

# 环境中的有机砷污染

李楠 夏立江

华珞

(北京农业大学资环学院 北京 100094) (中国农业科学院原子能研究所)

## 摘 要

环境中水生动植物体内的某些微生物有制造有机砷的功能。经调查已肯定内陆与海洋都分布着各种形态的有机砷,对环境造成一定污染。有机砷曾广泛应用于医药和农业,虽然在医药上现已限制使用,但在农业上作为除草剂、杀虫剂、脱叶剂等仍在广泛使用。目前已可以肯定某些形态的有机砷化合物对人体和动植物都会产生毒害。

**关键词** 有机砷; 环境; 污染

环境中的砷污染已普遍引起重视,围绕无机砷污染的研究开展得较广泛、深入。同时,对有机砷化合物在环境中的存在及作用也引起了人们的高度重视。有关有机砷化合物在自然界的分布、形态、对生物体的作用机制及给环境造成的污染和某些形态有机砷化合物的毒理等,都已有阐述,但很多问题还待进一步研究探讨。本文综述了某些天然有机砷化合物在自然界的存在及在特定条件下形态的转变,列举了目前尚使用的某些有机砷化合物及其作用机理,概述了某些形态有机砷化合物对人和动植物的毒害及致毒机理。此外还介绍了几种较先进的分析测试手段。

## 1 环境中的有机砷化合物

自然界存在的有机砷化合物常见的有 5 价的砷酸和亚砷酸,及砷化氢的衍生物。

它们的天然存在一部分是由某些海洋动植物在自身体内由无机砷化合物通过生物途径合成的,产物常是甲基化的砷酸和亚砷酸。有人对海藻进行过研究,一种叫杜氏藻的海藻可将吸收的无机砷酸盐绝大部分转化为脂肪族砷化合物。对 6 种海藻进行分析,有机砷含量占总砷量的 78%<sup>[1]</sup>。其中甲砷酸和二甲基次砷酸是藻类排泄的有机砷的主要形式。藻类生物体中还含有不少其他形式的有机砷<sup>[1]</sup>。在一些海洋鱼类和海生植物中,发现的有机砷化合物主要是砷甜菜碱<sup>[2,3]</sup>,有人在虾体内检测到含量丰富的砷甜菜碱<sup>[4]</sup>。王春旭等分析了几种海洋鱼类中不同形态砷的含量(表 1),有机砷在不同鱼中所占砷总量的比例均为优势<sup>[5]</sup>。

表 1 海洋生物体内不同形态砷的含量( $\mu\text{g/g}$ )

样 品	As(III)	As(V)	甲基砷酸	二甲基次砷酸	总砷
带 鱼	0.62	0.23	4.72	0.48	6.05
鳎 鱼	2.92	0.71	20.5	1.04	25.4
鲳 鱼	0.76	—	6.40	0.73	7.83
黄花鱼	0.45	0.12	4.92	—	5.63
海 带	10.3	3.12	2.03	1.21	16.80

此外, Challenger (1932)的研究结果表明,自然界存在的某些霉菌可把无机砷转化为有机砷。砷酸盐经某些霉菌作用,通过形成甲砷酸,一甲基次砷酸、二甲基次砷酸、三甲基氧化砷等中间体,最后转化为三甲基砷<sup>(1)</sup>。土壤中的土生假丝酵母菌,粉红粘帚菌和小刺青霉菌可把土壤中的甲砷酸、二甲基次砷酸转化为三甲基砷<sup>(6)</sup>。

Braman总结了砷的环境化学行为<sup>(7)</sup>。土壤和生物体中的微生物可使各种价态的有机砷和无机砷相互转化。不同形态的砷对环境与生物体的影响也不尽相同。某些有机砷化合物可在土壤中积累,如除草剂甲砷酸和二甲基砷酸<sup>(8,9)</sup>。它们还易从土壤中进入植物体内,而后生成砷的无机化合物从而进入食物链<sup>(10)</sup>。食物中的二甲基砷可溶在脂肪中积聚起来,因而在食物链中有累积作用。

自然界有机砷的分布并不均匀,海水中有有机砷占总砷量的比重较大。我国渤海海水中有有机砷的含量可达到砷总量的40%—70%。而内陆地区土壤中有有机砷占土壤中总砷量约25%左右<sup>(11)</sup>。

