

土壤中砷污染研究进展

蒋成爱¹ 吴启堂¹ 陈杖榴²

(1 华南农业大学资源环境学院 广州 510642; 2 华南农业大学兽医学院 广州 510642)

摘 要 本文综述了土壤中 As 污染的主要污染源,土壤中主要含 As 化合物的形态及转化,土壤对 As 的吸附缓冲行为,土壤 As 对植物和微生物的生态毒理及微生物在 As 不同形态转化中的作用等方面的研究成果;并分析了尚需加强研究的方面。

关键词 土壤;砷形态;吸附;氧化还原;微生物转化;生态效应

中图分类号 S154.1

砷(As)是亲S元素,在地壳中以硫砷矿(雌黄 As_2S_3 ,雄黄 As_4S_4 ,砷硫铁矿 FeAsS)存在或者伴生于Cu、Pb、Zn等硫化物。由于As在许多行业的广为应用,通过开采、加工、使用、废弃等过程使其大量残留到土壤中,造成世界范围内土壤中As污染普遍存在^[1,2]。As并非生物体内的必须元素,砒霜(As_2O_3)是众所周知的剧毒物,As还可引起皮肤癌、膀胱、肝脏、肾、肺和前列腺以及冠状动脉等疾病和所谓黑足病等慢性As中毒^[1,3]。人们非常关注土壤中As污染的迁移转化和生物有效性^[4]。本文就土壤中As污染的来源和主要形态、土壤胶体对As的吸附行为、生态效应,微生物的转化等作用作一个综述。

1 土壤中As的主要污染源

土壤中As的本底主要来源于成土母质,其浓度大小和分布由成土过程的环境因素所决定;虽然相对于成土母质有了明显的富集,但一般不会超过15 mg/kg(除一些特殊的富As地区外)^[5,6]。造成土壤污染的高浓度As主要来源于各种各样的人为源:制造业:As₂O₃是制造工业中作为原料As使用的主要形态,包括陶瓷和玻璃,电子产品,涂料,去污剂,化妆品,烟花爆竹等的制造^[7];以及作为一个微量成分做成Cu-As合金增强金属的防腐性^[8]。采矿业:As矿作为Pb、Zn、Cu和Au矿伴生成分的As,会随着采矿和冶炼过程,造成大气、土壤,沉积物、河流和地下水的污染,由此造成的农业土壤中As污染有过大量的报道^[1,9]。煤炭:煤炭中含As 2~82 mg/kg,但褐煤中可高达1500 mg/kg,一方面它们在露天堆放中会直接释放一部分到大气中;另一方面在使用中产生As污染,如火电厂燃煤产生的飞灰和

灰渣中含有大量的As,特别是粒径较小的飞灰^[10~12]。

制革厂的废物:亚砷酸钠曾被用来作为动物皮毛处理的杀虫剂,使用后的废弃液排放到土地上,可造成表层土和亚表层土分别高达435和1010 mg/kg的污染^[13]。林业:由于砷化物可用作木材保护的优良性能,特别是砷铬酸铜型(CCA),全球的使用量每年以1%~2%的比率增长,而在美国木材保护占了1990年所需As量的70%,我国每年大约生产24000万m³的木材,如果都用CCA处理,需要CCA 13万t/年^[14,15]。农业:砷化物曾经或正被广泛用于农业中做杀虫剂、消毒液、杀菌剂和除草剂;另外一些化肥中也含有一定量的As。从19世纪末以来,DDT, PbAsO₄, CaAsO₄, MgAsO₄, ZnAsO₄, Cu(CH₃COO)₂·3Cu(AsO₂)₂, Zn(AsO₂)₂,被广泛用作果园的杀虫剂。不同的喷洒方式造成不同程度和范围的污染,砷化物可通过沥滤和挥发从土壤中消失。砷化物在20世纪50年代前也被广泛用作控制扁虱、跳蚤等的消毒液,其残留的As污染很严重^[11,16,17]。无机砷化物被用作广谱的土壤杀菌剂和除草剂,由于难降解和毒性,现已被有机As除草剂如甲基膦酸取代,虽然它们对哺乳动物毒性较少,但能在土壤中持久存在并且可为植物所利用^[18]。Charter et al^[19]调查分析爱荷华市场上的各种P肥发现:甲氨磷(MAP)、二氨磷(DAP)和P矿粉(PRs)分别含As 8.1~17.8 mg/kg、6.8~12.4 mg/kg和3.2~32.1 mg/kg。

