

外源 As(III) 和 DMA 在土壤中转化的研究

高 雪¹, 刘国一¹, 谭海运^{1*}, 侯亚红¹, 任 清²

(1. 省部共建青稞和牦牛种质资源与遗传改良国家重点实验室/西藏自治区农牧科学院农业资源与环境研究所, 西藏 拉萨 850000; 2. 西藏日喀则市拉孜县农牧综合服务中心, 西藏 日喀则 850000)

摘 要: 通过向土壤中添加 As(III) 和 DMA 培养试验, 研究了土壤砷化学价态以及有效性变化的问题。结果表明, 加入土壤中的 As(III) 和 DMA 在 120 d 后全部转变为 As(V), 土壤有效态砷含量也呈减少趋势。pH、有机质及铁铝锰氧化物是影响 As(III) 在土壤中转化的主要因素, 而 DMA 在土壤中的转化只受铁铝锰氧化物的影响。
关键词: As(III); DMA; 转化; 化学价态砷; 有效态砷
中图分类号: S521.3 **文献标识码:** A

Study on Transformation of Exogenous As(III) and DMA in Soil

GAO Xue¹, LIU Guo-yi¹, TAN Hai-yun^{1*}, HOU Ya-hong¹, REN Qing²

(1. State Key Laboratory of Barley and Yak Germplasm Resources and Genetic Improvement/Institute of Agricultural Resources and Environment, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Science, Tibet Lhasa 850000, China; 2. Integrated Agriculture and Animal Husbandry Service Center, Tibet Lazi 858100, China)

Abstract: An incubation test was conducted to study the transformation process of exogenous As(III) and DMA in soil, and the changes of chemical valence and availability of arsenic in the process were analyzed. The results indicated that the exogenous As(III) and DMA were totally transformed into As(V) after 120 days aging. With the increase of incubation time, the content of available arsenic in soil decreased. Soil pH, organic matter and Fe, Al and Mn oxides are the main factors affecting the transformation of As(III), while Fe, Al and Mn oxides are the main factors affecting the conversion of DMA.
Key words: As(III); DMA; Transformation; Chemical valence arsenic; Available As.

砷是一种有毒的类金属元素, 可通过土壤进入农作物再进入人体, 从而对身体造成危害^[1]。植物对砷的吸收量主要取决于土壤溶液中砷的化学形态和有效砷含量^[2]。外源砷进入土壤后, 一小部分溶解在土壤溶液中, 一部分吸附在土壤胶体上, 大部分转化为难溶性砷化物^[3]。土壤性质对土壤重金属形态及有效性需要进行深入探讨。基于此, 本文选取 As(III) 和 DMA 代表无机砷和有机砷, 采用土壤培养的方法, 研究了 As(III) 和 DMA 进入土壤后砷化学价态和有效态随时间的变化, 试图阐明在一个相当长的时间内砷进入土壤后发生的形态变化规

律。 1 材料与方法

1.1 供试土壤
试验所用土壤采自西藏自治区农牧科学院农业资源与环境研究所四号试验地 0 ~ 20 cm 土壤, 地理位置为: 91°2'31"E, 29°38'34"N, 海拔高度约为 3662 m。土壤具体理化性质详见表 1。

1.2 试验方法
将 NaAsO₂ [As(III)]、(CH₃)₂AsO₄Na · 3H₂O [DMA] 溶液加入土壤中, 使土壤中砷的浓度为 50 mg · kg⁻¹, 不加砷的作为对照处理, 将供试土壤手工混合均匀, 并使土壤含水量保持在土壤最大田间持水量的 70 %, 将添加 As(III) 和 DMA 的土壤 250 g 添放于 200 mL 的烧杯中, 然后盖上 Parafilm 封口膜 (封口膜上扎九个针眼大小的小孔), 放入恒温恒湿箱中, 温度保持在 (25 ± 0.5) °C, 湿度控制在 70

收稿日期: 2019 - 08 - 11
基金项目: 西藏自治区自然科学基金项目“外源砷在土壤中的形态转化及对青稞生物有效性研究”(XZ2017ZRG-43)
作者简介: 高 雪 (1989 -), 女, 助理研究员, 从事土壤肥料与修复等方面的研究, E-mail: gaouxue365@163.com, * 为通讯作者; 谭海运, 男, 副研究员, 从事农业资源方面的研究, E-mail: loveyunzi@163.com。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of experimental soils

