

土壤砷生物有效性影响因素研究进展

奇奇格 (广西大学, 广西南宁 530004)

摘要 围绕土壤元素砷生物有效性、影响土壤砷生物有效性的因素, 阐述国内外研究现状。影响土壤砷生物有效性的因素很多, 总结当前已研究的因素。土壤砷污染生物有效性已成为土壤污染风险评价的重要指标参数, 其试验成果也为土壤砷污染修复提供重要依据。

关键词 土壤重金属; 砷; 生物有效性

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)28-0015-03

Research Progress on Influencing Factors of Soil Arsenic Bioavailability

QI Qi-ge (Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004)

Abstract The soil arsenic bioavailability and influencing factors were discussed. Research situation was reviewed at home and abroad. There were many factors that influence the bioavailability of arsenic in soil. Factors that had been studied were summarized at present. The biological effectiveness of soil arsenic pollution has become an important parameter of soil pollution risk assessment, and its experimental results also provided an important basis for the restoration of soil arsenic pollution.

Key words Soil heavy metal; Arsenic; Bioavailability

土壤重金属砷污染是现阶段土壤污染的主要类型之一。目前, 我国土壤重金属砷污染已逐渐引起农田土壤重金属砷污染, 进而引起农作物等农产品的污染, 由于食物链的毒性放大作用, 危及人体健康与生态环境的安全^[1]。

据统计, 在受砷污染严重的国家中, 我国位列其中^[2]。1956—1984 年的 28 年间, 我国曾发生过 30 多起地方性砷中毒事件, 造成妨害人民身体健康、破坏生态环境的不良影响^[3]。我国的砷矿床分布在西南省份居多, 在砷或含砷矿床的开采或冶炼等工序过程中, 会造成周围土壤、水体以及大气的污染^[2]。

近年来, 众多科研工作者围绕土壤 pH、阳离子交换量 (CEC)、有机质、Eh 值、矿物质等理化性质对重金属砷有效性的影响, 展开大量的试验研究。为此, 总结对土壤砷生物有效性的影响因素及近些年科研工作者对其的研究结果, 为土壤重金属污染的生态风险评价以及受重金属砷污染土壤的治理修复提供基础依据与可供借鉴的技术方法。

1 土壤砷生物有效性

土壤砷生物有效性 (bioavailability) 通常来说是指: 实验室中利用不同的试验方法测得的土壤砷的生物有效态的含量与土壤砷总量的比值。计算公式: 土壤砷生物有效性 = 土壤有效态砷 / 土壤总砷 × 100 (%)。

2 土壤中砷的有效性的影响因素

2.1 土壤 pH 土壤 pH 对土壤中砷离子的多少有直接影响。由于多数情况下, 砷在土壤中以砷酸根的形式存在, 与其他金属离子呈正价态不同。当土壤呈酸性时, 砷大多以 $H_2AsO_4^-$ 的形式存在; 当土壤呈碱性时, 砷在土壤中大多以 $HAsO_4^{2-}$ 的形式存在。这是因为土壤 pH 比较低时, 土壤胶体中吸附的正电荷增加, 为了使胶体电荷平衡, 会吸附更多的砷离子。并且土壤 pH 对土壤中的铁氢氧化物与铝氢氧化物有着很大的影响^[4]。也有学者研究发现, 氧化物含量比较高

的土壤中, 土壤 pH 对土壤中五价砷的影响较大; 在氧化物含量相对比较低的土壤中, 土壤 pH 对土壤中五价砷的影响较小^[5]。

2.2 土壤有机质 通常来说, 土壤有机质被认为是能够影响土壤重金属元素有效性的关键因素。2005 年 Li 等^[6] 研究认为由于土壤有机质的存在, 能够显著地降低土壤重金属元素的有效性, 进而使植株中重金属元素的含量降低。刘利军等^[7] 研究指出, 向复合污染的土壤中添加有机质, 植株中砷含量明显降低。但也有相关学者证实, 试验中增加有机质添加量, 其对重金属污染的土壤并没有较好的修复效果^[8], 甚至有学者认为绝大多数有机质药剂并不适合用于土壤砷污染的固定化^[9]。因此, 土壤有机质是否影响植物吸收重金属一直存在争论。

