

外源二甲基砷在土壤中的转化^{*}

曾希柏^{**} 胡留杰 白玲玉 李莲芳 和秋红 苏世鸣

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境与气候变化重点开放实验室, 北京 100081)

摘要 利用盆栽试验,研究了外源二甲基砷(DMA)进入土壤后的形态及其与土壤胶体结合态的变化.结果表明:土壤中的DMA主要转化为砷酸根[As(V)],并伴有少量的一甲基砷(MMA)生成;当外源DMA添加浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,DMA的转化率最高,其在培养时间为10、15、30、40 d时的转化率分别为6.71%、8.11%、11.33%、19.32%;随着外源DMA添加浓度的增加,土壤中易溶性砷(AE-As)浓度呈逐渐增加的趋势,但随着培养时间的增加,AE-As浓度不断降低;与不加外源DMA的对照相比,添加不同量的DMA使土壤中铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)、钙型砷(Ca-As)浓度均有所增加,DMA及其转化产物与土壤中铝、铁、钙的氧化物或氢氧化物间的吸附或固定可能是其主要原因.

关键词 外源DMA 砷酸根 形态 转化

文章编号 1001-9332(2010)12-3207-05 **中图分类号** X131.3 **文献标识码** A

Transformation of exogenous dimethyl arsenic in soil. ZENG Xi-bai, HU Liu-jie, BAI Ling-yu, LI Lian-fang, HE Qiu-hong, SU Shi-ming (*Ministry of Agriculture Key Laboratory of Agro-Environment & Climate Change, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China*). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2010, **21** (12): 3207-3211.

Abstract: A pot experiment was conducted to study the speciation transformation of exogenous dimethyl arsenic (DMA) in soil. The added DMA was mainly transformed into arsenate [As(V)], accompanied with a small amount of monomethyl arsenic (MMA). When the concentration of added DMA was $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the transformation rate was the highest, being 6.71%, 8.11%, 11.33%, and 19.32% when the cultivation time was 10, 15, 30, and 40 days, respectively. With increasing concentration of added DMA, soil soluble arsenic (AE-As) had an increasing trend, but decreased as the cultivation time increased. Comparing with CK, the addition of DMA increased the concentrations of soil arsenic bounded to aluminum (Al-As), iron (Fe-As), calcium (Ca-As), which was possibly due to the adsorption or fixation of added DMA and its transformation products by the oxides or hydroxides of soil aluminum, iron, and calcium.

Key words: exogenous DMA; As(V); speciation; transformation.

砷(As)是一种对人体具有很大毒害作用的类重金属元素.采矿、冶炼、施肥、施用杀虫剂、废水排放和废渣堆放等人类活动往往都可能导致土壤砷含量升高,造成土壤中砷的累积乃至污染^[1-2].如不同的农用物资往往含有砷酸钙、砷酸铅、甲基砷、甲基砷酸二钠和砷酸铜等,化肥中部分磷肥的含砷量可达 $20\sim 50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,含量高者甚至可达到每千克数百毫克.环境中的砷化合物大约有20多种,但是这

些化合物的有效性、毒性差异很大.此外,砷化物进入环境中后,自身及其转化产物均可与环境中的铝、铁及钙的氧化物或氢氧化物等相结合,从而形成不同结合形态的砷^[3],毒性大小比较来看,易溶性砷的活性和毒性最大,而铝、铁、钙等结合态砷相对较难溶解,故活性及毒性相对较低^[4-5].因此,当评价砷在土壤中的环境影响时,如果仅以砷的总量作为依据是不科学的,必须根据其存在形态、有效性、环境条件等进行综合考虑.可见,研究环境中砷的形态转化及其与土壤胶体的结合态的变化,对进一步探讨砷的环境化学行为、降低砷的有效性和毒性等均

^{*} 国家自然科学基金项目(40871102)和国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAD89B03)资助.

^{**} 通讯作者. E-mail: zengxb@ieda.org.cn

2010-05-10 收稿,2010-09-23 接受.

