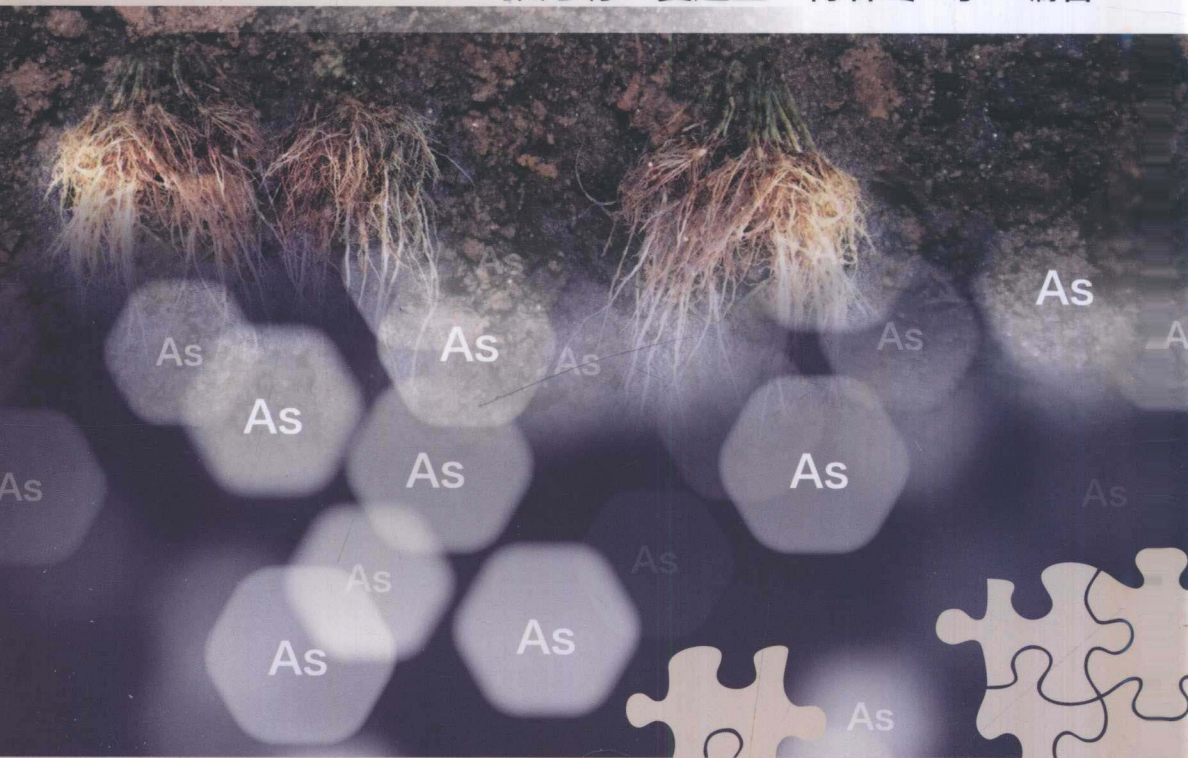


# 砷污染土壤的菌根与 铁化学修复

张乃明 夏运生 陈保冬 等 编著



科学出版社

# 砷污染土壤的菌根与 铁化学修复

张乃明 夏运生 陈保冬 等 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书首先对砷元素的性质、土壤砷污染现状与危害、砷污染土壤的修复研究进展尤其是单一的菌根修复、铁化学修复的研究进展分别进行了综述;其次阐述了外加硫酸亚铁或铁尾矿砂与接种丛枝菌根真菌(AMF)对模拟和自然砷污染土壤上苗期玉米生长及其对砷、磷等吸收的调控效果,并通过全生育期试验研究验证了外源铁和接种丛枝菌根真菌对玉米砷吸收、迁移及分配的影响;最后采用吸收动力学模拟、基于生理学的 *in vitro* 模拟研究并结合生理生化分析方法,研究了外源铁和接种 AMF 对玉米根系砷的吸收特征的影响,以及抗砷毒害的生理生化作用机制,同时探讨了其对砷的人体健康风险的削减作用。

本书可供从事土壤重金属污染控制及修复的科研人员、工程技术人员和管理人员,以及环境科学、环境工程、农业环境保护、土壤学等相关专业的师生阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

砷污染土壤的菌根与铁化学修复/张乃明等编著. —北京:科学出版社, 2019.4

ISBN 978-7-03-060805-5

I. ①砷… II. ①张… III. ①砷-土壤污染-修复-研究 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 044446 号

责任编辑:刘 冉 / 责任校对:杜子昂

责任印制:吴兆东 / 封面设计:北京图阅盛世

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2019 年 4 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2019 年 4 月第一次印刷 印张:14 1/2

字数:290 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 本书编著人员

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 张乃明 | 夏运生 | 陈保冬 | 张 莘 | 包 立 |
| 卢维宏 | 岳献荣 | 秦太峰 | 钟 雄 | 汪新月 |
| 赵乾旭 | 黄维恒 | 赵 宏 | 许敬敬 | 熊荟菁 |
| 冯雪薇 | 刘 娟 | 李 婷 |     |     |

