

Karolina Lewińska*, Anna Karczewska*, Bernard Gałka*

**WPŁYW FOSFORANÓW NA POBRANIE ARSENU PRZEZ ROŚLINY
Z GLEB ZANIECZYSZCZONYCH ZWIĄZKAMI As (III) I As (V)**

**THE EFFECTS OF PHOSPHATES ON ARSENIC UPTAKE BY PLANTS
FROM SOILS POLLUTED WITH THE COMPOUNDS OF As (III) AND As (V)**

Słowa kluczowe: arsen, fosfor, fitoprzyswajalność.

Key words: arsenic, phosphorus, phytoavailability.

*This work was aimed to examine the uptake of As compounds by selected plant species in the presence of phosphates. Two different soils: loamy sand and sandy clay loam, were used in a pot experiment. Soils were spiked with As (III) and As (V) in the forms of sodium arsenite and arsenate, to obtain the total As concentration of about 500 mg/kg. Rape (*Brassica napus*), variety Mozart, and velvetgrass (*Holcus lanatus*) were used as test plants. Compared was As uptake from soils to which phosphates were applied (in the form of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, at the rate: 0.2 g P/kg) and from those without phosphate addition.*

Plants grown in spiked soils differed in As uptake. Average (for 3 replicates) content of arsenic in overground parts of the rape was in the range 23 – 295 mg/kg d.m., and the shoots of velvetgrass contained 19 to 211 mg As / kg d.m., on average. The addition of phosphorus to soils polluted with As (III) caused increased uptake of this element by plants, however, not in all cases this effects was confirmed statistically. In soils polluted with As (V), no significant differences were found between variants with addition and without addition of phosphorus.

1. WPROWADZENIE

Arsen (As) i fosfor (P), należą do tej samej grupy azotowców i ze względu na podobieństwo chemiczne, ich związki mogą wykazywać działanie konkurencyjne. W glebie wystę-

* *Mgr inż. Karolina Lewińska, prof. dr hab. Anna Karczewska, dr Bernard Gałka – Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław; tel.: 71 320 56 28.*

pują w podobnym stopniu utlenienia, choć P jest stabilniejszy w większym przedziale odczynu i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Sorpcja As przez tlenki i wodorotlenki żelaza nie tylko zależy od form As, ale także od obecności innych substancji takich, jak: kwasy organiczne, wodorowęglany i fosforany, które konkurują z As o miejsca reaktywne na powierzchni tlenków żelaza [Redman i in. 2002; Arai i in. 2004]. Woolson [1973] dowiódł, że kiedy koncentracje As i P w glebie są podobne, chętniej pobierany jest P niż As. Jeśli jednak stosunek As do P wzrasta, P może ulec desorpcji i jego koncentracja w roztworze wzrasta [Lambkin i Alloway 2003]. Niektórzy autorzy uważają jednak, że obecność znacznej ilości anionów fosforowych nie wpływa na zwiększone uwalnianie As do roztworu glebowego [Christophersen i in. 2009].

Rośliny wykazują różną wrażliwość lub odporność na obecność As. Takie rośliny, jak: kłosówka wełnista (*Holcus lanatus*), wrzos zwyczajny (*Calluna vulgaris*) i lepnica rozdęta (*Silene vulgaris*), są odporne na arseniany [Paliouris i Hutchinson 1991; Meharg 1994; Sharples i in. 2000].

Dodatek P może zmniejszać albo zwiększać pobranie As przez rośliny, w zależności od formy As, rodzaju i gatunku rośliny i środowiska, w jakim roślina rośnie [Otte i in. 1990]. Na biodostępność As w glebach wpływają także właściwości fizykochemiczne gleb, a zwłaszcza obecność i formy hydroksytlenków żelaza, które mają ogromne znaczenie w procesie sorpcji As [Belzile i Tessier 1990; Jain i in. 1999; Liu i in. 2004]. Przeprowadzone doświadczenie miało na celu przetestowanie wpływu dodatku P na pobranie arsenu z gleb zanieczyszczonych As (III) i As (V) przez wybrane gatunki roślin, w tym przez kłosówkę wełnistą, znaną w literaturze jako roślina odporna na toksyczne oddziaływanie arsenu.