具有十分重要的意义. 本文拟通过盆栽试验, 研究外源二甲砷(DMA)在土壤中的转化及其与土壤结合态的变化, 为探讨有机态含砷化合物在土壤中的转化机理等提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

试验采用盆栽方式进行, 试验用土采自中国农业科学院东门外试验场由均壤质潮土发育的普通大田耕作层, 其肥力中等, 主要理化性质为: pH 7.50、有机质 $15.69 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全氮 $9.08 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全磷 $1.72 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全钾 $24.99 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全砷 $11.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 所采集的土壤经自然风干后, 过 2 mm 筛备用.

1.2 试验设计

外源 DMA 在土壤中的形态转化: 按向土壤中添加 DMA 的量为 0、30、50、70、90 $\text{mg As} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土, 设置 5 个处理, 各处理 4 次重复, 各处理均按 N : P_2O_5 : K_2O = 0.15 : 0.18 : 0.12 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 用量加入尿素、磷酸二氢钾及硫酸钾. 每个盆钵装土 750 g, 拌匀、加水湿润后放入人工气候箱中培养(温度 23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 60%), 培养 10、15、30、40 d 时分别采取土样, 测定土壤中 DMA、一甲基砷(MMA)、砷酸根[As(V)]和亚砷酸根[As(III)]含量.

DMA 与土壤胶体结合的分级研究: 设置 6 个 DMA 添加水平, 即在盆栽土壤中分别加入相当于 0、10、30、50、70、90 $\text{mg As} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土的 DMA, 每个水平重复 3 次. 每盆装土 1.5 kg, 以 N : P_2O_5 : K_2O = 0.15 : 0.18 : 0.12 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 用量加入尿素、磷酸二氢钾及硫酸钾, 拌匀、保持湿润. 分别在人工气候箱中培养 7、14、21、60 和 120 d 后取样, 测定土壤中各种结合态砷的含量.

1.3 样品分析

依照 AFNOR X 310-210 法^[6], 称取 1 g 新鲜土样于 50 ml 离心管中, 加入 10 ml 超纯水, 在温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下超声提取 30 min, 然后以 5000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 用 0.2 μm 滤膜过滤 2 次后, 高效液相-氢化物发生-原子荧光(HPLC-HG-AFS, 型号 SA-10, 北京吉天)测定待测液中各形态砷的含量, 氢化物发生-原子荧光光谱仪(HG-AFS, 型号 AFS-9120, 北京吉天)测定浸提液中砷的总量; 土壤中各结合态砷的测定按 Tessier 等^[7]和 Onken 等^[8]的方法进行, 其中易溶性砷(AE-As)用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 浸提, 铝型砷(Al-As)用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4F 浸提, 铁型砷(Fe-As)用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 浸提, 钙型砷(Ca-

As)用 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 浸提, 各浸提液中的砷含量均使用 HG-AFS 测定.

1.4 数据处理

砷形态数据采用 SA-10 色谱分析平台(北京吉天)进行处理, 百分比法进行谱图处理, 外标标准法进行定量分析; 各结合态砷浓度变化数据使用软件 Excel 2003 进行处理.

2 结果与分析

2.1 土壤中 DMA 的形态转化

图 1 为 90 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ DMA 于土壤中培养 10 d 和 30 d 后的形态分析. 从图中可以看出, DMA 添加到土壤中 10 d 后, 可以检测到 DMA 和 As(V), 但是没有检测到 As(III)和 MMA, 说明在本试验条件下, 当培养时间达到 10 d 时, 加入的外源 DMA 可能有部分已转化为 As(V). 培养 30 d 后, 土壤中除能检测到 DMA 和 As(V)外, 还检测到少量 MMA, 说明在培养较长时间后, DMA 主要发生去甲基化作用, As(V)及少量 MMA 均是其转化产物. 去甲基化是土壤有机态 As 转化成无机态 As 的主要方式, 该过程对土壤中砷的毒性和生物化学循环具有直接的影响. 也有研究表明, DMA 去甲基化生成的主要产物为砷氢化合物^[9]; 但 Woolson 等^[10]研究表明, 在田间自然条件下, DMA 的半衰期一般仅 20 d, DMA 进入土壤后, 主要发生去甲基化转化成 As(V)和少量的 MMA, 这与本研究的结果大体相同.