刘书四^[10] 向土壤中添加改性生物炭, 发现改性生物炭对砷在土壤中的形态影响虽然不明显, 但能降低神经根系向植株地上部迁移的能力, 从而可使得水稻籽粒中的砷含量降低。

2.3 土壤 CEC 土壤 CEC 对土壤重金属元素有效性的影响归功于多种因素, 其主要因素为土壤中的金属化合物、有机质等。有学者研究表明, 阳离子交换量对工业污泥中存在的重金属元素有正、负 2 种作用, 且与所要研究的重金属种类有关^[11]。

2.4 土壤质地 土壤质地不同, 其土壤颗粒的矿物组成、比表面积大小以及吸附重金属的能力会有所不同。土壤质地对金属元素粒级分配、生物有效性有着至关重要的影响。研究表明, 细颗粒土壤中重金属元素的生物有效性高于粗粒级土壤中的重金属元素的生物有效性^[12]。1977 年 Frost 等^[13] 研究发现, 土壤中的黏粒含量与黏粒所吸附的砷量呈显著的正相关。分析其原因为: 土壤的粒度越小, 导致其比表面积越大, 对砷的吸附能力也会增大。

2.5 土壤中以铁锰为主的矿物质 2005 年刘文菊等^[14] 研究认为, 土壤中自然状态下铁与锰的氧化物, 或者是其作为金属阳离子形成的对应的氢氧化物, 其表面一直存在的表面电

作者简介 奇奇格 (1990—), 女, 吉林松原人, 硕士研究生, 研究方向: 作物环境及农产品安全。

收稿日期 2018-05-15

荷很少或可忽略不计,而它的表面电荷来源于表面基团对质子的吸附与解吸,以此来确定土壤重金属阴、阳离子被铁、锰氧化物的吸附机理,铁与锰的氧化物形成的两性胶体,以及它们形成的水合氧化物,这些物质的表面能够吸附土壤中的阴离子,如磷酸根与砷酸根。同样地,被铁锰氧化物吸附的阴离子可以与其他阳离子结合,在一定程度上同时改变了重金属阴阳离子的有效性^[14]。铁锰氧化物对 As^{3+} 与 As^{5+} 都具有很强的吸附能力,这种吸附能力主要是由环境中的铁锰氧化物的矿物组成与氧化状态所决定的。

一般处于还原状态下土壤以 As^{3+} 形态为主,氧化条件下,土壤主要以 As^{5+} 形态为主,而且砷主要与土壤颗粒表面的非晶质态氧化铁或者水合铁矿发生吸附和共沉淀作用^[15]。砷的有效性与土壤铁、钙、锰等元素的形态有关,铁氧化物的铁阳离子和水合氢氧基组成的表面官能团主要是通过质子缔合和离解从而才带正电,砷在土壤中通常以带负电荷的离子存在,因此,静电引力,砷可以跨越铁氧化物能量的壁垒,进而接近胶体表面,导致土壤中铁、锰氧化物含量升高^[16]。Waychunas 等^[17]利用 X 线散射、红外光谱和扩展的荧光原子吸收光谱法,对针铁矿、水合铁氧化物进行测定,发现 Fe-As 双核或者单基大概在 30% 的配体,在形成过程中行使吸附的权利。吸附后砷可在 Fe、Al 氢氧化物矿物胶体表面进一步发生二次沉淀,形成砷酸钙、砷酸铝或砷酸铁。也有研究表明,砷吸附后也会形成 Fe-As、Al-As、Ca-As 配合物。可以看出土壤中砷的有效性与铁锰的含量、形态有关,它们可以使砷发生氧化,从而减轻其毒性,并能够通过络合作用、沉淀作用、吸附作用等让砷的移动性减少,从而影响砷的生物有效性。