2 土壤中As的主要形态与价态及其转变

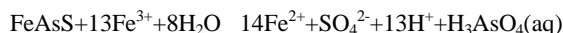
As在土壤中可形成许多无机的和有机的形态,但大部分是无机形态的,包括3价或5价;土壤中主要砷化物其离解常数见表1^[20]。

表1 土壤中主要的砷化物及离解常数

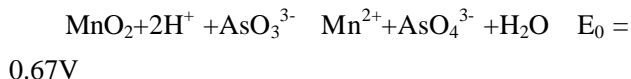
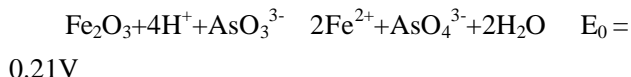
Table 1 Major arsenide and dissociation constant in the soil

	无机态	有机态			
			pK ₁	pK ₂	pK ₃
As(III)	As ₂ O ₃ ,	CH ₃ AsH ₂ ,	H ₃ AsO ₃	9.22	12.13
	AsCl ₃ , AsH ₃	(CH ₃) ₂ AsH,			
	As ₂ S ₃ , H ₃ AsO ₃	(CH ₃) ₃ As			
As(V)	H ₃ AsO ₄	CH ₃ AsO(OH) ₂ , (CH ₃) ₂ AsO(OH),	H ₃ AsO ₄	2.20	6.97
		(CH ₃) ₃ AsO,			
		(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COOH,			
		(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH,			
		H ₂ NC ₆ H ₄ AsO(OH) ₂			
		Cu(CH ₃ COO) ₂ ·3Cu(AsO ₂) ₂			
			CH ₃ AsO(OH) ₂	4.19	8.77
			(CH ₃) ₂ AsO(OH)	6.27	
					11.53

许多研究表明：土壤的pE和pH对土壤溶液中As形态的影响非常大，升高pH或者降低pE都将增大可溶态As的浓度。在氧化性土壤（pE+pH>10）中，As(Ⅲ)为主要形态；而As(Ⅲ)是还原条件下（pE+pH<8）的主要形态；当土壤溶液中pH为4~8时，常见形态为H₃AsO₃，H₂AsO₄⁻，HAsO₄²⁻。它们在土壤或沉积物中都可发生化学或微生物的氧化还原作用，并进行甲基化^[20~23]。Deuel and Swaoboda^[24]发现被洪水淹没的土壤中As(Ⅲ)的浓度会增加，因为淹水后，对As(Ⅲ)有很强亲和力的3价铁氧化物被还原为溶解度较大的2价铁氧化物，释放出所吸附的As。地下水中毒砂或含As的黄铁矿引起的中毒情况与此相似，其化学机制为：



世界卫生组织规定地下水中As的上限标准为0.05 mg/L^[25]。Onken和 Hossner在温室中用含As 25 mg/kg 的Na₂AsO₃或Na₃AsO₄处理2个冲积土(地中海淤泥黏土和波蒙特黏土)，改变土壤中氧化还原电位，10天后分析土壤中As形态和浓度，结果发现，地中海淤泥土壤中约有50 %的As(Ⅲ)会变成As(Ⅴ)，约有80 %的As(Ⅲ)还原成As(Ⅲ)，100 % As(Ⅲ)到As(Ⅴ)的转变则还未见有报道^[26]。As(Ⅲ)向As(Ⅴ)的转变说明As(Ⅲ)在还原条件下（(pE)+pH<8，且pH<6)的热力学稳定性，但许多研究仍然发现在上述的还原条件下仍存在As(Ⅲ)，可能是因为Fe、Mn氧化物的存在：



3 土壤对 As 的吸附作用

3.1 吸附机制

吸附和解吸作用是影响土壤中含 As 化合物的迁移、残留和生物有效性的主要过程^[27]。尽管砷化物在土壤中多以带负电的砷氧酸根离子存在，但土壤溶液中的砷氧酸根仍然可与土壤成分通过化学吸附或配位体（磷酸根）交换形成内表层的复合物，即专属吸附；只是吸附的量是有限的，但在一些酸性土中，存在带正电荷的黏土，由于静电作用使吸附显著增强^[21]。单一矿物的吸附研究表明：氧化性表面对 As 有很强的亲和力，尽管氧化物的反应性会因 pH、电荷密度及土壤溶液组成不同而有很大的变化^[1]。通过 X 线散射和扩展的荧光原子吸收、红外光谱对针 Fe 矿和其他水合铁氧化物的测定结果表明：吸附时形成了 Fe-As 双核或单基（30%左右）配体化合物。比表面大时形成双核配体化合物，反之则形成单基^[28, 29]。吸附后砷化物可在 Fe、Al 氢氧化物矿物胶体表面进一步发生二次沉淀，其过程为可溶态的 As 形态被土壤胶体吸附后，继续被迁移到胶体内层的水化层，经过一段时间的转运，浓缩在水化矿物层的 As 到一定程度后，便形成沉淀；在酸性土和碱性土中分别形成砷酸铁或砷酸铝和砷酸钙。随着 pH 的增加，后者的溶解度逐渐减少，而前者则不断增加^[21]。研究表明吸附后也会形成 Fe-As、Ca-As、Al-As 配合物，但是这些配合物的具体化学性质还不是很清楚^[22, 30]。