指标	值
土壤母质	砂壤土
土壤 pH	8.60
有机质(%)	1.494
全磷(%)	0.075
有效磷($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	30.90
CEC[$\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$]	10.87
游离氧化物 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	游离铁氧化物 (Fe_d) 24.85
	游离铝氧化物 (Al_d) 0.78
	游离锰氧化物 (Mn_d) 0.68
无定型氧化物 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	无定型铁氧化物 (Fe_o) 0.87
	无定型铝氧化物 (Al_o) 0.56
	无定型锰氧化物 (Mn_o) 0.52
总砷($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	21.48
有效态砷($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.07

% ,3 个处理[As(III)、DMA、CK]重复 3 次,每隔一天用称量法补充水分、使土壤含水量保持相对稳定。培养至 1、3、7、15、30、60、90、120 d 时分别采集土样,样品经风干、过筛后,利用 HG-AFS 法测定有效态砷含量,利用 HPLC-HG-AFS 测定不同化学价态的砷含量。

1.3 样品测定方法

1.3.1 土壤水溶液中各形态砷的测定 本试验采用和秋红等^[4]改进的方法进行测定土壤水溶液化学形态的砷含量。向 50 mL 的离心管中加入相当于 0.5 g 烘干土重的新鲜土样,再加入 10 mL 超纯水,先用超声波震荡仪震荡 30 min,然后再用 8000 r/min 转速的离心机离心 3 min,重复此过程 3 次,最后将提取液混合均匀,过 0.22 μm 滤膜,上机测定^[5]。

1.3.2 土壤有效态砷的测定^[6] 称取过 2 mm 筛的风干土样 5.00 g 于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 0.5 mol \cdot L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液,震荡 2 h,离心过滤测定。

1.3.3 其他土壤理化性质的测定 土壤粒径组成、pH、土壤有机碳、土壤总磷、土壤中无定形铁铝锰氧化物含量、土壤游离铁铝锰含量用常规方法测定^[6-7]; CEC 用 Sparks 的方法测定^[8],土壤有效磷用 NaHCO₃ 提取法测定^[9],国标法测定土壤总砷^[10]。

2 结果与分析

2.1 土壤砷化学价态随时间的变化研究

2.1.1 加入 As(III) 后土壤砷价态的变化 加入 As(III) 后 1 ~ 120 d 土壤中砷化学价态的变化(图 1)。结果表明,随着 As(III) 加入时间的延长,As(III) 含量呈下降趋势并转化为 As(V)。在培养 1 ~ 7 d 内,As(III) 含量显著下降,下降了 17.47 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,7 ~ 60 d 内缓慢下降,90 d 后就检测不到 As

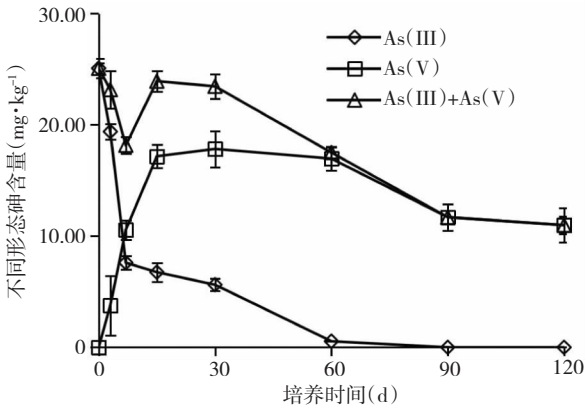


图 1 添加 As(III) 后土壤砷价态的变化

Fig. 1 Variation of the percentage of available As in total arsenic of soil during the aging period with As(III)

(III) 的存在。土壤中 As(V) 在 1 ~ 30 d 快速增加,从 0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加至 17.83 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,然后缓慢下降,至 90 d 后基本维持不变的趋势。在 1 ~ 120 d 内无机态砷总量(As(III) + As(V))整体呈现出减少趋势,共减少了 14.09 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

在本研究相对好气的条件下,添加到土壤中的 As(III) 可逐步转化为 As(V),使得土壤中 As(V) 的含量逐渐增加。研究发现,As(III) 在土壤中的氧化过程受多种因素的影响,如土壤湿度、温度、微生物的数量和活性以及 pH 等^[11],本试验条件下土壤水分含量为最大田间持水量的 70 % 时,土壤处于氧化状态,As(III) 容易被氧化为 As(V)。