2.6 腐殖酸 腐殖酸是自然界中的生物有机残体在环境中经过一系列复杂的物理、生物以及化学转化,从而形成一类颜色为褐色或黑色的高分散、无定形的高分子的复合物^[18]。它存在于水体、土壤以及沉积物等环境条件下。腐殖酸是一种无定形的胶体,带有负电荷,并且由于其活性高、吸附能力强,使得其可以把分散的土粒粘在一起,具有很明显的土壤改良作用^[19]。腐殖酸可以通过竞争吸附作用减少砷在固相(其中包括土壤、矿物与沉积物)表面的吸附量,从而可以使可溶态砷的浓度增加,还可以使砷的移动性增强^[20]。2014 年郭凌等^[21]研究不同类型煤基腐殖酸,得出供试的 2 种煤基腐殖酸可以明显提高土壤有效态砷的含量,并且可以显著提高玉米对砷的吸收;另外 2 种煤基腐殖酸能够明显降低土壤有效态砷的含量,并且能够抑制玉米对砷的吸收。

2.7 土壤 Eh 土壤 Eh 为影响土壤砷转化过程中的关键因素。砷在土壤环境中以多种价态存在,并且在不同的 Eh 值下,砷的各种价态之间可以相互转化,Eh 值的降低成为五价砷还原为低价态的砷的影响因素^[22]。有研究表明,如玉米等生长于旱地的作物能够通过其自身根系的呼吸作用使 Eh 值降低,以此使五价砷向三价砷发生价态的转变;而如水稻等生长于水田的作物,其自身根系存在通气组织,使其根系环境附近形成富氧的环境,从而使三价砷转变为低毒的五

价砷。

2.8 土壤中 N、P、S 等元素

2.8.1 土壤中不同形态氮素对土壤砷生物有效性的影响。氮作为植物生长过程中必不可少的一种营养元素,被认为是农业生产过程中施用最为广泛的肥料,因此,近些年来,有相关专家学者对其能否对土壤中砷的生物有效性的降低或增加开展大量的研究。2013 年李莲芳等^[23]研究指出在盆栽试验中加入铵态氮与硝态氮 3 种不同的但却常见的氮肥,这 3 种氮肥均能显著提高小白菜生物量及土壤有效态砷含量,同时导致植株吸收砷含量的增加。还有学者证实,在污染土壤中施入尿素后,土壤中活性砷含量能够明显增加,并且对玉米的生长有明显的抑制作用^[24]。楼玉兰等^[25]通过根箱试验得出,铵态氮肥能够使根际土壤中的重金属活性提高;而硝态氮的效果刚好相反。

2.8.2 土壤中 P 对土壤砷生物有效性的影响。磷作为植物生长过程中必不可少的一种营养元素,是动植物体内核酸、磷脂、蛋白质、ATP 等物质的重要组成元素,其组成物质可以调控动植物体内的代谢功能^[26]。薛培英等^[27]指出,外源添加磷时,并没有使种植小麦与水稻 2 种作物的根际土与非根际土中砷的形态与含量无差异,但可以促进作物植株的生长与抑制根中的砷向地上部转运。有一些学者的研究表明,植物对磷与砷的吸收是通过相同系统进行的,植株对磷与砷的吸收为竞争作用^[28]。郝玉波^[29]通过土培试验得出,增施磷可以减轻高浓度的砷污染对玉米与小麦植株的毒害作用。

2.8.3 土壤中 S 对土壤砷生物有效性的影响。S 作为植物生长过程中必不可少的一种营养元素,对动植物的生长发育起着很重要的作用。相关学者研究表明,在生长介质中添加硫酸盐会促进水稻生长,在一定程度上限制了土壤中砷的生物有效性与砷的移动性,同时能够降低水稻籽粒中的砷含量^[30]。

2.9 土壤的水分状况对土壤砷生物有效性的影响 传统意义上的砷污染修复土壤的各类修复技术中,由于考虑到经济、时间、工程量等问题,可操作性有限。长久以来各国的专家学者致力于寻找更为经济、有效的途径或方法,以解决农田土壤的砷污染问题。龙水波等^[31]通过土培试验指出,在灌浆期后湿润灌溉和淹水与湿润处理可以降低水稻籽粒糙米中的砷含量,其主要原因为水稻生育期中的灌浆期为水稻籽粒吸收砷的关键时期,由于在这个时期淹水,增加了土壤的 Eh 值,土壤溶液中三价砷与五价砷的总量与三价砷与五价砷的比值都显著降低,从而使得土壤中砷的迁移能力得到抑制。曾希柏等^[32]通过淹水培养试验,得出向土壤中加入二甲基砷酸与一甲基砷酸均转化为低毒状态的五价砷,并且五价砷含量呈逐渐增加的趋势。还有一些学者研究得出,水分含量是影响土壤有效砷含量的因素,并且有效砷浓度随老化时间延长增幅减缓^[33]。