# 前 言

随着经济的快速发展，人类生产活动产生的各类污染物对土壤环境的污染问题日趋严重，近年来土壤重金属的污染问题开始受到政府和公众的普遍关注。砷虽然本身属于非金属元素，但由于其性质和生物毒性与重金属元素类似，因此在环境科学研究中通常把砷归到重金属一类来表述。据《全国土壤污染状况调查公报》显示，我国土壤超标率比较高的主要是无机污染物，具体以重金属元素为主，其中砷的超标率仅次于镉和镍，为 2.7%。因此开展砷污染土壤修复领域的研究工作十分迫切。

有关砷污染土壤的修复技术，常见的有生物措施和化学措施。生物措施中除采用蜈蚣草进行植物提取研究外，基于菌根共生体促磷抗砷的独有特点而进行的大量研究丰富了植物稳定技术的内涵。化学措施中，由于砷、磷的化学类似性而进行了大量相关研究，此外，基于土壤中铁氧化物与砷之间存在的高亲和力，就砷污染土壤进行的一系列铁化学修复工作也受到广泛关注。尽管如此，单一的生物或化学修复措施往往由于各自的应用范围而存在某些局限。因此，化学与生物学措施的有效结合才能够达到取长补短的效果，并成为砷污染土壤修复研究中一条更为有效的途径，即在理想的基因工程植物成为现实之前，通过各种途径提高普通植物抗砷能力是一种比较现实的选择，这对于安全利用中度或轻度砷污染土壤更具现实意义。本书是国内第一部系统阐述菌根与不同来源铁共同致力于砷污染土壤修复问题的学术著作，通过化学和生物措施对普通植物抗砷能力的强化，在促进作物正常生长并保持高产、优质、高效、安全的同时，最终实现砷污染农田的修复与安全利用的探索，大大丰富了砷污染土壤修复的研究内容。希望本书的出版能对改善区域土壤环境质量、保障人群健康起到一定的推动作用。

本书共分为 8 章，第 1 章绪论部分主要介绍砷元素的性质和来源；第 2 章论述土壤砷污染的现状与危害；第 3 章综述砷污染土壤化学修复、生物修复和农艺修复等的最新研究进展；第 4、5 章分别论述砷污染土壤的菌根修复和铁化学修复研究及应用；第 6、7 章介绍砷污染土壤的菌根和铁化学联合修复的效应与机制；第 8 章阐述菌根和铁化学联合修复对土壤砷迁移及健康风险的影响。本书的编写提纲由云南农业大学张乃明教授和夏运生教授共同研究讨论形成。第 1、3 章由张乃明、卢维宏执笔撰写，第 2 章由张乃明、包立、卢维宏、秦太峰执笔撰写，第 4 章由中国科学院生态环境研究中心张莘副研究员执笔撰写，第 5 章由钟雄、岳献荣执笔撰写，第 6~8 章源于夏运生攻读博士期间的部分研究内容，是在其导师中国科学院生态环境研究中心陈保冬研究员的指导及其主持的国家自然科学基金

金项目资助下完成，同时也得到了导师李晓林教授和朱永官研究员的悉心指导与支持。在编写过程中，黄维恒、熊荟菁、许敬敬、赵乾旭、汪新月、赵宏、刘娟、冯雪薇、李婷等研究生参与了部分章节的文献整理与写作。此外，本书有幸得到云南省科技创新人才计划项目（2015HC018）、云南省重点研发计划项目（2018BC003）、国家重点研发计划项目（2018YFD0800603）的资助，以及科学出版社给予的大力支持，在此一并表示衷心感谢！

鉴于污染土壤修复属于典型的交叉学科，涉及土壤学、环境科学、生态学、微生物学等学科领域，且砷污染土壤修复研究仍处于探索阶段，书中难免有不妥和疏漏之处，敬请读者批评指正。

