

# 好气条件下不同形态外源砷在土壤中的转化<sup>\*</sup>

和秋红 曾希柏<sup>\*\*</sup> 李莲芳 白玲玉

(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** 在35%的田间持水量下,通过模拟试验研究了外源二甲基砷酸盐(DMA)、一甲基砷酸盐(MMA)、五价无机砷[As(V)]在土壤中的形态转化.结果表明:外源砷进入土壤后,其含量均有随时间推延而逐渐下降的趋势,两种不同形态的有机砷DMA和MMA在土壤中主要发生脱甲基化过程,经150 d的恒温恒湿培养,其在土壤中主要转化为As(V),DMA处理仅在120 d时检测到少量MMA,而MMA处理则在7~60 d内均有少量的DMA生成.培养结束时土壤中DMA和MMA含量均显著降低( $P<0.01$ ),降幅分别为99.5%、94.3%,而两者的主要转化产物As(V)的含量则分别显著增加了4.61和5.15倍.表明外源有机态砷在土壤中基本上被转化为无机形态;与有机态外源砷相比,外源As(V)进入土壤后其形态基本上没有发生转化.

**关键词** 好气条件 土壤 砷形态 转化

**文章编号** 1001-9332(2010)12-3212-05 **中图分类号** X131.3 **文献标识码** A

**Transformation of different exogenous arsenic forms in soil under aerobic condition.** HE Qiu-hong, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, BAI Ling-yu (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): 3212-3216.

**Abstract:** An incubation test was conducted to study the transformation of exogenous dimethylarsenic acid (DMA), monomethylarsenic acid (MMA), and arsenate [As(V)] in soil under the condition of 35% of water-holding capacity. After added into soil, the concentrations of test arsenic forms all showed a decreasing trend with time. The DMA and MMA were mainly demethylated, and after 120 days incubation at constant temperature and humidity, transformed into As(V). A small amount of MMA was detected in the treatment with added DMA on the 120th day of incubation, and a small amount of DMA was detected in the treatment with added MMA during the period of 7-60 days incubation. By the end of the incubation test, the concentrations of added DMA and MMA in soil decreased significantly ( $P<0.01$ ), with the decrement being 99.5% and 94.3% and the concentration of transformed As(V) increased by 4.61 and 5.15 times, respectively. Comparing with DMA and MMA, the As(V) after added into soil had less form transformation.

**Key words:** aerobic condition; soil; arsenic form; transformation.

砷(As)及其化合物具有剧毒,过量的砷将使人致癌、致畸、致突变,对人类的生活、身体健康带来十分严重的影响.农田生态系统中砷的来源除自然因素外,工矿活动、农用含砷制剂和高砷磷肥的大量使用<sup>[1-3]</sup>,均能影响土壤砷的含量及其环境行为.尤其是近年来,有机砷(如洛克沙砷等)作为饲料添加剂

在畜禽养殖业中常被大量使用,对促进畜禽生长、改善其品质等均具有一定效果<sup>[4]</sup>,但随着含砷畜禽粪便不断进入农田,往往导致土壤中砷等重金属的累积<sup>[5-6]</sup>.砷化合物在环境中主要以无机砷和有机砷两种形态存在,无机砷主要为三价砷[As(III)]和五价砷[As(V)],有机砷主要以一甲基砷酸盐(MMA)、二甲基砷酸盐(DMA)的形态存在,同时还可能以砷胆碱(AsC)、砷甜菜碱(AsB)等形态存在<sup>[7-8]</sup>,但其含量通常很低,而在湖泊、海洋环境、植物和人体中常常能检测到多种有机砷的存在<sup>[9-11]</sup>.

<sup>\*</sup> 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.

<sup>\*\*</sup> 通讯作者. E-mail: zengxb@ieda.org.cn

2010-05-19 收稿,2010-10-09 接受.