3 研究展望

采用土壤中生物有效性的含量对环境砷与其产生的健康风险来做评估,已经逐渐成为当前研究的热点对象,但

就目前的土壤微生物有效性的研究进展来说,其研究的还不够充分。比如,在以上列举的诸多对土壤微生物有效性的影响因素中,还应考虑到作物的种类,同一种作物还应考虑其基因型的不同,大气与土壤环境条件等综合性因素的分析。依据对土壤微生物有效性的因素分析,根据其原理,还应研发出能够显著降低土壤微生物有效性的钝化剂或土壤调理剂,并将其应用到污染土壤的治理与减少或阻断农作物对重金属的吸收中,使理论与实际生产应用相结合。

参考文献

[1] WATANABE T,ZHANG Z W,QU J B,et al.Background lead and cadmium exposure of adult women in Xian City and two farming villages in Shanxi Province,China[J].The science of the total environment,2000,247(1):1-13.

[2] 胡留杰,白玲玉,李蓬芳,等.土壤中砷的形态和生物有效性研究现状与趋势[J].核农学报,2008,22(3):383-388.

[3] 廖白基.微量元素的环境化学及生物效应[M].北京:中国环境科学出版社,1992:124.

[4] JIA Y F,DEMOPOULOS G P.Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution:influence of media(sulfate vs nitrate),added gyp sum, and ph alteration[J].Environ Sci Technol,2005,39(24):9523-9527.

[5] SMITH E,NAIDU R,ALSTON A M.Chemistry of arsenic in soils:1.Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils[J].Journal of environmental quality,1999,28(6):1719-1726.

[6] LI P J,WANG X,ALLINSON G,et al.Risk assessment of heavy metals in soil previously irrigated with industrial wastewater in Shenyang,China[J].Journal of hazardous materials,2009,161(1):516-521.

[7] 刘利军,赵颖,党晋华,等.不同改良剂对污染区镉砷和多环芳烃复合污染土壤的修复研究[J].中国农学通报,2013,29(26):132-136.

[8] 李松克,严光娅,邹芬,等.提高土壤有机质与其砷汞铅含量的效应研究[J].农技服务,2008,25(6):45-46.

[9] 马茹茹,杨超,史晓凯.施肥对土壤环境中砷污染的影响[J].山西化工,2015,35(5):61-65.

[10] 刘书四.改性生物炭对水稻土壤中镉和砷生物有效性以及根际微生态的影响[D].广州:华南理工大学,2017.

[11] 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.

[12] 周国华.土壤重金属生物有效性研究进展[J].物探与化探,2014,38(6):1097-1106.

[13] FROST R R,GRIFFIN R A.Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay mineral[J].Soil science society of America journal,1977,41:53-57.

[14] 刘文菊,朱永官.湿地植物根表的铁锰氧化物膜[J].生态学报,2005,25

(2):358-363.

[15] JIN H M,CAPAREDA S,CHANG Z,et al.Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal:Adsorption property and its improvement with KOH activation[J].Bioresource technology,2014,169(5):622-629.

[16] 李勋光,李小平.土壤砷吸附及砷的水稻毒性[J].土壤,1996(2):98-100.

[17] WAYCHUNAS G A,KIM C S,BANFIELD J F.Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments:Unique properties and contaminant scavenging mechanisms[J].Journal of nanoparticle research,2005,7(4/5):409-433.

[18] LORENC-GRABOWSKA E, GRYGLEWICZ G.Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons[J].Colloid and interface science,2005,284(2):416-423.

[19] 牛炳军.腐殖酸在农业生产中的应用[J].河南科技,1997(12):7.

