响正常生理代谢. 磷酸盐和砷酸盐物理化学性质相近, 在土壤中因竞争吸附位点而相互影响土壤溶液中的浓度<sup>[7,8]</sup>. 土壤中添加磷可提高土壤溶液的砷浓度, 抑制植物吸收砷; 改善植物磷营养,

收稿日期: 2007-10-13; 修订日期: 2008-01-22  
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA10Z405); 国家自然科学基金项目(40771184); 国家科技支撑计划项目(2006BAD17B04); 中国科学院地理科学与资源研究所知识创新三期项目  
作者简介: 廖晓勇(1977~), 男, 博士, 主要研究方向为污染土地修复和土壤污染风险评估, E-mail: liaoxxy@igsnrr.ac.cn

促进植物的生长发育<sup>[9]</sup>. 另外, 也有研究表明, 施磷肥增加土壤砷的生物有效性, 这是由于磷酸盐通过离子交换作用置换土壤中砷酸盐所产生的效应<sup>[10]</sup>.

施肥已成为植物修复污染土壤过程中必要强化手段之一, 但与普通作物的施肥不同, 在植物修复过程中施肥除需要考虑养分功能之外, 还需了解该肥料对植物累积重金属的影响<sup>[11]</sup>. 对蜈蚣草适量施磷可提高生物量和增加砷含量, 但农业生产中磷肥类型较多, 它们的化学性质及生理特征也有所不同, 是否所有磷肥都同样具有促进作用, 究竟施用何种类型的磷肥可最大限度地提高植物累积砷量? 本研究通过比较常用的水溶态磷肥和枸溶性磷肥对蜈蚣草的生长、砷富集及氮磷钾吸收的影响, 以期确定最佳磷肥类型, 为发展植物修复的强化技术提供科学依据.

1 材料与方法

试验共设 14 个处理. 在不加砷情况下, 设不施磷, 施用磷酸二氢钾、过磷酸钙、磷酸二氢钙、磷酸二氢钠、磷酸二氢铵和钙镁磷肥 7 个磷肥处理; 在加砷情况下, 也相应设置 7 个磷肥类型的处理. 各处理重复 4 次. 施肥处理的氮用量为 200 mg•kg<sup>-1</sup>, 磷 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 用量为 150 mg•kg<sup>-1</sup>, 钾 (K<sub>2</sub>O) 用量为 150 mg•kg<sup>-1</sup>, 加砷处理的砷量为 200 mg•kg<sup>-1</sup>. 其中磷肥用磷酸二氢钾, 钾肥以硫酸钾补齐, 砷源为砷酸氢二钠.

供试土壤取自北京市朝阳区, 土壤类型为石灰性潮土, 含砷量为 7 mg•kg<sup>-1</sup>, 土壤有效砷 0.15 mg•kg<sup>-1</sup>, 全氮含量为 1.04 g•kg<sup>-1</sup>, 全磷含量为 1.1 g•kg<sup>-1</sup>, 全钾含量为 20.8 g•kg<sup>-1</sup>, 有机质为 18.5 g•kg<sup>-1</sup>, pH 为 8.3. 用塑料盆装 0.7 kg 过 2 mm 筛的风干土, 将砷和肥料与土混匀装在盆中, 平衡 2 周.

将蜈蚣草孢子(采自湖南)撒在装土的塑料盆中育苗, 待其长出 3~4 叶时, 用去离子水洗去附着在根表的土壤, 再将蜈蚣草移栽到平衡 2 周后的土壤中, 每盆移栽 3 株蜈蚣草. 将盆随机放在温室中进行培养, 土壤水分控制在土壤含水量的 30% 左右. 120 d 后收获地上部和根系, 清洗、杀青、烘干, 称重粉碎待测.

土壤有效砷参照有效磷的测定方法<sup>[12]</sup>. 植物样品砷、磷和钾测定采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消煮. 用原子荧光光谱仪(海光 AFS-2202)测定待测液中砷的浓度. 磷采用钒钼黄比色法测定. 预备试验表明砷基本上不干扰该方法测定磷<sup>[6]</sup>. 钾采用原子吸收法测定

(德国 Analytik Jena AG 公司, AAS vario 6 型号). 植物全氮分析采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮, 半微量蒸馏法测定. 分析中所用试剂均为优级纯, 而且采用国家标准参比物质(土壤: GBW-07401; 植物: GBW-08501)进行分析质量控制. 标样测定结果均在允许误差范围内.

