

Si/As 调控苗期水稻吸收、外排和转运砷的研究

付洁¹, 陈苗苗², 樊利敏¹, 孙洪欣¹, 薛培英¹, 刘文菊¹

(1.河北农业大学资源与环境科学学院, 河北省农田生态环境重点实验室, 河北 保定 071000;

2.河北农业大学科学技术研究院, 河北 保定 071001)

摘要: 通过生物模拟法, 将水稻幼苗分别暴露于含有 10 $\mu\text{mol/L}$ 无机三价砷 As(III) 或五价砷 As(V) 的营养液中 12, 24, 48 h, 探究硅砷摩尔比(Si/As 为 0 : 1, 100 : 1 和 200 : 1) 对苗期水稻吸收、外排、转运和累积砷的影响。结果表明, 水稻暴露于含 As(III) 营养液中 12 h, 与 Si/As 为 0 : 1 相比, Si/As 为 200 : 1 的处理使水稻的 As(III) 吸收速率降低 30.7% ($P < 0.05$), 且随着暴露时间的延长, 水稻对 As(III) 的吸收速率逐渐降低, 不同 Si/As 对其吸收速率的影响也减弱。处理 48 h, 100 : 1 和 200 : 1 的 Si/As 均降低水稻根部 As(III) 向茎叶的转移系数, 较 Si/As 为 0 : 1 分别降低 51.2% 和 56.9%, 同时水稻地上部 As(III) 含量比 Si/As 为 0 : 1 的处理分别降低 50.7% 和 67.2%; 暴露在 As(V) 营养液中 12 h, Si/As 为 100 : 1 促进水稻对 As(V) 的吸收, 增幅高达 82.3%, 但暴露 24 h, Si/As 为 200 : 1 则抑制水稻根系对 As(V) 的吸收, 以及 As(III) 的外排和 As(III) 由水稻根系向茎叶的转运, 降幅分别为 28.0%, 41.9% 和 39.9%。暴露 48 h 时, Si/As 为 200 : 1 的水稻 As(III) 转移系数较 Si/As 为 100 : 1 的处理降低 57.9%, 并且处理 24, 48 h 时, Si/As 为 100 : 1 和 200 : 1 水稻地上部 As(III) 含量显著降低 53.6% 和 75.0%, 25.0% 和 52.8%。此外, 水稻根系对 As(V) 的吸收与 As(III) 的外排之间呈极显著正相关关系 ($r = 0.921, P < 0.01$), 该关系不受 Si/As 和暴露时间的影响。无论是 As(III) 或 As(V) 处理, 在 12~48 h 的暴露时间内, Si/As 为 200 : 1 显著抑制砷的吸收、As(III) 的外排和 As(III) 在水稻体内的转运。

关键词: 硅/砷摩尔比; 水稻; 吸收; 外排; 转运; 无机砷

中图分类号: X53; S511.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2019)04-0370-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.04.052

Regulation of Si/As on Arsenic Uptake, Efflux and Translocation in Rice Seedlings (*Oryza sativa*)

FU Jie¹, CHEN Miaomiao², FAN Limin¹, SUN Hongxin¹, XUE Peiying¹, LIU Wenju¹

(1.College of Resources and Environmental Sciences, Agricultural University of Hebei,

Key Laboratory of Ecological Environment of Farmland in Hebei, Baoding, Hebei 071000;

2.Institute of Science and Technology of Agricultural University of Hebei, Baoding, Hebei 071001)

Abstract: A hydroponic experiment was carried out to explore the effects of Si/As ratios (0 : 1, 100 : 1 and 200 : 1) on the uptake, efflux, translocation and accumulation of arsenic in rice seedlings that were grown in nutrient solution containing 10 $\mu\text{mol/L}$ arsenite or arsenate for 12, 24, 48 h. The results showed that Si/As of 200 : 1 reduced arsenite uptake rate compared to Si/As of 0 : 1, accounting for 30.7% ($P < 0.05$), when rice was exposed to nutrient solution with arsenite and silicon for 12 h. The uptake rates of arsenite of rice gradually decreased and the effect of different Si/As ratios reduced with the prolongation of exposure time. Furthermore, compared to Si/As of 0 : 1, the ratios of Si/As at 100 : 1 and 200 : 1 inhibited the translocation of arsenite from roots to shoot and the concentrations of As(III) were decreased by 51.2% and 56.9%, respectively, when rice seedlings exposed to nutrient solution with arsenite for 48 h, at the same time, the concentrations of As(III) in rice shoots were significantly lower than Si/As of 0 : 1, accounting for 50.7% and 67.2%, respectively. When rice seedlings were exposed to arsenate nutrient solution for 12 h, Si/As of 100 : 1 promoted the uptake rate of arsenate by rice, which was 82.3% higher than Si/As of 0 : 1. However, the ratio of Si/As of 200 : 1 inhibited the uptake rates of arsenate, arsenite efflux by rice roots and translocation of As(III) after 24 h for exposure to arsenate, accounting for 28.0%, 41.9% and 39.9%, respectively. The translocation of

收稿日期: 2019-01-29

资助项目: 国家自然科学基金项目(41471398); 河北省高等学校创新团队领军人才培养计划项目(LJRC016)

第一作者: 付洁(1992—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事环境化学与污染控制研究。E-mail: fujie1310@163.com

通信作者: 刘文菊(1971—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤环境质量、环境与健康研究。E-mail: liuwj@hebau.edu.cn

As(Ⅲ) from root to shoot with Si/As of 200 : 1 was 57.9% lower than that of Si/As of 100 : 1 after 48 h of exposure time. In addition, the concentrations of As(Ⅲ) in rice shoots in the treatment of Si/As ratio at 100 : 1 and 200 : 1 for 24 h or 48 h were significantly lower than the control, accounting for 53.6% and 75.0%, 25.0% and 52.8%. In addition, there was a significant positive correlation between the uptake of As(V) and the efflux of As(Ⅲ) in rice roots ($r=0.921$, $P<0.01$), which was not affected by Si/As and exposure time. In summary, when rice seedlings were exposed in nutrient solution with As(Ⅲ) or As(V) for 12~48 h, the ratio of Si/As at 200 : 1 significantly inhibited arsenic uptake, As(Ⅲ) efflux and translocation of As(Ⅲ) from root to shoot in rice.