3.2 吸附动力学

多数情况下，吸附是一个先快后慢的两步模型；因为缺乏快速的样品收集方法，快速步骤的具体进行过程不太清楚，但新型的压力泵释放技术（Pressure-pump）有助于解决这个问题^[31]。Pierce

and Moore^[23] 报道 pH 为 7 时, 15 分钟内可完成最大吸附量的 90%。吸附速率受土壤 pH、吸附表面、吸附剂浓度等的影响。一般来说在 pH 较低时, 吸附较快, pH 较高时, 吸附较慢, 特别是 pH > 7 后; 通过静电作用进行的 As 吸附是一个快速反应, 而化学吸附则相对较慢。有各种不同的模型用来描述吸附-解吸的动力学过程, 但对 As 的吸附以 Elovich, Freundlich 修正方程拟合最好^[21, 32~35]。

3.3 影响吸附的因子

土壤质地、矿物成分的性质、pH 和竞争离子的性质都会影响到吸附过程; 其中土壤的矿物成分和 pH 是两个最重要的因子, 而且这两个因子联合起作用。

3.3.1 土壤成分的影响 相关研究表明黏土的数量和黏土矿物成分的性质控制着土壤 As 的吸附, Fe 和 Fe 包被的黏土对于 As 的吸附-脱附有很重要的作用, Ti 氧化物次之^[32, 36, 37]。Lund and Fobian^[38] 报道 As 在土壤 A、B 层的吸附分别与有机质和 Mn、Fe 和 Al 氧化物的含量有关。Oscarson 等^[39] 的研究表明 Mn 氧化物 (锰钾矿和水钠锰矿) 在土壤溶液中 As() 和 As() 之间的转化中起了很重要的作用, 吸附顺序为: $\alpha\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2$ 。一些研究认为, 土壤有机质含量与土壤对 As 的吸附量之间并没有较好的相关性; 在我国, 土壤对砷酸根的吸附量有如下规律: 黄土 < 黑土 < 黄棕壤 < 砖红壤 < 红壤^[34]; 所以富含 Fe、Al 化合物的酸性、弱酸性红壤是 As 难以通过的地球化学屏障, 具有相当强的固 As 作用^[40]。

3.3.2 pH 的影响 pH 对土壤吸附 As 的影响非常大, 因为可以同时影响 As 的形态和土壤胶体的表面电荷。相关研究指出高岭土和蒙脱石吸附 5 价 As 的最佳 pH 为 4~6, 而 3 价 As 分别为 4~9 和 7^[41, 42]。Fe、Al、Mn 等氧化物、碳酸盐矿物的零等电位点分别为 7~10、6、2、7~10, 但碳酸盐矿物在酸性土中不能稳定存在; 当土壤 pH 低于等电位点时, 这些矿物胶体带正电, 反之, 则带负电。而一般土壤的 pH 不会超过 9, Mn、Al、Fe 等矿物和黏土表面在酸性土中对砷酸根的吸附起了很重要的作用。而 Mn、Al、Fe 的氧化物和氢氧化物在 pH 分别超过 3, 5, 8 及 4 时对 As 的吸附便受限制了, 而碳酸盐矿物在 pH 为 7~9 时吸附砷酸根^[21]。Xu H 等^[43, 44] 研究了 As(), As(), MMAA (单甲基胂酸) 和 DMAA (二甲基胂酸) 在氧化铝、赤铁矿和

石英砂中的吸附, pH 对 4 种形态的吸附都有强烈的影响, 在 pH 为 4~9 的范围内, As(), As(), MMAA 和 DMAA 的主要形态分别是 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 、 H_3AsO_3 、 $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$; 而氧化砷和赤铁矿的等电点为 6.5~7, 石英砂则为 2; 当 pH 超过 7 时, 矿物胶体表面带负电居多, 会抑制带负电砷化物的吸附。

