

# 土壤砷生物有效性影响因素的研究综述

高 雪<sup>1,2</sup>

(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 拉萨 850032; 2. 西藏自治区农牧科学院农业资源与环境研究所, 西藏 拉萨 850032)

**摘 要:**砷可以通过自然和人为活动进入土壤、大气、农田等生态系统, 最终对人体健康造成威胁和损害。本文对土壤砷生物有效性的影响因素进行了较系统的探讨并提出了问题与展望, 可为相关研究提供参考, 具有重要的现实意义。

**关键词:**砷; 影响因素; 形态; 砷的生物有效性

中图分类号: S521.3 文献标识码: A

## Review on Phyto-availability of Arsenic in Soils

GAO Xue<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Germplasm Resources and Genetic Improvement of Barley and Yak, Tibet Lhasa 850032, China; 2. Research Institute of Agricultural Resources and Environment in Tibet Autonomous Region, Tibet Lhasa 850032, China)

**Abstract:** Generally, arsenic enters the soil, atmosphere, farmland and other ecosystems through natural and human activities, and it will threaten human health finally. In present paper, the influences factors and phyto-availability of the arsenic in soil were systematically discussed, which will provide reference for the related study.

**Key words:** Arsenic; Influence factor; Arsenate forms; Phyto-availability

## 1 引 言

随着经济的发展, 不管是从国家角度还是世界角度, 都越来越重视土壤健康的问题, 解决土壤污染问题人人有责。砷与其它重金属元素一样, 具有三致作用(致癌、致畸、致突变)。砷可以通过自然活动和人为活动进入土壤中, 比如含砷矿物的地质活动<sup>[1]</sup>、风化和溶蚀<sup>[2]</sup>等自然作用以及矿山开采<sup>[3-4]</sup>、煤炭燃烧<sup>[5]</sup>和化肥农药施用等<sup>[6-8]</sup>人为活动。砷的化学形态决定了砷的毒性, 毒性由大到小依次为: 三价砷 > 五价砷 > MMA(一甲基砷酸) > DMA(二甲基砷酸)<sup>[9-11]</sup>。外源砷进入土壤后, 会发生一系列的物理化学反应, 会在一个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。因此, 研究土壤砷的生物有效性具有很大的现实意义, 为研究提供科学依据。

## 2 土壤砷生物有效性的影响因素

砷不是植物生长和人体所必需的元素, 但生物会从外界环境吸收砷<sup>[12]</sup>。高雪等<sup>[13]</sup>研究表明: 土壤中低浓度( $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )的砷会刺激青稞的生长, 使青稞生物量、产量等指标的增加; 反之, 高浓度的砷( $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )抑制青稞的生长, 危害青稞的生长发育。近年来, 影响砷生物有效性的因素较多, 且影响机理复杂<sup>[14]</sup>, 大量学者主要围绕土壤性质(土壤粘粒、土壤结构)、土壤 pH、阳离子交换量(CEC)、有机质、土壤施肥等影响因素, 研究其对砷的生物有效性的影响, 总结归纳影响砷的生物有效性主要有以下几种因素。

### 2.1 土壤砷的总量

据尚爱安等<sup>[15]</sup>研究发现, 重金属元素的生物有效性与土壤重金属元素的总量有一定的关系, 呈正相关关系。砷进入土壤后会发生一系列的物理化学

收稿日期: 2018-12-09

基金项目: 西藏自治区自然科学基金项目(XZ2017ZRG-43)“外源砷在土壤中的形态转化及对青稞生物有效性研究”

作者简介: 高 雪, 女, 助理研究员, 硕士, 从事土壤肥料与修复等方面的研究, Tel: 17808913953, E-mail: gaouxue365@163.com。