Keywords: ratio of Si/As; rice; uptake; efflux; translocation; inorganic arsenic

砷(As)是一种类金属元素,普遍存在于自然界中。我国土壤中砷的背景值平均为 11.2 mg/kg^[1],在我国湖南矿区和铅锌冶炼厂附近,土壤中砷含量平均达到 60 mg/kg 以上^[2],远远超出我国农用地土壤污染风险管控标准^[3]。水稻作为人类的主要食物来源,其富集砷的能力远大于其他旱生农作物^[4]。此外,砷的生物毒性不仅取决于生物体内的砷含量,更与生物体内砷的形态紧密相关,且不同形态砷的毒性相差较大。富集在稻米中的砷,其主要形态有:亚砷酸盐(As(Ⅲ))、砷酸盐(As(V))、单甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)等,通过半数致死量(LD₅₀)评价标准测定,发现 4 种砷形态的毒性排序依次为:As(Ⅲ)>As(V)>MMA>DMA,其中无机砷被列为世界卫生组织中一级致癌物^[5],且稻米是人体接触无机砷的重要来源之一^[6]。因此,采取缓解稻米中砷转运和累积的策略显得尤为重要。

在稻田土壤溶液中砷主要以 As(Ⅲ)和 As(V)的形态存在^[7]。其中 As(V)的化学性质与磷酸盐相似,As(V)进入植物根系细胞通过磷酸盐途径被吸收后,部分 As(V)会被快速还原为 As(Ⅲ)外排至生长介质中^[8-10]。As(Ⅲ)主要通过硅酸的转运通道进入水稻根系细胞^[11]。然而,本课题组前期研究表明,当水稻暴露在含 As(Ⅲ)的营养液环境中 24 h,不同 Si/As (摩尔比分别为 1 : 1, 10 : 1 和 100 : 1)均不会显著影响水稻对 As(Ⅲ)的吸收^[12],这与前人^[11]水培试验结果并不一致。比较这 2 种不同的结果发现,生长介质中 Si/As 和水稻在 As(Ⅲ)环境中的暴露时间是调控水稻吸收 As(Ⅲ)的 2 个重要因素。Ma 等^[11]研究显示, Si/As > 250,水稻在 As(Ⅲ)环境中暴露时间仅为 24 h,而 Tripathi 等^[13]研究中 Si/As 虽然小于 100,但水稻在 As(Ⅲ)环境的暴露时间长达 10 天,二者的结果均显示硅可显著降低水稻对 As(Ⅲ)的吸收。因此,在前期研究的基础上需要将 Si/As 增大并延长 As(Ⅲ)的暴露时间开展进一步研究。本研究采用营养液培养方法,将苗期水稻分别暴露于含 As(Ⅲ)或 As(V)营养液中不同时间(12, 24, 48 h),探索不同 Si/As (0 : 1, 100 : 1 和 200 : 1)对水稻根系吸收 As(Ⅲ)、As(V)和 As(Ⅲ)外排和转运

无机砷的影响,以期筛选出能够有效降低水稻地上部砷累积的适宜 Si/As,最终为砷污染水稻田的安全利用提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 供试水稻品种

供试水稻品种为“*Italica Carolina*”,由英国洛桑研究所提供。

1.2 植物培养

选取饱满且均匀的水稻种子,30% H₂O₂ 浸泡 15 min,然后用超纯水洗净,于白色纱网上发芽,纱网置于带有水的湿润容器内。3 周后将水稻幼苗转移至装有营养液的 PVC 罐(直径 7.5 cm,高 14 cm)中,置于植物光照培养箱内培养。其中供试营养液为 1/2 Kimura 水稻专用营养液,调节 pH(10%的 KOH 和 HCl 调节)至 5.5,每 7 天进行 1 次营养液的更换,其中 1/2 Kimura 的营养组成为:0.274 mmol/L Mg-SO₄ · 7H₂O, 0.183 mmol/L (NH₄)₂SO₄, 0.091 mmol/L KH₂PO₄, 0.091 mmol/L KNO₃, 0.183 mmol/L Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, 0.000 5 mmol/L MnCl₂ · 4H₂O, 0.000 1 mmol/L (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, 0.003 0 mmol/L H₃BO₃, 0.000 4 mmol/L ZnSO₄ · 7H₂O, 0.020 0 mmol/L Na Fe(Ⅲ) - EDTA · 3H₂O, 0.000 2 mmol/L CuSO₄ · 5H₂O。此外,光照培养箱的条件设置为:28 ℃条件下光照 14 h, 25 ℃条件下黑暗 10 h,光照强度为 260~350 μmol/(m² · s),相对湿度为 60%~70%。

1.3 试验处理

水培试验于 2018 年 4 月开展,水稻幼苗在光照培养箱中培养至 6 叶后,从中选出 72 株长势均匀的水稻幼苗,用超纯水冲洗水稻根系,再将其分别转移至 150 mL 的含 10 μmol/L As(Ⅲ)或 As(V)的营养液中(营养液中的硅酸浓度设置为 0, 1.0, 2.0 mmol/L,营养液 pH 调至 5.5),并置于 PVC 罐(直径 4 cm,高 7 cm)中,暴露时间为 12, 24, 48 h。其中 As(Ⅲ)由 As₂O₃ 提供,As(V)由 Na₃AsO₄ · 12H₂O 提供。在每种砷形态下各设 3 个 Si/As 分别为 0 : 1, 100 :