土壤中存在多种形态的无机砷和有机砷<sup>[12]</sup>. 由于土壤中砷存在形态的多样性, 且不同形态的砷在循环过程中能发生形态变化, 尤其是在一系列物理、化学和生物过程的影响下, 各种砷化合物间可相互转化, 从而直接影响砷的生物有效性和毒性. 目前, 虽然已有部分关于污染土壤中不同形态砷含量状况的研究<sup>[13]</sup>, 但外源砷在土壤环境中动态转化的研究报道较少, 土壤水分条件是影响砷形态转化和生物有效性的重要因素. 本文设置了 3 种不同形态外源砷, 研究其在好气条件下 (35% 田间持水量) 土壤中形态转化特点及其规律, 为探明农田土壤砷形态转化机理及砷污染控制等提供科学参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

本试验所用土壤采自中国农业科学院东门外试验场, 供试土壤为潮褐土. 采集 0 ~ 20 cm 土层土壤, 将其自然风干后均匀混合, 并去除较大的植物残体和土壤中的砂石、砖块等杂物, 过 2 mm 尼龙筛, 以备试验所用. 供试土壤的基本理化性质为: 有机质 15.69 g · kg<sup>-1</sup>, pH (土水比 1 : 2.5) 8.28, 全氮 1.21 g · kg<sup>-1</sup>, 全磷 1.72 g · kg<sup>-1</sup>, 全钾 4.99 g · kg<sup>-1</sup>, 全砷 9.42 mg · kg<sup>-1</sup>, 用水浸提的土壤水溶态砷 0.41 mg · kg<sup>-1</sup>.

### 1.2 试验设计

将不同形态的砷加入烘干土中, 使得土壤中砷的浓度为 30 mg As · kg<sup>-1</sup> 土. 参考《土壤物理学 (附实验指导)》<sup>[14]</sup> 中的方法测定田间持水量, 加入适量水分, 为模拟普通旱地在完全好气条件时的水分状况, 根据相关方法<sup>[15]</sup>, 使试验期间土壤含水量维持在田间持水量的 35%. 试验共设 4 个处理, 每处理设 5 次重复, 各处理的土壤质量均为 200 g, 除对照处理 (不加外源砷) 外, 投加的砷形态分别为 Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O [As(V)], (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>Na · 3H<sub>2</sub>O (DMA) 和 CH<sub>3</sub>AsNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (MMA). 按随机排列方式放入恒温恒湿培养箱中培养, 并调节培养箱内温度为 25 °C、湿度为 70%, 每天用称量法补充水分. 在培养 1、2、7、21、30、60、90、120 和 150 d 分别取样, 所取样品直接用水浸提测定其各形态砷含量.

### 1.3 测定方法

**1.3.1 土壤全砷的测定** 称取过 0.149 mm 筛孔的风干土 0.5 g 于 50 ml 三角瓶中, 加入数滴水润湿土壤样品, 再加入 10 ml 王水 (HCl : H<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> = 3 : 1) 后, 用超纯水稀释 1 倍, 摇匀, 封膜 (使用封口透气

膜, 防止灰尘进入污染样品), 在室温下过夜. 第 2 天盖上小漏斗, 用 100 °C 水浴回流 2 h, 期间摇动一次, 取出冷却后定容过滤, 使用氢化物发生-原子荧光光度计 (AFS 9120) 测定 As 含量. 并添加全空白和国际土壤标准样品 (Gss-1) 进行全程质量控制<sup>[16]</sup>.

**1.3.2 土壤水溶液中各形态砷的测定** 采用 Yuan 等<sup>[12]</sup> 的方法并稍作改进. 即称取相当于 0.5 g 左右烘干土的新鲜土壤于 50 ml 离心管中, 加入 10 ml 超纯水, 用超声波协助提取 30 min, 然后 3500 r · min<sup>-1</sup> 离心 15 min, 重复提取 3 次, 最后将提取液合并, 过滤. 上机测定前的土壤溶液过 0.22 μm 的滤膜后, 用高效液相-氢化物发生-原子荧光 (SA-10, 北京吉天) 测定待测液中各形态 As 含量.

### 1.4 数据处理

试验所得数据采用 Excel 2003 和 SPSS 11.5 软件进行处理, 试验数据均为平均值, 利用 Duncan 新复极差法进行差异显著性检验 ( $P < 0.05$ ).

