

环境中的砷

—— 行为 • 影响 • 控制

王华东 郝春曦 王 建 编著

张阮科学出版社



环境中的砷

——行为·影响·控制

王华东 郝春曦 王 建 编著

中国环境科学出版社

1992

(京)新登字 089 号

内 容 简 介

本书收集了大量国内外有关砷的研究成果,从地球化学角度,着眼于生态观点,系统地介绍了砷的分布、主要污染源、在水体及土壤中的迁移转化规律及其对生态和人体健康的影响,并相应提出了控制环境砷污染的途径和措施。最后介绍了砷的采样、保存及分析方法。

本书可供环境保护管理人员、工程技术人员、大专院校有关专业师生参考。

环 境 中 的 砷

——行为·影响·控制

王华东 郝春曦 王建 编著

责任编辑 李玲英

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

北京市燕山联营印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1992年8月 第 一 版 开本 787×1092 1/32

1992年8月 第一次印刷 印张 6 1/2

印数 1—3 000 字数 145千字

ISBN 7-80093-119-6/X·578

定价 3.90元

前 言

砷作为环境中的一种主要污染物，已经造成了显著的生态影响及人体健康危害，从而引起人们的重视。在日本环境界把砷作为仅次于汞、镉的第三位污染物质。人们迫切需要了解砷在环境中的分布、行为、主要污染源及其控制措施。

本书收集了国内外大量有关砷的研究成果，从地球化学角度，着眼于生态观点，系统地介绍了砷的分布、环境地球化学行为、人为污染过程及其控制措施。对从事环境保护研究的人员及高等学校有关专业的师生具有一定参考价值。

本书取材来源广泛，由于编者水平所限，书中会有许多错误及不当之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

1989年3月

目 录

第一章 砷的分布	1
第一节 砷在地壳岩石圈中的分布	1
第二节 砷在土壤中的分布	6
第三节 砷在水圈中的分布	12
第四节 砷在大气和降水中的浓度	19
第五节 砷在生物体中的分布	20
第六节 砷在人体中的分布	25
第二章 砷的化学性质	27
第一节 砷的结构和性质	27
第二节 砷的无机化合物及其性质	29
第三节 砷的有机化合物	39
第三章 砷的污染源	44
第一节 环境中砷的天然来源	44
第二节 砷的工业污染源	46
第三节 砷的农药污染	52
第四章 砷在水环境中的迁移与转化	54
第一节 天然水中颗粒态砷的来源与形成	55
第二节 天然水中砷的价态及其转化	60
第三节 水环境中砷的迁移与循环	69
第五章 土壤中砷的存在形态及其转化	71
第一节 土壤中砷的存在形态	72
第二节 砷在土壤中的吸附与迁移	77
第三节 土壤pH、Eh对砷形态的影响.....	85

第四节	砷污染对土壤微生物的影响	91
第六章	砷对植物的影响	96
第一节	砷对植物的生理作用	96
第二节	砷形态和环境条件对砷毒发生的影响	99
第三节	不同作物对砷的耐受能力	105
第四节	砷对几种主要农作物生长的影响	107
第五节	可给态砷与作物吸收的关系	125
第六节	减轻作物砷毒的办法	131
第七章	砷对动物的影响	133
第一节	砷的生物学作用	133
第二节	砷在海洋生物和淡水生物体中的形态、累积和影响	137
第三节	砷对陆地动物的致畸作用	148
第四节	砷对动物的毒性	151
第八章	砷对人体健康的影响	153
第一节	砷在人体内的正常含量与分布	153
第二节	砷的吸收、贮存和排泄	156
第三节	砷对人体健康的危害	164
第四节	砷对人体作用的机制	174
第五节	砷中毒的防治	177
第九章	砷污染的防治	178
第一节	废水中砷的处理方法	178
第二节	各种废水处理办法在不同行业中的应用	193
第三节	含砷气体的处理	196