2. CEL, MATERIAŁ I METODY

Celem pracy było określenie ilości związków arsenu pobieranych przez wybrane gatunki roślin w obecności fosforanów. W doświadczeniu wazonowym wykorzystano 2 różne gleby zanieczyszczone arsenem (III) i arsenem (V) w formie arseninu i arsenianu sodu, w których całkowita zawartość arsenu (As) wynosiła ok. 500 mg/kg.

Gleby wykazywały skład granulometryczny piasku słabogliniastego i gliny lekkiej. Jako rośliny testowe wykorzystano rzepak jary (*Brassica napus*) odmiany Mozart i kłosówkę wełnistą (*Holcus lanatus*). Porównywano pobranie As przez rośliny z gleb, do których wprowadzono dodatek fosforu (0,2 g P/kg w formie $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) i bez dodatku fosforu.

Materiał glebowy użyty w doświadczeniu, pobrany został w dwóch miejscach, tak aby reprezentował gleby wytworzone z różnych skał macierzystych: gliny lekkiej (I) oraz piasku słabogliniastego (II). Pobrany materiał glebowy został wysuszony i przesiany przez sito o średnicy oczek 2 mm. Podstawowe właściwości gleb zostały przedstawione w tabeli 1. Przyswajalne formy fosforu (P) i potasu (K) oznaczono metodą Egnera-Riehma, a przyswa-

jalne formy magnezu metodą Schachtschabela. Sumę kationów zasadowych kompleksu sorpcyjnego wyliczono na podstawie analizy wykonanej metodą Pallmana. Po wstępnym przygotowaniu gleb zostały one zanieczyszczone arsenem w formie arseninu lub arsenianu sodu, związków, które wprowadzono w formie roztworów, tak aby całkowita zawartość arsenu w glebach wynosiła ok. 500 mg/kg. Następnie, po czasie inkubacji wynoszącym 16 dni, dodano do części gleb fosfor, w ilości 0,2 g P/kg, w formie roztworu fosforanu amonowego $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Pozostałe gleby pozostawiono bez dodatku P, zastosowano natomiast równoważną dawkę N w formie NH_4NO_3 . Schemat doświadczenia przedstawia tabela 2.

Tabela 1. Podstawowe właściwości gleb I i II użytych w doświadczeniu

Table 1. Basic properties of soils I and II used in the experiment

Właściwość	Gleba I	Gleba II
Grupa granulometryczna	Glina lekka *	Piasek słabogliniasty *
C org. (%)	1,8	1,7
pH:	x	x
KCl	6,75	6,12
H ₂ O	6,01	5,53
Przyswajalne formy (mg/100 g):	x	x
P	17,1	6,31
K	8,20	1,22
Mg	19,96	8
Suma kationów zasadowych (cmol·kg ⁻¹)	15,40	8,16
Kwasowość hydrolityczna (cmol·kg ⁻¹)	2	2,4
Całkowita pojemność sorpcyjna T (cmol·kg ⁻¹)	17,40	10,46

* Grupy granulometryczne, wg PTG 2008.

Tabela 2. Schemat doświadczenia

Table 2. Scheme of the experiment

Wariant	Gleba	Forma As	Dodatek P
1	I Glina lekka	As (V)	-
1P			+
2		As (III)	-
2P			+
3	II Piasek słabogliniasty	As (V)	-
3P			+
4		As (III)	-
4P			+

Tak przygotowanym materiałem glebowym wypełniono wazonny o pojemności 1 kg i wysiano nasiona kłosówki wełnistej (*Holcus lanatus*) oraz rzepaku jarego, odmiana Mozart (*Brassica napus* L. cv. Mozart). Po okresie trzech miesięcy od wysiewu materiał roślinny ścięto, wysuszono i poddano mineralizacji mieszaniną kwasu azotowego i nadchlorowego, w stosunku 4:1, w systemie otwartym, a następnie oznaczono As za pomocą ICP-MS (Elan 9000 DRcE, Perkin-Elmer). W celu sprawdzenia poprawności wyników wykorzystano materiał referencyjny NCS Certified Reference Material NCS DC 73348 (Bush Branches and Leaves). Analizy materiału roślinnego i gleb przeprowadzono w laboratorium Universität für Bodenkultur w Wiedniu.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Rośliny wykazywały silne objawy toksycznego działania As i charakteryzował je słaby wzrost. Lepsza kondycja wyróżniała kłosówkę wełnistą, co jest zgodne z obserwacjami licznych autorów, którzy klasyfikują tę trawę do roślin odpornych na działanie As [Paliouris, Hutchinson 1991; Meharg 1994; Sharples i in. 2000]. Sucha masa nadziemnych części rzepaku wynosiła średnio 0,6 g/wazon, natomiast kłosówki wełnistej 1,23 g /wazon.

