

ARSENIC IN THE AGRICULTURAL ENVIRONMENT AND
ITS POTENTIAL RISK TO HUMANS

农业环境中的砷及其 对人体的健康风险

朱永官 等 著



科学出版社

(X-0690.0101)

封面设计 /  美光设计



科学出版中心 生物分社
联系电话: 010-64012501
E-mail: lifescience@mail.sciencep.com
网 址: <http://www.lifescience.com.cn>

销售分类建议: 环境保护

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-036916-1



9 787030 369161 >

定价: 80.00元

农业环境中的砷及其对 人体的健康风险

朱永官 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

砷是全球性污染物,在自然界中广泛存在,通过食物链和饮用水可对人体健康产生危害。随着人们对环境质量和食品安全的日益关心,农业环境中的砷越来越受到重视,了解砷在土壤环境中的行为是控制砷污染的关键。本书围绕农业环境中砷的来源、迁移转化和健康效应等主题,针对我国农业生态系统,以土壤-植物系统中的化学和生物学过程耦合为特点,根据作者及其团队 10 多年来的研究成果系统地阐述了砷在土壤环境和植物系统中的迁移转化机制及其控制原理,分析了砷通过食物链传递对人体健康的危害及其风险评价。在此基础上,本书还以砷为例阐述了土壤-植物系统中重金属研究的若干前沿问题。本书体现了地学、环境科学、土壤学和生物学的交叉。

本书适合环境科学、农业科学、生物学相关领域的研究生、教师和科研人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

农业环境中的砷及其对人体的健康风险/朱永官等著. —北京:科学出版社,2013.3

ISBN 978-7-03-036916-1

I. ①农… II. ①朱… III. ①砷-土壤污染-污染防治-研究 ②砷中毒-防治 IV. ①X53 ②R595.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 042315 号

责任编辑:王海光 高璐佳 / 责任校对:何艳萍
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:北京美光制版有限公司

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏 杰 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 3 月第一次印刷 印张:12 3/4 插页:4

字数:300 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前言

砷是一种类金属元素,是公认的全球性污染物和无阈值的致癌物。尽管人类很早就认识到砷污染或砷中毒[如砒霜(As_2O_3)],但是砷引起的环境问题在全球范围内受到重视,还是在孟加拉等地的地下水砷污染事件之后,这是人类历史上规模最大的集体中毒事件(Nordstrom, 2002; Fendorf et al., 2010)。除了地下水砷污染外,砷还可以通过矿产资源的开采、含砷农药与杀虫剂的使用等途径进入土壤(环境),并通过食物链等暴露途径影响人群和生态系统健康。此外,中医使用雄黄($\beta\text{-As}_4\text{S}_4$)的习俗,也是我国砷暴露的一条重要途径(Schafer, 1955; Zhang et al., 2011)。

与地下水砷污染相比,学术界和政府部门对食物链砷污染的重视程度相对不够,尤其是水稻砷污染一直被忽视。通常国际上规定饮用水的砷标准是 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,如果每人每天饮用 1 升水,那么人体每天摄入的砷为 $10\ \mu\text{g}$ 。而研究发现,中国大米中无机砷的平均含量约为 $0.103\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,如果一个成年人每天消费 238.30 g 大米(中国人群平均每人每天大米消费量),则通过大米每人每天摄入无机砷 $24.54\ \mu\text{g}$,是通过饮用水最大摄入量的两倍还多,这充分说明了食物链砷暴露的重要性。进一步研究表明,通过大米摄入的无机砷占到食物链途径摄入量的近 60% (Li et al., 2011),显示了土壤-水稻系统砷迁移转化与积累研究的重要性。因此,食物链,特别是水稻砷污染是一个值得关注的全球性公众健康问题(Zhu et al., 2008)。为此,2008 年 *Science* 杂志围绕此研究成果专门进行了分析报道,旨在引起更广泛的关注,推动相关研究的发展(Stone, 2008)。