编著者

2019年1月于春城昆明

# 目 录

## 前言

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 .....            | 1  |
| 1.1 砷元素的发现及资源分布 .....     | 1  |
| 1.1.1 砷元素的发现 .....        | 1  |
| 1.1.2 砷及其化合物产量 .....      | 2  |
| 1.1.3 砷资源的分布 .....        | 2  |
| 1.2 砷元素及其化合物的结构与特性 .....  | 3  |
| 1.2.1 砷元素的结构与性质 .....     | 3  |
| 1.2.2 砷的化合物及其性质 .....     | 4  |
| 1.2.3 砷元素的存在形式 .....      | 5  |
| 1.3 砷的土壤环境背景值 .....       | 6  |
| 1.3.1 土壤环境背景值的概念 .....    | 6  |
| 1.3.2 砷的土壤环境背景值 .....     | 6  |
| 1.3.3 区域土壤砷环境背景值 .....    | 7  |
| 1.4 土壤中砷污染的来源 .....       | 13 |
| 1.4.1 自然来源 .....          | 13 |
| 1.4.2 人为来源 .....          | 13 |
| 1.4.3 土壤砷污染的成因 .....      | 15 |
| 1.5 土壤中砷的形态 .....         | 16 |
| 1.5.1 土壤中砷的存在形态及毒性 .....  | 17 |
| 1.5.2 土壤中砷的形态分析方法 .....   | 18 |
| 1.5.3 影响土壤中砷形态转化的因素 ..... | 19 |
| 参考文献 .....                | 22 |
| 第 2 章 土壤砷污染现状与危害 .....    | 26 |
| 2.1 国外土壤砷污染概况 .....       | 26 |
| 2.2 我国土壤砷污染概况 .....       | 28 |
| 2.3 砷污染危害的典型事件 .....      | 30 |
| 2.3.1 国外典型事件 .....        | 30 |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 2.3.2 国内典型事件 .....            | 31 |
| 2.4 砷污染土壤的危害 .....            | 34 |
| 2.4.1 砷污染对土壤的影响 .....         | 34 |
| 2.4.2 砷污染对作物的影响 .....         | 36 |
| 2.4.3 土壤砷污染对食物链及人体健康的影响 ..... | 38 |
| 参考文献 .....                    | 39 |
| 第3章 砷污染土壤修复研究进展 .....         | 42 |
| 3.1 物理修复 .....                | 42 |
| 3.1.1 换土法 .....               | 42 |
| 3.1.2 玻璃化法 .....              | 43 |
| 3.1.3 电动修复法 .....             | 43 |
| 3.2 化学修复 .....                | 44 |
| 3.2.1 化学淋洗修复技术 .....          | 44 |
| 3.2.2 化学萃取修复技术 .....          | 45 |
| 3.2.3 化学钝化法修复技术 .....         | 46 |
| 3.3 生物修复 .....                | 46 |
| 3.3.1 植物修复 .....              | 47 |
| 3.3.2 微生物修复 .....             | 51 |
| 3.3.3 微生物-植物联合修复 .....        | 55 |
| 3.4 农艺修复 .....                | 55 |
| 3.4.1 灌溉水与农业投入品源头控制 .....     | 56 |
| 3.4.2 改变作物种类 .....            | 56 |
| 3.4.3 合理施肥 .....              | 56 |
| 3.4.4 秸秆还田和秸秆移除 .....         | 57 |
| 3.4.5 深耕深翻 .....              | 58 |
| 3.4.6 合理的水分管理 .....           | 58 |
| 参考文献 .....                    | 58 |
| 第4章 砷污染土壤的菌根修复 .....          | 64 |
| 4.1 丛枝菌根真菌概述 .....            | 64 |
| 4.1.1 丛枝菌根真菌的结构特征 .....       | 64 |
| 4.1.2 丛枝菌根真菌的分类 .....         | 69 |
| 4.1.3 丛枝菌根真菌的功能 .....         | 71 |
| 4.2 砷污染土壤的菌根修复机理 .....        | 74 |
| 4.2.1 砷污染土壤菌根修复的间接作用 .....    | 75 |

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 4.2.2 砷污染土壤菌根修复的直接作用 .....          | 77         |
| 4.3 砷污染土壤的菌根修复研究 .....              | 79         |
| 4.3.1 砷污染土壤中丛枝菌根真菌的分布概述 .....       | 79         |
| 4.3.2 砷污染对丛枝菌根真菌侵染能力和生长的影响 .....    | 80         |
| 4.3.3 丛枝菌根真菌提高砷污染土壤中植物耐砷毒性的研究 ..... | 81         |
| 4.3.4 丛枝菌根真菌在修复砷污染土壤中的应用研究 .....    | 84         |
| 参考文献 .....                          | 85         |
| <b>第5章 砷污染土壤的铁化学修复 .....</b>        | <b>94</b>  |
| 5.1 土壤铁化学行为及特点 .....                | 94         |
| 5.1.1 铁元素的基本性质 .....                | 94         |
| 5.1.2 土壤环境中的铁 .....                 | 95         |
| 5.1.3 土壤环境中铁的化学平衡 .....             | 97         |
| 5.2 砷污染土壤的铁化学修复机理 .....             | 104        |
| 5.2.1 含铁材料在土壤砷污染治理中的应用 .....        | 104        |
| 5.2.2 其他铁性材料的固砷机理 .....             | 111        |
| 5.3 砷污染土壤的铁化学修复研究 .....             | 114        |
| 5.3.1 概述 .....                      | 114        |
| 5.3.2 国内外研究进展 .....                 | 114        |
| 5.3.3 存在问题及展望 .....                 | 122        |
| 参考文献 .....                          | 125        |
| <b>第6章 砷污染土壤的菌根与铁化学修复效应 .....</b>   | <b>132</b> |
| 6.1 研究方法概述 .....                    | 134        |
| 6.1.1 试验设计方法 .....                  | 134        |
| 6.1.2 关键指标测定方法 .....                | 135        |
| 6.1.3 数据统计及分析 .....                 | 137        |
| 6.2 菌根与硫酸亚铁的联合修复效应 .....            | 137        |
| 6.2.1 菌根侵染率 .....                   | 137        |
| 6.2.2 植株生长 .....                    | 137        |
| 6.2.3 含磷量及吸磷量 .....                 | 138        |
| 6.2.4 含砷量及吸砷量 .....                 | 139        |
| 6.2.5 磷砷吸收量比值 .....                 | 140        |
| 6.2.6 含铁量及吸铁量 .....                 | 141        |
| 6.2.7 磷、砷、铁的吸收效率 .....              | 142        |
| 6.2.8 砷吸收冠根比 .....                  | 143        |