3.3.3 竞争离子的影响 大量的有机、无机离子在土壤和溶液中存在, 如 Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 及来源于土壤根系的分泌物、植物残留物的降解物等有机离子。这些离子因与 As 竞争吸附位点而不同程度地影响土壤对 As 的吸附。普遍认为 PO_4^{3-} 或 MoO_4^{3-} 可替换土壤已吸附的 As, 同时土壤中的 P 也会显著地抑制土壤 (特别是黏土矿物) 对 As 的吸附; 但 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 As 吸附影响很少, 可能是因为它们与 As 的吸附机制不同。用很高浓度的 PO_4^{3-} 溶液可替换出土壤中总 As 的 77%, 同时水溶性的 As 可被重新分配到土壤剖面的更低层。尽管 PO_4^{3-} 会增加 As 的可溶性, 但 As 的脱附仍取决于土壤质地, 如在火山土壤中加入 PO_4^{3-} 并不会使 As 的浓度有所变化。因为火山土中大量的水铝英石矿物使其含有高浓度的固定态阴离子和较高的 pH 缓冲容量^[45~47]。

4 土壤中的 As 和植物

砷化物被广泛用于农业中作杀虫剂和除草剂。人们关注于农业土壤中 As 的累积和其可能的作物毒性。一般认为 As 在大多数植物的可食部分的累积通常都较低, 很少能累积到危及到人体和动物健康的浓度, 因为在这之前的植物中毒已经发生。植物吸收 As 主要通过根系, 其最高浓度在植物的根部和块茎部。不同植物对 As 的敏感性不同。在含 As 0~500 mg/kg 砷酸钠的土壤中, 植物的敏感性有如下的顺序: 绿豆 > 利马豆荚 = 菠菜 > 萝卜 > 西红柿 > 卷心菜。不同形态的 As 对不同植物中毒的症状和严重性都有差异, 在较高 As 浓度 (0.05, 0.20, 0.80 mg/L) 时, 水稻按 As() > MMAA > As() > DMAA 的顺序来吸收 As; 总 As 浓度并不能很好地反映其在土壤中的有效性, Woolson 等人指出水溶性 As 浓度与植物有效性的相关性好过与总 As 的相关性, 土壤中有效 As 的含量与 pH、Eh 以及 Fe、Al、黏土和有机质含量有关, 而测得的有效 As 浓度与所使用的提取剂有关^[1, 48~55]。

在 As 污染严重的尾矿中也有一些 As 的耐性植

物如蒙塔那菊(*Jasione montana*)、*Calluna vulgaris*、细弱剪股颖(*Agrostis tenuis*)、葡茎剪股颖(*Agrostis stolonifera*)、*Flaveria trinevia*(Gaika Weed)和狗牙草(*Cynodon dactylon*)^[56]等。我国昆明滇池水体中凤眼莲(*Eichhornia crassipes*)对As有良好的积累作用^[57]，韦朝阳等^[58]通过对中国两个典型As矿区(炼As区)土壤与植物的系统调查与采样分析,发现蜈蚣草(*Pteris vittata*)、剑叶凤尾蕨(*Pteris ensiformis*)、酸模(*Rumex acetosa*)、苕麻(*Boehmeria nivea*)和蟋蟀草(*Digitaria sanguinalis*)等若干种植物对As具有极强的耐性和不同程度的富集能力。最近几年一些As超累积植物如蜈蚣草(*Pteris vittata*)，大叶井口边草(*Pteris cretica* L.)，*Pityrogramma calomelanos*，含羞草(*Mimosa pudica*)，灌木马拉巴牡丹(*Melastoma Malabathricum*)相继被发现，人们正在通过先进的分析测试技术研究As在植物体内的形态分布和迁移转化及其P等对其吸收的影响，探讨其累积机制，尝试用它们来修复污染土壤^[57~65]。

5 土壤 As 和微生物

As可单独或者与其他重金属联合作用减少土壤中微生物(细菌、放射菌、真菌和线虫等)的数量和降低酶的活性，As(Ⅲ)和As(Ⅴ)对土壤微生物的影响因土壤类型和微生物的种类而异^[1, 66]。在砂质土，As(Ⅲ)抑制细菌的生长，而适量的As(Ⅴ)却刺激生长。总的来说，两种砷化物对放线菌和真菌影响不大，低浓度时能够提高固氮酶(*Azotobacter* sp)和反硝化酶的活性，而高浓度则对上述二种酶有强烈的抑制作用；As(Ⅲ)可使土壤中脱氢酶的活性降幅达30%，也会显著降低脲酶、硫酸脂酶和固氮菌的活性^[66~72]。