本书主要作者及其团队成员自 2002 年以来,在中国科学院“引进海外杰出人才”、国家杰出青年基金和科技部“973”计划项目的资助下,长期坚持围绕一个主题进行深入研究,取得了一些研究进展。本书以土壤-植物系统为主线,以作者领导的团队十余年来的研究成果为主要内容,系统阐述了农业环境中,特别是我国土壤中砷污染的来源与化学行为;土壤微生物过程与砷迁移转化的相互关系及其机制;植物根际砷的动态,特别是水稻根际生物和化学过程的耦合机制;植物对砷的吸收与代谢机制,包括砷向作物可食部分的运输机制等;土壤-作物系统砷污染的健康风险评价;农业环境中砷污染的控制,主要包括源头控制和作物吸收积累的控制原理;以及砷污染土壤的修复原理等几个方面。最后,本书还对农业环境砷污染研究的前沿做了简要概述,目的是希望和读者一起探讨目前的知识空白和未来需要加强研究的方面。此外,为了方便读者查找相关领域的论文,我们把该研究方向上发表在 *Environmental Science & Technology*、*Trends in Plant Science*、*New Phytologist*、*Environment International* 等期刊的文章目录附在书后,供读者参考。

本书的编著者均是朱永官研究员团队的成员,具体分工如下。

第一章,农业环境的砷污染(孙国新、朱永官);第二章,土壤微生物与砷(尹西翔、朱永官);第三章,植物根际砷的行为特征(刘文菊、朱永官);第四章,植物砷吸收与代谢机制(段桂兰、朱永官);第五章,土壤-作物系统砷污染的健康风险(孙国新、李刚、朱永官);

第六章,农业环境中砷污染的控制(段桂兰、张静、朱永官);第七章,砷污染土壤的修复(郭朝晖、陈正、朱永官);第八章,农业环境砷污染研究的前沿与展望(朱永官)。

参与本书编著和资料整理的还有叶军博士和贾炎博士等。中国科学院南京土壤研究所的陈怀满研究员对每个章节进行了审读,并提出了许多建设性的意见,在此表示感谢。

由于作者水平有限,疏漏和不足之处在所难免,欢迎同行和读者提出宝贵意见。

朱永官

2012年12月

参 考 文 献

- Fendorf S, Michael HA, van Geen A. 2010. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in south and southeast Asia. *Science*, 328: 1123~1127
- Li G, Sun GX, Williams PN, et al. 2011. Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk. *Environ Int*, 37: 1219~1225
- Nordstrom DK. 2002. Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science*, 296: 2143~2145
- Schafer EH. 1955. Orpiment and realgar in Chinese technology and tradition. *J Am Orient Soc*, 75(2): 73~89
- Stone R. 2008. Arsenic and paddy rice: a neglected cancer risk? *Science*, 321: 184~185
- Zhang YN, Sun GX, Huang Q, et al. 2011. A cultural practice of drinking realgar wine leading to elevated urinary arsenic and its potential health risk. *Environ Int*, 37: 889~892
- Zhu YG, Williams PN, Meharg AA. 2008. Exposure to inorganic arsenic from rice: a global health issue? *Environ Pollut*, 154: 169~171

目 录

前言

第一章 农业环境的砷污染	1
第一节 砷的性质及来源	1
一、砷的性质与分布	1
二、农业环境中砷的来源	2
第二节 农业环境中砷的化学	5
一、砷的土壤化学	5
二、砷的水化学	9
三、砷的大气化学	9
四、砷的生物化学	10
第三节 中国农业环境中土壤砷的现状	12
一、中国土壤中的砷	12
二、土壤砷污染的来源	13
参考文献	16
第二章 土壤微生物与砷	22
第一节 砷对土壤微生物的影响	22
一、砷对土壤微生物生物量的影响	23
二、砷对土壤微生物多样性的影响	24
三、砷对土壤酶活性的影响	25
第二节 砷的微生物转化	26
一、砷在自然界中的循环	26
二、土壤中砷的价态与物种的变化	28
三、土壤中砷的形态与可提取态的变化	30
第三节 微生物的砷代谢机理	31
一、微生物对砷的吸收	31
二、微生物对 As(Ⅲ)的释放	32
三、微生物对 As(Ⅲ)的螯合解毒	33
四、微生物对砷的还原	33
五、微生物对 As(Ⅲ)的氧化	34
六、微生物对 As(Ⅲ)的甲基化和挥发	36
七、微生物砷代谢过程中的关键酶	38
参考文献	41

