

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20121224004

薛晓磊, 郭华明, 钟振楠. 砷浓度、形态及碳酸氢盐对蜈蚣草吸收砷的影响[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(3): 419-425

Xue X L, Guo H M, Zhong Z N. Effects of arsenic concentration, species and bicarbonate on arsenic uptake by hyperaccumulator *Pteris vittata* L. [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(3): 419-425 (in Chinese)

砷浓度、形态及碳酸氢盐对蜈蚣草吸收砷的影响

薛晓磊^{1,2}, 郭华明^{1,2,*}, 钟振楠²

1. 中国地质大学 生物地质和环境地质国家重点实验室 北京 100083
2. 中国地质大学(北京) 水资源与环境学院 北京 100083

摘要: 为了探讨超富集植物蜈蚣草在处理高砷地下水方面的可行性, 研究了水培条件下砷的浓度、形态和碳酸氢盐(HCO_3^-)对超富集植物蜈蚣草吸收砷的影响。实验中使用了浓度为 $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的As(III)和As(V)溶液。 HCO_3^- 处理中, HCO_3^- 浓度范围为 $0.5 \sim 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, As(III)或As(V)的浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果表明, 在水培条件下, 蜈蚣草具有明显的耐高砷特征。当介质砷含量高达 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 砷的去除率可达到80%, 且对As(III)的吸收效率高于As(V)。植物体内砷形态研究表明, 蜈蚣草体内2种形态砷的含量与外源砷形态有一定的关系, As(V)处理条件下, 植物体中的As(V)比例较As(III)处理高。高浓度的 HCO_3^- ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)处理对蜈蚣草地上部分生物量没有明显影响, 但是抑制了地下部分的生长, 并且对砷的吸收表现出明显的抑制作用。

关键词: 蜈蚣草; As形态; 超富集植物; 高砷地下水; 碳酸氢盐

文章编号: 1673-5897(2013)3-419-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Effects of Arsenic Concentration, Species and Bicarbonate on Arsenic Uptake by Hyperaccumulator *Pteris vittata* L.

Xue Xiaolei^{1,2}, Guo Huaming^{1,2,*}, Zhong Zhennan²

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Received 24 December 2012 accepted 2 May 2013

Abstract: Arsenic concentration, species and bicarbonate concentration on arsenic uptake were investigated to evaluate the feasibility of arsenic removal from high arsenic groundwater using hyperaccumulator *Pteris vittata* L. by hydroponic experiments. As(III) or As(V) solutions at concentrations between 0.1 and $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were used. In HCO_3^- treatments, the concentration of HCO_3^- in solutions was in the range of 0.5 and $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ with $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(III) or As(V). Results showed that *Pteris vittata* L. could tolerate high-concentration arsenic. When As concentration was up to $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, removal efficiency of As by *Pteris vittata* L. reached 80%. Arsenic uptake of *Pteris vittata* L. was higher in As(III) treatments than that in As(V) treatments. Contents of As species in plants were in association with that in solution. The ratio of As(V) to total As in plants of As(V) treatments was higher than that of As(III) treatments. High concentrations of HCO_3^- ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) had no significant effect on root bio-

收稿日期: 2012-12-24 录用日期: 2013-05-02

基金项目: 高等学校科技创新工程重大项目培育基金项目(708012); 国家自然科学基金项目(41222020, 41172224)

作者简介: 薛晓磊(1986-), 男, 硕士, 研究方向为植物修复技术, E-mail: xuexl2010@126.com;

* 通讯作者(Corresponding author) E-mail: hmguo@cugb.edu.cn

mass, while it inhibited the growth of fronds. Moreover, high concentrations of HCO_3^- resulted in great suppression in plant As uptake, regardless of As(III) and As(V) treatments.