作用,土壤中砷的总量与砷的形态有很好的相关性。许仙菊<sup>[16]</sup>等研究土壤砷对水稻的生物有效性发现,土壤砷生物有效性表现为高污染水平土壤>中等污染水平土壤>低污染水平土壤,与高雪等<sup>[13]</sup>研究外源砷对青稞生物有效性的结果相似,青稞植株和籽粒中砷的含量与土壤中添加砷的总量成正相关关系,土壤砷的浓度越高,则青稞秸秆和青稞籽粒中砷的总量越高。

## 2.2 土壤 pH

许多研究表明,土壤 pH 值是决定砷形态转化的重要因素之一,从而影响土壤砷的生物有效性。pH 值不同,则砷的形态也不同。pH 值是表征酸碱度的指标,从而影响土壤胶体的可变电荷,pH 值越高,土壤对砷的吸附性越差,则土壤中有效态砷的含量越高,从而砷的生物有效性越高<sup>[17-21]</sup>。

## 2.3 土壤有机质含量

土壤可变电荷主要来源于土壤有机质中的官能团,比如羧基(R-OOH)等<sup>[22]</sup>。有研究发现,有机质对砷的吸附起促进作用,有机质中的极性集团可以螯合砷,与砷形成结构复杂的螯合物,从而提高砷的生物有效性<sup>[23-24]</sup>。还有一部分研究者的观点认为有机质抑制对砷的吸附,降低了砷的生物有效性<sup>[25-26]</sup>; Livesey 等<sup>[22]</sup>研究发现,土壤砷的生物有效性与土壤有机质含量并没有较好的相关性关系。据王亚男等<sup>[17]</sup>研究发现,有机质对砷在土壤中老化过程的影响较为复杂,要结合实际情况进行分析。

## 2.4 土壤类型与土壤质地

土壤类型、土壤质地是影响砷生物有效性的重要因素之一,土壤中的砷会与土壤中粘粒含量、铁、铝氧化物含量等显著影响<sup>[27]</sup>。许多研究者发现,土壤对砷的吸附能力由大到小为:红壤>砖红壤>黄棕壤>黑土>黄土<sup>[28-29]</sup>。土壤对砷的有效性也因土壤质地的不同而有差异,土壤质地影响土壤颗粒的矿物组成、比表面积大小。土壤质地不同,则吸附重金属的能力会有所不同,因此对砷的生物有效性影响也不同。土壤中的黏粒含量越高,则黏粒所吸附的砷含量越大。土壤粒径越小,土壤的表面积越大,吸附点位也就越多,因此对砷酸根阴离子的吸附能力越大<sup>[27,30]</sup>,这与 Fitz<sup>[31]</sup>研究一致。

## 2.5 土壤 CEC

土壤 CEC 是指土壤的阳离子交换量,砷进入土壤后,先是被吸附在土壤胶体的外表层,随着时间的延长逐渐转移到土壤胶体内相<sup>[32]</sup>。有研究者发现,土壤 CEC 影响砷的生物有效性因素比较复杂,主要有正、负两种作用<sup>[33]</sup>。

## 2.6 土壤施肥

土壤施肥也会导致砷的生物有效性发生改变。氮肥和磷肥是农业生产中最广泛应用的肥料种类,对保证作物高产具有重要作用。据李连芳<sup>[34]</sup>研究氮肥形态及用量对土壤砷生物有效性的影响发现,氮肥进入土壤后,首先改变土壤的 pH,从而影响砷的活性。当植物吸收  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  时,根系周围的 pH 会发生改变,从而影响植物对砷的吸收。还有一些研究表明,铵态氮肥能降低土壤 pH,提高砷的活性,促进植物对砷的吸收,而硝态氮肥则相反<sup>[35]</sup>。磷肥对砷的影响较为复杂,磷与砷都属第五主族元素,两者的化学行为及其相似,磷和砷在土壤中可以相互竞争土壤胶体上的吸附位点,磷酸盐的存在对土壤中砷吸附有负作用,它能置换被土壤吸附的砷,从而提高了砷的生物有效性<sup>[27]</sup>。据耿志席<sup>[36]</sup>研究磷肥施用对土壤中砷生物有效性的影响发现,磷肥施用可在一定程度上提高土壤中砷的生物有效性,其中施用钙磷肥比过磷酸钙的效果更为明显。所以,当向砷污染环境中加入磷,可加重砷对作物的危害,原因可能是由于磷会与砷竞争吸附点位,而使砷的活性增强。