第一章 砷的分布

第一节 砷在地壳岩石圈中的分布

砷在地壳中的平均含量，不同的研究者曾提出过各自的数值，一般都在百万分之几的范围内。例如： $5 \times 10^{-4}\%$ （费尔斯曼，1933~1939年）， $1.7 \times 10^{-4}\%$ （维诺格拉多夫，1962年和维杰波利，1967年）， $1.8 \times 10^{-4}\%$ （泰勒，1964年和马逊，1966年）。

砷在地壳岩石圈各类岩石中的平均含量列于表1-1。

表 1-1 砷在各类岩石中的平均含量

岩石类型	砷平均含量(%)
石陨石(球粒陨石)	3×10^{-5}
超基性岩(纯橄榄岩等)	5×10^{-5}
基性岩(玄武岩、辉长岩等)	2×10^{-4}
中性岩(闪长岩、安山岩)	2.4×10^{-4}
酸性岩(花岗岩、花岗闪长岩)	1.5×10^{-4}
沉积岩(粘土岩和页岩)	6.6×10^{-4}
两份酸性岩加一份基性岩	1.7×10^{-4}
深海沉积物 石灰质	1×10^{-4}
粘土质	1.3×10^{-3}

美国大陆某些岩石中砷的背景值和我国某些地区岩石中砷的含量分别列于表1-2和表1-3。由表1-1，表1-2和表1-3

表 1-2 美国大陆某些岩石中砷的背景值

样品和采样地点	平均值(ppm)	范围值(ppm)
前寒武纪花岗岩; 密苏里	2.9 ± 2.11	$<1 \sim 19$
前寒武纪流纹岩; 密苏里	4.7 ± 4.01	$<1 \sim 300$
砂岩(鲁比杜克斯组); 密苏里 (宾夕法尼亚系); 密苏里 堪萨斯及俄克拉何马	1.1 ± 1.57 4.3 ± 2.51	$<1 \sim 2.7$ $<1 \sim 25$
燧石(密西西比系); 密苏里, 俄克拉何马及阿肯色	<1	$<1 \sim 4.3$
页岩(密西西比系); 密苏里, 俄克拉何马及阿肯色 (宾夕法尼亚系); 密苏里, 堪萨斯及俄克拉何马	6.4 ± 2.22 9.0 ± 2.11	$1.7 \sim 18$ $1.4 \sim 27$
灰岩和白云岩(索克序列); 密苏里及阿肯色 (蒂普卡努系列); 密苏里 (密西西比系); 密苏里, 俄克拉何马及阿肯色 (宾夕法尼亚系); 密苏里, 堪萨斯及俄克拉何马	1.2 ± 2.62 0.74 ± 1.53 0.83 ± 2.58 2.5 ± 2.95	$<1 \sim 17$ $<1 \sim 1.5$ $<1 \sim 6.3$ $<1 \sim 39$

可以看出, 砷在各种岩石中的含量、分布并不均匀, 但大部分岩石中的砷均小于10ppm。

在地球进化过程中, 各种元素的行为不同, 某些具有相似行为特征的元素, 在一定的岩系中共同富集。元素的地球化学分类是以此为基础制定的。在较早的分类中, 门捷列夫周期表中的大部分元素被分为四个地球化学组, 亲气元素组、亲石元素组、亲铜元素组和亲铁元素组。砷被列入亲铜元素组。在另外一些分类中砷被列入亲硫或硫化矿床组, 这是由于砷对硫有较强的亲和力, 常与其它元素一起共生于硫

表 1-3 我国某些地区岩石中砷的平均含量

岩 类	采样地点	平均含量(ppm)
泥 岩	重庆地区	4.69
	新疆车排子地区	>10
砂 岩	重庆地区	4.47
	大同云岗	1.4
	张家口市下花园	1.0
	山西口泉煤矿	2.0
石灰岩	重庆地区	5.07
	北京地区	20.3
页 岩	重庆地区	8.79
	北京地区	8.6
	新疆车排子地区	>10
花岗岩	大同云岗	1.0
	张家口怀安李家沟	0.5
	北京地区	0.6
	新疆车排子地区	1.5~2
凝灰岩 石英岩	北京地区	9.4
	北京地区	15.5