2.1.2 加入 DMA 后土壤砷价态的变化 由图 2 可知,在 1 ~ 120 d 内,DMA 加入土壤后检测到了 DMA 和 As(V)。在 60 d 后检测到 MMA(一甲基砷)的存在,但在 90 d 后 MMA 含量逐渐减少,120 d 后消失。在 1 ~ 15 d 内 As(V) 含量先迅速增加 8.03 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,随后缓慢下降再趋于稳定,As(V) 是 DMA 转化的主要形态。90 d 时 DMA 含量为 0.32 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,120 d 时 DMA 含量为 0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,DMA 在 90 ~ 120 d 之间在土壤中完全转化。

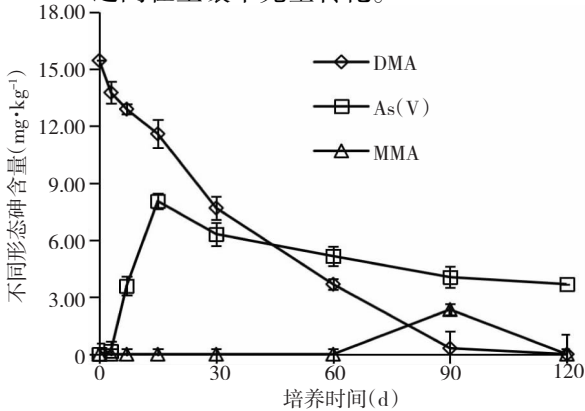


图 2 添加 DMA 后土壤砷价态的变化

Fig. 2 Variation of the percentage of available As in total arsenic of soil during the aging period with DMA

表 2 添加 As(III)、DMA 不同培养时间下土壤有效态砷百分含量与土壤性质的相关性

Table 2 Correlation between the percentage of available arsenic in soil and soil properties under different incubation time of adding As(III) and DMA

项目		pH	SOM	CEC	Fe _d	Al _d	Mn _d	Fe _o	Al _o	Mn _o
As(III)	C ₁	0.982 **	-0.969 **	0.471	-0.165	-0.986 **	-0.072	-0.968 **	-0.778 *	0.034
	C ₁₂₀	0.986 **	-0.962 **	0.452	-0.184	-0.989 **	-0.099	-0.949 **	-0.770 *	0.041
DMA	C ₁	0.483	-0.541	-0.348	-0.787 *	-0.854 *	-0.712 *	-0.873 **	-0.989 **	-0.689 *
	C ₁₂₀	0.445	-0.314	-0.432	-0.798 *	-0.665	-0.720 *	-0.741 **	-0.877 **	-0.699 *

注: C₁:第1天有效态含量; C₁₂₀:培养第120天有效态含量; *: $P < 0.05$ 显著差异性水平; **: $P < 0.01$ 极显著差异性水平; pH: pH of the soil; SOM:有机质; CEC:土壤阳离子交换量; Fe_d/Al_d/Mn_d:游离铁,铝,锰氧化物含量; Fe_o/Al_o/Mn_o:无定形铁,铝,锰氧化物含量。

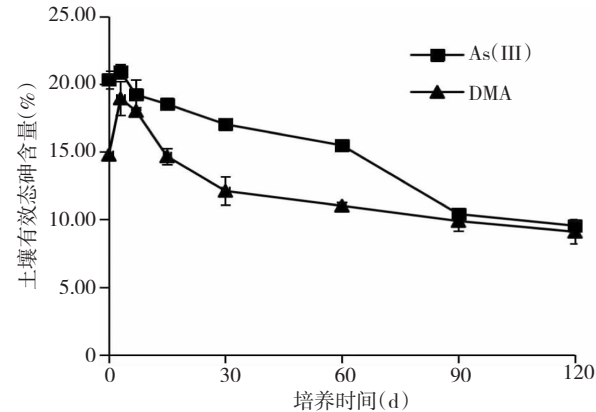


图 3 加入 As(III) 和 DMA 后土壤有效态砷占总砷比例的变化

Fig. 3 Changes of the proportion of available arsenic to total arsenic in soil with the addition of exogenous As(III) and DMA