Keywords: *Pteris vittata* L.; arsenic species; hyperaccumulator; high As groundwater; bicarbonate

砷(As)是一种具有致癌、致畸、致突变的有毒元素。在很多国家,如美国、墨西哥、智利、阿根廷和中国,砷被认为是环境中主要的有毒污染物之一。全世界至少有数亿人面临高砷地下水的威胁,在孟加拉盆地有超过4千万人口饮用砷浓度超标的地下水。我国的砷中毒主要分布于台湾、新疆、云南、湖南、贵州、山西和内蒙古等省/自治区的40个县(旗、市),受影响人口约230万人,其中饮水中砷含量大于 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高砷暴露人口已超过50万人^[1],作为饮用的地下水砷含量高达 $3\ 200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为了确保饮水安全,世界卫生组织(WHO)和美国环境保护局(USEPA)已经对饮用水标准进行了修订,将砷的允许含量从 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[2-3]。

目前,含砷地下水的处理方法有:吸附/过滤法、离子交换法、氧化法、膜过滤法等^[4]。但是,由于成本高,操作复杂,以及二次污染等问题,更低廉、操作更简便、“环境友好型”的植物修复技术越来越受到人们的关注。这项技术是基于超富集植物能够提取污染土壤中的重金属,并把它运输到地上部分储存,通过收割以达到去除的目的^[5]。2001年,Ma等^[6]报道了砷超富集植物蜈蚣草,它的超富集能力极强,当生长在含有 $1\ 500 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 受污染的砷土壤中,叶片可累积高达 $23\ 000 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的砷^[7]。近几年,国内外在蜈蚣草去除土壤砷方面开展了大量的研究工作,取得了大量有代表性的研究成果。然而,相比之下,利用蜈蚣草去除水溶液砷(特别是高砷地下水中砷)的研究相对较少^[8]。

砷在天然水体中主要是以亚砷酸盐(As(III))和砷酸盐(As(V))形式存在。在河流三角洲及内陆盆地的还原性高砷地下水中,砷以As(III)为主。碳酸氢根(HCO_3^-)作为高砷地下水形成的一个主要影响因素^[9],是地下水中主要的阴离子^[10]。针对高砷地下水的这些特点,开展环境因素对蜈蚣草去除高砷地下水砷的研究非常必要。尽管笔者在前一阶段开展了溶液pH值、 HCO_3^- 等对蜈蚣草去除水溶液砷的影响,但是研究 HCO_3^- 对蜈蚣草除砷影响时,溶液pH值并不固定, HCO_3^- 和pH值影响同时存在^[8]。本研究开展了水溶液砷浓度、砷形态以及 HCO_3^- 浓度(pH值固定)对蜈蚣草吸收、转化砷、富集砷的影响,并探讨了吸附砷的机理,为蜈蚣草在高砷地下水

的除砷应用提供科学依据和理论支撑。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

蜈蚣草(*Pteris vittata* L.)采自中国科学院地理科学与资源研究所位于广西环江的育苗基地,所选植株株高15~20 cm,带回实验室后,先清洗去泥冲洗干净,再将蜈蚣草转移至塑料盆中进行温室预培养,所加营养液为0.25强度的Hoagland营养液^[11]。预培养过程中,营养液每3天更换1次。蜈蚣草温室培养的条件如下:温度为 $25^\circ\text{C}\sim 28^\circ\text{C}$,相对湿度约为50%~80%,每天光照时间为14 h,温室光照强度为 $300 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (以平均光子通量密度计)。

1.2 实验方法

适应温室水培环境1个月后,挑选出鲜质量为2~4 g,根系大致相等的蜈蚣草进行实验,所用As(III)和As(V)砷源分别为 NaAsO_2 和 Na_2HAsO_4 。实验过程中,培养液体积为500 mL,每隔3 d加入50 mL去离子水用来补充因吸收蒸腾作用而失去的水分,以保持溶液体积不变。

1.2.1 不同砷浓度和形态条件

处理时间为10 d,As(III)和As(V)浓度分别为0.1、1.0、10和 $100 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并设置空白对照组。所选用蜈蚣草为育苗基地培育的广西产地蜈蚣草苗。

1.2.2 不同 HCO_3^- 浓度处理

处理时间为10 d,实验中所加As(III)和As(V)浓度均分别为 $5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, KHCO_3 作为 HCO_3^- 的来源,浓度分别为0.5、2.0和 $20 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,用 $0.05 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl和 $0.01 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH调节溶液pH值,使不同处理条件下溶液pH值在整个实验过程中基本保持在7.2左右。所选用蜈蚣草为广西环江育苗基地培育的云南产地蜈蚣草苗。