为更清楚地描述 DMA 在土壤中向 As(V)的转化状况, 根据相关结果计算了不同添加浓度和培养时间下 DMA 向 As(V)的转化率[DMA 向 As(V)的转化率 = 浸提出的 As(V)含量 / 浸提液中砷的总量 $\times 100\%$]. 由表 1 可以看出, 无论是在哪种添加浓度下, DMA 向 As(V)的转化率均随着培养时间延

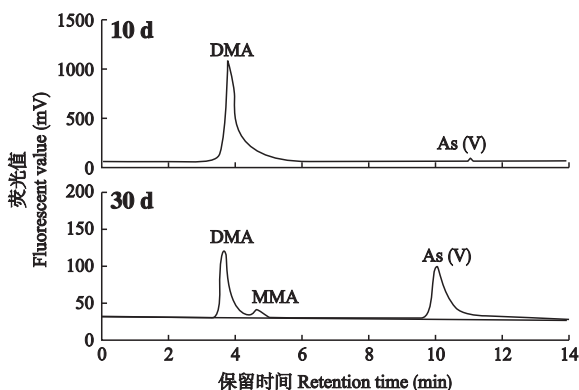


图 1 外源 DMA 在土壤中的形态变化

Fig. 1 Speciation transformation of exogenous DMA in soil.

表 1 外源 DMA 在土壤中转化为 As(V) 的百分率
Tab.1 Transformation rate for exogenous DMA into As(V) in soil (%)

培养时间 Cultivation time (d)	DMA 浓度 DMA concentration (mg · kg ⁻¹)			
	30	50	70	90
10	6.71	5.39	5.59	5.36
15	8.11	7.36	6.56	7.68
30	11.33	9.59	10.46	8.48
40	19.32	17.70	15.73	13.29

长而逐渐增加;不同添加浓度比较来看,当添加浓度为 30 mg · kg⁻¹时,各培养时间下 DMA 向 As(V) 的转化率最高,当培养时间分别为 10、15、30、40 d 时, DMA 向 As(V) 的转化率分别为 6.71%、8.11%、11.33%、19.32%。另外,随着 DMA 添加浓度的增加,DMA 向 As(V) 的转化率呈现出逐渐降低的趋势。该结果可能的原因是,在该培养条件下,加入的较高浓度 DMA 可能影响了土壤中一些与去甲基化作用有关微生物的生长,从而间接影响到 DMA 在土壤中的转化。

2.2 外源 DMA 加入土壤后易溶态砷浓度变化

由图 2 可知,外源 DMA 加入土壤后,与对照相比,土壤中的 AE-As 浓度都有明显的提高;且随着外源 DMA 添加浓度的增加,土壤 AE-As 浓度也不断增加。不同培养时间比较,DMA 加入土壤后随着培养时间的推移,土壤中 AE-As 浓度呈现出由高到低的变化趋势,其主要原因可能与土壤胶体及土壤中铁、铝、钙等的氧化物或氢氧化物的吸附有关。谢正苗等^[11]研究表明,不同价态的砷添加到土壤一段时间后,水溶性砷占总砷的百分率最高约为 10%,最低约为 0.1%,平均为 4% 左右。本研究中,当培养时间达到 7 d 时,土壤中的 AE-As 与外源 DMA 的比值平均为 26%;培养 120 d 时为 16%,该数值明显

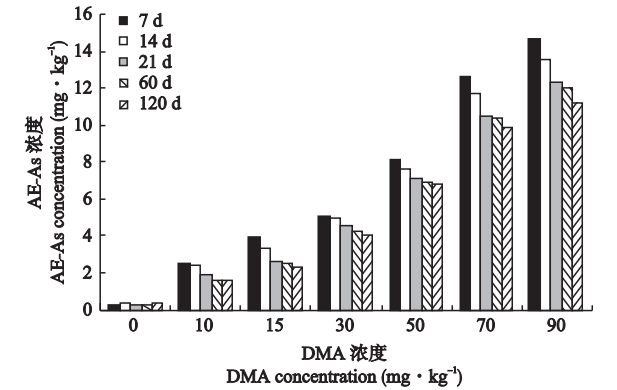


图 2 添加外源 DMA 后土壤中 AE-As 浓度变化
Fig.2 Variation of AE-As concentration in soils added with exogenous DMA.