生物转化对于土壤中As的再分布是很重要的，格鲁德夫用生物技术就地处理含As污染的土壤，发现As由表土层转移到较深的B₂层，并以硫化物沉淀下来，并且转移和沉淀分别是由嗜酸的硫铁氧化杆菌和厌氧的硫酸还原杆菌完成，微生物对As的生物转化(甲基化、去甲基化、氧化和还原)因其潜在的修复作用使其倍受关注^[73~75]。氧化细菌最早在1918年从牲畜的消毒液中分离出来，此后更多能氧化As(Ⅲ)的异养型细菌如粪产碱杆菌(*Alcaligenes faecalis*)被鉴定出来，它们大多属于杆菌属(*Bacillus*)或假单胞菌属(*Pseudomonas*)，但有关氧化菌的研究还是很有限^[21, 76, 77]。一些微生物如荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)、酒精酵母、瘤

胃菌(*rumenbacteria*)、蓝细菌(*cyanobacteria*)等在厌氧时可将As(Ⅲ)还原为As(Ⅴ)^[78]。无机As的细菌甲基化已被广泛研究，能将无机As直接还原为肿的微生物只有细菌，且只能形成在厌氧时稳定存在的二甲基肿；甲基化细菌是一个非常丰富的细菌群落，As(Ⅲ)的甲基化包括：As(Ⅲ)的还原，及随后辅酶M对As(Ⅲ)的甲基化。有少数的真菌和藻类也能将单、二甲基肿酸还原为易挥发的三甲基肿如土生假丝酵母(*Candida humicola*)、玫瑰色胶霉(*Gliocladium reoseum*)、青霉(*Penicillium* sp.)、帚霉属(*Scopulariopsis*)和曲霉属(*Aspergillus*)等，但一些其他阴离子特别是PO₄³⁻可以抑制上述的还原过程^[21, 79]。有些微生物可在大范围内进行甲基化，而有些只能在非常有限的基质和土壤条件下进行甲基化^[1]。一些非生物的因素如pH，温度和氧化还原条件及一些特殊的化学物质如磷酸根、硒酸根等都会影响土壤中As的甲基化^[21]。

6 研究展望

关于土壤中As的环境行为人们已经进行了大量的研究，得出了丰硕的研究成果，但在以下几方面仍然不足，需要开展：

(1) 有关土壤环境中微生物控制As形态的具体路径和动力学过程的研究，及如何量化微生物对土壤中As的转化和迁移影响的程度，长期的微生物的活动对As形态转化和吸附-解吸过程的影响。

(2) 被土壤胶体吸附As的解吸过程和动力学及其产生的环境危害等方面的研究。

(3) 有机质对土壤中As的吸附影响研究。

有机砷化物在土壤中的长期生态效应研究。

(5) 探索土壤As污染的长期高效可行的微生物和植物修复技术。

参考文献

- 1 Smith E, Naidu R, Alston AM. Arsenic in the soil environment: A review. *Advance in Agronomy*, 1998, 64: 149 ~ 195
- 2 赵其国. 发展与创新现代土壤科学. *土壤学报*, 2003, 40 (3): 321 ~ 327
- 3 孟紫强主编. 环境毒理学. 北京: 中国环境科学出版社, 2000, 146 ~ 157
- 4 王慎强, 陈怀满, 司友斌. 我国土壤环境保护研究的回顾与展望. *土壤*, 1999, 31(5): 255 ~ 260