第三章 植物根际砷的行为特征	45
第一节 旱作植物根际砷的行为特征	45
一、根际 pH	46
二、根际 Eh 值	47
三、根系分泌物	48
四、根际微生物	49
第二节 湿生植物根际砷的行为特征	57
一、湿生植物根表铁氧化物的形成与分布	58
二、湿生植物根际砷的行为特征	63
参考文献	69
第四章 植物砷吸收与代谢机制	76
第一节 植物对砷的吸收与外排	76
一、农作物中的砷含量及其影响因素	76
二、植物对砷的吸收与外排	80
第二节 砷在植物中的转化	85
一、砷在植物体中转化的研究方法	85
二、砷在植物体中的转化	86
第三节 砷在植物体内的运输	96
一、植物体内砷运输的研究方法	96
二、植株中砷的时空分布	96
三、砷在木质部中的运输	98
四、砷在韧皮部中的运输	99
参考文献	100
第五章 土壤-作物系统砷污染的健康风险	106
第一节 农业环境中的砷与人体健康	106
一、土壤对人体健康的影响	106
二、土壤-作物系统中的砷与人体健康	108
第二节 土壤-作物系统砷污染的健康风险评估	109
一、概述	109
二、化学物质环境健康风险评估的程序与方法	110
三、土壤-作物系统中砷的健康风险评估	113
四、土壤和食品中砷的安全标准	116
第三节 食物和土壤中砷的生物有效性研究方法	119
一、不同胃肠模拟方法	119
二、胃肠模拟的主要影响因素	122
第四节 砷污染的健康风险源及其生物有效性	124
一、环境中砷污染的健康风险源	124
二、砷的生物有效性	127

参考文献	132
第六章 农业环境中砷污染的控制	141
第一节 农业环境中砷污染控制的主要对策和措施	141
一、政策层面的对策和措施	141
二、技术层面的对策和措施	142
第二节 土壤-水稻体系中砷污染的控制	145
一、农艺控制技术	145
二、生物学控制技术	148
参考文献	156
第七章 砷污染土壤的修复	159
第一节 砷污染土壤的修复机制	159
一、砷污染土壤修复的影响因素	159
二、砷污染土壤的修复机制	161
第二节 砷污染土壤的物理与化学修复	165
一、客土与深翻	165
二、固化/稳定化技术	165
三、玻璃化技术	166
四、土壤淋洗/提取技术	166
五、原位电动修复技术	167
六、电动修复-渗透墙技术	168
第三节 砷污染土壤的生物修复	168
一、土壤动物修复	168
二、微生物修复	169
三、植物修复	170
第四节 砷污染土壤的联合修复	172
一、化学-植物联合修复	172
二、微生物-植物联合修复	173
三、微生物-动物-植物联合修复	174
四、农业生态修复	175
第五节 砷污染土壤修复工程案例	176
一、美国灭草剂工厂遗留地砷污染土壤修复工程	176
二、北京染料厂砷污染土壤修复工程	178
三、湖南郴州砷污染土壤植物修复工程	179
第六节 砷污染土壤修复技术的发展趋势	179
参考文献	180
第八章 农业环境砷污染研究的前沿与展望	189
一、土壤化学过程	189
二、土壤生物学过程	189

三、植物吸收过程与机制	190
四、土壤修复技术原理与应用	190
五、风险评价	190
附录 在国际刊物上发表的主要代表性文章.....	192
图版	

第一章 农业环境的砷污染

“环境”是相对于中心事物而言的,指主体周围的空间及其中存在的事物。在环境科学中,一般认为“环境”是围绕着人群的空间,以及其中可以直接或间接影响人类生活和发展的各种因素,主要是自然因素。农业环境是人类生存环境的重要组成部分,就其本身而言,其主体是农业生物,如植物、畜禽和鱼类等,而周围空间和其中存在的事物主要包括土壤、水、空气和阳光等环境要素,故农业环境是农业生物正常生长繁育所需各种要素的综合;相对于人类生活而言,农业环境实际上是整体农业生产系统与过程。