## 2 结果与分析

### 2.1 外源 DMA 在土壤中的动态转化

从外源 DMA 在土壤中的动态变化趋势来看 (图 1), DMA 处理在土壤好气条件下主要向 As(V) 转化. 在试验开始前期 (1 d), 土壤中的砷形态以 DMA 为主, 其含量约为 17 mg · kg<sup>-1</sup>, 同时土壤中存在少量 As(V), 含量约为 0.57 mg · kg<sup>-1</sup>. 随着时间的推移, 土壤中 DMA 的含量不断降低, As(V) 的含量不断升高, 当培养至 150 d 时, 土壤中 DMA 的含量已降低至 0.08 mg · kg<sup>-1</sup>, 显著低于 1 d 时的含量 ( $P < 0.01$ ), 减少了约 99.5%, 而 As(V) 的含量维持在相对较高的水平 (3.28 mg · kg<sup>-1</sup>), 比试验开始时 (1 d) 提高了约 4.61 倍. 在培养的 150 d 内, 除 As(V) 外, 在 120 d 时还检测到少量 MMA (含量 0.081 mg · kg<sup>-1</sup>). 根据试验结果可以初步认为, 在 35% 田间持水量条件下, 经 150 d 培养后, 土壤中添加的外源 DMA 已基本完成了脱甲基化过程, 转化的主要产物为 As(V), 同时发现少量 MMA 的存在, 其可能是 DMA 向 As(V) 转化的中间产物.

### 2.2 外源 MMA 在土壤中的动态转化

由图 2 可以看出, 与 DMA 处理不同, 在同样水分处理条件下, MMA 在土壤出现了向 DMA 和 As(V) 的转化过程. 随着培养时间的延长, 土壤中 MMA 含量呈现不断下降的趋势, 而 As(V) 含量则

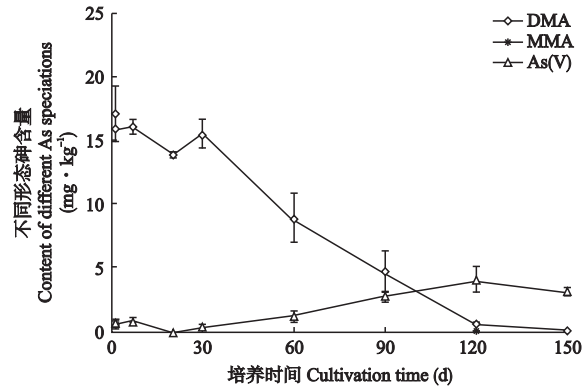


图1 加入外源 DMA 后土壤中砷的形态转化

Fig.1 Speciation transformation of arsenic in soils added with exogenous DMA.

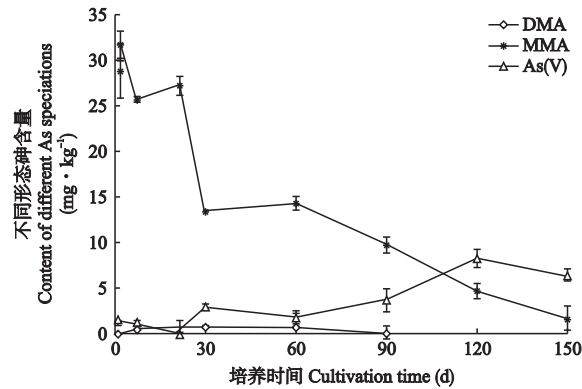


图2 加入外源 MMA 后土壤中砷的形态转化

Fig.2 Speciation transformation of arsenic in soils added with exogenous MMA.

不断上升,同时还有少量的 DMA 生成.在培养 2 ~ 30 d 内,能检测到 DMA 的最高含量达  $0.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;土壤中 As(V) 含量则呈现稳步上升趋势,尤其是在培养到 90 d 时,其含量高达  $3.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;培养至 150 d 时,土壤中的 MMA 基本消耗殆尽,其含量仅为  $1.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,约为试验初期的 5.9%,而 As(V) 的含量达  $6.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,显著高于 1 d 时的含量 ( $P < 0.01$ ),比试验初期增加了约 5.15 倍;在试验后期即 90 ~ 150 d 时,土壤中已检测不出 DMA 的存在.因此,对于 MMA 而言,在 35% 的田间持水量条件下,其经过脱甲基化过程后主要产物为 As(V),但同时也伴有少量的 DMA 生成,而整个试验过程中未检测到 As(III) 的存在,说明在好气条件下形成 As(III) 的可能性不大.