1.3 测定方法

1.3.1 溶液中砷的测定

水样品用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)(Thermo iCAP 6300)测定水样中的总砷含量。

1.3.2 植物样品中总砷的测定

所有的植物样品分离成地上部分(叶片、叶柄)和地下部分(根茎),用自来水,去离子水清洗后,置

于烘箱中烘干约 72 h 至恒重,烘干温度为 65℃,用玛瑙研钵将烘干后的植物样品研碎,加入 V(HNO₃):V(HClO₄) 为 5:1 的消解液,在电热板上进行消解。消煮后的样品用 0.45 μm 滤膜过滤,用 ICP-OES 测定 As 含量。为了保证测试的质量,分析过程中加入国家标准植物样品(GSV-2) 进行分析质量控制,误差均在允许范围。

1.3.3 植物样品砷形态的测定

将干净的蜈蚣草放入冻干机中,在-50℃下冷冻 36 h 直至恒重,然后研磨至粉末状,称取冻干的蜈蚣草叶粉末 0.01~0.02 g;蜈蚣草根粉末 0.025~0.050 g,放入 10 mL 离心管中。加入 5 mL 提取液(甲醇:水体积比为 1:9)超声处理 2 h。在转速为 5 000 r·min⁻¹的离心机内离心 15 min,为了提高砷的提取效率,超声和离心重复 2 次。取上清液用高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱(HPLC-HG-AFS)测定上清液不同形态 As 的含量。

1.4 数据处理

为了保证实验数据的可靠性,实验过程中尽可能消除外部因素的影响,在同一批次实验条件下做

3 次重复,并用方差分析的方法验证其可靠性。

2 结果(Results)

2.1 砷初始浓度和形态的影响

2.1.1 砷初始浓度和形态对蜈蚣草生长的影响

一般认为,砷不是植物必需元素^[12],植物的生长发育过程能从外界环境吸收砷,对植物而言,介质中微量的砷可以刺激植物的生长发育,但过量的砷却危害其生长,植株表现出明显的中毒症状,叶片脱落,根部生长受阻,生物量明显减少^[13]。但是,蜈蚣草却在含较高浓度砷的培养液中也能正常生长。如表 1 所示,砷浓度从 0.1 到 100 mg·L⁻¹,植物的生物量基本没有变化(P>0.84)。如在 As(III) 处理中,总植株的生物量在(1.77±0.29)到(1.86±0.39) g 范围内,而且,As(III) 处理中植物的生物量比 As(V) 处理的略高。例如,在砷浓度为 10 mg·L⁻¹时,As(III) 处理中植株为(1.86±0.39) g,高于 As(V) 处理的(1.59±0.40) g。总之,在调查的浓度范围内,蜈蚣草基本不受砷浓度的影响;相比之下,As(III) 可能更有利于蜈蚣草的生长。

表 1 不同砷浓度和形态处理中植物体生物量(以干质量计)

Table 1 Plant biomass in treatments of different As concentrations and species (on the basis of dry mass)

As 浓度/(mg·L ⁻¹)	As(III) 含量/(mg·g ⁻¹)			As(V) 含量/(mg·g ⁻¹)		
	地上部分	地下部分	总植株	地上部分	地下部分	总植株
0.1	0.47±0.10	1.30±0.24	1.77±0.29	0.40±0.04	1.03±0.27	1.40±0.25
1.0	0.48±0.05	1.33±0.28	1.81±0.23	0.43±0.15	1.05±0.15	1.48±0.23
10	0.46±0.06	1.39±0.37	1.86±0.39	0.47±0.05	1.12±0.33	1.59±0.40
100	0.47±0.05	1.35±0.17	1.82±0.19	0.38±0.15	1.21±0.39	1.59±0.39

2.1.2 砷的初始浓度和形态对蜈蚣草去除溶液中砷的影响

在 10 d 的水培实验中,添加不同浓度的 As(III) 和 As(V),溶液中 As 的吸收效率有显著不同。如表 2 所示,As(III) 处理中,最高的去除效率是初始砷浓度为 100 mg·L⁻¹时,10 d 后的去除率为 82.1%;As(V) 处理中,初始砷浓度为 100 mg·L⁻¹时,去除率也达到 74.6%。而初始浓度为 1.0 和 10 mg·L⁻¹的溶液中,去除效率是最低的,在 57.8%到 64.3%之间。在砷浓度为 0.1 mg·L⁻¹时,去除率也达到 70%以上。以上结果表明,在高浓度(100 mg·L⁻¹)和低浓度(0.1 mg·L⁻¹)溶液中,蜈蚣草对砷都有良好的吸收作用。