## 2.7 植物类型

植物类型不一样,则对砷的耐受性也不同,从而决定了砷的生物有效性之间的差异。许嘉琳等<sup>[37]</sup>研究不同作物对砷的生物有效性发现,植物耐砷能力的由大到小为:小麦>玉米>蔬菜>大豆>水稻;也有研究表明,不同植物类型砷的生物有效性由高到低依次为根菜类>豆类>叶菜类>茎菜类>果实类>籽粒类<sup>[38-40]</sup>。同一植物的不同部位砷的生物有效性也不尽相同,一般情况下,植物不同部位积累砷的能力从小到大依次为:果实<籽粒<茎叶<根<sup>[41]</sup>。但对于砷的超积累植物蜈蚣草中,从土壤中吸收的砷绝大部分存在于地上部分,只有 5 % 左右砷积累在根中<sup>[42]</sup>。

## 3 问题与展望

本文通过查阅大量的文献资料,主要讲述了土壤砷生物有效性影响因素以及机理。虽然国内外关于研究砷的相关报道很多,但是笔者认为当前研究的不足和今后应进一步研究的内容如下。

(1) 土壤溶液中有很多伴随离子,比如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等阳离子,还有阴离子  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  等。这些离子之间相互作用,关系复杂,所以应进一步研究土壤中不同的伴随离子对外源砷老化过程的影响,阐述其可能的影响机制。