|                                          |            |
|------------------------------------------|------------|
| 6.3 菌根与铁尾矿砂的联合修复效应 .....                 | 143        |
| 6.3.1 菌根侵染率 .....                        | 143        |
| 6.3.2 植株生长 .....                         | 144        |
| 6.3.3 含磷量及吸磷量 .....                      | 144        |
| 6.3.4 含砷量及吸砷量 .....                      | 144        |
| 6.3.5 磷砷吸收量比值 .....                      | 146        |
| 6.3.6 含铁量及吸铁量 .....                      | 146        |
| 6.3.7 磷、砷、铁的吸收效率 .....                   | 147        |
| 6.3.8 砷吸收冠根比 .....                       | 148        |
| 6.4 讨论 .....                             | 148        |
| 6.4.1 接种 AMF 和添加铁源对玉米根系菌根建成以及生长的影响 ..... | 148        |
| 6.4.2 接种 AMF 和添加铁源对玉米植株磷、砷和铁吸收的影响 .....  | 150        |
| 6.5 小结与展望 .....                          | 152        |
| 6.5.1 小结 .....                           | 152        |
| 6.5.2 展望 .....                           | 152        |
| 参考文献 .....                               | 156        |
| <b>第 7 章 菌根与铁对砷吸收毒害的影响机制</b> .....       | <b>160</b> |
| 7.1 研究方法概述 .....                         | 163        |
| 7.1.1 试验设计方法 .....                       | 163        |
| 7.1.2 关键指标测定方法 .....                     | 165        |
| 7.2 菌根与铁对砷的吸收特征研究 .....                  | 168        |
| 7.2.1 根系和菌根砷的吸收动力学 .....                 | 168        |
| 7.2.2 根系和菌根中铁和砷含量 .....                  | 170        |
| 7.3 菌根与铁对砷毒害的生理生化抗性研究 .....              | 171        |
| 7.3.1 植株生长与菌根建成 .....                    | 171        |
| 7.3.2 植株含磷、砷和铁的量及吸收状况 .....              | 172        |
| 7.3.3 玉米叶片的膜脂过氧化状况及活性铁的含量 .....          | 174        |
| 7.3.4 玉米叶片中的叶绿素、类胡萝卜素的含量 .....           | 175        |
| 7.3.5 玉米叶片中的可溶性蛋白及非蛋白巯基的含量 .....         | 176        |
| 7.3.6 玉米叶片中的酶式抗氧化剂 .....                 | 177        |
| 7.4 讨论 .....                             | 178        |
| 7.4.1 接种 AMF 对玉米根系和菌根砷吸收动力学特征的影响 .....   | 178        |
| 7.4.2 加铁对玉米根系和菌根砷吸收动力学特征的影响 .....        | 179        |
| 7.4.3 加铁和接种 AMF 对植株生长及磷、砷和铁吸收的影响 .....   | 180        |
| 7.4.4 加铁和接种 AMF 对玉米叶片膜脂过氧化的影响 .....      | 180        |