1 和 200 : 1,其中 0 : 1 的 Si/As 为不施硅的对照,硅以硅酸(由硅酸钾溶液过 H⁺—阳离子交换树脂(Amberlite IR—120B)制备而得)的形式加入。试验共设 18 个处理,营养液中硅和砷的处理浓度见表 1。

表 1 营养液中硅和砷的处理浓度

处理	As 浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Si 浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Si/As
As(Ⅲ)	10	0	0 : 1
	10	1000	100 : 1
	10	2000	200 : 1
As(V)	10	0	0 : 1
	10	1000	100 : 1
	10	2000	200 : 1

1.4 样品采集

分别在暴露时间为 12,24,48 h 时,用移液枪从每个 PVC 罐中取 0.5 mL 营养液于 10 mL 离心管中,加入 4.5 mL 磷酸盐缓冲溶液(表 2),用 0.22 μm 滤膜过滤,进行砷形态的测定,同时每天对每罐营养液补充蒸发及取样损失溶液的相应体积。

分别在 12,24,48 h 时收集水稻植株样品。具体的取样步骤为:首先将营养液中取出的整株水稻用超纯水冲洗 3 次,然后用不锈钢剪刀将水稻从茎基部剪断,将根系浸没于 0 $^{\circ}\text{C}$ 解吸附溶液(表 2)中,静置 10 min,再用超纯水清洗根系 3 次,用吸水纸将水稻茎叶和根系的水分吸干,于万分位天平上称量并记录,然后用锡箔纸将水稻茎叶和根系分别包裹标记好,迅速放入液氮中,最后将液氮中的样品转移到超低温冰箱中—75 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

表 2 样品采集过程中所用溶液组成

溶液名称	磷酸盐缓冲溶液 ^[13]	解吸附溶液 ^[14]
溶液组成	0.2 mmol/L Na ₂ —EDTA 2 mmol/L NaH ₂ PO ₄	0.5 mmol/L Ca(NO ₃) ₂ 5 mmol/L MES 1 mmol/L K ₂ HPO ₄

1.5 样品处理与测定

1.5.1 样品中砷形态的提取与测定 植物样品中砷形态的提取步骤:将水稻地上部、根系样品于研钵中不断加液氮磨碎,准确称取水稻地上部样品约 0.200 0 g,根系样品约 0.100 0 g,分别浸没于装有 10 mL 磷酸盐缓冲溶液的 50 mL 离心管中超声 1 h,温度条件控制在 4 $^{\circ}\text{C}$,提取液分别用 42 号 Whatman 滤纸、0.22 μm 的滤膜过滤,收集滤液待砷形态的测定^[15]。

砷形态的测定:待测样品(营养液、水稻根系和地上部)中砷形态的测定选用高效液相色谱—原子荧光联用仪(LC—AFS9600),通过阴离子交换色谱柱(Hamilton PRP—X100)对样品中的砷形态进行有效分离(型号见表 3),其中流动相由浓度均为 5 mmol/L 的 Na₂HPO₄ 和 KH₂PO₄ 组成,pH 为 5.92,其

以 1 mL/min 的恒定速率流经色谱柱。各样品中的砷形态的测定均在 8 min 内完成^[15]。

1.5.2 样品中总砷的分析与测定 植物样品的消解:将研磨好的部分水稻样品选用高压密闭闷罐消解,测定其砷总量^[16]。此外,每批样品各设置 3 个空白和标准物质(灌木枝叶 GBW 07603)与水稻样品进行相同步骤的消解操作,用于质控。

消解液中砷含量选用原子荧光光度计(AFS9600,北京海光分析仪器公司)进行测定。

1.6 数据分析

As(Ⅲ)转移系数(translocation factor,简称 TF)=地上部 As(Ⅲ)含量/根系 As(Ⅲ)含量,表示砷由水稻根系向地上部转运的能力。

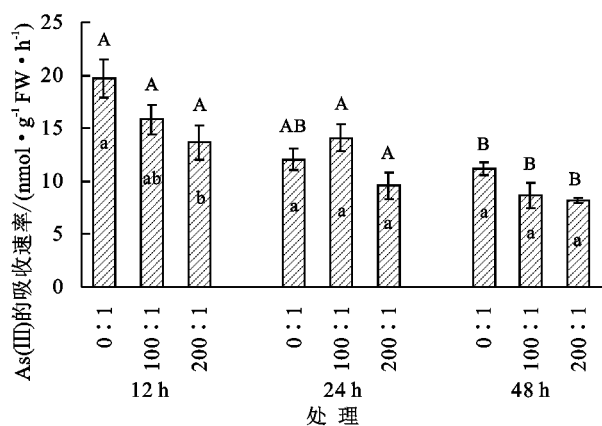
砷累积量(arsenic accumulation)=地上部砷含量×地上部鲜重+根系砷含量×根鲜重