2 结果与分析

2.1 不同磷肥类型对蜈蚣草生长的影响

由表 1 可知, 在不添加砷的情况下, 施用磷酸二氢铵和磷酸二氢钠处理的蜈蚣草地上部生物量相对较高, 是不施磷的 1.27 倍, 地下部生物量也是以这两个处理为最高; 施用磷酸二氢钾和过磷酸钙处理的总生物量最低, 分别是对照处理总生物量的 83% 和 98%. 添加砷后, 各处理的总生物量由大到小依次为: 钙镁磷肥、磷酸二氢钙、磷酸二氢铵 > 磷酸二氢钠、磷酸二氢钾 > 不施磷 > 过磷酸钙, 各磷肥处理最高与最低生物量之间相差 10 倍以上. 施用钙镁磷肥、磷酸二氢钾、磷酸二氢钙和磷酸二氢铵 3 个处理在添加砷前后总生物量差异并不显著; 磷酸二氢钠处理的总生物量相对于无砷处理减少了 43.8%, 这可能与介质中钠含量过高有关; 不施磷处理的总生物量相对于无砷处理减少了 52.2%; 施用过磷酸钙的植物 4 个重复有 3 个已死亡, 存活的蜈蚣草生长极其缓慢, 叶片展现严重的中毒症状, 其总干物重相对于无砷处理减少 88.0%. 这说明施用合适的磷肥, 有助于减少砷对蜈蚣草生长的毒害作用, 相反, 磷酸二氢钠和过磷酸钙等磷肥却在一定程度上增加砷毒效应.

表 1 不同磷肥类型处理蜈蚣草的生物量<sup>1)</sup>

| Table 1 Effect of different forms of P fertilizers on biomass of <i>P. vittata</i> |         |                         |        |        |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|--------|--------|
| 处理                                                                                 | 磷肥类型    | 生物量/g•pot <sup>-1</sup> |        |        |
| 不添加砷                                                                               | 对照(不施磷) | 1.63abc                 | 0.67ab | 2.30ab |
|                                                                                    | 磷酸二氢钾   | 1.42bcd                 | 0.50b  | 1.92bc |
|                                                                                    | 过磷酸钙    | 1.70abc                 | 0.55ab | 2.25ab |
|                                                                                    | 磷酸二氢钙   | 1.77abc                 | 0.66ab | 2.43ab |
|                                                                                    | 磷酸二氢钠   | 2.07ab                  | 0.92a  | 2.99a  |
|                                                                                    | 磷酸二氢铵   | 2.08a                   | 0.95a  | 3.03a  |
|                                                                                    | 钙镁磷肥    | 1.64abc                 | 0.67ab | 2.31ab |
|                                                                                    |         |                         |        |        |
| 添加砷                                                                                | 对照(不施磷) | 0.83d                   | 0.27c  | 1.10d  |
|                                                                                    | 磷酸二氢钾   | 1.26cd                  | 0.42bc | 1.68c  |
|                                                                                    | 过磷酸钙    | 0.19e                   | 0.04d  | 0.23e  |
|                                                                                    | 磷酸二氢钙   | 1.58abc                 | 0.59ab | 2.16ab |
|                                                                                    | 磷酸二氢钠   | 1.29cd                  | 0.39bc | 1.67c  |
|                                                                                    | 磷酸二氢铵   | 1.56abc                 | 0.58ab | 2.14ab |
|                                                                                    | 钙镁磷肥    | 1.76abc                 | 0.63ab | 2.39ab |

