

土壤环境中的砷及其生态效应

张国祥 杨居荣

华 珞

(北京师范大学环境科学研究所 北京 100875) (中国农业科学院原子能应用研究所)

摘 要

本文总结了国内有关砷的土壤背景值、土壤环境容量、土壤中的行为以及砷的作物生态效应等方面的研究进展;介绍了国内外有关防治土壤砷污染的措施及管理方法;展望了21世纪土壤砷污染及其生态效应的研究趋势。

关键词 土壤砷; 砷污染; 砷毒害

早在商代,我国劳动人民就开始了解并应用砷^[1]。至本世纪30年代初期,砷已被广泛应用于杀虫剂、防腐剂和医药试剂的生产,加之开矿、冶炼等开发活动的加强,砷引起的公害事件时有发生。我国自1956—1984年期间曾发生30余起砷中毒事件^[2],这些事实促使人们对砷污染的重视,并开展了环境中砷的分布、行为、污染效应、控制措施等研究,特别是对土壤砷污染进行了大量研究工作,取得很大进展。

我国研究土壤砷污染的工作始于70年代末,通过多部门多学科工作者的参与综合研究,取得了大量研究成果,在理论、方法及实际应用上,我国土壤砷污染研究已施于规范化、系统化。

1 土壤砷的背景值

土壤中砷的平均含量一般认为是5mg/kg(维诺格拉多夫,1954)或6mg/kg(Bowen,1966),最低值可小于0.1mg/kg,最高值可达数千甚至上万的mg/kg。我国土壤砷的背景值平均为9.2mg/kg。

我国土壤砷背景值具有以下特征:

呈地域性分异 我国各土纲土壤砷的自然含量顺序是高山土>岩成土>饱和硅铝土>钙成土与石膏盐成土>富铝土>不饱和硅铝土^[3],但全国土壤砷的背景值同时显现出地域性分异规律,各大自然区土壤砷背景值呈青藏高原区>西南区>华北区≈蒙新区>华南区>东北区;在东部冲积平原(黄河平原、长江平原、珠江平原)土壤中砷自然含量呈南北向地域分布,与其上游被侵蚀物质之间存在着地球化学共轭联系^[4],在我国北部荒漠与草原地带土壤砷自然含量从东到西呈明显地递减趋势^[3]。

母岩与气候组合类型是决定我国地带性土壤砷自然含量的因素 石英质岩石母质对土壤砷含量起着控制作用,而碳酸盐类岩石对土壤中砷含量控制作用则不强,硅酸盐与铝硅酸盐岩石母质对土壤中砷含量的控制作用介于上述二者之间,即土壤中砷含量既继承了母岩的特点,又受到不同气候条件下成土过程的影响,此外,土壤pH值、有机质、粘土组成及氧

化铁含量对土壤砷的背景值也有不同程度的影响,因此土壤中含砷量的变化是比较复杂的。

2 砷在土壤中的行为

进入土壤中的砷,通过径流机械作用、物理化学作用和生物作用,最终有3种汇:部分水溶性砷和粘土颗粒吸附砷随径流进入水体;绝大部分砷通过吸附—沉淀、离子交换、络合、氧化还原反应等理化作用滞留在土壤中以及由生物吸收而进入生物体内的。

土壤砷污染主要来自于灌溉水、肥料、农药,以及大气的降尘、降水等。砷进入土壤体系后,受土壤的性质及生化作用的影响,以不同的速率分配在土壤的各相中。

砷主要以下述几种方式存在于土壤中:(1)形成难溶性的砷酸盐(如砷酸钙、砷酸铝、砷酸铁等);(2)包蔽在其它金属难溶盐的沉淀中;(3)吸附在土壤粘粒和其它金属难溶盐的沉淀界面中;(4)存在于土壤颗粒的晶体结构中;(5)溶解在土壤溶液中。一些研究表明^[5],受砷污染的土壤砷都以无机态(5价砷)被土壤固定。

土壤中的砷以一定的形态分布着。通常在活性铁高的土壤中,砷以铁—砷形式存在;在活性铁低而活性铝或交换性钙含量高时,则主要以铝—砷或钙—砷形式存在,若活性铁、铝和交换性钙均少,则砷可能从土中流失。土壤中砷形态分布不仅可以反映砷的转化情况,而且还反映土壤砷固着效果、污染状况及危害水平。一般而言,易溶态砷、松散结合态砷有效性高,易被植物吸收或转化为水溶性砷,因而危害较大;钙型砷、铁氧化物包蔽态砷危害性较低,不易被生物吸收和进入水体。