采用 Microsoft Office Excel 2010 和数据分析软件 SPSS 19.0 软件对试验数据进行相关性分析、显著性检验以及多重比较。

2 结果与分析

2.1 Si/As 对水稻吸收无机砷的影响

2.1.1 Si/As 对水稻吸收 As(Ⅲ)的影响 As(Ⅲ)为稻田土壤溶液中砷的主要存在形态之一^[17],当水稻分别暴露在 As(Ⅲ)营养液中 12,24,48 h,不同 Si/As 对水稻吸收 As(Ⅲ)的影响不同,本研究采用单位时间(每小时)内营养液中 As(Ⅲ)的减少量来表征水稻对 As(Ⅲ)的吸收速率(图 1)。结果表明,不同的暴露时间水稻对 As(Ⅲ)的吸收速率表现为:12 h>24 h>48 h,且处理 12 h 时水稻对 As(Ⅲ)吸收速率显著大于 48 h($P<0.05$),且在 0 : 1,100 : 1 和 200 : 1 的 Si/As 处理下,As(Ⅲ)吸收速率分别为处理 48 h 的 1.8,1.8,1.7 倍。可见,无论加硅与否,48 h 内水稻对 As(Ⅲ)吸收速率均呈现逐渐降低的趋势。此外,Si/As 为 200 : 1 的溶液处理水稻 12 h 后,水稻对 As(Ⅲ)的吸收速率明显低于不施硅对照的 30.7%($P<0.05$),说明在砷、硅处理的初始阶段,Si/As 为 200 : 1 抑制了水稻对 As(Ⅲ)的吸收,这是因为外源硅添加后,硅酸与 As(Ⅲ)强烈竞争硅转运蛋白而导致水稻对 As(Ⅲ)的吸收明显降低^[15],且随着暴露时间的延长(24~48 h),水稻根系吸收的 As(Ⅲ)会通过转运蛋白排出根外^[10],这在一定程度上缓解硅酸与亚砷酸之间的竞争效应,从而出现了 As(Ⅲ)处理 24 h 以上 100 : 1 和 200 : 1 的 Si/As 对水稻吸收 As(Ⅲ)没有显著影响的现象^[12]。综上所述,除在 12 h 时 200 : 1 的 Si/As 显著抑制水稻对 As(Ⅲ)的吸收外,无论是将 Si/As 增大至 200 : 1,还是将暴露时间延长至 48 h,其对水稻吸收 As(Ⅲ)均无明显影响。



注:图中不同小写字母表示同一暴露时间下不同 Si/As 处理之间三价砷吸收速率的差异显著性($P < 0.05$);不同大写字母表示同一 Si/As 下不同暴露时间之间三价砷吸收速率的差异显著性($P < 0.05$)。下同。

图 1 Si/As 和暴露时间对水稻吸收 As(Ⅲ)速率的影响

2.1.2 Si/As 对水稻吸收 As(V) 和外排 As(Ⅲ) 的影响 稻田土壤溶液中的砷除主要以 As(Ⅲ) 存在外,还以一定量的 As(V) 存在^[18]。从图 2 可以看出,采用单位时间(每小时)内营养液中 As(V) 的减少量来表征水稻对 As(V) 的吸收速率,处理 12 h 时, Si/As 为 100 : 1 显著提高水稻对 As(V) 吸收速率($P < 0.05$), 比不施硅对照高 82.3%。处理 24 h 时, Si/As 为 100 : 1 也使 As(V) 吸收速率显著提高 22.7% ($P < 0.05$), 但增幅远低于 12 h, 这说明 As(V) 处理 24 h 内 Si/As 为 100 : 1 可显著促进水稻对 As(V) 的吸收, 与已有的研究^[12] 结果恰好相反, 这是因为本试验中供试苗期水稻为六叶期, 生长期相对较长, 在此生长期内外源硅的添加抑制水稻对磷的吸收, 而磷和 As(V) 共用吸收通道, 从而间接促进水稻对 As(V) 的吸收。12 h 时不同 Si/As 的 As(V) 的吸收速率分别达到 11.0, 20.0, 12.5 nmol/(g FW · h), 分别为 48 h As(V) 吸收速率的 1.6, 4.5, 1.9 倍, 说明水稻对 As(V) 吸收速率也随着暴露时间的延长存在逐渐降低的趋势。处理 24 h 时各 Si/As 之间的 As(V) 吸收速率差异显著性 ($P < 0.05$), 且 Si/As 为 200 : 1 时, 水稻 As(V) 的吸收速率比不施硅对照降低 28.0%。此结果与孙宇等^[19] 发现的在 As(V) 处理的条件下, Si/As 为 200 : 1 明显降低水稻对砷吸收的趋势一致。而且有研究^[20] 表明, 当磷浓度 < 0.3 mmol/L 时, 外源硅的添加会促进水稻对磷的吸收, 本试验中磷浓度为 0.091 mmol/L, 由此推测出因为 As(V) 和磷竞争吸收, 从而外源硅的添加间接抑制水稻对 As(V) 吸收。当暴露时间延长至 48 h, 不同 Si/As 对水稻吸收 As(V) 的影响不明显。

水稻吸收的 As(V) 在根中可被还原为 As(Ⅲ), 其中一部分 As(Ⅲ) 会被排出根外^[21]。从图 3 可以看出, 以单位时间(每小时)内营养液中 As(Ⅲ) 的增加量来表征水

稻 As(Ⅲ) 的外排速率, As(V) 处理水稻 24 h 时, Si/As 为 200 : 1 显著降低水稻根系对 As(Ⅲ) 的外排, 降幅为 41.9%, 一是硅抢占了具有双透性的水通道蛋白 Lsi1^[10] 或其他调控 As(Ⅲ) 外排的转运蛋白, 从而抑制水稻 As(Ⅲ) 的外排; 二是 Si/As 为 200 : 1 抑制 As(V) 的吸收, 相应减少砷的还原乃至外排。因此, 本研究又对不同处理条件下 As(V) 的吸收和 As(Ⅲ) 的外排之间的关系进行了探讨(图 4)。