与 As(V) 处理对比,As(III) 处理中蜈蚣草的去除效率更高。初始浓度为 0.1、1.0、10 和 100 mg·L⁻¹时,As(III) 处理中蜈蚣草对砷去除率分别比 As

(V) 高 2.6%、3.8%、4.8% 和 7.5%,表现出对 As(III) 有很强的吸收能力。

表 2 蜈蚣草处理 10 d 后溶液中的砷浓度

Table 2 Arsenic concentrations in solution after treatment with *Pteris vittata* L. for 10 days

As 形态	初始砷浓度 /(mg·L ⁻¹)	10 d 后砷浓度 /(mg·L ⁻¹)	去除百分率 /%
As(III)	0.1	0.026±0.007	73.7
	1.0	0.38±0.11	61.6
	10	3.57±0.99	64.3
	100	17.9±5.60	82.1
As(V)	0.1	0.028±0.006	71.7
	1.0	0.42±0.07	57.8
	10	4.05±0.45	59.5
	100	25.4±7.71	74.6

2.1.3 砷的初始浓度和形态对蜈蚣草吸收砷的影响

通过对植物中各部分砷含量的测定发现,无论是 As(III) 还是 As(V),蜈蚣草各部分的砷含量都随着初始砷浓度的升高而增大。在 As(V) 处理中,当初始砷浓度从 0.1 增至 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,地下部分和地上部分的砷含量分别从 70.9 和 $113 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 升高到 1630 、 $4480 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (见图 1)。而且在植物体内,As(III) 处理和 As(V) 处理并没有显著性的差异。

研究还发现,地上部分的砷含量明显大于地下部分,蜈蚣草通过根部吸收的砷大部分转移到了地上部分。随着砷浓度的升高,其转运系数(地上部分/地下部分)逐渐增大。当初始砷浓度从 0.1 增至 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,As(III) 处理中转运系数从 1.40 提高到 2.37,As(V) 处理中转运系数从 1.59 上升到 2.73。

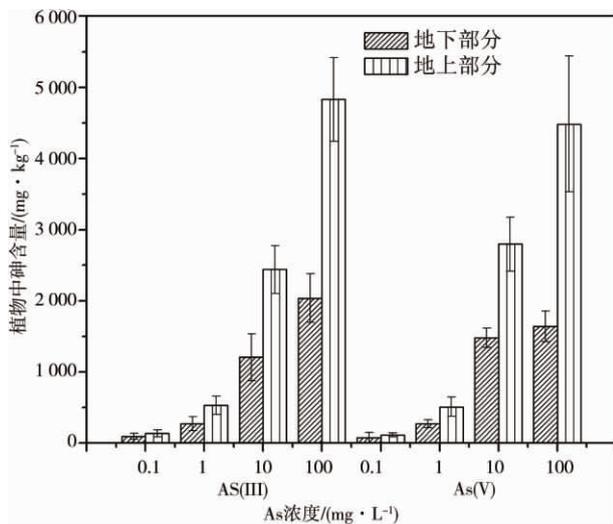


图 1 砷的初始浓度和形态对蜈蚣草吸收砷的影响
Fig. 1 Effect of initial As concentration and As species on arsenic uptake by *Pteris vittata* L.