Rośliny uprawiane na glebach zanieczyszczonych różniły się ilością pobranego As. Zawartość As w częściach nadziemnych rzepaku rosnącego na glebie gliniastej (I) mieściła się w przedziale od 46,2 do 295,7 mg/kg s.m., a dla rzepaku rosnącego na glebie piaszczystej (II) od 29,0 do 141,1 mg/kg s.m., przy czym w dwóch pojedynczych przypadkach zawartość As w biomacie przekraczała 600 mg/kg s.m. Podobne zakresy zawartości As uzyskali w glebie gliniastej Gulz i in. [2005], którzy uprawiali rzepak na glebie sztucznie zanieczyszczonej As w formie $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zawierającej od 110 do 255 mg As/kg. Pobranie As przez rzepak mieściło się w tym doświadczeniu w przedziale od 140 do 261 mg/kg s.m. Zawartość As w glebie pyłowej zanieczyszczonej emisjami huty szkła, do której dodatkowo wprowadzono 25 do 60 mg As/kg w formie $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (w celu zwiększenia form łatwo rozpuszczalnych), wynosiła natomiast w materiale roślinnym średnio od 63 do 151 mg/kg s.m. [Gulz i in. 2005].

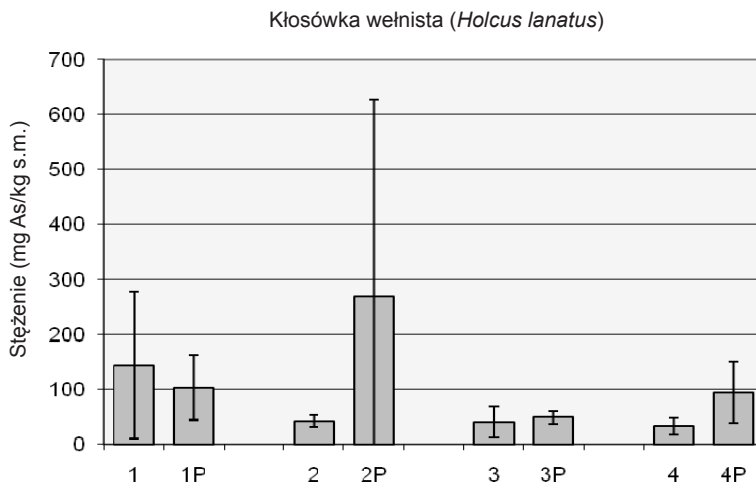
Nadziemne części kłosówki wełnistej rosnącej na glebie gliniastej (I) zawierały średnio od 32,5 do 211,5 mg As/kg s.m., przy czym w jednym powtórzeniu zanotowano wartość powyżej 600 mg/kg s.m., natomiast kłosówka rosnąca na piasku (II) pobrała średnio od 21,5 do 146,6 mg As/kg s.m. Uzyskane wyniki są zbliżone do podawanych przez Bleeker i in. [2003], którzy uprawiając kłosówkę na glebie pochodzącej z kopalni złota, zawierającej 1325 mg As/kg gleby, stwierdzili pobranie As przez części nadziemne roślin w przedziale od 130 do 166 mg As/kg s.m., podczas gdy rośliny uprawiane na glebie kontrolnej zawierały 2,3 mg As/kg s.m.