1) 小写字母表示列内各处理间的显著检验差异( $p < 0.05$ ), 字母相同为无显著性差异, 字母不同为达到显著性差异, 下同

2.2 不同磷肥类型对蜈蚣草砷浓度的影响

不添加砷时(原始土壤含砷量为  $7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),不施磷处理的地上部砷浓度为  $29.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,显著高于各磷肥处理;施用磷酸二氢铵的地上部砷浓度为  $21.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,在所有磷肥处理中是最高的;施用钙镁磷肥处理的地上部砷浓度最低,为  $13.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;施用磷酸二氢钾处理地下部砷浓度最高,为  $11.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,显著高于施用过磷酸钙处理 ( $5.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )处理和施用钙镁磷肥处理( $4.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),但与其它磷肥处理的地下部砷浓度无显著差异(图1).添加砷处理,以过磷酸钙处理的地上部和地下部砷浓度最高,但因其仅存1个样品,不与其它处理的作显著性检验分析(下同);磷酸二氢钙处理的地上部砷浓度为  $6\,272\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,显著高于施用钙镁磷肥处理 ( $4\,729\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和磷酸二氢钠 ( $4\,081\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),与其它处理均无显著性差异;另外,不施磷处理的地上部砷浓度为  $5\,651\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,与施用磷酸二氢钠的蜈蚣草地上部砷浓度达到显著性差异,但与其他磷肥处理差异不显著.

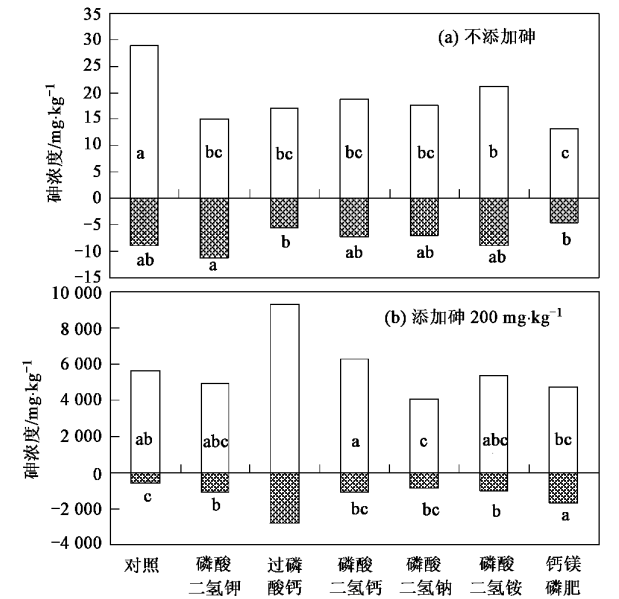


图1 不同磷肥类型处理蜈蚣草的砷浓度

Fig.1 Effect of different forms of P fertilizers on As concentration of *P. vittata*

从图2可以看出,无论是否添加砷,不施磷处理蜈蚣草中砷转运系数都比施磷处理中高,这意味着磷抑制砷向地上部转运,并且在高砷胁迫下磷对砷的抑制作用更为明显.不添加砷时,以磷酸二氢钾处理最低,为1.99;其它施肥处理差异并不大.添加砷时,以施用钙镁磷肥处理最低,为2.98;施用磷酸

二氢铵处理的转运系数为6.97,仅次于不施磷处理;其它处理差异不显著.

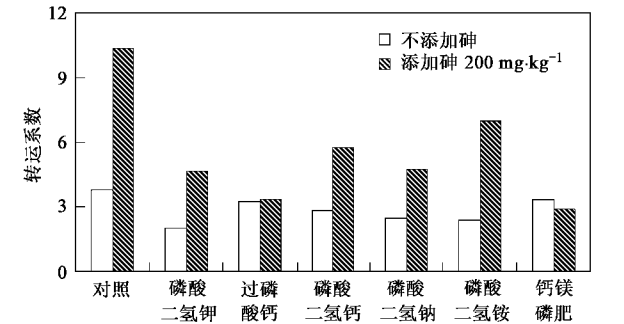


图2 不同磷肥类型处理砷的转运系数

Fig.2 Translocation coefficient of *P. vittata* supplied with different forms of P fertilizer

2.3 不同磷肥类型对蜈蚣草累积砷的影响

表2所示为施用不同磷肥类型的超富集植物植物砷累积量.不添加砷时,地上部砷累积量以不施磷处理最高;其次是磷酸二氢铵处理;地上部砷累积量最低的为磷酸二氢钾和钙镁磷肥处理,分别为不施磷处理的43%和46%;地下部砷累积量最高和最低的分别是施用磷酸二氢铵处理和施用钙镁磷肥处理.添加砷时,地上部砷累积量由大到小的顺序为:磷酸二氢钙>钙镁磷肥>磷酸二氢铵>磷酸二氢钾>磷酸二氢钠>不施磷>过磷酸钙;钙镁磷肥处理的地下部砷累积量比磷酸二氢钙处理要高出近1倍,其总砷累积量还是前者低于后者,其它处理的地下部砷累积顺序与地上部一致;磷酸二氢钙处理的总砷累积量是不施磷的2.12倍,是过磷酸钙处理的5.55倍.