农业环境污染是指人为因素将有害物质或制剂引入农业环境中,使其增加了新的组分或某种成分的含量明显增高,并引起农业环境质量恶化和相应危害的现象。该定义清楚地表明了农业环境污染的三要素,即有可识别的人为污染物、有可鉴别的污染物数量的增加、有危害后果。对于不涉及危害后果的外源物质的侵袭与累积现象,一般则称为沾污;而由非人为要素、即自然因素形成的特定物质的高含量,一般称为自然灾害(如河水泛滥形成的土壤砷浓度的增加)或环境异常(如高砷背景值的土壤和水)。自然灾害和环境异常与环境污染虽然在属性上有一定区别,但均为需要认真对待和解决的农业环境问题,然在实践中,环境污染更受到人们的关注。近年来,我国农业环境问题日渐显现,污染事故较为突出(程波等,2007),2001年,全国共发生农业环境污染事故1998起,污染农田和水面 $9 \times 10^4 \text{ hm}^2$,直接经济损失上亿元;2002年,全国农业环境污染事故达1667起,经济损失约9.8亿元;2004年,全国农业环境污染事故达1494起,污染农田和水面共 $1.69 \times 10^5 \text{ hm}^2$,经济损失约3.4亿元,呈现数量增多、频率加快、危害加剧、经济损失加重的趋势。可见农业环境污染已成为农业环境保护中需要关注的重点内容之一。构成农业环境污染的物质与制剂颇多,砷是特别值得关注的对象之一。

一般情况下,认为砷是一种毒性元素;然而,随着对砷的生物功能研究的不断深入,人们已经从仅仅关注它对人体的生物毒性到开始研究其在化学药物领域的应用和潜力(杨楠等,2009),甚至引起了人们对所谓“砷基生命”的关注(杜仲,2011)。然而,就农业环境而言,人们特别关注砷的环境行为、健康影响及其污染修复等。

第一节 砷的性质及来源

一、砷的性质与分布

元素砷(As)位于元素周期表的V A族第四周期,它的相对原子质量为74.9216,核电荷和电子数为33,电子结构为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^3$,第一电离能9.81 eV,密度 5.727 g/cm^3 , 615°C 时升华,直接成为蒸气,有蒜臭味。熔点为 814°C (在 $3.64 \times 10^6 \text{ Pa}$ 大气压下),不溶于水,溶于硝酸及王水。元素砷有灰、黄、黑3种同分异构体,灰色为晶体,黄色和黑色为

无定形体。黑砷加热到 280℃ 会变成灰砷,黄砷会发光,也很容易变成灰砷。灰色晶体易于传热导电,具金属性,质硬而脆。性质介于典型金属和典型非金属之间,具有两性元素性质,因此被归为类金属(或准金属)。西方化学史学家们一致认为纯净的砷是德国炼丹家阿尔伯特·马格努斯(Albertus Magnus, 1193~1280)在 1250 年制得的。根据《抱朴子·仙药》一书记载,约公元 317 年,我国晋朝炼丹家葛洪(约公元 281~361 年,别号抱朴子)从雄黄、松脂、硝石 3 物合炼得到砷,比马格努斯的工作早 900 年以上。砷的拉丁名称 Arsenicum 来自希腊文 arsen,是“强烈”的意思;元素符号 As 来自希腊文 arsenikos,原意是“强有力的”、“男子气概”,表示砷化合物强烈毒性和在医药中的作用。砷有多种价态:负三价(砷,arsine)、零价(元素砷,arsenic)、三价砷(亚砷酸盐,arsenite)、五价砷(砷酸盐,arsenate)。

砷广泛分布于自然界中,在地壳中砷的丰度居于第 20 位(Morre et al., 1977),低于 Cu 和 Sn,而高于 Hg、Cd、Au、Ag、Sb 和 Se(Umweltbundesamt, 1983; Bhumbra et al., 1994)。地壳上部砷的总量约为 4.01×10^{16} kg (Taylor et al., 1985; Yan-Chu, 1994; Mandal et al., 2002),自然土壤中砷浓度通常在 0.2~40 mg/kg,平均浓度为 1.5~2 mg/kg (National Academy of Sciences, 1977; Jones, 2007),但在不同地区间有一定差异(表 1-1)。不同环境介质中分布的情况不同,其中 3.7×10^9 kg 于海洋中, 9.97×10^8 kg 在陆地上,而底泥中为 2.5×10^{13} kg,大气中为 8120 kg (MacKenzie et al., 1979)。在海水中居第 14 位,在人体内排第 12 位(Mandal et al., 2002)。