2.3 外源 As(V) 在土壤中的动态转化

外源 As(V) 在土壤中的动态转化如图 3 所示,可以看出:As(V) 处理除了在含量上发生了一定的变化外,并无其他形态砷的生成,即在 35% 田间持

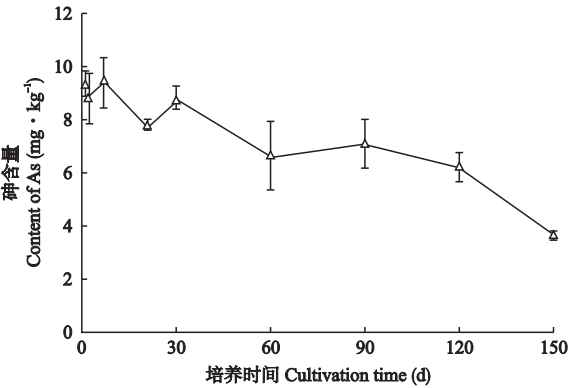


图3 加入外源 As(V) 后土壤中砷的形态转化

Fig.3 Speciation transformation of arsenic in soils added with exogenous As(V).

水量条件下,As(V) 几乎不发生形态转化,在培养过程中随着时间推移,从土壤中检测到的 As(V) 含量呈不断降低趋势.在试验开始初期(1 d),土壤中 As(V) 含量为  $9.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,60 d 时其含量为  $6.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,至 150 d 时其含量下降为  $3.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,比试验初期显著降低 ( $P < 0.05$ ),降幅达 61.1%,从对照土壤培养前后的检测结果看,培养至 150 d 时土壤中的 As(V) 也从 1 d 时的  $0.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  降低至  $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,降幅为 56.1%,且两者之间亦具有显著差异 ( $P < 0.05$ ).在本试验培养条件下,土壤中 As(V) 含量随着时间推延而降低的原因,一是砷可能与土壤胶体等相结合变成难提取的形态(即所谓的老化现象)<sup>[17]</sup>;二是可能与土壤微生物活动导致的砷挥发有关.

3 讨 论

3.1 土壤中不同形态砷的相互转化

由于土壤颗粒及矿物等组成的复杂性,砷化合物在进入土壤中后,会发生一系列复杂而又交互进行的物理化学、生物化学反应,包括吸附、沉淀、迁移、生物转化等过程.土壤质地、有机质、矿物组成、pH、氧化还原电位和竞争离子等土壤特性因子及环境条件均会影响砷的生物地球化学行为<sup>[18]</sup>,其中,微生物在砷的形态转化过程中发挥至关重要的作用<sup>[19]</sup>,本研究中的 DMA、MMA 转化为 As(V) 的过程可能与土壤微生物的作用有关.而且,不同形态的砷化合物进入土壤后的转化过程也不相同.Hanaoka 等<sup>[20]</sup>的研究表明,三甲基砷(TMAO)、二甲基砷、一甲基砷在河床底泥中微生物的作用下,可转化成含少量甲基的化合物,并可能因此发生挥发而逸散到大气中.本研究中,在 35% 田间持水量条件下经过



一段时间的培养后,加入土壤中的 MMA 和 DMA 均发生了形态转化,且两种有机砷在土壤中主要发生脱甲基化过程,最终产物主要是 As(V),这种转化规律与 Woolson 等<sup>[21]</sup>研究发现 DMA 进入土壤后主要发生去甲基化过程的结果相似,同时,在研究中还发现有少量 MMA 的暂时存在.从转化时间来看,Woolson 等<sup>[21]</sup>研究发现在田间条件下 DMA 转化的半衰期为 20 d,而本研究中经过约 150 d 的培养后 DMA 已基本上转化为 As(V),DMA 转化的半衰期约为 60 d,所得结果中半衰期的差异可能与试验条件有关.Von Endt 等<sup>[22]</sup>的研究表明,微生物可将土壤中的一甲基砷酸(MSMA)转化成 As(V),这与本研究中 MMA 的转化规律相类似.而在添加 As(V)的处理中,始终未检测到其他形态的砷,与前人的研究结果亦具有良好相似性<sup>[23]</sup>.