表2 不同磷肥类型处理蜈蚣草的砷累积量

Table 2 Effect of different forms of P fertilizers on As accumulation of *P. vittata*

| 处理   | 磷肥类型    | 砷累积量/g·pot <sup>-1</sup> |         |         |
|------|---------|--------------------------|---------|---------|
|      |         | 地上部                      | 地下部     | 总量      |
| 不添加砷 | 对照(不施磷) | 46.7a                    | 5.9abc  | 52.6a   |
|      | 磷酸二氢钾   | 19.9c                    | 4.2bcd  | 23.8c   |
|      | 过磷酸钙    | 23.6bc                   | 2.9cd   | 26.4bc  |
|      | 磷酸二氢钙   | 33.3abc                  | 4.5bcd  | 37.9abc |
|      | 磷酸二氢钠   | 36.4ab                   | 6.5 ab  | 42.9ab  |
|      | 磷酸二氢铵   | 43.0a                    | 8.4a    | 51.4a   |
|      | 钙镁磷肥    | 21.4c                    | 2.8d    | 22.9c   |
| 添加砷  | 对照(不施磷) | 4.81c                    | 0.17cd  | 4.98c   |
|      | 磷酸二氢钾   | 6.12bc                   | 0.48bc  | 6.60bc  |
|      | 过磷酸钙    | 1.80                     | 0.10    | 1.90d   |
|      | 磷酸二氢钙   | 9.91a                    | 0.64b   | 10.55a  |
|      | 磷酸二氢钠   | 5.26c                    | 0.33bcd | 5.59c   |
|      | 磷酸二氢铵   | 7.97ab                   | 0.64b   | 8.61ab  |
|      | 钙镁磷肥    | 8.29ab                   | 1.07a   | 9.36a   |

不添加砷时,不施磷的修复效率最高,为 1.07%(图 3);其次是磷酸二氢铵处理,为 1.04%;其它处理的修复效率为 0.47%~0.88%。添加砷时,磷酸二氢钙处理的修复效率为 7.28%;钙镁磷肥处理和磷酸二氢铵处理的修复效率分别为 6.46%和 5.49%;过磷酸钙处理的修复效率仅为 1.31%。这表明,介质中砷较低时,磷的添加表现出来往往是负效应;当介质中砷含量高时,磷对蜈蚣草的砷去除效率有明显的正效应,但不同磷肥对植物修复效率影响可达数倍之高,选用合适的磷肥类型可大幅度提高植物修复砷污染土壤能力。

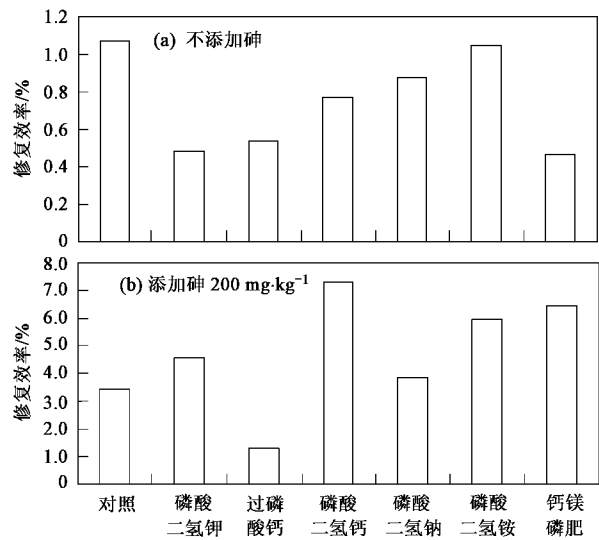


图 3 不同磷肥处理下蜈蚣草的植物修复效率  
Fig.3 Soil As removed by *P. vittata* supplied with different forms of P fertilizer