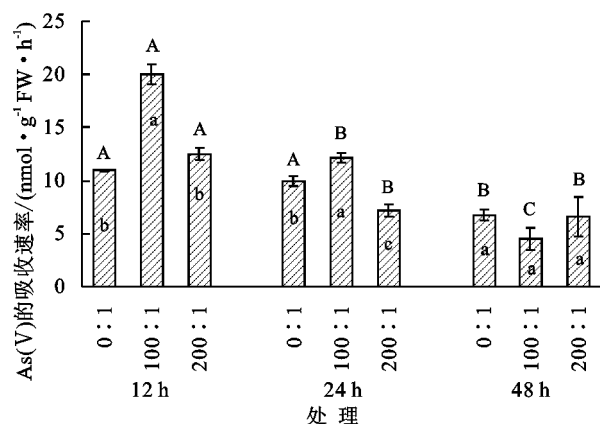


图 2 Si/As 和暴露时间对水稻吸收 As(V) 速率的影响

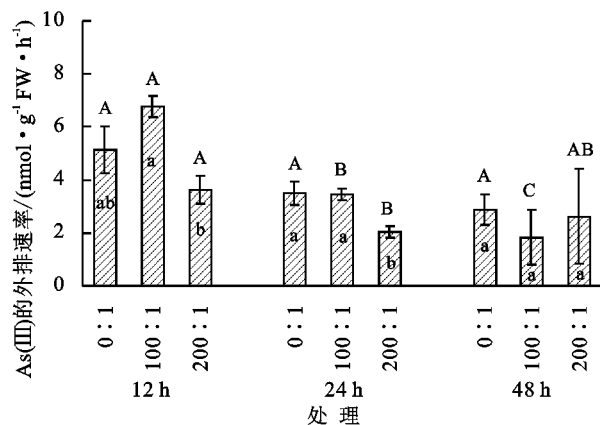


图 3 Si/As 对水稻外排 As(Ⅲ) 速率的影响

通过水稻吸收 As(V) 和外排 As(Ⅲ) 的相关性分析发现, 每个暴露时间段内水稻吸收的 As(V) 和外排的 As(Ⅲ) 均存在极显著的正相关关系 ($P < 0.01$, $r_{12h} = 0.762$, $r_{24h} = 0.775$, $r_{48h} = 0.971$) (图 4a, 4b, 4c)。在此基础上, 分析所有 Si/As 处理和所有暴露时间下水稻吸收的 As(V) 和外排的 As(Ⅲ) 的关系, 发现二者之间存在极显著的正相关关系 ($r = 0.921$, $P < 0.01$) (图 4d), 这说明水稻对 As(V) 的吸收和 As(Ⅲ) 的外排之间存在协同关系, 且不受外界硅的处理浓度和砷处理时间的影响。同时 As(V) 在水稻内还原为 As(Ⅲ) 也是植物对砷的解毒机制的第一步^[22-23], Qin 等^[24] 发现, 植物将 As(V) 还原为 As(Ⅲ) 后, As(Ⅲ) 和带巯基的植物络合素结合形成络合物储存在植物的液泡中, 从而使植物达到对无机砷化合物的解毒目的, 由此说明水稻对于 As(V) 的还原是其生长代谢中至关重要的一步。本研究中水稻吸收的 As(Ⅲ) 又