## 2 有机砷化合物的应用

50年代初,开始人工合成有机砷化合物,在农业上作为杀菌剂、除草剂和杀虫剂。如福美甲砷(双-二甲基二硫代氨基甲酸甲砷),月桂砷(MALS)、甲基硫氢化砷(DTAS)、甲基砷酸铁铵(MAF)、甲基砷酸钙(MAC)、甲基砷酸钠等,它们对杀灭和防治某些植物病毒有良好效果。但由于它们的毒性,近年来各国对它们的使用都有所控制。对脲苯砷酸和对硝基苯砷酸可用来抑制火鸡的组织滴虫<sup>(1)</sup>,对氨基苯砷酸和3-硝基-4-羟基苯砷酸可刺激鸡和猪的食欲,美国食品和药物管理局允许上述4种有机砷化合物为家禽和猪的饲料添加剂<sup>(12)</sup>。

二甲基次砷酸可作为棉花摘前的脱叶剂使用,以利于机械化摘。

甲砷酸和二甲基砷酸的钠盐是用得最广的有机砷除草剂,也被称为卡可基酸<sup>(10)</sup>。砷酸类作为除草剂是通过破坏酶系统而起到抑制生长的作用,杀伤作用较慢,具有低急性毒性<sup>(10)</sup>,作用初期是使叶变黄,脱水变枯而死亡,整个植株发育终止,组织解体<sup>(1)</sup>。

有机砷化合物作为医药已有很长历史。治疗失眠症的对氨基苯砷酸是第一个有药用价值的有机砷化合物。后来合成的偶砷化合物砷凡纳明可治疗某些感染性疾病。自80年代以来这类药物由于它们存在一定的毒性而逐渐被其他一些新药所取代。

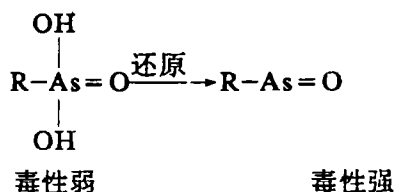
## 3 有机砷化合物的毒性与污染

人们普遍认为,有机砷化合物的毒性远低于无机砷化合物。在无机砷化物中以砷化氢(通常称为砷,可视为有机砷)毒性最大,接触 $5000\text{mg}/\text{m}^3$ ,可立即致死,接触 $750\text{mg}/\text{m}^3$ ,30分钟内死亡,接触 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ,30分钟后死亡<sup>(13)</sup>。急性肾功能衰竭是砷化氢中毒的临床特征<sup>(13)</sup>。半导体工业中常用 $\text{AsH}_3$ ,因而出现过一些中毒病例,砷化氢中毒有以下几方面的反应:溶血性贫血,血尿与蛋白尿,早期出现黄疸,肝脏肿大,呼吸困难,肺水肿等,重症病人则有神经错乱、昏睡、谵语等症状<sup>(14)</sup>。

在有机砷化合物中,以低分子量的,易挥发的脂溶性化合物对有机体的作用最明显<sup>(13)</sup>。最早发现有较强毒性的是三甲基砷。在19世纪,英国及德国发生过一些家庭的砷中毒事件,经研究认为这与住宅的房内墙壁纸中的染料无机砷,由某些霉菌转化为具有挥发

性的有机砷有关。但当时并不清楚此有机物的结构，直到1932年才确定这种挥发性有机砷是三甲基砷。用地鼠对三乙基砷的毒性进行的试验表明，皮下一次注射三乙基砷橄榄油液75mg/kg，染毒6小时，地鼠的血红蛋白与红细胞数明显低于未注射的对照鼠组，但无溶血作用，研究者因此认为，三乙砷毒性虽低于砷化氢，但比三甲砷高10倍<sup>[15]</sup>。因而砷化氢的衍生物是公认的毒性较大的有机砷。

3价的亚砷酸具有较强的毒性，它往往可由5价的砷酸或亚砷酸在生物体内转化而成。例如作为杀锥虫药的5价有机砷化合物本身毒性并不大，但进入动物体后，部分被还原为3价砷，开始有了较强的杀虫活性<sup>[16]</sup>。



很多人工合成的有机砷酸、亚砷酸、亚砷酰之所以被用来作为杀菌和除草剂，是由于这些化合物中的5价砷在生物体内能转化为3价亚砷酰，而3价亚砷酰能和植物或微生物体内带有巯基的酶作用而抑制了酶的活性。

第二次世界大战期间，侵略者使用的Lewisite毒气，属于有机砷类化合物，它的作用也是与带有-SH的酶相结合，从而使人畜发生糜烂性溃疡。而BAL(British Antilewisite)解毒剂的问世，它可以替代酶而与砷化物结合。

毒理学家认为，二甲基次砷酸钠和砷酸钠对于胚胎是强的致畸、致突变物，如直接作用于动物胚胎的话，可引起胚胎重量减轻和畸形。畸形主要表现为露脑、小头、开眼、短尾或无尾，还可引起胚胎死亡<sup>[17]</sup>。