化矿床中。

自然界中，砷是240余种矿物的主要成分。最常见的是以金属硫化物矿石或以金属的砷酸盐出现，单质砷很少发现。主要含砷矿物的名称和化学式列于表1-4。含砷的主要矿床及其分布列于表1-5。各种类型矿床中，不同金属元素与砷的比例是不相同的。例如：世界上15%的铜资源中砷与铜之比为1:50；31%的钴资源中，砷与钴之比为2:1；10%的锡资源中，砷与锡之比为10:1；5%的黄金资源中，砷与金之比为2000:1。因此，不仅仅在砷的冶炼中而且在

表 1-4 世界主要含砷矿床及其分布

矿床类型	含砷矿物	平均含砷量 (%)	国 家
铜、铅、锌多金属矿床	硫砷铜矿	0.1	阿根廷、智利、墨西哥、秘魯、菲律宾、前苏联、西班牙、美国、南斯拉夫
含铜黄铁矿矿床	砷黄铁矿、砷黑铁矿	4	法国、德国、日本、前苏联、瑞典、美国
自然银和镍砷矿床	砷钴矿、砷铜矿、斜方砷钴矿、斜方砷镍矿、辉砷钴矿	2.5	加拿大、捷克斯洛伐克、德国、挪威
金矿矿床	砷黄铁矿、斜方砷铁矿	0.5	澳大利亚、巴西、加拿大、前苏联和美国
硫化砷和含砷硫化矿床	雄黄、雌黄	2	中国和美国
锡矿矿床	砷黄铁矿	0.2	澳大利亚、玻利维亚、印度尼西亚、马来西亚、阿扎尼亚、美国和中国
含砷石英矿床	砷黄铁矿	0.6	加拿大
银矿矿床			美 国

表 1-5 主要含砷矿物的名称与化学式

矿物名称	化 学 式	矿物名称	化 学 式
红镍矿	NiAs	硫砷铜矿	Cu_3AsS_4
砷铂矿	PtAs_2	硫砷银矿	Ag_3AsS_4
斜方砷钴矿	CoAs_2	黄银矿	Ag_3AsS_4
斜方砷铁矿	FeAs_2	砷华	As_2O_3
毒 石	$\text{HCa}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	白砷石	As_2O_3
橄榄铜矿		砷钴钙石	$\text{Ca}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsO}_4)_2$
水砷锌矿		臭葱石	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
黄石榴石	$\text{Ca}_3(\text{Mg}, \text{Mn})_2(\text{AsO}_4)_2$	铁硫砷钴矿	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$
氟砷钙镁石	$\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$	辉砷钴矿	CoAsS
橙红砷钠石	$\text{NaAl}(\text{AsO}_4)\text{F}$	砷镍矿	NiAs_{2-3}
砷灰石		辉砷镍矿	NiAsS
砷铅矿		红砷矿	TiAsS_2
雄 黄	As_2S_3	淡红银矿	Ag_3AsS_4
雌 黄	As_2S_4		