表 1-1 不同国家或地区土壤中砷的浓度(Sharma et al., 2009)

国家或地区	土壤/沉积物类型	样本数	范围/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)
印度孟加拉邦	底泥	2235	10~196	—
孟加拉	底泥	10	9.0~28	22.1
阿根廷	多种土壤	20	0.8~22	5
中国	多种土壤	4095	0.01~626	11.2
法国	多种土壤	—	0.1~5	2
德国	柏林地区	2	2.5~4.6	3.5
意大利	多种土壤	20	1.8~60	20
日本	多种土壤	358	0.470	11
	水稻土	97	1.23~8.2	9
墨西哥	多种土壤	18	2~40	14
南非	—	2	3.2~3.7	3
瑞士	—	2	2~2.4	2.2
美国	多种土壤	52	1.0~20	7.5
	农田	1215	1.6~72	7.5

二、农业环境中砷的来源

作为一种毒性较强的环境污染物,农业环境中的砷主要有两大来源:自然因素和人为因素。砷在自然界中普遍存在,自然来源的砷常和金、铜、铅、银、镍、钴、铁等金属元素伴生于矿石中。含砷矿物种类达到 200 种以上(Monique et al., 2003),常见的砷化物有三

氯化砷、三氧化二砷(俗称砒霜)、五氧化二砷、砷酸、砷酸钙。含砷矿物主要是硫化物,常见为斜方砷铁矿(FeAs_2)、雄黄(As_4S_4)、雌黄(As_2S_3)、砷黄铁矿(FeAsS)、辉砷镍矿(NiAsS)、辉钴矿(CoAsS)、红砷镍矿(NiAs)、砷黝铜矿($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)、硫砷铜矿(Cu_3AsS_4)等(表 1-2)(Callahan et al., 1979; Niriagu et al., 1990; Azcue et al., 1994; Yan-Chu, 1994; Mandal et al., 2002)。农业环境中土壤砷主要来源于成土母质,而外源沾污或污染主要为矿山开采与冶炼、煤和石油的燃烧等人为活动。

表 1-2 常见含砷矿物(WHO, 2001; Mandal et al., 2002; Subramanian et al., 2002)

名称	英文译名	分子式
砷辉银矿	arsenargentite	Ag_3As
复砷镍矿	chloanthite	$(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_3$
砷铜矿	domeykite	Cu_3As
斜方砷铁矿	loellingite	FeAs_2
红砷镍矿	niccolite	NiAs
斜方砷钴矿	safflorite	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$
砷铂矿	sperrylite	PtAs_2
方钴矿	skutterudite	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$
雌黄	orpiment	As_2S_3
雄黄	realgar	As_4S_4
砷黄铁矿	arsenopyrite	FeAsS
辉钴矿	cobaltite	CoAsS
硫砷铜矿	enargite	Cu_3AsS_4
砷黝铜矿	tennantite	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
砷硫银矿	pearceite	$\text{Ag}_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$
淡红银矿	proustite	Ag_3AsS_3
辉砷镍矿	gersdorffite	NiAsS
钴硫砷铁矿	glaucodote	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$
砷华信石	arsenolite	As_2O_3
水砷锌矿	adamite	$\text{Zn}_2\text{AsO}_4\text{OH}$
橄榄铜矿	olivenite	$\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$
臭葱石	scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
毒铁矿	pharmacosiderite	$\text{Fe}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
斜方砷镍矿	rammelsbergite	NiAs_2
硫砷铅铜矿	seligmannite	PbCuAs_3
镍华	annabergite	$(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
砷镁石	hoernesite	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
红砷锰矿	hematolite	$(\text{Mn}, \text{Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8$
砷钙铜矿	conichalcite	$\text{CaCu}(\text{AsO}_4)\text{OH}$