|                                              |            |
|----------------------------------------------|------------|
| 7.4.5 加铁和接种 AMF 对玉米叶片色素以及活性铁含量的影响 .....      | 181        |
| 7.4.6 加铁和接种 AMF 对玉米叶片中 NPT 及可溶性蛋白含量的影响 ..... | 181        |
| 7.4.7 加铁和接种 AMF 对玉米叶片中抗氧化酶活性的影响 .....        | 182        |
| 7.5 小结与展望 .....                              | 183        |
| 7.5.1 小结 .....                               | 183        |
| 7.5.2 展望 .....                               | 184        |
| 参考文献 .....                                   | 186        |
| <b>第 8 章 菌根与铁对砷迁移影响及污染风险研究</b> .....         | <b>192</b> |
| 8.1 研究方法概述 .....                             | 193        |
| 8.1.1 试验设计方法 .....                           | 193        |
| 8.1.2 土壤砷生物可给性的测定 .....                      | 196        |
| 8.2 菌根与铁对玉米植株砷迁移规律的影响 .....                  | 197        |
| 8.2.1 菌根侵染率 .....                            | 197        |
| 8.2.2 植株生长 .....                             | 197        |
| 8.2.3 含磷量及吸磷量 .....                          | 199        |
| 8.2.4 含砷量及吸砷量 .....                          | 202        |
| 8.2.5 磷砷吸收量比值 .....                          | 203        |
| 8.2.6 含铁量及吸铁量 .....                          | 205        |
| 8.2.7 磷、砷、铁的吸收效率 .....                       | 208        |
| 8.3 不同铁源和丛枝菌根真菌对土壤性质及砷的人体健康风险的影响 .....       | 209        |
| 8.3.1 土壤 pH 值 .....                          | 209        |
| 8.3.2 土壤的有效磷、砷含量 .....                       | 210        |
| 8.3.3 土壤砷的 <i>in vitro</i> 提取含量 .....        | 211        |
| 8.3.4 土壤砷的生物可给性 .....                        | 211        |
| 8.4 讨论 .....                                 | 212        |
| 8.4.1 接种 AMF 和添加铁源对玉米植株生长的影响 .....           | 212        |
| 8.4.2 接种 AMF 和添加铁源对玉米植株磷、砷吸收及分配的影响 .....     | 213        |
| 8.4.3 接种 AMF 和添加铁源对玉米植株铁吸收及积累的影响 .....       | 214        |
| 8.4.4 外加铁源和 AMF 对土壤 pH 值及砷、磷有效性的影响 .....     | 214        |
| 8.4.5 外加铁源和 AMF 对土壤砷的生物可给性的影响 .....          | 215        |
| 8.5 小结与展望 .....                              | 216        |
| 8.5.1 小结 .....                               | 216        |
| 8.5.2 展望 .....                               | 217        |
| 参考文献 .....                                   | 218        |

# 第1章 绪 论

随着工业和农业的快速发展,重金属对环境的污染问题日趋严重,造成大气、水体、土壤等生态环境的恶化,并通过食物链直接或间接对我们人体健康构成威胁。所谓重金属,一般是指密度在  $4.0 \text{ g/cm}^3$  以上的约 60 种元素或密度在  $5.0 \text{ g/cm}^3$  以上的 45 种元素。砷(As)俗称“砒”,是生物毒性比较大的一种非金属元素,而由于它的毒性及某些性质与重金属相似,所以也列入重金属污染物范围内,被称为类金属或准金属元素。通常情况下,砷(As)与重金属元素镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、铅(Pb)一并称为“五毒元素”(张格丽和王凯荣,1997)。本章作为绪论,重点论述砷元素的发现及资源分布,砷元素及其化合物的结构与特性,砷的土壤环境背景值,土壤中砷污染的来源,以及土壤中砷的形态等基础知识。

## 1.1 砷元素的发现及资源分布

### 1.1.1 砷元素的发现

公元 1 世纪,希腊医生第奥斯科里底斯曾焙烧砷的硫化物以制取三氧化二砷,作为药物。罗马博物学家普林尼的著作中首次提到古代罗马人称砷的硫化物矿为“auripigmentum”。“auri”表示“金黄色”,“pigmentum”是指“颜料”,二者组合起来就是“金黄色的颜料”。雌黄的英文名称“orpiment”正是由这一词演变而来。希腊哲学家亚里士多德的著作中也记载过“arsenikon”,当今称之为“雌黄”,“arsenic”(砷)就来源于它。

在我国古代,人们称三氧化二砷为砒石或砒霜,砷的化合物也被用作颜料和药物。宋朝人编纂的医药书籍《开宝本草》中首次记载了小剂量的砒霜被作为药材使用。西周时代(公元前 11 世纪至公元前 771 年)已用雌黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )画绘织物,战国时代(公元前 475 年至公元前 221 年)已用雌黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )和礞石( $\text{FeAsS}$ )治病。公元 6 世纪中叶,北魏末期贾思勰在《齐民要术》中指出,雄黄和雌黄粉与胶水混合浸纸可防虫蠹(蛀虫)。公元 4 世纪前半叶,晋朝炼丹家、古药学家葛洪(公元 284~364 年)的著作《抱朴子·仙药篇》中记载了从雄黄、松脂、硝石合炼制得三氧化二砷和砷的混合物。明朝李时珍(1518~1593 年)在《本草纲目》

中对雄黄、雌黄和砒石( $\text{As}_2\text{O}_3$ )作了更详细的记载:“生者名砒黄,炼者名砒霜……砒黄治痢疾、肾气……解热毒……”这些应用一直保持至今。

在西方,化学家和史学家们则认为单质砷是 13 世纪由德国炼金家阿尔伯特·马格努斯(Albert Magnus, 1200~1280 年)从砷的化合物中分离出来的。18 世纪,瑞典化学家、矿物学家布兰特阐明了砷、三氧化二砷及其他砷的化合物之间的关系。拉瓦锡证实了布兰特的研究成果,认为砷是一种化学元素。