- 5 翁焕新, 张育宇, 邹乐君, 张兴茂, 刘广深. 中国土壤中砷的自然存在状况及其成因分析. 浙江大学学报 (工学版), 2000, 34 (1): 88 ~ 92
- 6 National Research Council of Canada. Effects of Arsenic in the Canadian Environment NRCC no. 15391. Ottawa, Canada., 1978
- 7 Leonard A. Arsenic. In: Merian E, in cooperation with Clarkson, et al. eds. Metals and their compounds in the environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. 2nd ed. Weinheim, VCH, 1991, 751 ~ 773
- 8 Nriagu JO. Arsenic: Historical perspectives. In: Nriagu JO. ed. Arsenic in the Environment: Part I. Cycling and characterization. Wiley & Sons, New York, 1994, 3 ~ 15
- 9 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 张国平. 矿山环境中(重) 金属的释放迁移地球化学及其环境效应. 矿物学报, 2001, 21 (2): 213 ~ 218
- 10 Adriano DC, Page AL, Elseewi AA, Straughan I. Utilization and disposal of fly ash and other residues in terrestrial ecosystems: A review. J. Environ. Qual., 1980, 9: 333 ~ 344
- 11 Beretka J and Nelson P. The current state of utilisation of fly ash in Australia. In "Ash - A Valuable Resource". South African Coal Ash Association, 1994, 1: 51 ~ 63
- 12 张军营, 郑楚光, 刘晶, 刘迎晖, 王泉海. 燃煤砷污染和抑制研究进展. 煤炭转化, 2002, 25 (2): 23 ~ 28
- 13 Sadler R, Olszowy H, Shaw G, Bilton R, Connell D. Soil and water contamination by Arsenic from tannery waste. Wat. Air Soil Poll., 1994, 78: 189 ~ 198
- 14 Loebenstein JR. Arsenic In "Minerals Yearbook 1990". U. S. Govt. Printing Office, Washington DC, 1993, 167 ~ 170
- 15 彭长宏, 唐谟堂. 砷污染防治与含砷木材防腐剂的开发应用. 安全与环境学报, 2001, 1 (4): 10 ~ 13
- 16 王真辉, 林位夫. 农田土壤重金属污染及其生物修复技术. 海南大学学报(自然科学版), 2002, 20 (4): 386 ~ 393
- 17 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 赵谨, 郑德圣. 土壤中重金属污染现状与防治方法. 土壤与环境, 2002, 11 (1): 79 ~ 84
- 18 Vaughan GT. Investigation Report CET/LHIR 148: The environmental chemistry and fate of arsenical pesticides in cattle tick dip sites and banana plantations. CSIRO, Division of Coal and Energy Technology, Centre for Advanced Analytical Chemistry, Sydney, Australia, 1993
- 19 Charter RA, Tabatabai MA, Schafer JW. Arsenic, molybdenum, selenium, and tungsten contents of fertilizers and phosphate rocks. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1995, 26: 3051 ~ 3062
- 20 Brannon JM and Patrick JrWH. Fixation, transformation, and mobilization of Arsenic in sediments. Environ. Sci. Technol., 1987, 21: 450 ~ 459
- 21 Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. Water, Air and Soil Pollution, 1997, 93: 117 ~ 136
- 22 Masscheleyn PH, Delaune RD, Patrick JrWH. Effect of redox potential and pH on Arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ. Sci. Technol., 1991, 25: 1414 ~ 1418
- 23 Marin AR, Masscheleyn PH, Patrick JrWH. Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on Arsenic uptake by rice. Plant and Soil, 1993, 152: 245 ~ 253
- 24 Deuel LE, Swoboda AR. Arsenic solubility in a reduced environment. Soil Sci. Am. Proc, 1972, 36: 276 ~ 278
- 25 Das D, Samanta G, Mandal BK, Chowdhury TR, Chanda CR, Chowdhury PR, Basu GK, Chakraborti D. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India. Environ. Geochem. and Health, 1996, 18: 5 ~ 15
- 26 Onken BM, Hossner LR. Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. J. Environ. Qual., 1995, 24: 373 ~ 381
- 27 尚爱安, 刘玉荣, 梁重山, 党志. 土壤中重金属的生物有效性研究进展. 土壤, 2000, 32(6): 294 ~ 301
- 28 Waychunas GA, Rea BA, Fuller CC, Davis JA. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS study of geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. Geochem. et Cosmochim. Acta, 1993, 57: 2251 ~ 2269
- 29 Waychunas GA, Fuller CC, Rea BA, Davis JA. Wide angle X-ray scattering(WAXS) study of "two-line" ferrihydrite structure: Effects of arsenate sorption and counteraction variation and comparison with EXAFS results. Geochem. et Cosmochim. Acta, 1996, 60: 1765 ~ 1781
- 30 Harter RD, Naidu R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. Adv. Agron., 1995, 55: 219 ~ 264
- 31 Grossl PR, Eick M, Sparks DL, Goldberg S, Ainsworth CC. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 321 ~ 326
- 32 Pierce ML, Moore CB. Adsorption for arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. Environ. Sci. Technol., 1980, 14: 214 ~ 216