(2) 不同形态不同分子态的砷的相互转化和毒

性研究较少,有待于进一步加强。

(3)关于测定砷形态的仪器应提高灵敏度与检测限,收集样品时,应防止各个形态砷之间的转化,降低砷的转化率等。

(4)目前评价砷生物有效性的各种方法主要取决于其不同的适用范围以及各自存在的一定局限性因素,所以应形成一种标准的砷生物有效性的评价方法。

## 参考文献:

- [1] Hering J G, Chen P, Wilkie J A, et al. Arsenic removal from drinking water during coagulation[J]. Journal of Environmental Engineering, 1997, 123(8): 800-807.
- [2] Tanaka T. Distribution of arsenic in the natural environment with emphasis on rocks and soils[J]. Applied Organometallic Chemistry, 1988, 2(4): 283-295.
- [3] Bowtell R J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils[J]. Applied Geochemistry, 1994, 9(3): 279-286.
- [4] Smith E, Naidu R, Alston A M. Arsenic in the soil environment: a review[J]. Advances in Agronomy, 1998, 64: 149-195.
- [5] Davison R L, Natusch D F, Wallace J R, et al. Trace elements in fly ash: Dependence of concentration on particle size[J]. Environmental Science and Technology, 1974, 8(13): 1107-1113.
- [6] Peryea F J, Creger T L. Vertical distribution of lead and arsenic in soils contaminated with lead arsenate pesticide residues[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1994, 78(3-4): 297-306.
- [7] Mariner P E, Holzmer F J, Jackson R E, et al. Effects of high pH on arsenic mobility in a shallow sandy aquifer and on aquifer permeability along the adjacent shoreline, Commencement Bay Superfund Site, Tacoma, Washington[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(5): 1645-1651.
- [8] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 等. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 156.
- [9] 陈同斌. 土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系[J]. 生态学报, 1996, 16(20): 147-153.
- [10] Manning A, Suarez D L. Modeling Arsenic (III) adsorption and heterogeneous oxidation kinetics in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64(1): 128-137.
- [11] Garcia M S, Jimenez G, Padro A. Arsenic speciation in contaminated soils [J]. Talanta, 2002, 58: 97-109.
- [12] 林志灵, 张杨珠, 曾希柏, 等. 土壤中砷的植物有效性研究进展[J]. 湖南农业科学, 2011(3): 52-56.
- [13] 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(5): 53-56.
- [14] 陈同斌. 土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系[J]. 生态学报, 1996, 16(20): 147-153.
- [15] 尚爱安, 刘玉荣. 土壤中重金属的生物有效性研究进展[J]. 土壤学报, 2000, 6: 294-299.
- [16] 许仙菊, 张永春. 水稻不同生育期土壤砷形态分布特征及其生物有效性研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(8): 1983-1987.
- [17] 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.
- [18] 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(5): 1453-1460.
- [19] 周珉. 砷在土壤中的吸附与释放的初步研究[J]. 环境化学, 1986, 5(3): 77-83.
- [20] 石荣, 贾永锋, 王承智, 等. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. 土壤通报, 2007(3): 584-589.
- [21] 雷梅, 陈同斌, 范稚连, 等. 磷对土壤中砷吸附的影响[J]. 应用生态学报, 2003(11): 1989-1992.
- [22] 胡立刚, 蔡勇. 砷的生物地球化学[J]. 化学进展, 2009, 21(3): 458-466.
- [23] 孙花, 谭长银, 黄道友, 等. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011(4): 82-87.
- [24] 杨胜利, 王文科, 张威, 等. 砷污染生态效应及水土体系中砷的治理对策研究[J]. 地球科学与环境学报, 2004(3): 69-73.
- [25] Bauer M, Blodau C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments[J]. Science of the Total Environment, 2006, 354(2): 179-190.
- [26] Saada A, Breeze D, Crouzet C, et al. Adsorption of arsenic(V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes: role of humic acid nitrogen groups[J]. Chemosphere, 2003, 51(8): 757-763.
- [27] 高雪. 外源砷在土壤中的老化及植物有效性研究[D]. 北京: 中国农业科学院硕士论文, 2016.
- [28] 李勋光, 李小平. 土壤砷吸附及砷的水稻毒性[J]. 土壤, 1996, 28(2): 98-100.
- [29] 石荣, 贾永锋, 王承智, 等. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. 土壤通报, 2007(3): 584-589.
- [30] 奇奇格. 土壤砷生物有效性影响因素研究进展[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(28): 21-23.
- [31] Fitz W J, Wenzel W W. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 99(3): 259-278.
- [32] 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.
- [33] 孟昭福, 张增强, 张一平, 等. 几种污泥中重金属生物有效性及其影响因素的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(1): 115-118.
- [34] 李莲芳, 耿志席, 苏世鸣, 等. 氮肥形态及用量对土壤砷生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2013(7): 1341-1347.
- [35] 楼玉兰, 章永松, 林咸永, 等. 氮肥形态对污泥农用土壤中重金属活性及玉米对其吸收的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2005, 31(4): 392-398.
- [36] 耿志席, 刘小虎, 李莲芳, 等. 磷肥施用对土壤中砷生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2338-2342.
- [37] 许嘉琳, 杨居荣, 荆红卫, 等. 砷污染土壤的作物效应及其影响因素[J]. 土壤, 1996(2): 85-89.
- [38] 孙铁珩, 周启星, 李培军, 等. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 285.
- [39] 黄丽玫, 陈志澄, 颜戊利, 等. 砷污染区植物种植的筛选研究[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(4): 308-310.
- [40] 常思敏, 马新明, 蒋媛媛, 等. 土壤砷污染及其对作物的毒害研究进展[J]. 河南农业大学学报, 2005, 39(2): 161-166.
- [41] 林志灵, 张杨珠, 曾希柏, 等. 土壤中砷的植物有效性研究进展[J]. 湖南农业科学, 2011(3): 52-56.
- [42] 夏家淇. 土壤砷的环境基准研究[J]. 农村生态环境, 1993: 1-4.