2.1.4 蜈蚣草地上部分和地下部分砷形态的变化

蜈蚣草中砷是以无机形态的砷酸盐和亚砷酸盐存在。随着溶液砷浓度的升高,植物地上部分和地下部分的 As(III) 和 As(V) 也随之升高。对于不同砷形态处理,As(III) 和 As(V) 的升高幅度不同。在 As(III) 处理中,砷浓度从 0.1 升高至 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,植物体 As(III) 的比例从 42% 增加到 51%; As(V) 处理中,砷浓度从 1 升高到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,植物体 As(III) 的比例从 19% 提高到 32%,而在砷浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,As(III) 占 38%。如图 2 所示,地下部分 As(V) 是砷存在的主要形式,大约占 61% ~ 98%。对于

As(V) 处理,As(V) 比例在 70% 以上;在 As(III) 处理中,该比例在 61% ~ 80% 之间。这表明植物地下部分的砷形态一定程度上受到外源砷形态的影响,As(V) 处理有利于 As(V) 在根系中的积累。

在地上部分,As(III) 处理中,As(III) 占 54% ~ 60%; As(V) 处理中,As(III) 占 46% ~ 51%。这说明,As(V) 处理时,植物地上部分的 As(III) 比例相对较低。

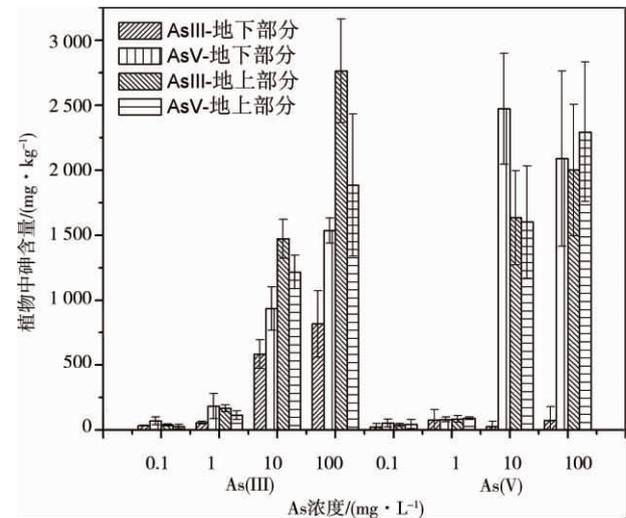


图 2 砷的初始浓度和形态对蜈蚣草中砷形态分布的影响
Fig. 2 Effect of initial As concentration and As species on arsenic species distribution in *Pteris vittata* L.

2.2 HCO_3^- 浓度的影响

2.2.1 HCO_3^- 浓度对蜈蚣草生长的影响

在 HCO_3^- 处理下,随着 HCO_3^- 浓度的增加,植物地上部分的生物量基本没有变化(表 3)。在 As(III) 培养液中,地上部分生物量从 0.52 g 到 0.59 g。然而,地下部分的生物量在 HCO_3^- 浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时略高于其他处理水平,在 HCO_3^- 浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,更利于植物的生长。与 As(V) 处理相比,As(III) 处理中植株生物量略高,说明砷形态影响了植株的生物量的积累。

2.2.2 HCO_3^- 浓度对蜈蚣草去除溶液中砷的影响

蜈蚣草吸收砷在一定程度上受到 HCO_3^- 浓度的影响,随着 HCO_3^- 浓度的升高,蜈蚣草吸收砷受到一定的抑制(图 3)。以 As(III) 为例,10 d 之后,浓度为 0.5、2.0 和 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCO_3^- 溶液中砷浓度分别降低 56%、51% 和 45%。在前 4 d,溶液中的砷浓度迅速减少,0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCO_3^- 的 As(III) 处理中,砷浓度降低到 $3.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,降幅达 32%;从 4 到 10 d,溶液

表 3 不同 HCO₃⁻浓度处理下植物体生物量(以干质量计)

Table 3 Plant biomass in HCO₃⁻ treatments at different concentrations (on the basis of dry mass)

HCO ₃ ⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	As(III) 含量/(mg·g ⁻¹)			As(V) 含量/(mg·g ⁻¹)		
	地上部分	地下部分	总植株	地上部分	地下部分	总植株
0.5	0.52 ± 0.26	0.88 ± 0.28	1.40 ± 0.25	0.35 ± 0.11	0.97 ± 0.30	1.34 ± 0.40
2.0	0.59 ± 0.08	0.97 ± 0.19	1.59 ± 0.24	0.39 ± 0.12	1.16 ± 0.28	1.55 ± 0.17
20	0.57 ± 0.15	0.79 ± 0.36	1.36 ± 0.44	0.33 ± 0.21	0.68 ± 0.30	1.02 ± 0.14