2.2 土壤有效态砷随时间的变化研究

2.2.1 加入 As(III) 和 DMA 后土壤有效态砷的变化 向土壤中添加 As(III) 和 DMA 后,在 1 ~ 120 d 内土壤有效态砷百分含量总体呈现下降趋势(图 3)。在 1 ~ 7 d 内土壤有效态砷百分含量先增加,7 d 后开始缓慢下降,90 d 后基本达到平衡。

2.2.2 土壤理化性质对 As(III) 和 DMA 土壤有效态砷含量的影响 本试验研究了土壤理化性质分别对 As(III) 和 DMA 土壤有效态砷含量的影响,对供试土壤的理化性质指标与土壤中有有效态砷百分含量进行相关分析后发现(表 2):添加 As(III) 的土壤,有效态砷百分含量与 pH 值呈极显著正相关($P < 0.01$),而与 SOM、Al_d、Fe_o 呈极显著负相关关系($P < 0.01$),与 Al_o 呈显著负相关关系($P < 0.05$)。添加 DMA 的土壤,土壤有效态砷的百分含量与无 Fe_o 和 Al_o 呈极显著负相关($P < 0.01$),与 Fe_d、Mn_d 和 Mn_o 呈显著负相关($P < 0.05$);而与土壤 pH、有机质没有相关性。

3 讨论与结论

当 As(III) 和 DMA 加入土壤后会发生一系列的物理化学反应,可被土壤胶体吸附^[12],使得进入 As(III) 和 DMA 含量在第 1 天急剧下降,在较短的时期内完成固-液分配及表面吸附,随着时间的逐渐

延长与土壤矿物颗粒结构合并、扩散到矿物晶层内部空隙,形成沉淀、矿物表面氧化以及与固相成分形成配合物等过程,使砷的有效性逐渐降低^[13]。

本研究表明,As(III) 进入土壤后主要转变为 As(V);DMA 发生了脱甲基化作用,转化为 As(V),土壤有效态砷的含量呈降低趋势。影响 As(III) 和 DMA 土壤有效态的因素有较大差异,pH、有机质及铁铝锰氧化物是影响 As(III) 在土壤中转化过程的主要因素,而 DMA 在土壤中的转化只受铁铝锰氧化物的影响。

参考文献:

[1] 高雪,王亚男,曾希柏,等. 外源 As(III) 在不同母质发育土壤中的老化过程[J]. 应用生态学报,2016,27(5):1453-1460.

[2] 李思妍,史高玲,娄来清,等. P、Fe 及水分对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响[J]. 农业环境科学学报,2018(3):415-422.

[3] 王俊,王青清,蒋珍茂,等. 腐殖酸对外源砷在土壤中形态转化和有效性的影响[J]. 土壤,2018,50(3):522-529.

[4] 和秋红,曾希柏,李莲芳,等. 好气条件下不同形态外源砷在土壤中的转化[J]. 应用生态学报,2010,21(12):3212-3216.

[5] Jalali M, Khanlari Z V. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran[J]. Geoderma, 2008, 143(1):26-40.

[6] Woolson E A, Axley J H, Kearney P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea mays* L.) [J]. Soil Science Society of America Journal, 1971, 35(1):101-105.

[7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学出版社,2000.

[8] Sparks D L, Page A L, Helmke P A, et al. Methods of soil Analysis: Part 3-Chemical Methods[J]. Soil Science Society of America Inc., 1996

[9] Olsen S R. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate[J]. US Government Printing Office, 1954.

[10] 中华人民共和国农业部. NY/T 1121. 11-2006, 土壤总砷的测定[S]. 北京:中国标准出版社,1997.

[11] 张佳丽. 不同环境条件下铜绿微囊藻对砷的生物转化[D]. 云南:云南大学,2017.

[12] 陈静,王学军,朱立军. pH 值和矿物成分对砷在红土中迁移的影响[J]. 环境化学,2003,22(2):121-125.

[13] 王亚男,曾希柏,白玲玉,等. 外源砷在土壤中的老化及环境条件的影响[J]. 农业环境科学学报,2018(7):1342-1349.

[14] 高雪,尼玛扎西,谭海运,等. 外源砷对青稞生长和生物有效性的影响[J]. 西藏农业科技,2018(增刊):53-56.