Po odrzuceniu z grupy uzyskanych wyników wartości szczególnie wysokich, które przekraczały 600 mg As/kg, oraz silnie odbiegały od pozostałych, stwierdzono, że dodatek fosforu spowodował zwiększone pobranie As przez rzepak, bez względu na jego formę. W przypadku kłosówki wełnistej taka zależność wystąpiła tylko u roślin rosnących na glebie II (piaszczystej). Niestety, ponieważ analizę statystyczną przeprowadzono uwzględniając również wyniki, w których koncentracja As przekraczała 600 mg As/kg, uzyskane zależności nie zostały potwierdzone statystycznie na poziomie istotności $p=95\%$.

Kłosówka wełnista rosnąca na glebach zanieczyszczonych As (III) pobierała średnio więcej As w wariantach z dodatkiem P w porównaniu z wariantami, do których P nie wprowadzono (rys. 1), jednak i ta zależność nie została potwierdzona statystycznie.

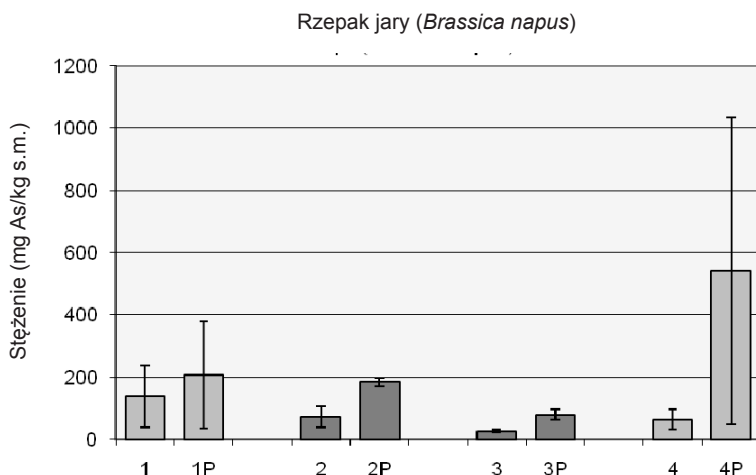
Podobne zależności średniego pobrania As – wyższego dla wariantów z dodatkiem P niż bez dodatku P – stwierdzono także w odniesieniu do rzepaku. Statystycznie istotne

($p=95\%$) są jedynie wyniki, zaznaczone ciemniejszym kolorem na rysunku 2, które ilustrują zwiększone pobranie As przez rzepak z gleb z dodatkiem P, zarówno wówczas, gdy zastosowano arsen w formie As (III), jak i As (V).



Rys.1. Średnie zawartości arsenu w częściach nadziemnych kłosówki wełnistej (*Holcus lanatus*)

Fig. 1. Average arsenic concentration in shoot material of velvetgrass (*Holcus lanatus*)



Rys. 2. Średnie zawartości arsenu w częściach nadziemnych rzepaku jarego (*Brassica napus*). Kolorem ciemniejszym zaznaczony wyniki istotne statystycznie

Fig. 2. Average arsenic concentration in shoot material of rape (*Brassica napus*). Statistically significant results marked with dark colour

Należy zauważyć, że w materiale części nadziemnych obu gatunków roślin, rosnących na glebie gliniastej bez dodatku P notowano wyższe (średnio) pobranie As w porównaniu z roślinami uprawianymi na glebie piaszczystej, co można wiązać z możliwością zaburzenia równowagi oksydacyjno-redukcyjnej, która w glebie zwięźlejszej mogła ulec zaburzeniu w trakcie trwania doświadczenia.

W glebach zanieczyszczonych As (V), nie stwierdzono istotnego wpływu fosforu na pobranie As przez kłosówkę wełnistą, ale w odniesieniu do rzepaku obserwowano zwiększenie pobrania As z gleb pod wpływem dodatku fosforu. Zwiększenie to zostało potwierdzone statystycznie dla rzepaku uprawianego na glebie piaszczystej (II).

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że dodatek P do gleb zanieczyszczonych arsenem może powodować zwiększone pobranie As przez rośliny. Efekt ten wystąpił jednak tylko w niektórych wariantach doświadczenia.