通过具有双透性的 NIP 水通道蛋白或者其他尚未被

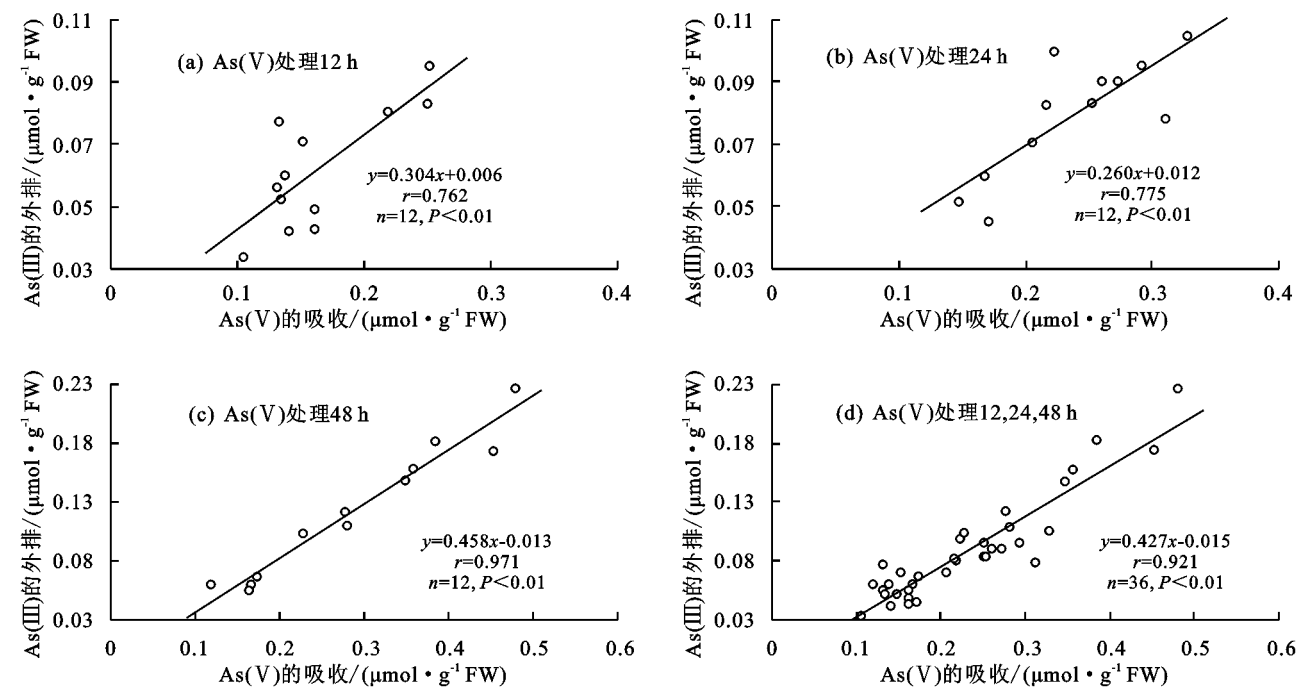


图 4 水稻吸收 As(V) 和外排 As(Ⅲ) 之间的关系

2.2 Si/As 对水稻中不同砷形态的含量和砷累积的影响

当水稻暴露在含砷介质中一段时间后,不同形态的砷被水稻吸收后部分砷直接累积在水稻的根中,另一部分砷通过木质部进行向地上部的长距离运输^[26]。当水稻分别暴露在 As(Ⅲ)和 As(V)营养液中 12,24,48 h,不同 Si/As 对水稻根和地上部砷形态含量和砷累积的影响见表 3。所有水稻根系中都检测出了 As(Ⅲ),而除暴露无机砷中 48 h 的水稻根系样品外,其余根系样品中都检测到了 As(V),同时所有水稻地上部中也检测到了 As(Ⅲ),但水稻地上部均未检测到 As(V)。

As(Ⅲ)处理 12 h 时,与不施硅对照相比,Si/As 为 100 : 1 显著增加根中 As(Ⅲ)浓度,增幅为 22.2%($P<0.05$),Si/As 对水稻地上部 As(Ⅲ)浓度无显著影响;处理 24 h 时 Si/As 为 100 : 1 和 200 : 1 的水稻根中 As(Ⅲ)浓度显著高于对照,增幅分别为 65.6% 和 60.4%,Seyfferth 等^[27]发现,外源硅的添加促进水稻秸秆和颖壳中砷含量,说明外源硅的添加不总是降低水稻中砷含量。在 48 h 时水稻根系和地上部均未检测到 As(V),这是因为暴露时间越长,根中 As(V)还原为 As(Ⅲ)的比例越大(图 4),所以在处理后期根系和地上部检测不到 As(V)。此外,处理 48 h 时 Si/As 为 100 : 1 和 200 : 1 显著降低地上部 As(Ⅲ)浓度,这与硅酸的转运蛋白 Lsi2 调控亚砷酸和硅酸径向转运至木质部有关^[7,28-29],这在下一部分的转运系数方面得到印证(图 5)。

当水稻暴露在 As(V)介质中 12 h 时,Si/As 为

发现的膜转运体渗透至生长介质中^[25]。

100 : 1 的根中 As(Ⅲ)的浓度为(12.8 ± 1.2) nmol/g,较不施硅对照高 25.5%,但是不同 Si/As 对水稻的砷累积量无明显作用。24 h 时,Si/As 为 100 : 1 和 200 : 1 均降低水稻根和地上部 As(Ⅲ)浓度以及水稻中砷的累积,降幅分别为 28.7%,53.6% 和 54.8% 以及 57.3%,75.0% 和 60.0%。48 h 水稻根系和地上部中均未检测到 As(V),与不施硅对照相比,Si/As 为 100 : 1 能降低水稻根和地上部 As(Ⅲ)浓度以及水稻中砷累积量,分别显著降低 45.2%,25.0% 和 57.8%,Si/As 为 200 : 1 则降低水稻地上部 As(Ⅲ)浓度和水稻中砷的累积,降幅为 52.8% 和 35.2% (表 3)。

2.3 Si/As 对水稻中 As(Ⅲ)从根向地上部转运的影响

表 3 中无论是 As(Ⅲ)还是 As(V)处理的水稻,其根和地上部砷的赋存形态均以 As(Ⅲ)为主,而且不同 Si/As 对水稻根和地上部 As(Ⅲ)浓度的影响是不同的,水稻成熟后可食部分位于水稻地上部。因此,明确 Si/As 对水稻中 As(Ⅲ)转运的影响具有重要意义。

图 5 表示暴露在 As(Ⅲ)的营养液中不同 Si/As 对水稻 As(Ⅲ)转运的影响。12 h 时,与不施硅对照相比,Si/As 为 100 : 1 和 200 : 1 显著降低水稻中 As(Ⅲ)由根系向茎叶的转运,较不施硅对照分别降低 17.5% 和 14.7%;当暴露时间为 24 h 时,Si/As 对植株中 As(Ⅲ)的转运没有显著影响;当暴露时间为 48 h 时,Si/As 为 100 : 1 和 200 : 1 均显著降低水稻中 As(Ⅲ)转移系数,较不施硅对照分别降低 51.2% 和 56.9%,且两 Si/As 与对照之间均存在显著性差异($P<0.05$)。此外,同一 Si/As 下,不同暴露时间段内 As(Ⅲ)转移系数无明显变化。