有些有色金属的冶炼过程中都会有大量的砷释放出来进入环境，成为环境中砷的主要污染源。

表 1-6 我国部分地区不同母质类型土壤的含砷量

单位: ppm

地区	地 点	成土母质	土壤类型	含砷量
北 京	怀柔县沙河上游铁矿峪海拔1200m	花岗岩	山地淋溶褐土	5.61
	怀柔县沙河上游巩家坟海拔800m	石灰岩	山地淋溶褐土	11.60
	昌平县十三陵上口山顶海拔1200m	大理岩	山地淋溶褐土	12.80
	昌平县城南10里海拔1000m山顶	花岗岩	山地淋溶褐土	9.00
	门头沟百草畔山山顶海拔1930m	安山岩	亚高山草甸土	8.10
	门头沟百草畔山山顶海拔1700m	安山岩	山地棕色森林土	9.00
南 京	方山横岭镇南三里海拔200m	玄武岩	黄棕壤	6.25
	麒麟门东北四里乱石岗	花岗斑岩	黄棕壤	4.30
天 津	蓟县穿房峪乡豪门大队驴驹子山门	砂 岩	红粘土	14.3
	蓟县宫庄乡塔院大队西北400m	花岗岩	褐 土	6.2
	蓟县盘山东浮青岭	花岗岩	淋溶褐土	5.3
	蓟县盘山砖瓦窑南	花岗岩	淋溶褐土	5.7
广 东	花县大埔岭乡大沙平	花岗岩	赤红壤	10.0
	广州市郊石井乡	砂 岩	赤红壤	49.2
	广州市郊南岗乡	花岗岩	赤红壤	2.75
	广州市郊罗岗乡	花岗岩	赤红壤	1.75
	广州市白云山摩天岭	石英砂岩	赤红壤	26.9
	韶山始兴县城东北	花岗岩	紫色土	13.6
	汕头陆丰县东桥乡	花岗岩	赤红壤	28.0
	丰顺县北斗乡兵营林场	花岗岩	赤红壤	3.08
	肇庆罗定县围底乡	紫色砂岩	紫色土	6.90
海 南	海南岛琼中县五指山峰顶1876m	流纹岩	山地黄壤	1.05
	海南岛崖县鹿回头西北	灰 岩	褐色灰土	19.50
新 疆	吐鲁番煤窑沟内山顶	安山岩坡 积物	山地棕钙土	8.88
	吐鲁番煤窑沟车库	安山岩	山地棕钙土	8.75

第二节 砷在土壤中的分布

砷在世界各地土壤中的平均含量一般认为是5ppm(维诺格拉多夫,1954年)或6ppm(Bowen, 1966年)。最低值可小于0.1毫克/公斤,最高值可达上千毫克每公斤。

土壤的母体是各类岩石,因此在自然状况下,母岩是土壤中砷的主要来源。母岩中砷含量较高时,通常土壤中砷的浓度也会比较高。我国部分地区不同母质及土壤类型的含砷量列于表1-6(见上页)中。

发育于不同母岩上的同一类型土壤中的含砷量差别可能很大(表1-7),而不同类型的土壤发育于相同的母岩上,砷的含量水平则可能大致相似(表1-8)。

表 1-7 发育于不同母质上的黄棕壤含砷量比较

母岩类型	砂岩残积坡积物	花岗岩类坡积物	石灰岩坡积物	下蜀黄土
土壤表层含砷量平均值(ppm)	8.60	2.80	60(南京汤泉)	9.75

表 1-8 发育在凝灰岩上的三种不同土壤类型中砷的含量(北京地区)