中的砷浓度降低减慢,降幅只有 24%。与 As(V) 处理对比,As(III) 处理中砷浓度降低略快。As(III) 处理中,在 HCO₃⁻浓度为 20 mmol·L⁻¹时,溶液砷含量在第 2 天有轻微的升高。这可能是由于在高 HCO₃⁻浓度条件下,植物部分根细胞的死亡导致一部分植物根部残存的砷迁移出来的结果。

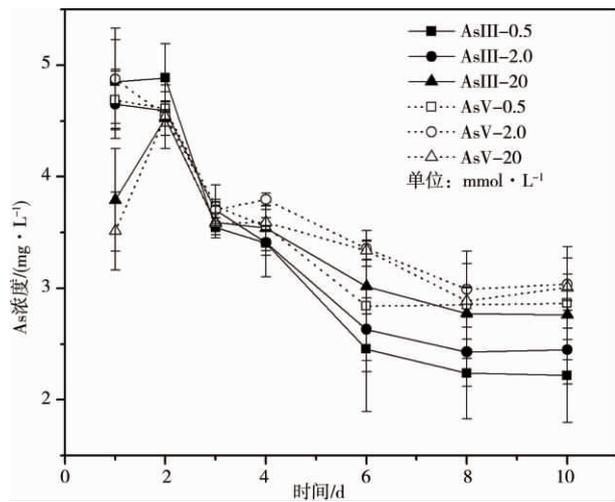


图 3 HCO₃⁻浓度对蜈蚣草去除溶液中砷的影响

Fig. 3 Effect of HCO₃⁻concentration

on As removal from solution by *Pteris vittata* L.

2.2.3 HCO₃⁻浓度对蜈蚣草吸收砷和砷分布的影响

蜈蚣草中的砷含量明显受到 HCO₃⁻浓度和砷形态的影响。随着 HCO₃⁻浓度的升高,植物中的砷含量逐渐减少,蜈蚣草对砷的富集能力降低。并且在地上部分表现更为明显,降低幅度更大(表 4)。在 As(III) 处理中,由 1 450 mg·kg⁻¹降到了 530 mg·kg⁻¹,降幅达到 63.5%;地下部分砷含量由 170 mg·kg⁻¹降到了 101 mg·kg⁻¹,降幅为 41.2%。

随着 HCO₃⁻浓度的升高,转运系数(地上部分/地下部分)也有所下降(表 4)。添加 HCO₃⁻的 As(V) 处理中,随着 HCO₃⁻从 0.5 mmol·L⁻¹升至 20 mmol·L⁻¹,转运系数从 13.6 降到 8.83。这表明 HCO₃⁻浓度升高不利于砷向地上

部分转移。与 As(V) 处理相比,As(III) 处理中转运系数更低。这说明砷形态对植物体内砷的转移有一定的影响,As(V) 处理更有利于砷的转移。

表 4 HCO₃⁻浓度对蜈蚣草各部分砷含量的影响

Table 4 Effect of HCO₃⁻ concentration on

arsenic uptake by *Pteris vittata* L.

As 形态	HCO ₃ ⁻ 浓度/(mmol·L ⁻¹)	地上部分 As 含量/(mg·g ⁻¹)	地下部分 As 含量/(mg·g ⁻¹)	转运系数
As(III)	0.5	1.450 ± 0.232	0.170 ± 0.011	8.52
	2.0	0.940 ± 0.161	0.111 ± 0.032	8.50
	20	0.530 ± 0.153	0.101 ± 0.007	5.22
As(V)	0.5	1.140 ± 0.201	0.084 ± 0.013	13.6
	2.0	0.738 ± 0.177	0.064 ± 0.011	11.6
	20	0.432 ± 0.149	0.049 ± 0.016	8.83

3 讨论(Discussion)