表 3 不同 Si/As 对水稻根、地上部砷形态的含量和砷累积的影响

暴露 时间/h	含砷营 养液	Si/As	Root—As(Ⅲ)/ (nmol·g ⁻¹ FW)	Root—As(V)/ (nmol·g ⁻¹ FW)	Shoot—As(Ⅲ)/ (nmol·g ⁻¹ FW)	砷累积量/ nmol
12	As(Ⅲ)	0 : 1	30.8±2.5b	2.4±0.7a	1.1±0.09a	81.5±6.9a
		100 : 1	39.6±2.9a	2.7±1.7a	1.2±0.2a	103.8±10.8a
		200 : 1	31.4±1.8b	2.7±0.4a	1.0±0.05a	108.7±15.5a
	As(V)	0 : 1	10.2±1.4b	3.0±0.06a	0.3±0.03a	36.6±1.7a
		100 : 1	12.8±1.2a	3.0±0.9a	0.3±0.05a	31.2±6.8a
		200 : 1	9.3±0.8ab	1.9±0.5a	0.4±0.07a	34.6±5.1a
24	As(Ⅲ)	0 : 1	51.5±5.9b	2.2±0.9a	2.1±0.4a	185.7±11.8a
		100 : 1	85.3±4.1a	1.4±0.08a	2.3±0.1a	192.2±9.0a
		200 : 1	82.6±4.4a	1.9±0.1a	2.6±1.0a	237.2±47.4a
	As(V)	0 : 1	34.2±0.9a	2.0±0.5a	2.8±0.2a	121.5±22.0a
		100 : 1	24.4±1.4b	2.4±0.4a	1.3±0.07b	54.9±1.9b
		200 : 1	14.6±2.7c	1.5±0.8a	0.7±0.02c	48.6±6.5b
48	As(Ⅲ)	0 : 1	105.5±12.3a	—	6.7±0.2a	265.6±43.0a
		100 : 1	105.7±12.5a	—	3.3±0.2b	289.5±49.3a
		200 : 1	88.6±36.1a	—	2.4±0.7b	213.4±50.7a
	As(V)	0 : 1	70.6±4.9a	—	3.6±0.4a	234.5±21.0a
		100 : 1	38.7±6.5b	—	2.7±0.2b	98.9±13.1b
		200 : 1	61.4±13.7ab	—	1.7±0.2c	152.0±34.1b

注：“—”表示未检出;Shoot—As(V)未检出;每列数据后的不同字母表示不同 Si/As 的差异显著性($P<0.05$)。

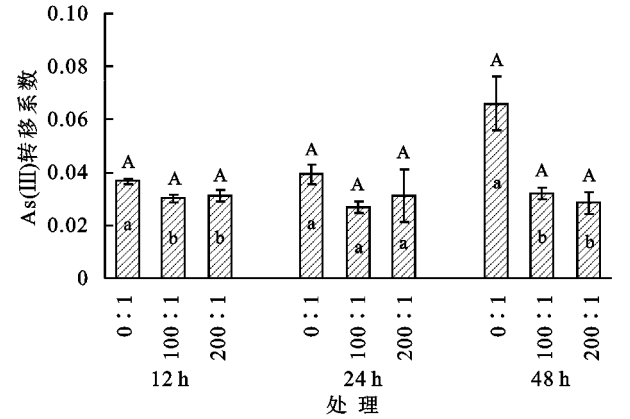


图 5 As(Ⅲ)处理下 Si/As 对水稻中 As(Ⅲ)转运的影响

对于 As(V)处理(图 6),处理 12 h 时,Si/As 对 As(Ⅲ)转运没有明显影响;24 h 时,Si/As 为 200 : 1 显著降低水稻对 As(Ⅲ)的转运,降幅为 39.9% ($P<0.05$)。暴露时间为 48 h 时,尽管 Si/As 为 200 : 1 处理的水稻 As(Ⅲ)的转移系数较不施硅对照降低 34.4%,但二者差异不显著($P>0.05$),而其显著低于 100 : 1 Si/As 处理的水稻 As(Ⅲ)转移系数,降幅为 57.9% ($P<0.05$)。对于同一 Si/As 处理,24 h 不施硅对照的 As(Ⅲ)转移系数比 12,48 h 高 1.7,0.60 倍 ($P<0.05$);48 h 100 : 1 的 Si/As 处理 As(Ⅲ)转移系数则比 12 h 高 2.9 倍,而与 24 h As(Ⅲ)转移系数相比差异不显著($P>0.05$);不同时间段内 Si/As 为 200 : 1 处理 As(Ⅲ)转移系数差异未达显著性水平 ($P>0.05$),说明暴露时间对 Si/As 为 0 : 1 和 100 : 1 处理的 As(Ⅲ)转移系数有一定影响。

综上所述,无论是 As(Ⅲ)或 As(V)处理,在 12~48 h 的暴露时间内 Si/As 为 200 : 1 抑制了砷的吸收、As(Ⅲ)的外排和 As(Ⅲ)在水稻体内的转运,且

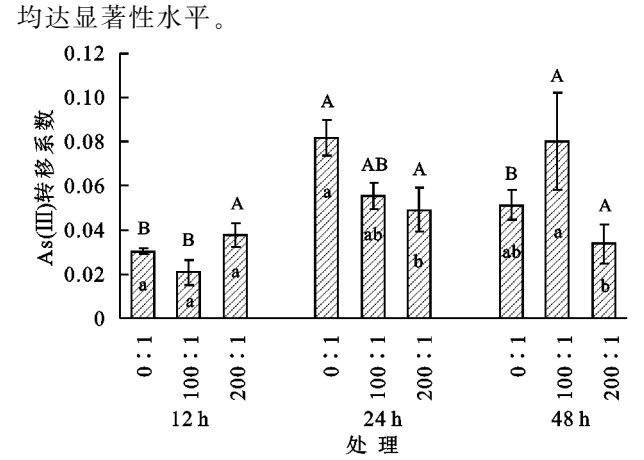


图 6 As(V)处理下 Si/As 对水稻中 As(Ⅲ)转运的影响

3 结论

- (1)对于 As(Ⅲ)处理,处理 12 h 时 Si/As 为 200 : 1 显著抑制水稻对 As(Ⅲ)的吸收,同时也显著抑制根中 As(Ⅲ)向地上部的转运,降幅分别为 30.7% 和 14.7%。对于 As(V)处理,处理 24 h 时 Si/As 为 200 : 1 显著抑制 As(V)的吸收、As(Ⅲ)的外排以及根中 As(Ⅲ)向地上部转运,降幅分别为 28.0%,41.9% 和 39.9%。此外,无论是 As(Ⅲ)处理还是 As(V)处理,暴露时间为 48 h 内 Si/As 为 100 : 1 和 200 : 1 均显著降低水稻地上部 As(Ⅲ)的浓度。
- (2)在含有 As(V)的营养液中分别暴露 12,24,48 h 时,水稻的 As(V)吸收和 As(Ⅲ)外排之间呈极显著的正相关关系,而且随着暴露时间的延长,As(V)的吸收和 As(Ⅲ)的外排的相关性越密切 ($P<0.01$, $r_{12\text{ h}}(0.762)<r_{24\text{ h}}(0.775)<r_{48\text{ h}}(0.971)$)。
- (3)无论是 As(Ⅲ)或 As(V)处理,在 12~48 h