土壤类型	亚高山草甸土	山地棕色森林土	山地淋溶褐色土
土壤含砷量平均值(ppm)	8.5	11.7	6.9

除母岩的作用外,土壤母质含粘粒的多少以及气候条件、水分状况等都可能影响土壤的含砷量,因此土壤中含砷量的变化是比较复杂的。一般说来,我国一些地区土壤中砷的背

表 1-3 我国不同地区土壤中砷的含量

单位: ppm

采样地点	土壤类型	含砷范围	平均值
东北地区:			
哈尔滨	淋溶黑钙土	6.63~18.52	10.64
沈阳市郊		5.75~15.0	10.9
大连金县	棕色森林土(0~20cm)		18.2
华北地区:			
北京市	各类土壤	8.7±2.2	8.7
北京	褐土、草甸褐土	6.40~11.40	9.04
北京	草甸土	6.80~10.32	7.65
北京百花山	亚高山草甸土		10.30
北京郊区	褐土、草甸褐土、 草甸土	5.56~11.41	8.16
北京	山地淋溶褐土	5.61~12.8	8.73
	碳酸盐褐土	6.4~13.1	9.04
	亚高山草甸土	7.6~8.19	7.35
	草甸褐土	6.0~9.4	7.10
北京	各种土壤	5.61~15.1	8.65
保定市	褐土、草甸褐土、 草甸土	9.12~15.39	11.58
焦庄(保定地区)	褐土、草甸褐土、 草甸土	9.55~12.15	10.50
官厅—宣化一带	褐土、栗褐土	5.18~9.48	7.30
官厅上游洋河 流域	各类土壤		6.77
大同	栗钙土	7.58±1.67	7.53
天津市	潮土	3.6~22.1	10.76
	沼泽化潮土	8.7~13.8	11.38
	盐化潮土	6.3~17.0	10.03
	褐土	4.60~15.0	8.43
济南	各类土壤	4.3~17.3	8.79
	褐土	4.3~10.5	8.64
	潮土	6.4~17.3	9.9
西北地区:			

续表

采样地点	土壤类型	含砷范围	平均值
青海	黄河沿岸	4.45~7.81	
陕北	各种黄土地层平均		10.38
西安	典型褐土、草甸土	6.30~14.50	11.45
银川平原	淡棕钙土	10~11	
甘肃	黑垆土、灰钙土	12.60~14.20	13.40
新疆	盐化草甸土		11.58
新疆吐鲁番、托克逊、鄯善等地区		一般10~14 最高可达23.5	
吐鲁番	绿洲黄土	9.5~14.0	11.11
	绿洲潮土	8~12.0	9.83
	山地棕钙土	8.75~8.88	8.81
	草甸土	9.37~12.4	10.62
	盐土	7.0~13.8	10.49
	石膏棕色荒漠土	4.0~18.3	10.80
	棕色荒漠土	8.75~13.10	10.78
兰州	各种土壤	5.58~15.00	10.46
西南地区:		10~33	
四川	黄壤		
重庆地区	紫色土	5.26~9.28	7.26
	黄壤	3.61~10.17	6.89
	黄棕壤		9.85
	冲积土	4.79~5.39	5.09
北碚小区	紫色土	4.74~8.72	6.72
	黄壤	2.65~8.79	4.91
	冲积土	5.77~8.55	7.16
西藏	西藏高原草原土等		28.30
个旧地区	非污染区表土	14.3~37.4	
华中、华东地区:			
上海市	农业土壤	7.26~11.0	8.95
南京	黄棕壤	2.34~24.2	10.02
	黄刚土	7.45~10.2	9.29
	潮土	9.31~12.4	10.6

续表

采样地点	土壤类型	含砷范围	平均值
江苏、湖北 苏北地区 江苏	各种土	10.6 ± 6.1	10.6
	黄棕壤与黄褐土	$2.00 \sim 25.00$	10.97
	各类土壤	$0.7 \sim 17.8$	8.0
	各类盐土	$6.5 \sim 35.4$	12.86
	草甸土	$0.7 \sim 24.4$	8.32
	黄棕壤	$3.43 \sim 13.6$	8.9
	红黄壤(苏南)	$13.0 \sim 14.6$	13.8
	棕壤	$4.0 \sim 14.0$	6.7
	石灰性土(苏北)	$8.0 \sim 19.7$	13.3
	各类土壤	$3.43 \sim 22.0$	9.4
苏南地区	各类土壤	9.4 ± 5.01	9.4
太湖沿岸	红壤	11.15	
江西南昌	耕层土壤	12.59	
大冶	山地棕色森林土		6.80
黄山	山地棕色森林土		10.25
云雾山	红壤类土壤	11.49 ± 7.96	11.49
江西永平	水稻土	8.2 ± 7.0	8.2
华南地区:			
广州	赤红壤		12.20
	水稻土	$3.93 \sim 22.0$	12.73
	紫色土	$2.72 \sim 17.2$	9.96
广东	石灰土	$12.0 \sim 39.9$	23.1
	水稻土	$2.43 \sim 79.9$	12.60
	砖红壤	$2.45 \sim 11.0$	6.75
	紫色土	$2.72 \sim 95.0$	21.4
	赤红壤	$1.25 \sim 62.8$	14.6
	红壤	$1.90 \sim 18.0$	10.4
	山地黄壤	$1.05 \sim 12.4$	6.37
	滨海盐土	$8.9 \sim 13.8$	10.3
	燥红壤	$4.0 \sim 6.60$	5.12
海南岛、雷州半岛	砖红壤		6.67
五指山	山地黄壤		1.10