砷在土壤中的纵向分布与土壤砷污染状况直接相关。在自然土壤中,砷受表层土中硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐等作用使之变成可溶性砷,并自上向下迁移,积累到中层,从而形成中层多、下层少的纵向分布特点。

此外,砷的迁移转化,除受物理化学因素影响外,土壤微生物还可以促使砷的转化,降低砷的毒性,还有些微生物能将土壤中亚砷酸氧化为砷酸。微生物的转化作用不仅影响土壤中砷的形态、分布,而且还影响砷的毒性。

总之,砷在土壤中的行为由两方面因素决定着,一是土壤具有使易溶性砷化合物转化为难溶化合物的固定能力;二是使难溶化合物变成易溶性砷化合物的能力。它们都与砷的种类、土壤类型、pH、Eh、微生物等密切相关。

3 土壤砷污染对植物的毒害

3.1 砷对植物生长发育的影响

一般认为,砷不是植物必需元素^[2],但植物在其生长过程中从外界环境主动或被动吸收砷,研究表明^[2]:土壤中微量砷可刺激植物的生长发育,其原因可能是砷的还原作用提高了植物细胞中氧化酶的活性,使土壤中不可给态磷有效化;砷可杀死或抑制危害植物的病菌从而减少植物的病害,有利于植物正常生长等。然而,土壤中过量的砷可危害植物的生长发育已为不少研究所证实。

砷主要由植物根部通过共质体途径进入体内的^[6]。过量的砷可降低伤流和蒸腾速率、抑制根系的活性、阻碍对水分、氮、磷、钾、镁、钙等养分的吸收和运输。植物表现为叶片脱落,根部伸长受阻,直至植物枯死。不同种类植物对土壤中砷污染的抗性不同,旱生植物抗性大于水生植物;禾谷类植物抗性大于豆类、黄瓜等蔬菜。

3.2 砷在植物体内的积累

研究表明^[7]，我国华南赤红壤、红壤地区，水稻、花生等的吸砷量与土中含砷量存在直线性、指数性、幂指数性3种类型的相关关系。受土壤类型、砷的种类与形态的影响，植物对砷的吸收有相当大的差异。因此，仅以土壤总砷量作为判断作物积累、危害的标准并不理想，而应以土壤有效态砷量作为危害标准更符合实际。

生长在冶炼厂附近的植物中，花椰菜叶片含砷量仅为5.5mg/kg，而草本植物叶片含砷量竟高达396mg/kg，两者相差70多倍^[2]。在北方，砷含量高达100mg/kg的土壤中，小麦籽粒的含砷量仍未超过食品卫生标准；而水稻只要生长在砷含量为12mg/kg的土壤中，糙米的含砷量就超过食品卫生标准。植物的不同部位中砷积累能力也不同，一般为根>茎叶>籽粒、果实，呈现出自上而下渐减规律。

研究表明^[8]，酸沉降物对砷污染效应有明显影响，沉积在土壤表层的砷氧化物，能被酸雨溶解，增加了对植物污染的可能性。据研究^[9]，在西南地区紫色土区，土壤pH每降低1个单位，砷的活度系数就提高1.2倍，即酸雨有诱发土壤砷污染的作用。

4 砷的土壤环境容量

土壤容量是指维持土壤正常功能前提下，其所能容纳污染物的最大负荷量。

制定砷对土壤—植物体系的基准时，以作物产量减产不超过10%、可食部分不超过国家颁布的粮食卫生标准为依据；制定土壤微生物体系的基准时，以生化指标>25%、微生物指标>50%为依据；采用区域输入、输出平衡模型，计算出土壤环境砷容量，表1列出我国主要类型土壤的砷容量^[10]。各土壤在该容量范围内，可保证地面水、地下水不发生污染，土壤生态处于良性循环，并具有良好的生产力和经济效益。

表1 我国主要土壤砷的临界含量(mg/kg)