2.4 不同磷肥类型对蜈蚣草累积氮、磷和钾浓度的影响

表 3 为不同磷肥类型及砷添加处理下植物的氮、磷、钾浓度。不添加砷时,仅施用钙镁磷肥处理的氮浓度高于对照处理,其它施肥处理的氮浓度均低于不施磷处理,磷酸二氢钠处理的氮浓度为不施磷处理氮浓度的 1/2。添加砷后,除施用磷酸二氢铵处理外,其它处理的地上部氮浓度均有所提高,不施磷和施用钙镁磷肥处理分别增加了 4%和 7%,另外几个处理增加幅度都在 50%以上。无论是否添加砷,不施磷处理的转运系数都比施磷处理要高。添加砷后,所有处理的转运系数都有所提高,提高幅度为 17%~88%。也就是说,砷可促进氮向地上部转运。

不添加砷时,以磷酸二氢钙处理的磷浓度最高,在添加砷情况下,该处理在磷肥处理中是最低的,相对前者降低了 33%;施用磷酸二氢钠处理是唯一一个在添加砷的情况下磷浓度有所提高的处理。在添加砷时,这 2 个磷肥处理的磷浓度恰巧与砷浓度相反,但通过相关性分析,并未发现磷砷有显著相关性。不添加砷的不施磷处理和添加砷的施用磷酸二氢铵处理的磷转运系数>1,其它处理的转运系数都<1。在添加砷后,施用磷酸二氢钙和磷酸二氢铵处理的磷转运系数增加,其它处理的磷转运系数都降低。

不添加砷时,施用过磷酸钙处理的地上部钾浓度为 27.2 g/kg,显著低于其它磷肥类型处理的钾浓度(32.1~36.4 g/kg)。添加砷时,各处理地上部钾浓度为 14.1~15.8 g/kg(过磷酸钙处理除外,其为 16.8

| 表 3 不同磷肥类型处理下蜈蚣草的氮、磷和钾浓度/(g·kg <sup>-1</sup> )                                                                              |         |          |         |         |         |          |        |       |         |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------|---------|---------|---------|----------|--------|-------|---------|--------|
| Table 3 N, P, and K concentrations in <i>P. vittata</i> supplied with different forms of P fertilizer/(g·kg <sup>-1</sup> ) |         |          |         |         |         |          |        |       |         |        |
| 处理                                                                                                                          | 磷肥类型    | 氮浓度      |         |         | 磷浓度     |          |        | 钾浓度   |         |        |
|                                                                                                                             |         | 地上部      | 地下部     | 转运系数    | 地上部     | 地下部      | 转运系数   | 地上部   | 地下部     | 转运系数   |
| 不添加砷                                                                                                                        | 对照(不施磷) | 20.7abc  | 9.1bcd  | 2.26b   | 1.34bcd | 1.40de   | 1.01ab | 34.3a | 11.2abc | 3.05b  |
|                                                                                                                             | 磷酸二氢钾   | 12.4cd   | 7.8cd   | 1.59 bc | 1.64ab  | 2.26a    | 0.79ab | 32.1a | 9.5abc  | 3.37ab |
|                                                                                                                             | 过磷酸钙    | 14.6bcd  | 13.7a   | 1.07 c  | 1.52abc | 1.64bcde | 0.93ab | 27.2b | 11.1abc | 2.45b  |
|                                                                                                                             | 磷酸二氢钙   | 15.0bcd  | 10.4abc | 1.45 bc | 1.71a   | 2.10ab   | 0.84ab | 36.4a | 9.9abc  | 3.67ab |
|                                                                                                                             | 磷酸二氢钠   | 10.3d    | 10.0abc | 1.03 c  | 1.24cd  | 1.68bcde | 0.74b  | 32.5a | 10.2abc | 3.20b  |
|                                                                                                                             | 磷酸二氢铵   | 20.6abc  | 11.1abc | 1.86 bc | 1.50abc | 1.87abcd | 0.80ab | 36.1a | 13.5ab  | 2.66b  |
|                                                                                                                             | 钙镁磷肥    | 23.0ab   | 12.3ab  | 1.87 bc | 1.56abc | 1.87abcd | 0.84ab | 34.8a | 8.2bc   | 3.87a  |
| 添加砷                                                                                                                         | 对照(不施磷) | 21.6ab   | 5.3d    | 4.08 a  | 1.11d   | 1.21e    | 0.91ab | 14.5c | 5.1c    | 2.86b  |
|                                                                                                                             | 磷酸二氢钾   | 23.7a    | 12.2ab  | 1.95 bc | 1.46abc | 1.91abcd | 0.78b  | 15.4c | 7.0c    | 2.20b  |
|                                                                                                                             | 过磷酸钙    | 24.1     | 12.0    | 2.01    | 1.33    | 1.94     | 0.69   | 16.8  | 1.6     | 10.55  |
|                                                                                                                             | 磷酸二氢钙   | 23.1ab   | 13.7a   | 1.69 c  | 1.29bcd | 1.50cde  | 0.94ab | 15.3c | 8.3bc   | 1.85b  |
|                                                                                                                             | 磷酸二氢钠   | 18.1abcd | 10.2abc | 1.77 c  | 1.31bcd | 2.04ab   | 0.64c  | 15.6c | 9.7abc  | 1.60b  |
|                                                                                                                             | 磷酸二氢铵   | 18.0abcd | 8.2cd   | 2.20 b  | 1.42abc | 1.26e    | 1.16a  | 15.8c | 9.2bc   | 1.72b  |
|                                                                                                                             | 钙镁磷肥    | 24.5a    | 11.1abc | 2.21b   | 1.41abc | 2.10ab   | 0.69c  | 14.1c | 19.0a   | 0.74c  |