高于谢正苗等^[11]的研究结果。试验用土在物理化学特性方面的不同,以及外源砷的添加浓度、培养时间等的差别可能是造成该结果的主要原因。此外,经过长达 120 d 的培养后,不同 DMA 添加浓度条件下,土壤中 AE-As 浓度仍然表现出下降趋势,可见土壤胶体等对外源砷或其转化产物的吸附、固定可能是一个长期的、缓慢的过程。

2.3 外源 DMA 加入土壤后铝型砷、铁型砷、钙型砷浓度的变化

DMA 进入土壤后,随着其向无机砷的转化,所产生的无机砷一方面可以和土壤中的 Fe、Al、Ca、Mg 等离子形成复杂的难溶性含砷化合物,另一方面还可以和无定形铁、铝的氢氧化物产生共沉淀,以这种

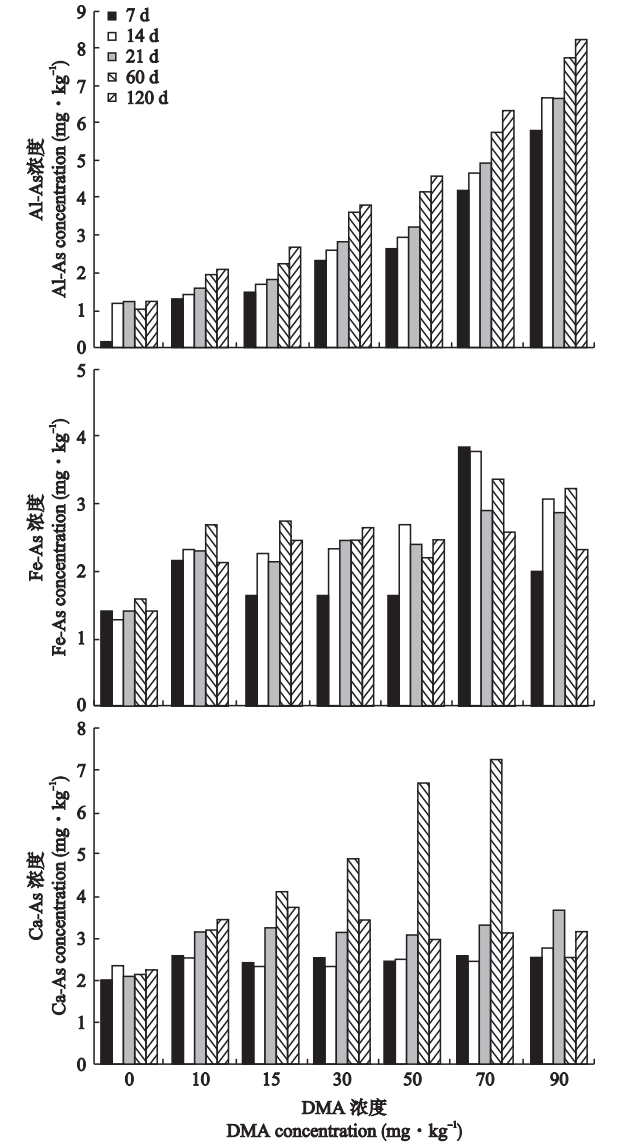


图 3 添加外源 DMA 后土壤中 Al-As、Fe-As 和 Ca-As 浓度的变化
Fig.3 Variation of Al-As, Fe-As and Ca-As concentrations in soils added with exogenous DMA.