土 类	临界含量	亚 类	临界含量	土 种	临界含量
灰钙土	25	灰 钙 土	25	普通灰钙土	25
				砂砾质灰钙土	25
褐色土	21	草甸褐色土	21	-	-
黑土	42	黑 土	42	薄层黑土	42
				中厚黑土	42
				深厚黑土	42
棕壤	30	草甸棕壤	30	-	-
黄棕壤	51	黄 岗 土	51	下蜀黄岗土	51
				盱眙黄岗土	42
				孝感黄岗土	60
紫色土	10	酸性紫色土	13	-	-
		中性紫色土	11		
		石灰性紫色土	10		
红 壤	47	红 壤	47	-	-
赤红壤	38	赤 红 壤	38	-	-
		潮 土	35		
砖红壤	45	砖 红 壤	45	-	-

5 砷污染的防治、调控及管理

防治、调控和管理土壤砷污染的方法有:

农业措施 主要采用换土、耕翻土层、改变植物栽培技术、施加改良剂及堆肥、更换作物品种和改变土地利用方式等。对于小范围轻度污染耕地,可采取换土耕翻土层,除去表层污染土(可用于制砖),换上新土或施入足够有机肥使之熟化,使土中砷含量低于临界含量;对于大范围的中度污染耕地,可施加石灰、磷酸及铁铝、钙、镁的氧化物,使之与砷生成不溶性物质而予以固定,抑制砷对植物的毒性,也可以在秋后越冬的旱田作物上施用马粪等降低可溶性砷浓度,减小土壤砷对植物的毒害;水田土壤砷污染治理可采用垄作栽培、浅水和排水栽培等措施,可有效地降低砷对水稻等的污染危害;合理使用含砷农药,重视砷制剂的用量及收获前的安全间隔期减少砷在植物体内的残留,使用尼古丁及硫二苯胺等替代砷杀虫剂农药等也是有效措施;对于砷污染严重的耕地,可采用改水作为旱作或改种抗砷性强的非食用性经济作物。若是特别严重污染耕地,可采用改变土地利用方式等措施,使之用于建筑、修路等。此外,在超标粮食中加入硒一类物质,可消除或减轻砷的毒性,这也是治理砷污染保护人体健康的卓有成效的补救措施。

减少土壤砷的输入 据统计⁽⁹⁾,重庆市近郊菜地中由污水灌溉输入砷为0.6克/亩·年,由大气沉降物的输入量为5.6克/亩·年,该地区砷污染主要是由大气降尘、污灌、城市垃圾和农药使用等途径输入土壤的,其他地区的情况也很相似。因此控制大气降尘和灌溉污水中的含砷量无疑会大大减少土壤中砷的输入,缓解土壤砷污染。

制定法律,加强监督 日本于1970年制定《土壤污染防治法》、《公害对策基本法》,1984年针对由再生废弃物引起的土壤污染制定了《农田土壤重金属蓄积管理基准》、《市区土壤污染暂定对策方针》,1987年制定《公害防治事业团法》,以健全的法律体系通过全社会对土壤砷污染进行管理,取得了很大进展⁽¹¹⁾。据日本环境厅的《环境白皮书》及有关资料报道⁽¹²⁾,自1970年实施恢复被污染土壤的对策以来,已完成防治措施土壤占砷污染农田面积的59%,砷污染农田面积由70年代中期的9490公顷减少为390公顷。我国在80年代制定了《农田灌溉水标准》,对于控制土壤砷污染起了一定作用。我们应继续学习和借鉴国外经验,加强立法工作。

6 21世纪的研究展望

现在全世界每年释放的金属污染物对于环境的毒害性已超过所有放射性和有机污染物的总和,其中以砷等重金属元素对土壤的污染尤为严重,欧洲、北美洲和亚洲的一些地区土壤中砷等重金属已远远超过自然环境净化能力。日本现在还有未治理或正在治理中的砷污染耕地390公顷,近年来又陆续发生因再生废弃物引起的土壤砷污染。我国受砷污染耕地的面积虽没有准确的资料,但仅湖北某地一处就有13万亩农田受砷严重污染。近年来,我国川、贵、云、陕地区也发生了多起区域性砷污染中毒事件。由此可见,要治理砷污染是一项长期性任务,至少还需几十年的时间。据一些研究者的预测,下个世纪的研究趋势有以下几方面:

砷的动位污染及其生态效应 砷的污染源有两大类,即因区域地球化学活动异常而产生的自然源和因人类生产经济活动而产生的人工源。对于人工源来说,随着科学的发展,替代砷制剂的研究将会更快发展,从而可减少含砷农药的使用,缓解一些地区的砷污染,但有

人预测将来人类对砷的需求量还会继续增加,特别是新合成的含砷高新技术材料会不断出现,它们在一些领域中不可缺少,而且短时期内还没有可替换材料,例如砷化镓是最近新合成的半导体材料,它同锗、硅相比具有禁带宽与电子迁移率大、发光性好、光电转换效率高、优良特性,用它制造的器件有较好的频率特性和耐高温特性的优点,因此它被广泛用来制造变容二极管、金属-半导体二极管、体效应管、场效应管等微波半导体器件,它还是制造半导体微光器的合适材料。它们一方面作为产品为人类服务,另一方面又因最终失去使用价值以废物形式进入环境而造成污染,这是一种新型的污染源,它是因产品报废进入土壤,污染环境,没有固定的排放位置,为动位源。由此产生的污染称为动位污染,其进入环境的方式、强度及生态环境效应都不同于前面所述的静位污染,人们还没有对它进行研究,对此知之甚少,缺乏相应的研究方法与控制措施,特别是这种污染常跨国家、跨地区污染转移,容易引发国际性环境纠纷,亟待人们去探索与研究。

有关土壤砷污染的基础研究有所突破 随着研究的深入,现有基本理论的发展与完善,可望在土壤砷污染系统各界面相的作用机理、砷与大量元素之间的相互作用机制特别是砷对营养元素的影响效应、污染-净化动力学机理等方面取得突破性进展,建立新颖实用的理论模型来指导实践。

砷的污染生态学研究进一步发展 一方面继续进行砷对植物种群、群落、生态系统等各个层次的宏观效应研究;另一方面深入分子水平,从砷对生物遗传基因的影响深度一方面继续进行砷对植物种群、群落、生态系统等各个层次的宏观效应研究;另一方面深入分子水平,从砷对生物遗传基因的影响深度来阐明植物抗性改变等砷的植物长期效应,这方面的进展将大大地促进砷污染防治的飞跃。

控制与治理措施得到进一步推广 研究成果将广泛应用于实践,充分利用理化与生物等相关学科的新成果建立砷污染土壤处理厂,使砷污染土地治理工业化、普遍化,提高土壤砷污染研究成果的经济和社会效益,这也是土壤砷污染及其生态效应研究的归宿与发展动力。

参 考 文 献

- [1] 凌永乐, 化学元素的发现, 科学出版社, 1981, 25-27.
- [2] 廖自基, 微量元素的环境化学及生物效应, 中国环境科学出版社, 1992, 124-162.
- [3] 魏复盛等, 中国土壤环境背景值研究, 环境科学, 1991, 12(4): 12-19.
- [4] 陈静生等, 我国东部冲积平原区水成土壤元素背景值地域分异规律, 环境科学学报, 1994, 14(1): 11-17
- [5] 王春旭、李生志等, 环境中砷的存在形态研究, 环境科学, 1993, 14(4): 53-57
- [6] 张素芹、杨居荣, 农作物对镉、铅、砷的吸收与运输, 农业环境保护, 第11卷第4期, 1992, 11(4): 171-175.
- [7] 张毅, 赤红壤、红壤中砷的污染效应、临界含量及土壤环境容量研究, 农业环境保护, 1992, 11(6): 256-260.
- [8] 张毅译, 酸雨对砷的潜在影响, 环境保护科学, 1991, (1): 72-74.
- [9] 杨学春等, 紫色土区重金属污染与迁移, 农业环境保护, 1992, 11(2): 61-65.
- [10] 土壤环境容量协作组, 中国主要类型土壤Cd、Pb、Cu和As的主要生态指标和临界含量, 环境科学, 1991, 12(4): 29-34.
- [11] 细田敏昭(日)(张向容等译), 土壤污染现状与今后的课题, 环境技术, 1990, 19(1): 24-29.
- [12] 日本国环境厅编, 环境白皮书, 日本环境出版社, 1989, 296-299.