g/kg),是不添加砷的对应磷肥处理的 1/2 左右.钾的转运系数在添加砷后,也同样大幅度降低,其中以施用钙镁磷肥降低的幅度最大.

### 2.5 施用不同类型磷肥对修复后土壤有效砷和 pH 影响

不添加砷时,修复后的土壤以施用钙镁磷肥处理的土壤有效砷为最高,相对于种植蜈蚣草前降低了 0.07 mg/kg;其它处理修复后的土壤有效砷浓度均比不施磷处理要低;以施用磷酸二氢钙处理的土壤有效砷最低,比处理前下降了 90% (表 4).添加砷时,因施用过磷酸钙处理的蜈蚣草大部分已死亡,砷的吸收量最低,该处理残留的土壤有效砷浓度远高于其它处理;施用钙镁磷肥处理修复的土壤有效砷最低,这可能不利于下季植物修复效率.

种植蜈蚣草后,各处理的土壤 pH 变化都不太大.不添加砷处理的 pH 在 7.8~7.9 范围内变化;添加砷后,除过磷酸钙处理外,其它处理相对于不添加砷的土壤 pH 值都略有升高,这是因为植物在吸收土壤中的  $AsO_4^{3-}$ ,同时排放  $OH^-$  的缘故.在添加砷时,土壤 pH 值以过磷酸钙最低,其次是不施磷和施用磷酸二氢钙处理.

表 4 不同磷肥类型对修复后土壤有效砷和 pH 值的变化情况  
Table 4 Soil available As and pH after phytoremediation using *P. vittata* supplied with different forms of P fertilizer

| 磷肥类型    | 土壤有效砷/mg·kg <sup>-1</sup> |         | 土壤 pH  |        |
|---------|---------------------------|---------|--------|--------|
|         | 不添加砷                      | 添加砷     | 不添加砷   | 添加砷    |
| 对照(不施磷) | 0.049b                    | 22.5b   | 7.82bc | 7.87bc |
| 磷酸二氢钾   | 0.030bc                   | 22.8b   | 7.82bc | 7.95ab |
| 过磷酸钙    | 0.032bc                   | 62.3a   | 7.83bc | 7.74c  |
| 磷酸二氢钙   | 0.015c                    | 21.5bc  | 7.77c  | 7.89ab |
| 磷酸二氢钠   | 0.046b                    | 18.8bcd | 7.88ab | 8.02a  |
| 磷酸二氢铵   | 0.037b                    | 17.5cd  | 7.93a  | 7.96ab |
| 钙镁磷肥    | 0.082a                    | 15.0d   | 7.84bc | 7.90ab |

### 3 讨论

施磷肥是提高土壤肥力和增加农作物产量的常规农艺措施之一,研究也已证明它是蜈蚣草应用于砷污染土壤修复有力的辅助措施<sup>[6,13]</sup>.但本研究发现,选择合适磷肥类型对于蜈蚣草的正常生长和砷的高量累积更为重要.在本试验条件下,从植物砷累积、营养特征及砷去除效率等指标来看,磷酸二氢钙是蜈蚣草修复过程中最佳磷肥选择类型,磷酸二氢铵和钙镁磷肥也是备选种类.磷肥的施用对于蜈蚣草应用于植物修复是必须的,但磷酸二氢钠和磷酸二氢钾对于进一步提高蜈蚣草修复土壤砷污染作用