3.1 砷的初始浓度和形态的影响

砷酸盐与磷酸盐的物理化学性质非常相似,砷可通过磷的通道进入植物体,因此生长在砷污染土壤的植物会大量吸收砷进入体内^[14-15],砷浓度为 0.1 ~ 100 mg·L⁻¹,蜈蚣草对砷的吸收与介质中砷的含量呈正相关,随着介质中砷含量的升高,蜈蚣草体内砷的含量也在增大。通过对溶液砷形态随时间变化的测定表明,在 As(III) 处理中,前 4 天,As(III) 是溶液中砷的主要存在形式,6 d 后,溶液中的 As(III) 全部氧化为 As(V)。尽管如此,蜈蚣草对溶液中砷的去除效率,As(III) 处理效率明显高于 As(V) 的处理,这是由于蜈蚣草通过磷酸盐的吸收通道吸收环境中的 As(V),而通过水通道蛋白的途径吸收 As(III)^[16]。营养液中存在磷酸盐类(0.25 mmol·L⁻¹),而 As(V) 和 P 都是通过磷酸盐的吸收通道,产生竞争效应,导致溶液中 As(V) 的去除略低于 As(III)。

蜈蚣草体内砷形态含量与外源砷形态有一定的关系。在 As(III) 处理中,地上部分 As(III) 占到 54% ~ 60%,而在 As(V) 处理中,占到 46% ~ 51%。

Tu 等^[17]研究了土壤中砷化合物对蜈蚣草叶片砷形态的影响。结果也表明,与土壤中添加 As(V) 处理相比,添加 As(III) 的叶片亚砷酸盐含量较高。地下部分砷主要以 As(V) 为主,且 As(V) 处理比 As(III) 处理高。As(III) 处理中,地下部分 As(V) 比例达到 60%~77%。对于植物体内 As(V) 还原为 As(III) 发生在根部,还是发生在向上转运的过程中,还存在分歧。Zhang 等^[18]的研究结果表明,砷在根部主要以 As(V) 存在,As(III) 仅占 8.3%;在植物地上部,主要以 As(III) 存在;As(V) 向 As(III) 的转化主要发生在向地上部转运的过程中。然而, Huang 等^[19]运用 EXAFS 研究表明,这一还原过程主要发生在根部,As(V) 被蜈蚣草吸收后,在根部很快转化为 As(III),在从根部向地上部转运过程中,砷主要以 As(III) 形态存在。

3.2 HCO₃⁻浓度的影响

在本研究中发现,pH 值固定,随着 HCO₃⁻浓度的升高,蜈蚣草对砷的吸收速率也在逐渐下降,富集能力降低,且转运系数也有所下降。这可能是由于 HCO₃⁻能够为根系有机酸的合成提供碳骨架^[20],同时可调控合成有机酸的关键酶(如苹果酸脱氢酶等)造成根系细胞积累大量的有机酸,根系的生长受到抑制,使植物对砷的吸收速率减慢。在没有调节 pH 值的情况下,Guo 等^[8]发现,高浓度的 HCO₃⁻造成高 pH 值,影响了植物的生理学和生物化学特征,抑制了植物的生长和对砷的吸收。因此,无论是溶液 pH 值,还是 HCO₃⁻均影响蜈蚣草对砷的吸收。

陈同斌等^[21]采用同步辐射 X 射线荧光方法(SRXRF)分析了蜈蚣草羽叶中砷及 6 种植物必需元素的分布特点,发现植物体内移动性较强的大量元素 K 的分布与 As 极为相似,通过聚类分析显示,K 和 As 的聚类距离最近,在羽叶中的分布呈极显著的正相关关系。而且 K 是植物的必需元素,可以增强蜈蚣草对砷的吸收^[22]。尽管在我们的实验中加入了 K 盐,但是植物对砷的吸收仍然受到一定的抑制,这表明 HCO₃⁻对植物吸收砷有抑制作用。重金属植物修复效率取决于超富集生物量和地上部分金属含量。HCO₃⁻处理中,蜈蚣草整个植株的生物量略有变化,在 HCO₃⁻浓度为 2.0 mmol·L⁻¹时,生物量高于其他处理水平。此外,随着 HCO₃⁻浓度的升高,植株地下部分对砷的吸收效率呈现明显的下降趋势,说明高浓度时根系吸收砷的能力受到抑制,且植物转运系数也逐渐降低,植物地上部分的砷含量下降。因此,将蜈蚣草应用于修复地下水砷污染的实践时,

需要考虑地下水中 HCO₃⁻的浓度。

致谢:感谢中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心在实验过程中所提供的帮助。

通讯作者简介:郭华明(1975—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事地下水科学与工程、环境工程等方面的科研和教学工作。