一定量的有机砷化合物对农作物的生长发育具有抑制作用，当每亩水稻施用2公斤甲基砷酸钙时，水稻的生长已受到抑制，表现为瘪壳率大幅度增加，畸形粒明显增多，产量显著下降，当甲基砷酸钙的施用量为每亩3公斤时，水稻的生殖生长受到严重影响，以致颗粒无收<sup>[18]</sup>。这个结果表明有机砷对某些农作物有毒害作用。有机砷对水稻的毒害作用比无机砷强，无机砷被水稻吸收后，主要积累于根和茎叶部分。而有机砷不仅在根、植株、茎叶部积累，还向籽粒处转移，从而影响籽粒的发育<sup>[18]</sup>。

也有很多研究发现，有机砷被人或动物食入后，可被迅速排出体外，其化学结构不变，人体代谢过程中，可使无机砷甲基化生成甲基砷酸，甲基砷酸可进一步甲基化生成二甲基砷酸，由尿中排出<sup>[19]</sup>。但是，甲砷酸盐和2,4-滴盐及2,4,5-滴盐的混合物对牛的毒性极大，如长期喂食，可导致砷在肝脏和肉中的积累<sup>[20]</sup>。另外，还有大量实验证明，海洋动物体内含有大量有机砷，但对食用者不表现毒性或毒性较低。长期食用未见到有严重毒害<sup>[5]</sup>。

从大量文献报道的分析中看出，有机砷酸、次砷酸对某些病毒和植物有抑制和毒害作用。但对人体和动物体的毒害较小。砷化氢的衍生物亚砷酰对人畜毒性较大，可抑制有机体中含-SH酶的活性。

#### 4 有机砷化合物的检测方法

有机砷化合物的检测除可用常规的总砷量测定外,可直接依靠色谱仪。以下是几种用于测有机砷的气相色谱及检测器<sup>[21]</sup>。

- (1) 气相色谱—火焰离子化检测器; 检出限 1ngAs。
- (2) 气相色谱—电子捕获检测器; 检出限 0.2ngAs。
- (3) 气相色谱—石墨炉原子吸收检测器; 检出限 0.05ngAs。
- (4) 气相色谱—微波发射光谱联机。

由于自然界中某些微生物作用,可产生天然有机砷化合物。同时,有机砷化合物在农业上作为除草剂、杀虫剂、脱叶剂等仍在使用的,所以,内陆与海洋均不同程度地存在着有机砷污染问题。我们认为对不同形态有机砷在自然界的分布及其毒理还应作更深入的研究。

#### 参 考 文 献

- [1] 王连生等编译,环境中的有机金属化合物,南京大学出版社,1989。
- [2] Shiomi, K., Shinagawa, A., Azuma, M., Yamanaka, H., Kikuchi, T., *Comp Biochem Physiol*, 1983, 74: 393-396.
- [3] Fukui, S., Hirayama, M., Sakagami, Y., *Food Hyg. Soc., Japan*, 1981, 22: 513-519.
- [4] Edmonds, J. S., Francesconi, K. A., *Nature*, 1981, 289: 602-604.
- [5] 王春旭等,环境中砷的存在形态研究,环境科学,1993, 14(3) 53-57。
- [6] Cox, D.P., Alexander, M., *Bull. Environ. Contam., Toxicol*, 1973, 9: 84-88.
- [7] Braman, R.S., *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 1975, 7: 108-123.
- [8] Braman, R. S., Foreback, C. C., *Science*, 1973, 182: 1247-1249.
- [9] Woolson, E., Kearney, P., *Env. Sci. Technol.*, 1973, 7: 47-50.
- [10] H.H.麦尔尼科夫 李巍民等译,农药与环境,化学工业出版社,1985,274。
- [11] 戴开平等,环境试样中痕量砷的形态分析研究,环境科学,1993, 14(3):26-31。
- [12] OHutzinger主编(丁国斌等译),环境化学手册,中国环境科学出版社,1988, 36。
- [13] H. Φ. 依兹麦罗夫主编(郑乃彤等译),环境中常见污染物,中国环境科学出版社,1989。
- [14] 井上尚英,产业医学,1989, 2(6): 54-57。
- [15] 高桥启子,日卫志,1990, 45(1): 538。
- [16] 山本出深见顺主编,农药的生物活性和作用机制,化学工业出版社,1990, 343-344。
- [17] 毛德寿等,环境化学毒理学,辽宁大学出版社,1986, 23。
- [18] 李生志编著,砷污染与农业,科学普及出版社,1989, 26。
- [19] Johnstone, R. M., *Metabolic Inhibitors*, ed by Hochster, R.M. et al. Academic Press. 1963, 2: 99.
- [20] Diskinson, J., *Am. Vete. Res.*, 1972, 33:1889-1892.
- [21] 王连生,有机污染物化学,科学出版社,1991, 297。