1. 矿山与冶炼

1994 年,世界总砷(As_2O_3)产量约为 43 000 t;2007 年,仅中国产量约为 30 000 t。中国和智利是最大砷生产国,1997 年他们的砷产量占世界总产量的一半(Chapman et al., 1999)。Cu、Ni、Pb 和 Zn 矿的开采和冶炼是最大的人为砷来源,因为在冶炼这些矿的同时,砷作为副产品或废弃物而产生。据报道,如若每年生产 62 000 t 的砷,其中则有 80% 来源于铜矿的冶炼(Rüde, 1996)。

2. 煤与石油的燃烧

煤中砷的含量在 10~1500 mg/kg;泥煤中砷为 16~340 mg/kg (Arsenic, 1981);而原油中砷的含量较低,约为 0.134 mg/kg。煤和石油在燃烧时,所含 As_4O_6 可经由挥发而进入大气(Riedel et al., 1986; Bhumbra et al., 1994),其中煤的燃烧挥发砷含量更多(Piver, 1983; Eary et al., 1990),可能造成农田污染。

3. 工业生产

(1) 制革与染料

砷用于制革业,如雄黄在制革工业上用作脱毛剂。砷也是某些染料的重要成分,如雌黄(As_2S_3)、亚砷酸氢铜(Scheele's green) (CuHAsO_3)或巴黎绿(Paris green) [$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$]、石青(mineral blue) (Azcue et al., 1994)等。

(2) 副产品

砷是硫酸生产的副产品,因生产硫酸原料的硫铁矿中含有砷。砷广泛用于玻璃工业中,三氧化二砷作为典型的澄清剂用于去除玻璃熔融体中的气泡,玻璃体中常含有少量的砷,尤其是软玻璃(Umweltbundesamt, 1983; Madejón et al., 2007)。砷也被用于冶金行业,以提高合金的硬度和抗腐蚀能力,用于制造硬质合金。如在铅中加入 0.5% 的砷,可增加铅的硬度,常用来制造弹丸。另外,砷也被用于半导体行业,生产二极管、激光、晶体管等和生产催化剂(Moore et al., 1984; Léonard, 1991; Azcue et al., 1994; Haase, 1994; Bentley et al., 2002)。如砷化镓[Gallium arsenide (GaAs)]是砷的一种重要的半导体材料,用它制成的电子器件有较好的频率特性和耐高温性(砷化镓的熔点达 1238℃),可用来制造微波半导体器件。另外,它的发光性好,光电转换效率高,因此也是制造半导体微光器的合适材料。砷化铟[indium arsenide (InAs)]是制造霍尔器件和磁阻器件的理想材料,可用于制造光纤通信用的激光器和探测器。然而,在工业生产过程中的废气、废水及固体废弃物等均可能含有砷,如处理不当,将可能造成环境污染。

4. 含砷农药与化肥

农业环境中砷的另一个重要来源是含砷农药,如杀虫剂、除草剂、防腐剂等方面的应用。含砷木材防腐剂曾广泛使用,在美国,大约 40% 的砷用于生产木材防腐剂,即乌尔曼盐(Wolman salt),内含 25% 的砷酸钠(Agency for toxic substances and disease registry, 1991; Peters et al., 1999)。木材保护剂生产厂周围,土壤中砷含量为 70~220 mg/kg (Yan-Chu, 1994)。美国 2003 年后不再使用含砷试剂(CCA)用于木材防腐。

长期使用含砷农药、杀虫剂、除草剂的农田中,残留砷达到 2 g/kg (Nriagu et al., 1988; Rehman et al., 2012)。化肥的使用也是土壤中砷的一个来源(Mandal et al., 2002)。曾有研究者对土壤中砷的来源进行过粗略估计,Chilvers 等(1987)认为,每年因人为因素而进入土壤中的砷约 2.84×10^7 kg;而 Nriagu 等计算得出,全球每年向土壤中输入的砷总量为 9.4×10^8 kg,其中约 41%来自含砷商品物质,23%来自煤灰,14%来自大气降尘,10%来自尾砂,7%来自冶炼,3%来自农业,2%来自工业和其他污染源(Nriagu et al., 1988; Mandal et al., 2002)。