[20] WANG S L,MULLIGAN C N.Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater[J].Environmental geochemistry health,2006,28(3):197-214.

[21] 郭凌,卜玉山,张曼,等.煤基腐殖酸对外源砷胁迫下玉米生长及生理性状的影响[J].环境工程学报,2014,8(2):758-766.

[22] 王俊.腐殖酸对砷在土壤中的形态转化和生物有效性的影响研究[D].重庆:西南大学,2017.

[23] 李蓬芳,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,2013,32(7):1341-1347.

[24] 刘小燕,曾清如,周细红,等.尿素施用对砷污染土壤 pH 值及砷活性的影响[J].土壤通报,2008,39(6):1441-1444.

[25] 楼玉兰,章永松,林咸永.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.

[26] MARSCHNER H.Mineral nutrition of higher plants[M].London:Academic Press,1995:889.

[27] 薛培英,刘文菊,段桂兰,等.外源磷对苗期小麦和水稻根际砷形态及其生物有效性的影响[J].生态学报,2009,29(4):2027-2034.

[28] ABEDIN M J,FELDMANN J,MEHARG A A.Uptake kinetics of arsenic of species in rice plants[J].Plant physiology,2002,128(3):1120-1128.

[29] 郝玉波.砷对玉米-小麦的毒害作用及磷、硫缓解效应研究[D].泰安:山东农业大学,2011.

[30] 宋睿.砷胁迫下硫对土壤-水稻中砷迁移的影响及其机制研究[D].郑州:河南农业大学,2014.

[31] 龙水波,曾敏,周航,等.不同水分管理模式对水稻吸收土壤砷的影响[J].环境科学学报,2014,34(4):1003-1008.

[32] 曾希柏,和秋红,李蓬芳,等.淹水条件对土壤砷形态转化的影响[J].应用生态学报,2010,21(11):2997-3000.

[33] 谢伟.不同水分条件下砷污染对土壤酶活性影响及机理研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2015.

(上接第3页)

[6] 王宇光,雷禄旺,刘秀莲,等.海南海域海洋红酵母的分离鉴定和应用性能评价[J].中国农学通报,2009,25(22):324-328.

[7] 周德庆.微生物实验手册[M].北京:高等教育出版社,2006.

[8] 巴尼特 JA,佩恩 RW,亚罗 D.酵母菌的特征与鉴定手册[M].青岛:青岛海洋大学出版社,1991.

[9] 徐海,钱卫,高东,等.红酵母产生类胡萝卜素的研 究[J].工业微生物,1997,27(3):24-26,31.

[10] 张志军,江晓路,张婷婷,等.海洋红酵母 *Rhodotorula* sp.06 产类胡萝卜

素的研究[J].食品工业科技,2007,28(11):123-125,131.

[11] 仇少君.有机无机氮源配合施用对土壤微生物生物量氮及氮素循环的影响[D].长沙:湖南农业大学,2006.

[12] 杨莺莺,陈永青,杨铿,等.海洋红酵母 RH1 菌株发酵培养条件的研究[J].南方水产科学,2012,8(1):67-74.

[13] 张卉,李健,李波,等.高产类胡萝卜素酵母菌株 LRY-01 发酵条件的优化研究[J].工业微生物,2006,36(1):47-50.

[14] 孙建男,谢为天,刘颖,等.海洋红酵母的研究进展[J].安徽农业科学,2015,43(4):84-88.

科技论文写作规范——数字

公历世纪、年代、年、月、日、时刻和各种计数和计量,均用阿拉伯数字。年份不能简写,如 1990 年不能写成 90 年,文中避免出现“去年”“今年”等写法。小于 1 的小数点前的零不能省略,如 0.245 6 不能写成.245 6。小数点前或后超过 4 位数(含 4 位数),从小数点向左右每 3 位空半格,不用“,”隔开。如 18 072.235 71。尾数多的数字(5 位以上)和小数点后位数多的小数,宜采用 $\times 10^n$ (n 为正负整数)的写法。数字应正确地写出有效数字,任何一个数字,只允许最后一位存在误差。