景值为:南京7.13~9.97ppm; 天津9.30~9.42ppm; 广东5.77~9.30ppm; 北京7.53~9.78ppm; 吐鲁番10.42~10.58ppm; 广州7.36~8.34ppm。各地区土壤中的砷含量列于表1-9。

世界各国土壤中砷的含量和前苏联各主要土壤类型中砷的含量分别列于表1-10和表1-11。由表1-9~1-11中所列数据可以看出,我国和世界各地土壤中砷含量的平均值大部分在10ppm以下。但在近代或现代火山地区如:科罗拉多、墨西哥、意大利、日本等某些地区土壤中砷含量可达几十乃至上万个ppm。日本某些非污染区土壤含砷量最高可达212.9ppm,

表 1-10 世界各国土壤中砷的含量

单位: ppm

国家或地区	土壤中总砷含量范围	总砷平均值
前苏联: 全国平均		5.0
俄罗斯平原	1~10	3.6
瑞士: 各种土壤	2~2.4	2.2
德国: 各种土壤	0.1~4.1	
柏林	2.5~4.6	3.5
法国: 各种土壤	0.1~5	2
意大利: 各种土壤	1.8~60	20
美国: 全国均值		8.9
加拿大: 安大略省		6.3
墨西哥:	2~40	14
阿根廷:	4~48	8
各种土壤	4~53	
各种土壤	0.8~22	5
日本: 一般各种土壤	1.9~19.2	9.7
泰国: 水田土	9.1±6.7	9.1
南朝鲜: 水稻土	4.6±2.5	4.6
南非: 各种土壤	3.2~3.7	3.4
芬兰: 各种土壤	0.47~10.8	
波兰: 各种土壤	5~8	

表 1-11 前苏联主要土壤类型中砷的含量

土壤类型	砷含量(ppm)	土壤类型	砷含量(ppm)
科拉半岛苔原和森林 苔原土	1.6	半荒漠带灰钙土	2.5
泰加林灰化土	3.0	红土 0~5cm	1.3
欧洲部分灰化土 和植草灰化土	1.2~3.0	40~50cm	6.0
欧洲部分灰色森林土	4.7	欧洲部分黑土	4.5~8.0
欧洲部分灰色森林土	1.5~9.6	欧洲部分红土	3.0~6.5
灰色森林土 0~2cm	9.6	腐殖质灰壤性 土壤	1.2 (0~3cm表层)
2~22cm	2.1	泥炭潜育土	1.4
红土 0~5cm	4.9	山地冰沼土	2.7
40~50cm	1.5		(0~25cm)
欧洲部分冻土、森林 冻土	1.6	灰壤性土壤 (母质为纹泥)	1.4 (表层)
草原黑钙土	5.9	灰壤性土壤 (母质为砾壤土)	1.7 (表层)
干草原栗钙土	5.2	黑土(粘质土)	5.4 (表层)
栗色土(欧洲部分)	4.5~8.0	黑土(riasov)	6.5 (表层)
淡栗钙土 0~5cm	2.8	平均含量	5.0
30~35cm	2.8		

新西兰威塔普谷地土壤和淤泥中含砷达69~19000ppm。在牧场上采集9英寸(0.229米)深的代表性土壤中含砷量为8~5250ppm。当地牲畜所遭到的主要危险并不是由于饲草中含有较高浓度的砷，而是牲畜吞嚥泥土和饮水摄入过量砷而中毒，这种情况在世界上是很罕见的。瑞士一些土壤中含有较高的砷是由含有大量硫化物矿物造成的，砷的最高含量可达8000ppm。