4. WNIOSKI

1. Dodatek fosforanów do gleb zanieczyszczonych arsenem (III) spowodował zwiększone pobranie tego pierwiastka przez rośliny, jednak nie we wszystkich wariantach doświadczenia zależność ta została potwierdzona statystycznie.
2. W glebach zanieczyszczonych arsenem (V) nie stwierdzono znaczącego wpływu fosforu na pobranie arsenu przez kłosówkę, ale w odniesieniu do rzepaku obserwowano wzrost pobrania arsenu pod wpływem dodatku fosforu.
3. W wariantach, do których nie stosowano dodatku fosforu, pobranie arsenu z gleby gliniastej przez rośliny obu testowanych gatunków było większe niż z gleby piaszczystej.
4. Przedstawione wyniki nie odpowiadają jednoznacznie na pytanie, czy fosforany zwiększają pobranie arsenu przez rośliny, celowe zatem jest kontynuowanie badań.

Badania realizowane były w ramach programu „GRANT – wsparcie prac badawczych poprzez stypendia naukowe dla doktorantów”.

PIŚMIENNICTWO

- ARAI Y., SPARKS D.L., DAVIS J.A. 2004. Effects of Dissolved Carbonate on Arsenate Adsorption and Surface Speciation at the Hematite–Water Interface. *Environmental Science and Technology* 38: 817.
- BELZILE N., TESSIER A. 1990. Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 103–109.
- BLEEKER P.M., TEIGA P.M., SANTOS M.H., DE KOE T., VERKLEIJ J.A.C. 2003. Ameliorating effects of industrial sugar residue on the Jales gold mine spoil (NE Portugal) using *Holcus lanatus* and *Phaseolus vulgaris* as indicators. *Environmental Pollution* 125: 237–244.

- BORROW N.J. 1974. On the displacement of adsorbed anions from soil: 2. Displacement of phosphate by arsenate. *Soil Science* 117: 28–33.
- CHRISTOPHERSEN H.M., SMITH S.E., POPE S., SMITH F.A. 2009. No evidence for competition between arsenate and phosphate for uptake from soil by medic or barley. *Environmental International* 35: 485–490.
- GULZ P.A., GUPTA S.K., SCHULIN R. 2005. Arsenic accumulation of common plants from contaminated soils. *Plant and Soil* 272: 337–347.
- JAIN A., RAVEN K.P., LOEPPERT R.H. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science Technology* 33: 1179–1184.
- LAMBKIN D.C., ALLOWAY B.J. 2003. Arsenate-induced phosphate release from soils and its effect on plant phosphorus. *Water, air and soil pollution* 144: 41–56.
- MEHARG A.A. 1994. Integrated tolerance mechanisms – constitutive and adaptive plant-responses to elevated metal concentrations in the environment. *Plant, Cell and Environment* 17: 989–993.
- OTTE M.L., ROZEMA J., BEEK M.A., KATER B.J., BROEKMAN R.A. 1990. Uptake of arsenic by estuarine plants and interactions with phosphate, in the field (Rhine estuary) and under outdoor experimental conditions. *Science of the Total Environment* 97/98: 879–854.
- PALIOURIS G., HUTCHINSON T.C. 1991. Arsenic, cobalt and nickel tolerances in two populations of *Silene vulgaris* (Moench) Garcke from Ontario, Canada. *New Phytologist* 117: 449–459.
- REDMAN A.D., MACALADY D.L., AHMANN D. 2002. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science and Technology* 36: 28–89.
- SHARPLES J.M., MEHARG A.A., CHAMBERS S.M., CAIRNEY J.W.G. 2000. Mechanism of arsenate resistance in the ericoid mycorrhizal fungus *Hymenoscyphus ericae*. *Plant Physiology* 124: 1327–1334.
- SMITH E., NAIDU R., ALSTON A. M. 2002. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality* 21: 557–563.
- LIU W.J., ZHU Y.-G., SMITH F. A., SMITH S. E. 2004. Do phosphorus nutrition and iron plaque alter arsenate (As) uptake by rice seedlings in hydroponic culture? *New Phytologist* 162: 481–488.
- ZHANG J.S., STANFORTH R., PEHKONEN S.O. 2008. Irreversible adsorption of methyl arsenic, arsenate, and phosphate onto goethite in arsenic and phosphate binary systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 317: 35–43.