### 1.1.2 砷及其化合物产量

根据美国地质调查局 2015 年发布的数据,2014 年全球三氧化二砷的产量约为 4.6 万吨,中国是最大的生产国,产量为 2.5 万吨,占全球产量的 54%,智利产量为 1 万吨,其他主产区包括摩洛哥(8000 吨)、俄罗斯(1500 吨)、比利时(1000 吨)等。随着人们健康和环保意识的增强,砷在木材处理、颜料、杀虫剂、除草剂等与人们日常生活紧密相关领域的应用大幅下降,而合金材料、半导体材料、医药等则成为砷的主要应用领域。目前,单质砷及三氧化二砷是进出口的主要产品之一。2012 年数据显示,美国三氧化二砷出口摩洛哥 62%,出口中国 25%,出口比利时 10%;中国的砷金属出口量洪都拉斯占 31%,法国占 21%,危地马拉占 15%,哥伦比亚占 9%。

### 1.1.3 砷资源的分布

砷在自然界中的分布较为广泛,全球砷资源总储备量约为砷年产量的 20 倍,全球铜、铅矿产资源中,砷的资源含量约为 1100 万吨,其中智利、美国、加拿大、墨西哥、菲律宾五个国家砷的资源储量约占世界砷资源储量的一半,其他砷资源较丰富的国家包括法国、瑞典、纳米比亚、秘鲁等。

在自然界中,砷主要以硫化物矿的形式存在,如雌黄、雄黄、砷黄铁矿等,砷也以氧化物和少量的单质形式存在。表 1-1 介绍了主要砷矿物及其分布情况。

我国砷的资源相对集中,主要分布在中南部及西部地区。截至 2003 年年底,我国累计探明的砷矿资源储量 397.7 万吨,保有储备量为 279.6 万吨,其中 87.1% 的保有储备量以共生、伴生砷矿形式存在。广西、云南、湖南三省(自治区)的保有储备量分别为 67.1 万吨、54.8 万吨、39.9 万吨,共占全国保有储备量的 58%,而广西南丹县和云南个旧市的保有储备量最大,分别是 47.5 万吨和 28.5 万吨,占全国总保有储备量的 17%和 10.2%。此外,内蒙古自治区和西藏自治区的砷保有储备量分别占全国保有量的 7.8%和 5.1%。我国拥有世界独特的雄黄(四硫化四砷)资源,广泛分布于湖南、贵州、四川、云南等省,其中湖南省石门雄黄矿是国内外最大的矿。

表 1-1 主要砷矿物及其分布

| 矿物               | 分布                                  |
|------------------|-------------------------------------|
| 雌黄（三硫化二砷）        | 中国湖南省慈利县和云南省南华县等地，罗马尼亚，德国萨克森自由州等地   |
| 雄黄（四硫化四砷）        | 中国湖南石门                              |
| 砷黄铁矿（毒砂）         | 德国弗莱贝格，英国康沃尔，加拿大科博尔，中国湖南、江西、云南等地    |
| 砷铜矿              | 美国英霍克矿山，加拿大，墨西哥，智利，瑞典等地             |
| 块砷铝铜矿、水砷铝铜矿（豆铜矿） | 英国康沃尔，智利洪纳可和玻利维亚南部，美国亚利桑那等地         |
| 硫砷铜矿             | 秘鲁摩洛哥恰、基鲁必加、佩斯科山，智利，阿根廷，菲律宾吕宋岛，美国等地 |

## 1.2 砷元素及其化合物的结构与特性

### 1.2.1 砷元素的结构与性质

砷是化学周期表中第五主族、第四周期的元素，其原子符号是 As，原子序数是 33，最外层电子结构为  $4s^2 4p^3$ ，原子量 74.92，密度  $5.727 \text{ g/cm}^3$ ，共价半径 121 pm，金属半径 139 pm，砷具有两性和准金属的性质，砷在标准压力下没有液态存在。

砷有灰、黄、黑三种同素异形体。在常温下，灰砷最稳定。灰砷具有金属的外形，能传热、导电，但性脆，熔点低，易挥发。灰砷气体快速冷却后可以得到黄砷。黄砷是由独立四面体形的  $\text{As}_4$  分子通过范德瓦耳斯力构成的分子晶体，呈现明显的非金属性，它不溶于水，溶于  $\text{CS}_2$ （溶解度：46℃条件下，100 ml 溶 11 g，0℃条件下 4 g，-80℃条件下 0.8 g），它是亚稳态的，见光很快转变为灰砷。黑砷是灰砷和黄砷的中间体，在有汞存在的情况下，于 100~175℃加热形成无定形砷，可以得到一种与黑磷等构的多晶体，称为黑砷，黑砷在 270℃以上单向变成灰砷。

砷可以表现出多种价态。As 主要有 -3、0、+3、+5 四种价态，分别可形成  $\text{Na}_3\text{As}$  或  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ 、 $\text{As}_4$  或  $\text{As}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  或  $\text{As}_4\text{O}_6$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4$  或  $\text{As}_2\text{O}_5$  等。在厌氧环境下，水中无机砷主要形态通常是 As(III) ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$  和  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ )，但在土壤中会有微量的气态砷释放出来；有氧环境中以 As(V) ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  和  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) 为主要的砷形态。无机态砷通过土壤微生物的作用转变成有机态砷。它不仅可以失去 3 个或 5 个电子呈 +3、+5 价化合物，也可以得到 3 个电子呈 -3 价化合物，还可以以单质砷形式存在。其基本化学性质如表 1-2。