形式存在的砷不易发生迁移,其有效性也较低.由图3可以看出,相同培养时间下,随着外源 DMA 加入量的增加,土壤中 Al-As 浓度呈逐渐增加的趋势;不同培养时间比较来看,在同一 DMA 添加水平下随着培养时间的延长,土壤中 Al-As 浓度亦表现出逐渐增加的趋势.可见土壤中铝的氧化物或氢氧化物等对易溶态砷有很明显的吸附固定作用,该作用可能是一个长期且较缓慢的过程.与不加外源 DMA 的处理相比,各处理条件下土壤中 Fe-As 浓度均有不同程度的提高,表明外源 DMA 进入土壤后,土壤中的铁氧化物或氢氧化物等对 DMA 或其转化产物也具有一定的吸附或固定作用;然而,不同外源 DMA 添加浓度及不同培养时间下,Fe-As 浓度均未表现出明显的变化规律,说明 Fe-As 浓度受土壤 Fe 全量的影响不大,但更易受土壤中游离氧化铝等的影响,Fe-As 在土壤中是一种性质较稳定的砷形态,一旦形成就难以转化^[12].在培养的前 60 d 内,各处理条件下土壤中 Ca-As 浓度大体上表现出随培养时间延长而增加的趋势;不同处理比较来看,随着外源 DMA 添加浓度的增加土壤中 Ca-As 浓度的变化并不明显.研究表明^[12],土壤中的 Ca-As 是一种性质不很稳定的砷形态,在土壤中较容易转化为其他结合态的砷,其含量受土壤因子,如土壤粘粒含量等的影响较大.

3 讨 论

DMA 进入土壤后,其在土壤中的转化机理方面,国内外的研究尚不多见. Woolson 等^[10]于 1982 年研究发现, DMA 进入土壤之后主要发生去甲基化; Gao 等^[9]研究认为, DMA 在土壤中的去甲基化是土壤有机态砷转化成无机态砷的主要形式, DMA 去甲基化的生成产物为砷氢化合物,且 DMA 的去甲基化速率随着土壤湿度和温度的增加而增加,但是随着纤维素含量的增加而降低.微生物通过其对砷的氧化/还原、甲基化/去甲基化等作用对砷的迁移、形态转化发挥重要作用^[13-14],某些细菌、酵母菌及真菌等可以使土壤中的砷通过甲基化,生成一甲基砷、二甲基砷和砷的气态化合物,从而逸出气态砷^[15],也可以使甲基态砷经去甲基作用转化成无机砷,如 As(V) 或 As(III). 本研究中,在 DMA 进入土壤 10 d 左右即发生了去甲基反应,经过约 30 d 的培养后其转化产物主要为 As(V) 和少量的 MMA. 可

见, DMA 在土壤中的稳定性较差,在较短的时间内即可通过去甲基化作用转化为无机态砷化合物.另外,随着 DMA 添加浓度的不断增加, DMA 向 As(V) 的转化率呈现出逐渐降低的趋势.进入环境中的砷可以使土壤中细菌、真菌、放线菌的数量明显减少,进而影响环境中砷的形态转化过程^[16].

土壤中各形态砷在一定条件下除了存在着相互间的转化外,还与土壤胶体、各种铁、铝、钙等的氧化物或氢氧化物等发生吸附/解吸附、沉淀/溶解、络合/解络合等过程.本研究中,随着外源 DMA 浓度的增加,经去甲基化作用生成的各种无机态砷含量也逐渐增加,从而使得土壤中 AE-As 浓度表现出随 DMA 添加浓度增加而不断增加的趋势.然而随着培养时间的延长,土壤中 AE-As 会逐渐被土壤胶体、各种铁、铝、钙等的氧化物或氢氧化物等所吸附或固定,最终表现出随培养时间增加, AE-As 浓度逐渐降低,而 Fe-As、Ca-As、Al-As 浓度则明显高于对照的现象. Oremland 等^[17]研究认为,环境中的 As(V) 能较强烈地被吸附到铁、铝的氧化物或氢氧化物等表面; Hossain 等^[18]研究表明,外源 Fe²⁺ 能促进水稻根系铁氧化膜的形成,从而在一定程度上吸附或固定根系附近的砷,最终降低了水稻中的砷含量.有关外源 DMA 在土壤中的形态转化及各结合态砷浓度变化的具体机理还有待进一步研究.