3.2 培养前后土壤总砷含量的变化

将各处理土壤培养初期和试验结束时的总砷量进行对比分析,相关结果如表 1 所示.可以看出,在培养 150 d 后各处理土壤中的总 As 含量均有所减少,其中 DMA 和 MMA 处理的总砷含量显著下降,较培养初期分别下降了 19.1% 和 12.3%.推测在培养过程中总砷含量减少的原因,可能主要与在微生物作用下,DMA 和 MMA 在土壤中更容易转化为易挥发态而逸散到大气中有关.根据 Gao 和 Burau<sup>[23]</sup>的研究结果:DMA 在土壤中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 As(V),在转化过程中会形成部分砷化氢挥发到空气中.本研究中,由于在培养过程中未进行气体收集及分析检测,对于砷损失挥发的机理及其主要形态无从推断,这是在今后研究中需要进行深入探讨的.以往的研究表明,土壤中的砷主要以 As(V) 的形态存在,只存在极少量的有机砷和 As(Ⅲ)<sup>[24]</sup>,这也与本研究有机砷转化后的生成产物以 As(V) 为主,且 As(V) 相对稳定,未发现其向其他形态砷的转化是一致的.另外,从外源砷加入土

壤中后的含量变化来看,无论是哪种形态的砷进入土壤中,其在水浸提液中的含量均呈迅速降低趋势,这可能与被土壤胶体吸附、与土壤中的其他离子作用形成难溶性沉淀或共沉淀、被土壤矿物固定等过程有关.当然,土壤的理化性质也对砷的行为具有重要影响,这些因素主要包括土壤有机质和相关养分的含量、pH 值、Eh 值、游离铁含量、物理性粘粒含量及土壤中的阳离子交换量等<sup>[25-26]</sup>.

4 结 论

外源 DMA 进入土壤后,土壤中 DMA 的含量不断降低,As(V) 含量逐渐升高;当培养至 150 d 时,加入的 DMA 基本完成了脱甲基化过程,并主要生成 As(V);

外源 MMA 进入土壤后,土壤中 MMA 的含量不断降低,而 As(V) 的含量不断增加;培养至 150 d 时,土壤中基本检测不出 DMA,MMA 也基本消耗殆尽,而 As(V) 含量比 1 d 时增加了 5.15 倍,MMA 的最终转化产物亦主要为 As(V);

外源 As(V) 在土壤中基本上不会发生形态变化,但随着培养时间的延长,土壤中 As(V) 含量逐渐降低,至 150 d 时较初期降低 61.1%.

参考文献

[1] Singh KP, Mohan D, Sinha S, *et al.* Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharge by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in wastewater disposal area. *Chemosphere*, 2004, **55**: 227-255

[2] Smith E, Naidu R, Alston AM. Arsenic in the soil environment: A review. *Advance in Agronomy*, 1998, **64**: 149-195

[3] Wong H-X (翁焕新), Zhang X-Y (张宵宇), Zou L-J (邹乐君), *et al.* Natural existence of arsenic in soil of China and its cause of formation. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)* (浙江大学学报·工学版), 2000, **34**(1): 88-92 (in Chinese)

[4] Li Y-S (李银生), Zeng Z-L (曾振灵), Chen Z-L (陈杖榴), *et al.* Contamination of roxarsone to the environment around pig farm. *Chinese Journal of Veterinary Science* (中国兽医学报), 2006, **26**(6): 665-667 (in Chinese)

[5] Zeng X-B (曾希柏), Li L-F (李莲芳), Bai L-Y (白玲玉), *et al.* Arsenic accumulation in different agricultural soils in Shouguang of Shandong Province. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2007, **18**

表 1 各处理土壤中总砷的含量  
Tab.1 Total As concentration in soil under different treatments (mg · kg<sup>-1</sup>)

培养时间 Cultivation time (d)	CK	As(V)	DMA	MMA
1	8.20A	34.53A	29.61A	31.99A
150	8.69A	33.27A	23.97B	28.06B

不同字母表示不同培养时间差异显著 ( $P<0.05$ ) Different letters meant significant difference among cultivation times at 0.05 level.