表 1-2 砷的性质

| 熔点<br>/℃ | 沸点<br>/℃    | 密度<br>/ (g/cm <sup>3</sup> ) | 摩尔原子体积<br>/ml | 离子半径/Å         |                 |                 | 第一电离势<br>/ (kJ/mol) | 电负性 | 平均原子量   |
|----------|-------------|------------------------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----|---------|
|          |             |                              |               | M <sup>3</sup> | M <sup>+3</sup> | M <sup>+5</sup> |                     |     |         |
| 817      | 616<br>(升华) | 5.73 (20℃)                   | 13.13         | 2.2            | 0.69            | 0.5             | 230.6               | 2   | 74.9216 |

元素砷的化学活性不高，它不溶于水，常温时在空气中缓慢氧化，呈粉末状的元素砷与氧化剂混合时能迅速地燃烧形成三氧化二砷。在加热时，固态砷熔点为 817℃，但实际上在 616℃时就开始升华，形成由四个砷原子构成的正四面体的气态砷结构 (As<sub>4</sub>)。但隔氧加热到 800℃时，开始分解，到 1750℃时全部分解为由两个原子构成的 As<sub>2</sub>。

砷具有 22 种同位素，但在自然条件下，砷只有一种稳定的同位素 <sup>75</sup>As，其原子核中含 33 个质子和 42 个中子，平均原子量为 74.9216。它具有 3/2 自旋，因此可以通过核磁共振获取一定的有用信息。其他同位素都不稳定，半衰期很短。其中 <sup>72</sup>As 和 <sup>74</sup>As 可作为正电子源，<sup>76</sup>As 和 <sup>77</sup>As 是 β 射线源，适用于痕量实验和活性分析。

1.2.2 砷的化合物及其性质

砷可以形成氢化物、氧化物、含氧酸、硫化物等无机化合物，最常见的是砷的氧化物和硫化物。

1. 砷的氧化物

砷的主要氧化物为三氧化二砷 (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) 与五氧化二砷 (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或 As<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)，相应的含氧酸为亚砷酸和砷酸。三氧化二砷 (俗称砒霜) 溶于水后生成亚砷酸，故又称为亚砷酐。三氧化二砷是人类最早使用的毒药和杀虫剂之一，为白色粉末。它可以被用于制造杀虫剂和除草剂等。当三氧化二砷中毒时，可以服用新制的氢氧化亚铁悬浮液来解毒。三氧化二砷微溶于水，在 0℃时每 100 ml 水中可以溶解 1.2 g，100℃时可以溶解 6 g。它是两性氧化物，酸性略强于碱性，故易溶于碱而生成亚砷酸盐，也可以与酸反应而生成相应的盐类。由于三氧化二砷中砷为+3 价，故三氧化二砷具有还原性，可以被强氧化剂 (如高锰酸钾) 氧化到 +5 价，形成砷酸盐。五氧化二砷又称砷酐，白色，无定形固体，剧毒物质，密度为 4.086 g/cm<sup>3</sup>，易溶于水，在空气中易潮解。

五价砷的含氧酸有正砷酸 (2H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)、偏砷酸 (HAsO<sub>3</sub>) 和焦砷酸 (H<sub>4</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)。正砷酸失去结晶水可变成焦砷酸，接着失水变成偏砷酸，完全失水后变成五氧化二砷。

五氧化二砷和砷酸主要表现为酸性和氧化性。因砷酸的电离值与磷酸相近,故两者酸度也极为相近,为中等强度的酸。五氧化二砷和砷酸与碱反应均可生成砷酸盐,与还原剂反应,视还原剂的强弱分别被还原为+3、0和-3价。

砷酸根也可与钼酸发生反应,生成多元的砷钼杂多酸化合物,其经过还原剂还原即可以得到铝蓝,使用比色法即可测定砷含量。

## 2. 砷的硫化物

砷的硫化物主要为三硫化二砷( $\text{As}_2\text{S}_3$ )与五硫化二砷( $\text{As}_2\text{S}_5$ )。这两种物质都溶于碱,但不溶于浓  $\text{HCl}$ 。三硫化二砷为黄色或红色单斜晶体,微溶于水,溶于乙醇。由于其化合价为+3,故砷既可以被还原也可以被氧化。五硫化二砷是黄色固体,溶于碱可生成砷酸盐及硫代砷酸盐。

## 3. 砷的有机化合物

+3价和+5价的砷都可以形成  $\text{C}-\text{As}$  键的有机化合物,如砷化氢中的氢被甲基取代可以生成甲基胂、二甲基胂等。目前人工合成的砷有机化合物已达数千种,这些化合物主要用作药品、农药等(王明仕,2006)。