- 33 Elkhatab EA, Bennett OL, Wright RJ. Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1984, 48: 1025 ~ 1030
- 34 范秀山, 彭国胜. 分子、离子对及离子状态在固液吸附中的作用浅析. *土壤*, 2002, 34 (1): 36 ~ 41
- 35 王忠全, 游植粼, 廖宗文. 土壤砷的吸附研究. *农业环境保护*, 1996, 15 (6): 274 ~ 276
- 36 Wauchope RD. Fixation of arsenical herbicides, phosphate, and arsenate in alluvial soils. *J. Environ. Qual.*, 1975, 4: 355 ~ 358
- 37 Fordham AW, Norrish K. Arsenate uptake by components of several acidic soils and its implication for phosphate retention. *Aust. J. Soil Res*, 1979, 17: 307 ~ 316
- 38 Lund U, Fobian A. Pollution of two soils by Arsenic, Chromium and Copper, Denmark. *Geoderma*, 1991, 49: 83 ~ 103
- 39 Oscarson DW, Huang PM, Liaw WK, Hammer UT. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1983, 46: 644 ~ 648
- 40 傅平. 砷的地球化学屏障作用初探. *重庆环境科学*, 1999, 21 (6): 47 ~ 48
- 41 Forst RR, Griffin RA. Effect of pH on adsorption of Arsenic and Selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, 41: 53 ~ 57
- 42 Goldberg S, Glaubig RA. Anion sorption on a calcareous montmorillonitic soil-Arsenic. *Soil Sci. Am. J.*, 1988, 52: 1297 ~ 1300
- 43 Xu H, Allard B, Grimvall A. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Wat. Air Soil Poll.*, 1988, 40: 293 ~ 305
- 44 Xu H, Allard B, Grimvall A. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of Arsenic in the environment. *Wat. Air Soil Poll.*, 1991, 57 ~ 58: 269 ~ 278
- 45 Peryea FJ. Phosphate induced release of Arsenic from soils contaminated with lead arsenate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55: 1301 ~ 1306
- 46 Roy WR, Hassett JJ, Griffin RA. Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption. *Soil Sci.*, 1986, 142: 203 ~ 210
- 47 Livesey NT, Huang PM. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Sci.*, 1981, 131: 88 ~ 94
- 48 董元华, 张桃林. 基于农产品质量安全的土壤资源管理与可持续利用. *土壤*, 2003, 35 (3): 182 ~ 186
- 49 Walsh LM, Keeney DR. Behaviour and phytotoxicity of inorganic arsenicals in soils. In: Woolson EA. ed. *Arsenical pesticides*. Am. Chem. Soc., Washington DC, 1975, 35 ~ 53
- 50 O'Neill P. Arsenic. In: Alloway BJ. ed. *Heavy metals in soils*. 2nd ed. Blackie, London, 1995, 105 ~ 121
- 51 Woolson EA, Axely JH, Kearney PC. Correlation methods between available soil Arsenic, estimated by six methods, and response to corn (*Zea mays* L.). *Soil Sci. Am. Proc.*, 1971, 35: 101 ~ 105
- 52 李小平, 李勋光. 砷化物及其滞留时间对砷的水稻毒性的影响. *土壤*, 1996, 38 (2): 90 ~ 93
- 53 张广莉, 宋光煜, 赵红霞. 磷影响下根际无机砷的形态分布及其对水稻生长的影响. *土壤学报*, 2002, 39 (1): 23 ~ 28
- 54 张国祥, 杨居荣, 华路. 土壤环境中的砷及其生态效应. *土壤*, 1996, 38 (2): 64 ~ 68
- 55 许嘉琳, 杨居荣, 荆红卫. 砷污染土壤的作物效应及其影响因素. *土壤*, 1996, 38 (2): 85 ~ 89
- 56 Visoottiviseth P, Francesconi K, Sridokchan W. The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of Arsenic contaminated land. *Environ. Pollut.*, 2002, 118: 453 ~ 461
- 57 喻龙, 龙江平, 李建军, 冯慕华, 郝玉. 生物修复技术研究进展及在滨海湿地中的应用. *海洋科学进展*, 2002, 20 (4): 99 ~ 108
- 58 韦朝阳, 陈同斌. 高砷区植物的生态与化学特征. *植物生态学报*, 2002, 26 (6): 695 ~ 700
- 59 Zhang WH, Cai Y, Tu C, Ma LQ. Arsenic speciation and distribution in an Arsenic hyperaccumulating plant. *The Science of the Total Environment*, 2002, 300 (1-3) : 167 ~ 177
- 60 Francesconi K, Visoottiviseth P, Sridokchan W, Goessler W. Arsenic species in an Arsenic hyper-accumulating fern, *pityrogramma calomelanos*: A potential phytoremediator of Arsenic-contaminated soils. *Sci. Total Environ.*, 2002, 284: 27 ~ 35
- 61 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 黄启飞, 鲁全国, 范稚莲. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征. *科学通报*, 2002, 47(3): 207 ~ 210
- 62 陈同斌, 范稚莲, 雷梅, 黄泽春, 韦朝阳. 磷对超富集植物蜈蚣草吸收砷的影响及其科学意义. *科学通报*, 2002, 47(15): 1156 ~ 1159
- 63 韦朝阳, 陈同斌. 重金属污染植物修复技术的研究与应