的暴露时间内, Si/As 为 200 : 1 显著抑制砷的吸收、As(Ⅲ)的外排和 As(Ⅲ)在水稻体内的转运。

参考文献:

- [1] 陈怀满.环境土壤学[M].北京:科学出版社,2018.
- [2] Wei C Y, Wang C, Yang L S. Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China[J].Journal of Environmental Sciences, 2009,21(9):1230-1236.
- [3] 中华人民共和国生态环境部.GB 15618—2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [4] Williams P N, Villada A, Deacon C, et al. Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley[J].Environmental Science and Technology, 2007,41(19):6854-6859.
- [5] Tripathi R D, Srivastava S, Mishra S, et al. Arsenic hazards; Strategies for tolerance and remediation by plants[J].Trends in Biotechnology,2007,25(4):158-165.
- [6] Li G, Sun G X, Williams P N, et al. Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk[J].Environment International,2011,37:1219-1225.
- [7] Zhao F J, Ma J F, Meharg A A, et al. Arsenic uptake and metabolism in plants[J].New Phytologist, 2009, 181:777-794.
- [8] Wu Z C, Ren H, McGrath S P, et al. Investigating the contribution of the phosphate transport pathway to arsenic accumulation in rice[J].Plant Physiology,2011,157(1):498-508.
- [9] 刘文菊,赵方杰.植物砷吸收与代谢的研究进展[J].环境化学,2011,30(1):56-62.
- [10] Zhao F J, Ago Y, Mitani N, et al. The role of the rice aquaporin Lsi1 in arsenite efflux from roots[J].New Phytologist,2010,186:392-399.
- [11] Ma J F, Yamaji N, Mitani N, et al. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain[J].Proceedings of the National Academy of Sciences of the United states of America, 2008, 105(29):9931-9935.
- [12] Zhang M, Zhao Q L, Xue P Y, et al. Do Si/As ratios in growth medium impact arsenic uptake, arsenite efflux and translocation in rice (*Oryza sativa*)? [J].Environment Pollution,2017,229:647-654.
- [13] Tripathi P, Tripathi R D, Singh R P, et al. Silicon mediates arsenic tolerance in rice (*Oryza sativa* L.) through lowering of arsenic uptake and improved antioxidant defence system[J].Ecological Engineering, 2013,52:96-103.
- [14] 张世杰,付洁,王晓美,等.叶面施硅对水稻吸收和转运无机砷和甲基砷的影响[J].农业环境科学学报,2018, 37(7):1529-1536.
- [15] Liu W J, McGrath S P, Zhao F J. Silicon has opposite effects on the accumulation of inorganic and methylated arsenic species in rice[J].Plant Soil,2014,376(1/2):423-431.
- [16] 王莹,赵全利,胡莹,等.上虞某铅锌矿区周边土壤植物重金属含量及其污染评价[J].环境化学,2011,30(7): 1354-1360.
- [17] Stroud J L, Khan M A, Norton G J, et al. Assessing the labile arsenic pool in contaminated paddy soils by isotopic dilution techniques and simple extractions[J].Environmental Science and Technology, 2011,45:4262-4269.
- [18] 王钊,崔江慧,刘文菊,等.淹水一控温模式下砷污染水稻土溶液中砷形态的变化[J].应用生态学报,2013,24(5):1415-1422.
- [19] 孙宇,薛培英,陈苗,等.生长介质中硅/砷比对水稻吸收和转运砷的影响[J].水土保持学报,2015,29(4): 148-152.
- [20] Guo W, Hou Y L, Wang S G, et al. Effect of silicate on the growth and arsenate uptake by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings in solution culture[J].Plant Soil, 2005,272:173-181.
- [21] Su Y H, McGrath S P, Zhao F J. Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley[J].Plant Soil,2009,328:27-34.
- [22] Liu W J, Wood A, Raab A, et al. Complexation of arsenite with phytochelatins reduces arsenite efflux and root to shoot translocation in *Arabidopsis thaliana* [J].Plant Physiology,2010,152(4):2211-2221.
- [23] Xu X Y, McGrath S P, Zhao F J. Rapid reduction of arsenate in the medium mediated by plant roots[J].New Phytologist,2007,176:590-599.
- [24] Qin J, Lehr C R, Yuan C G, et al. Biotransformation of arsenic by a yellow stone thermo acidophilic eukaryotic alga[J].Proceedings of the National Academy of Sciences,2009,106:5213-5217.
- [25] 赵方杰.水稻砷的吸收机理及阻控对策[J].植物生理学报,2014,50(5):569-576.
- [26] Zhao F J, Stroud J L, Khan M A, et al. Arsenic translocation in rice investigated using radioactive ⁷³As tracer[J].Plant Soil,2012,350:413-420.
- [27] Seyfferth A L, Fendorf S. Silicate mineral impacts on the uptake and storage of arsenic and plant nutrients in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Environmental Science and Technology,2012,46:13176-13183.
- [28] Wu C, Zou Q, Xue S. Effects of silicon (Si) on arsenic (As) accumulation and speciation in rice (*Oryza sativa* L.) genotypes with different radial oxygen loss (ROL) [J].Chemosphere,2015,138:447-453.
- [29] 马瑞.不同品种及农艺措施对水稻砷吸收、化学形态及毒性的影响[D].南京:南京农业大学,2015.