不大,施用过磷酸钙甚至还有加重土壤砷毒害超富集植物的效果.试验中施用的过磷酸钙与磷酸二氢钙均是化学酸性肥料,两者主要不同在于前者含有大量的  $CaSO_4$ ,但却表现出截然不同的生理效应.常规施肥措施是用来提高作物产量和品质,但对超富集植物施肥是为提高植物对污染物的吸收,为了达到最大植物修复效率,常用施肥种类与施肥方法需经过相应的研究验证方可应用于这个特殊的领域.

除了对土壤砷有影响外,不同种类磷肥对其他重金属的有效性或生物活性有影响,也可能导致其它重金属的植物修复效果明显不同.如钙镁磷肥降低交换态金属,增加碳酸盐结合态和铁锰氧化结合态;磷酸二氢钾降低重金属的有机结合态和氧化锰结合态,提高交换态和水溶态的量<sup>[14]</sup>.Tang 等<sup>[15]</sup>研究不同磷肥类型对铅的生物有效性时发现,不同水溶性磷肥和难溶性磷肥会明显影响铅的有效性,这与介质环境因素如 pH、Ca/P 值等密切相关.这意味着铅、镉等其它重金属的植物修复应该也要开展与本研究类似的工作以保证应用过程中达到更高的土壤重金属去除效率.

磷在蜈蚣草植物体干重中的质量分数一般为 0.1%~0.3%,植物磷含量常常低于砷、氮和钾含量.因砷、磷两者行为相似,对于蜈蚣草中砷磷关系研究开展较多,且主要集中在机制方面,但得出的结果因研究介质和方法不同而有明显差异:有人认为,砷酸盐和磷酸盐的吸收运输是通过相同的通道,磷、砷表现为拮抗关系<sup>[16]</sup>;也有研究表明,在砷超富集植物蜈蚣草中磷与砷的吸收和累积不存在明显的拮抗效应,甚至在高磷或高砷的条件下还表现出协同作用<sup>[13,17]</sup>.本研究发现,介质中砷能显著影响植株体内氮和钾的含量,但对植物磷的影响无明显规律,这可能是由各种磷肥的生理效应不同引起的(表 3).对普通作物来说,磷肥的有效性由大到小依次为:磷酸二氢钾≥磷酸二氢钙≥磷酸二氢铵>过磷酸钙>钙镁磷肥<sup>[18,19]</sup>,可蜈蚣草的砷含量或累积量与肥料中磷有效性并不存在明显相关性.这主要是因为除磷元素外,其它因子如陪伴离子、土壤砷和磷、pH 值等都会对蜈蚣草吸收砷有较大影响.如对蜈蚣草施用铵态氮肥的修复效果是最好的,比尿素略高,是施用硝态氮蜈蚣草修复效果的 1.2 倍<sup>[20]</sup>.另外,廖晓勇等<sup>[21]</sup>发现,砂培条件下高钙处理蜈蚣草生长缓慢,植物甚至难以存活,这个现象类似于本研究中添加砷下的过磷酸钙处理.另外,有水培研究结果表明<sup>[17]</sup>,应根据介质中砷含量调整 pH 优化蜈蚣草的

生长;在低磷的情况下,介质  $\text{pH} \leq 5.21$  可达到最大的砷富集量.因此,在砷污染区进行修复前,磷肥的施用需结合土壤 N、P、pH 和 Ca 等指标在磷酸二氢钙、磷酸二氢铵和钙镁磷肥这 3 种磷肥类型中加以优选.

#### 4 结论

施用不同类型的磷肥会明显影响蜈蚣草的生长和植株中砷浓度,在应用蜈蚣草进行砷污染土壤的修复中,磷酸二氢钙是首选磷肥类型,根据当地实际情况及土壤特性也可选择施用磷酸二氢铵和钙镁磷肥作磷源.施用磷酸二氢钠、磷酸二氢钾对蜈蚣草累积砷无明显促进作用;施用过磷酸钙会加强砷对蜈蚣草的胁迫与毒害效应,植物修复中不适宜应用这些磷肥.因此,在植物修复过程中,普通的农业施肥方法与肥料种类的选择不能简单借鉴,需开展相应的试验研究才可达到更高的重金属去除目的.