参考文献

- [1] Jiang C-A (蒋成爱), Wu Q-T (吴启堂), Chen Z-L (陈杖榴). Arsenic contamination in the soil. *Soils* (土壤), 2004, **36**(3): 264-270 (in Chinese)
- [2] Wang S, Mulligan CN. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 2006, **366**: 701-721
- [3] Chlopecka A, Adriano DC. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**: 3294-3303
- [4] Fu P (傅平). Approach on effect of arsenic geochemical block. *Chongqing Environmental Science* (重庆环境科学), 1999, **21**(6): 48-49 (in Chinese)
- [5] Chang S-M (常思敏), Ma X-M (马新明), Jiang Y-Y (蒋媛媛), et al. Research progress on arsenic contamination in soils and arsenic toxicity in crops. *Journal of Henan Agricultural University* (河南农业大学学报), 2005, **39**(2): 161-166 (in Chinese)
- [6] Montperrus M, Bohari Y, Bueno M, et al. Comparison

- of extraction procedures for arsenate speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectroscopy. *Applied Organometallic Chemistry*, 2002, **16**: 347–354
- [7] Tessier AP, Campbell GC, Bisson M. Partitioning of trace metals in sediments// Kramer JK, Allen HE, eds. *Metal Speciation: Theory, Analysis and Application*. Chelsea, MI: Lewis Publisher, 1988: 183–199
- [8] Onken BM, Adriano DC. Arsenate availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, **61**: 746–752
- [9] Gao S, Burau RG. Environmental factors affecting rates of arsenate evolution from and mineralization of arsenateals in soil. *Journal of Environmental Quality*, 1997, **26**: 753–763
- [10] Woolson EA, Aharonson N, Iadevaia R. Application of the high-performance liquid chromatography-flameless atomic absorption method to the study of alkyl arsenateal herbicide metabolism in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1982, **30**: 580–584
- [11] Xie Z-M (谢正苗), Huang C-Y (黄昌勇). The arsenic form transformation of different valences in different parent matrial of soil and its relationship with soil properties. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 1988(5): 21–24 (in Chinese)
- [12] Wang Y-G (王援高), Lu J-G (陆景冈), Pan H-M (潘洪明). The research on forms arsenic in tea garden soils. *Journal of Zhejiang Agricultural University* (浙江农业大学学报), 1999, **25**(1): 10–12 (in Chinese)
- [13] Silver S, Phung TL. Genes and enzymes involved in bacterial oxidation and reduction of inorganic arsenic. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, **71**: 599–608
- [14] Qin J, Rosen BP, Zhang Y, *et al.* Arsenic detoxification and evolution of trimethylarsine gas by a microbial arsenite S-adenosylmethionine methyltransferase. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, **103**: 2075–2080
- [15] Xie Z-M (谢正苗). The soil chemistry of arsenic. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 1989, **8**(1): 36–38 (in Chinese)
- [16] Li X-G (李勋光), Li X-P (李小平). Soil absorption of arsenic and the toxicity of arsenic to rice. *Soils* (土壤), 1996, **28**(2): 98–100 (in Chinese)
- [17] Oremland RS, Stolz JF. The ecology of arsenic. *Science*, 2003, **300**: 939–944
- [18] Hossain MB, Jahiruddin M, Loeppert RH, *et al.* The effects of iron plaque and phosphorus on yield and arsenic accumulation in rice. *Plant and Soil*, 2008, **317**: 167–176

作者简介 曾希柏,男,1965年生,博士,研究员.主要从事耕地培肥、农业环境演变与调控研究,发表论文 80 余篇. E-mail: zengxb@ieda.org.cn

责任编辑 肖 红