参考文献:

- [1] 金银龙,梁超轲,何公理,等. 中国地方性砷中毒分布调查[J]. 卫生研究,2003,32(6): 519-539
- [2] Jin Y L, Liang C K, He G L, et al. Study on distribution of endemic arsenism in China [J]. Journal of Hygiene Research, 2003, 32(6): 519-539 (in Chinese)
- [3] United States Environmental Protection Agency (US EPA). National Recommended Water Quality Criteria [R]. Washington DC: Office of Groundwater and Drinking Water, 2002
- [4] World Health Organization. Arsenic Compounds, Environmental Health Criteria (2nd ed) [R]. Geneva: WHO, 2001
- [5] Cheremisinoff N P. Groundwater Remediation and Treatment Technologies [M]. Westwood: Noyes Publications, 1998: 395
- [6] Salt D E, Smith R D, Raskin I. Phytoremediation [J]. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 1998, 49: 643-648
- [7] Ma L Q, Komar K M, Tu C, et al. A fern that hyperaccumulates arsenic: A hardly versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils [J]. Nature, 2001, 409: 579
- [8] Chen T, Wei C, Huang Z, et al. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its arsenic accumulation [J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(11): 902-905
- [9] Guo H M, Zhong Z N, Lei M, et al. Arsenic uptake from arsenic-contaminated water using hyperaccumulator *Pteris vittata* L.: Effect of chloride, bicarbonate and arsenic species [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2012, 223(7): 4209-4220
- [10] Appelo C A J, Van der Weiden M J J, Tournassat C, et al. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(14): 3096-3103
- [11] Ahmed K M, Bhattacharya P, Hasan M A, et al. Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: An overview [J]. Applied Geochemistry,

- 2004, 19(2): 181–200
- [11] Hoagland D R, Arnon D I. The water culture method for growing plants without soil [J]. California Agricultural Experiment Station Circular, 1950, 347(2): 346–347
- [12] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 124
- Liao Z J. Chemical and Biological Effects of Trace Elements in the Environment [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992: 124 (in Chinese)
- [13] 张国祥, 杨居荣, 华珞. 土壤环境中的砷及其生态效应 [J]. 土壤, 1996, 28(2): 64–68
- Zhang G X, Yang J R, Hua L. Arsenic and its ecological effect in the soil environment [J]. Soils, 1996, 28(2): 64–68 (in Chinese)
- [14] Meharg A A, Mecnair M R. Polymorphism and physiology of arsenate tolerance in *Holcus lanatus* L. from an uncontaminated site [J]. Plant and Soil, 1992, 146(1–2): 219–225
- [15] Sharples J M, Mecharg A A, Chambers S M, et al. Evolution: Symbiotic solution to arsenic contamination [J]. Nature, 2000, 404: 951–952
- [16] Cao X D, Ma L Q, Shiralipour A. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyper-accumulator, *Pteris vittata* L. [J]. Environmental Pollution, 2003, 126(2): 157–167
- [17] Tu C, Ma L Q, Zhang W H, et al. Arsenic species and leachability in the fronds of the hyperaccumulator Chinese brake (*Pteris vittata*) [J]. Environmental Pollution, 2003, 124(2): 223–230
- [18] Zhang W H, Cai Y, Tu C, et al. Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant [J]. Science of the Total Environment, 2002, 300(1–3): 167–177
- [19] Huang Z C, Chen T B, Lei M. Direct determination of arsenic species in arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* by EXAFS [J]. Acta Botanica Sinica, 2004, 46(1): 46–50
- [20] Bialczyk J, Lechowski Z. Absorption of HCO_3^- by roots and its effect on carbon metabolism of tomato [J]. Journal of Plant Nutrition, 1992, 15(3): 293–312
- [21] 陈同斌, 黄泽春, 黄宇营, 等. 蜈蚣草羽叶中砷及植物必需营养元素的分布特点 [J]. 中国科学(C辑), 2004, 34(4): 304–309
- [22] Lombi E, Zhao F J, Mark F, et al. Arsenic distribution and speciation in the fronds of the hyperaccumulator *Pteris vittata* [J]. New Phytologist, 2002, 156(2): 195–203
- ◆