- 用现状. 地球科学进展, 2002, 17(6): 833 ~ 839
- 64 Ma LQ, Kenneth MK, Tu C, et al. A fern that hyperaccumulates Arsenic. *Nature*, 2001, 409 (1): 579
- 65 韦朝阳, 陈同斌, 黄泽春, 张学青. 大叶井口边草——种新发现的富集砷的植物. *生态学报*, 2002, 22 (5): 777 ~ 778
- 66 Bisessar S. Effects of heavy metals on microorganisms in soils near a secondary Lead smelter. *Wat. Air Soil Poll.*, 1982, 17: 305 ~ 308
- 67 Maliszewska W, Dec S, Wierzbicka H, Wozniakowska A. The influence of various heavy metal compounds on the development and activity of soil micro-organisms. *Environ. Pollut. Ser. A.*, 1985, 37: 195 ~ 215
- 68 Tabatabai MA. Effects of trace elements on urease activity in soils. *Soil Biol. Biochem.*, 1977, 9: 9 ~ 13
- 69 Bardgett RD, Speir TW, Ross DJ, Yeates GW, Kettles HA. Impact of pasture contamination by Copper, Chromium, and Arsenic timber preservative on soil microbial properties and nematodes. *Bio. Fert. Soils*, 1994, 18: 71 ~ 79
- 70 和文祥, 朱铭义, 张一平. 土壤酶与重金属关系的研究现状. *土壤与环境*, 2000, 9 (2): 139 ~ 142
- 71 赵春燕, 孙军德, 宁伟, 何瀛, 崔晓晶. 重金属对土壤微生物酶活性的影响. *土壤通报*, 2001, 32 (2): 93 ~ 95
- 72 腾应, 黄昌勇. 重金属污染土壤的微生物生态效应及其修复研究进展. *土壤与环境*, 2002, 11 (1): 85 ~ 89
- 73 格鲁德夫 SN. 重金属和砷污染土壤的微生物净化. *国外金属矿选矿*, 1999, 10: 4042
- 74 Frankenberger WT, Losi ME. Applications of bioremediation in the cleanup of heavy metals and metalloids. In: Skipper HD, Turxo RF. eds. *Bioremediation. SSSA Special Publication 43. Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, WI, 1995, 173 ~ 210
- 75 Cullen WR, Reimer KJ. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, 1989, 89: 713 ~ 764
- 76 Osborne FH, Ehrlich HL. Oxidation of arsenite by a soil isolate of *alcaligenes*. *J. Appl. Bacteriol.*, 1976, 41: 295 ~ 305
- 77 Takamatsu T, Frankenberger Jr WT. Environmental biochemistry of Arsenic. In "Reviews of Environmental Contamination and Toxicology." Springer-Verlag, New York, 1992, 124: 79 ~ 110
- 78 Cheng CN, Focht DD. Production of arsine and methylarsines in soil and in culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1979, 38: 494 ~ 498
- 79 Cox DP, Alexander M. Production of trimethylarsine gas from various Arsenic compounds by three sewage fungi. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1973, 9: 84~88

ARSENIC CONTAMINATION IN THE SOIL

JIANG Cheng-ai¹ WU Qi-tang¹ CHEN Zhang-liu²

(1 College of Natural Resources & Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642 ;

2 College of Veterinary Medicine, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642)

Abstract Main authigenic sources of Arsenic pollution and forms and transformation of the major As containing compounds in the soil, are summarized. Research findings on adsorptive amortization of the soil to Arsenic, eco-toxicology of soil As to plants and micro-organisms and roles of micro-organisms in transformation of Arsenic in the soil are reviewed. And prospects of the research of Arsenic pollution in the soil are analyzed.

Key words Soil, Arsenic forms, Adsorption, Redox, Biotransformation, Biological effect