- (2): 310–316 (in Chinese)
- [6] Li L-F (李莲芳), Zeng X-B (曾希柏), Bai L-Y (白玲玉), *et al.* Accumulation of copper and zinc in soils under different agricultural and natural field. *Acta Ecologica Sinica* (生态学报), 2008, **28**(9): 4372–4379 (in Chinese)
- [7] Koch I, Wang L, Reimer KJ, *et al.* Arsenic species in terrestrial fungi and lichens from Yellowknife, NWT, Canada. *Applied Organometallic Chemistry*, 2000; **14**: 245–252
- [8] Kuehnelt D, Goessler W, Irgolic KJ. Arsenic compounds in terrestrial organisms *Collybia maculata*, *Collybia butyracea* and *Amanita muscaria* from arsenic smelter sites in Austria. *Applied Organometallic Chemistry*, 1997, **11**: 289–296
- [9] Quaghebeur M, Rengel Z. Arsenic speciation governs arsenic uptake and transport in terrestrial plants. *Microchimica Acta*, 2005, **151**: 141
- [10] Raab A, Fecher P, Feldmann J. Determination of arsenic in algae-results of an interlaboratory trial: Determination of arsenic species in the water-soluble fraction. *Microchimica Acta*, 2005, **151**: 153
- [11] Andrea R, Feldmann J. Arsenic speciation in hair extracts. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, **381**: 332–338
- [12] Yuan CG, He B, Gao EL, *et al.* Evaluation of extraction methods for arsenic speciation in polluted soil and rotten ore by HPLC-HG-AFS analysis. *Microchimica Acta*, 2007, **159**: 175–182
- [13] Pongratz R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 1998, **224**: 133–141
- [14] Hua M (华孟), Wang J (王坚). *Soil Physics*. Beijing: Beijing Agricultural University Press, 1993 (in Chinese)
- [15] Li L-H (李鲁华), Chen S-B (陈树宾), Qin L (秦莉) *et al.* Study on root function efficiency of spring wheat under different moisture condition. *Scientia Agricultura Sinica* (中国农业科学), 2002, **35**(7): 867–871 (in Chinese)
- [16] Ministry of Agriculture of People's Republic of China (中华人民共和国农业部). Determination of Total Arsenic in Soil (NY/T 1121.11-2006). Beijing: China Standards Press (in Chinese)
- [17] Chen HM, Lei J, Wang DM. Reducing dissolution of MnO<sub>2</sub> nanofibers by doping with ferric iron. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**: 63–66
- [18] Fitz WJ, Wenzel WW. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: Fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 2002, **99**: 259–278
- [19] Turpeinen R, Panssar-Kallio M, Kairesalo T. Role of microbes in controlling the speciation of arsenic and production of arsines in contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 2002, **285**: 133–145
- [20] Hanaoka K, Hasegawa S, Kawabe N, *et al.* Arolic and anaerobic degradation of several arsenicals by sedimentary micro-organisms. *Applied Organometallic Chemistry*, 1990, **4**: 239–243
- [21] Woolson EA, Aharonson N, Iadevaia R. Application of the high-performance liquid chromatography-flameless atomic absorption method to the study of alkyl arsenate herbicide metabolism in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1982, **30**: 580–584
- [22] Von Endt DW, Kearny PC, Kaufman DD. Degradation of monosodium methanearsonic acid by soil microorganisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1968, **16**: 17–20
- [23] Gao S, Burau RG. Environmental factors affecting rates of arsine evolution from and mineralization of arsenicals in soil. *Journal of Environmental Quality*, 1997, **26**: 753–763
- [24] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, **93**: 117–136
- [25] Tu C (涂从), Miao J-Y (苗金燕), He F (何峰). A study of availability of soil arsenic. *Journal of Southwest Agricultural University* (西南农业大学学报), 1992, **14**(6): 477–482 (in Chinese)
- [26] Lu Y-B (鲁艳兵), Wen Y-M (温琰茂). The factors affecting the availability of heavy metals of sewage sludge applied to soil. *Tropical and Subtropical Soil Science* (热带亚热带土壤科学), 1998, **7**(1): 68–71 (in Chinese)

---

作者简介 和秋红,女,1982年生,硕士.主要从事土壤环境演变与退化环境修复研究. E-mail: heqiu hong0201@163.com

责任编辑 肖红

---