第二节 农业环境中砷的化学

一、砷的土壤化学

1. pH 和 Eh 对砷化学形态的影响

如图 1-1 所示,在好氧环境中($pe+pH>10$),土壤溶液中砷以五价形式存在[As(V)], pH 在 2~3 时,主要以砷酸(H_3AsO_4)的形式;pH 升高到 3~11 时,砷酸水解为离子形($H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$) (Smedley et al., 2002)。在缺氧土壤环境中($pe+pH<6$),土壤溶液中以 As(III)为主,砷的主要形式为亚砷酸(H_3AsO_3)。在低氧土壤环境中($pe+pH=6\sim8$),三价砷和五价砷并存。不论何种氧化条件,在中性环境中砷酸盐按照如下顺序分布: $HAsO_4^{2-}>H_2AsO_4^->AsO_4^{3-}>H_3AsO_4^0$ 。而亚砷酸盐分布为 $HAsO_3^{2-}=H_3AsO_3^0>AsO_3^{3-}>H_2AsO_3^-$ 。有人研究了氧化还原对污染土壤砷形态的影响,发现在高氧化还原能力的土壤中($pe+pH>10$),As(V)的比例为 65%~98%,随着氧化还原的降低,As(III)的比例迅速增加,在中等氧化还原环境中($pe+pH<8$),As(III)是主要砷形态。

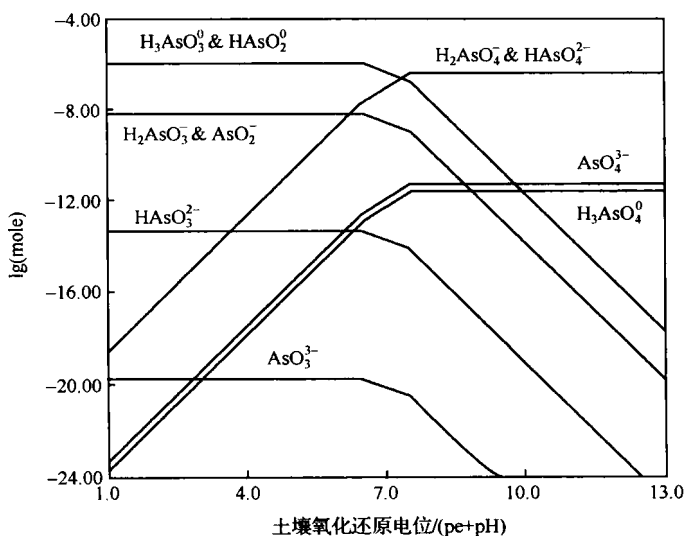


图 1-1 土壤溶液中无机砷的化学形态(Sadiq, 1997)

2. 砷的热力学平衡常数

通常情况下,土壤溶液中砷的含量并不是很高。Sadiq 等分析了 19 种未污染的土壤,发现溶液中砷含量为 5~17 $\mu\text{g/L}$ (Sadiq, 1986),在 100 多个浅层地表水中砷的浓度为 5~123 $\mu\text{g/L}$ (Sadiq et al., 1996)。总的来看,除高碱度和高还原性的土壤外,即使是在污染土壤中,其土壤溶液中的砷也是 $\mu\text{g/L}$ (ppb)级。砷的热力学平衡常数见表 1-3 (Sadiq, 1997)。

表 1-3 标准条件下砷化合物的平衡反应及常数 (25℃, 1 个大气压)

序号	化学反应	$\lg K^0$
1	$\text{As}_2\text{O}_3 (\text{c, arsenolite}) + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HAsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-58.68
2	$\text{As}_2\text{O}_3 (\text{c, claudenite}) + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HAsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-58.78
3	$\text{As}_2\text{O}_5 (\text{c}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HAsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+$	-11.63
4	$\text{AsS}(\text{c, realgar}) + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-} + 15\text{H}^+ + 11\text{e}^-$	-83.13
5	$\text{As}_2\text{S}_2 (\text{c, orpiment}) + 16\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HAsO}_4^{3-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 30\text{H}^+ + 22\text{e}^-$	-180.43
6	$\text{As}_2\text{S}_3 (\text{c}) + 20\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HAsO}_4^{3-} + 3\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}^+ + 28\text{e}^-$	-219.14
7	$\text{AlAsO}_4 (\text{c}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{HAsO}_4^{3-}$	-4.70
8	$\text{Ba}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-26.50
9	$\text{Ca}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-1.91
10	$\text{Cd}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Cd}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-8.97
11	$\text{Cu}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-14.97
12	$\text{FeAsO}_4 (\text{c}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{HAsO}_4^{3-}$	-9.45
13	$\text{Fe}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-18
14	$\text{Mn}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-8.51
15	$\text{Ni}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-2.21
16	$\text{Pb}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-9.07
17	$\text{Zn}_3 (\text{AsO}_4)_2 (\text{c}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{3-}$	-8.20
18	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-19.31
19	$\text{HAsO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-28.60
20	$\text{AsO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAsO}_3^-$	-9.29
21	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-6.13
22	$\text{HAsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-7.27
23	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-19.49
24	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-28.63
25	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAsO}_3^-$	-12.71
26	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{3-}$	12.19
27	$\text{HAsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	6.94
28	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4$	2.24
29	$\text{CH}_3 \cdot \text{AsO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3 \cdot \text{HAsO}_3^-$	8.24