一般认为砷化氢( $\text{AsH}_3$ )是砷最简单的有机化合物。砷化氢为无色气体,稍有大蒜气味,是剧毒物质,其毒性在食物中以砷计容许量为  $10\sim 20\text{ mg/kg}$ ,砷化氢的半数致死剂量  $\text{LD}_{50}$  为  $3\text{ mg/kg}$ (王华东等,1992)。而砷化氢不能通过砷与氢直接反应生成,一般是通过在酸性条件下,用金属锌或含砷物质来制备的。其化学反应式为:



### 1.2.3 砷元素的存在形式

砷是一种广泛存在于自然界的元素,砷在自然界中极少以单质状态存在(潘雨齐等,2012),主要是以硫化物或氧化物形式存在,例如硫化物矿雄黄( $\text{As}_4\text{S}_4$ )、雌黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )、毒砂( $\text{FeAsS}$ )、砷铁矿( $\text{FeAs}_2$ )等。砷是一种类金属,通常将其作为重金属来研究(邹小丽和周源,2014)。

砷在岩石、土壤、水圈、空气和生物体中都有分布。砷在地壳中的含量不大,在地壳中的丰度为  $1.8\text{ mg/kg}$ ,地壳中砷的平均含量在  $2\sim 5\text{ mg/kg}$  之间。土壤含砷量为  $0\sim 195\text{ mg/kg}$ ,平均为  $9.36\text{ mg/kg}$ (黄昌勇等,2000)。我国土壤平均含砷量为  $9.29\text{ mg/kg}$ ,以黏土含量较高,砂土含量较低;干旱及半湿润气候条件下的土壤含砷量高,湿润气候下的土壤含砷量低(张乃明等,2002)。大气本底砷含量水平在  $1.5\sim 53\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。一些研究发现,在空气悬浮颗粒物物质中含有无机和有机砷化合物,在环境空气中甲基胂类约占总砷的 20%(Johnson and Braman, 1975)。海水含砷浓度为  $0.001\sim 0.008\text{ mg/L}$ (Penrose et al., 1975),其平均浓度为

0.003 mg/L。近海岸区（尤其是河口地区）由于受到人类活动及土壤风蚀的影响，砷的浓度较高，梯度分布较大；而外海海水中由于受到影响较小，砷浓度比较恒定。我国沿海海域砷的含量范围大致在 0.0005~0.006  $\mu\text{g/L}$  之间，绝大部分砷含量低于 0.003  $\mu\text{g/L}$ 。天然淡水含砷量一般在 10  $\mu\text{g/kg}$  以下，平均为 0.5  $\mu\text{g/kg}$ 。相比之下，土壤中砷的平均含量要比大气和水体中的含量高得多。

植物体中的砷主要来自于土壤（陆生植物）和海水（海洋植物及海藻）。近年来研究发现，蜈蚣草对砷具有超强富集作用，其羽片中含砷量可高达 5070 mg/kg（陈同斌等，2002a），但总体来说，多数陆生植物的砷含量小于 1 mg/kg（干重），海藻中砷含量往往显著高于 1 mg/kg。

## 1.3 砷的土壤环境背景值

### 1.3.1 土壤环境背景值的概念

土壤环境背景值（或称环境本底值）是指在未受或很少受人类活动影响或不受或很少受现代工业污染与破坏的情况下，土壤原来固有的化学组成和结构特征（夏增禄等，1987；魏复盛，1990）。土壤环境背景值是土壤本身的化学元素组成和含量，是与土壤形成过程和地球化学演变历程联系在一起的。实际上人类社会发展到今天，很难找到未受人类影响的土壤，因此土壤环境背景值是一个相对值，但它仍可以作为指导土壤环境监测、评价以及治理工作的基础，因而具有重要意义（夏增禄等，1987）。在自然化学过程作用下，土壤环境背景值是一个范围而不是一个数值，背景值的上限称为阈值，用以将人为污染异常值与背景值区分开来（魏复盛等，1991a, b）。土壤环境背景值受到成土母质、土壤机械组成、地形等因素的影响，还与背景值研究的采样范围有关（夏增禄等，1987），在特定区域需要进行专门的元素地球化学背景值调查研究。

### 1.3.2 砷的土壤环境背景值

砷广泛地存在于地壳的表面，但最终来源是地球表面的火山活动。根据花岗岩、玄武岩、辉长岩的平均值提取地壳的火成岩含砷量为 1.5 mg/kg，并在沉积岩中测到了高达 13 mg/kg。Greenwood 和 Earnshaw（1984）估测的值为 1.8 mg/kg，Bowen（1979）则认为，砷在地壳中的丰度为 5.0 mg/kg，世界土壤中砷含量值介于 0.1~58.06 mg/kg 之间，中位值为 6.0 mg/kg。既然砷可以通过风化迁移在土壤中积累，因此在土壤中砷的含量高于它在母岩中的含量。

由于母质、气候、地形、生物、人类活动五大成土因素的综合作用，土壤中平均含砷量变幅很大，其范围为 0~195 mg/kg，已有研究测定了近 2700 个未污染土壤样品的含砷量，其平均值为 10 mg/kg，统计计算的世界自然土壤的平均含砷