#### 参考文献:

[ 1 ] Liao X Y, Chen T B, Xie H, *et al.* Soil As contamination and its risk assessment in industrial districts of Chenzhou, Southern China [J]. *Environment International*, 2005, **31**(6): 791-798.

[ 2 ] Chen T B, Liao X Y, Huang Z C, *et al.* Phytoremediation of As contaminated soil in China [A]. In: *Phytoremediation Methods and Reviews* [C]. NJ, USA, Humana Press, 2006. 393-404.

[ 3 ] 郭伟,朱永官,梁永超,等. 土壤施硅对水稻吸收砷的影响[J]. *环境科学*, 2006, **27**(7): 1393-1397.

[ 4 ] An Z Z, Huang Z C, Lei M, *et al.* Zinc tolerance and accumulation in *Pteris vittata* L. and its potential for phytoremediation of Zn- and As-contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(5): 796-802.

[ 5 ] Fayiga A O, Ma L Q, Zhou Q. Effects of plant arsenic uptake and heavy metals on arsenic distribution in an arsenic-contaminated soil [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**(3): 737-742.

[ 6 ] 廖晓勇,陈同斌,谢华,等. 磷肥对砷污染土壤的植物修复效率的影响:田间实例研究[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(3): 455-462.

[ 7 ] Manning B A, Goldberg S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, **60**(1): 121-131.

[ 8 ] Smith E, Naidu R, Alston A M. Chemistry of inorganic arsenic in

soils II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31**(2): 557-563.

[ 9 ] Sneller F E C, Van-Heerwaarden L M, Kraaijeveld-Smit F J, *et al.* Toxicity of arsenate in *Silene vulgaris*, accumulation and degradation of arsenate-induced phytochelatin [J]. *New Phytologist*, 1999, **144**: 223-232.

[ 10 ] Peryea F J. Phosphate starter fertilizer temporarily enhances soil arsenic uptake by apple trees grown under field conditions [J]. *Hortscience*, 1998, **33**: 826-829.

[ 11 ] 廖晓勇,陈同斌,阎秀兰,等. 提高植物修复效率的技术途径与强化措施[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(6): 881-893.

[ 12 ] Page A L, Miller R H, Keeney D R. *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties* [M]. (2nd Edition). Madison, Wisconsin, USA, American Society of Agronomy, Inc., 1982. 385-430.

[ 13 ] 陈同斌,范稚莲,雷梅,等. 磷对超富集植物蜈蚣草吸收砷的影响及其科学意义[J]. *科学通报*, 2002, **47**(8): 1156-1159.

[ 14 ] 李波,青长乐,周正宾,等. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属行为的影响及在土壤治理中的应用[J]. *农业环境保护*, 2000, **19**(6): 375-377.

[ 15 ] Tang X Y, Zhu Y G, Chen S B, *et al.* Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pb-contaminated soil using *in vitro* test [J]. *Environment International*, 2004, **30**(4): 531-537.

[ 16 ] Tu C, Ma L Q. Effects of arsenic on concentration and distribution of nutrients in the fronds of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **135**(2): 333-340.

[ 17 ] Tu S, Ma L Q. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2003, **50**(4): 243-251.

[ 18 ] 王庆仁,孙建华,刘全友,等. 3 种溶解性磷肥对不同磷效率小麦品种肥效的试验研究[J]. *生态农业研究*, 2000, **8**(3): 40-43.

[ 19 ] 刘世亮,介晓磊,李有田,等. 不同磷源在石灰性土壤中的供磷能力及形态转化[J]. *河南农业大学学报*, 2002, **36**(4): 370-373.

[ 20 ] Liao X Y, Chen T B, Xiao X Y, *et al.* Selecting appropriate forms of nitrogen fertilizer to enhance arsenic removal from soil using *Pteris vittata*: A new approach in phytoremediation [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2007, **9**(4): 269-280.

[ 21 ] 廖晓勇,肖细元,陈同斌. 砂培条件下施加钙、砷对蜈蚣草 (*Pteris vittata* L.) 吸收砷、磷和钙的影响[J]. *生态学报*, 2003, **23**(10): 2057-2065.