续表

序号	化学反应	lg K ⁰
30	$\text{CH}_3 \cdot \text{HAsO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3 \cdot \text{H}_2 \text{AsO}_3^0$	3. 61
31	$\text{As}(\text{OH})_3 + \text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_2 (\text{SH})^0 + \text{H}_2\text{O}$	8. 69
32	$\text{As}(\text{OH})_3 + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_2 \text{S}^- + \text{H}_2\text{O}$	3. 54
33	$\text{As}(\text{OH})_2 \text{S}^- + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH}) \text{S}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	5. 06
34	$\text{As}(\text{OH}) \text{S}_2^- + \text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AsS}_3 \text{H}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	11. 78
35	$\text{As}(\text{OH}) \text{S}_2^- + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{AsS}_3^3- + \text{H}_2\text{O}$	3. 89
36	$\text{AsS}_3 \text{H}^{2-} + \text{HS}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{As}(\text{SH})_4^-$	16. 16

3. 砷在土壤中的吸附

砷在土壤中的吸附很复杂,与土壤的 pH 和氧化还原能力相关(图 1-2,图 1-3)。主要吸附在土壤颗粒表面,包括黏土,Al(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物或氢氧化物,碳酸钙或有机质(腐殖酸)(Jacobs et al., 1970; Gupta et al., 1978; Leckie et al., 1980; Scow et al., 1981; Pierce et al., 1982; Oscarson et al., 1983a; Oscarson et al., 1983b; Ghosh et al., 1987; Mok et al., 1989; Yan-Chu, 1994; Lippke et al., 1997)。为了阻止砷在土壤中的迁移,要使土壤处于中性或酸性并保持土壤高氧化还原势。因为在还原条件下,土壤中的 Fe(Ⅲ)会还原为 Fe(Ⅱ),Mn(Ⅲ/Ⅳ)会还原为 Mn(Ⅱ),从而使吸附的砷化合物释放出来。

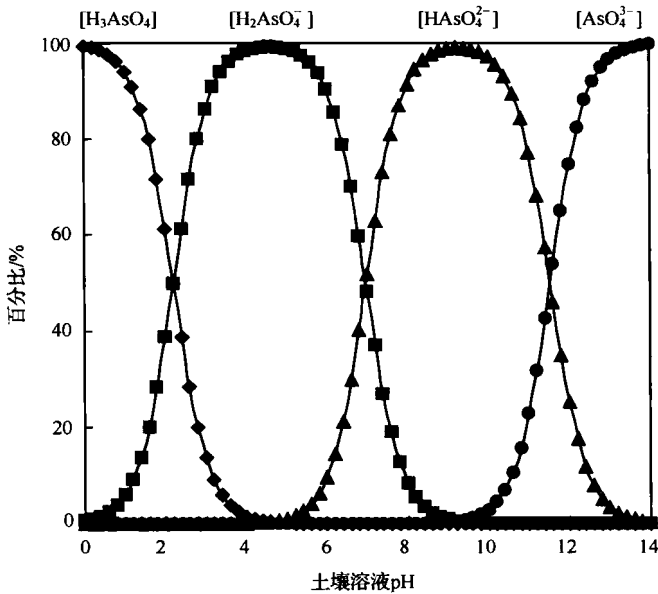


图 1-2 土壤中 As(V)形态(摩尔分数)