

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

马山县东部东岗岭组土壤砷的形态分析 及其生态意义

谢运球, 章程, 吕勇, 邓振平

中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林, 541004

内容提要:石灰土中高砷会影响岩溶生态系统吗?以广西马山县东部东岗岭组为例,根据岩性差异分层采取表土,测定水溶态、离子交换态、碳酸盐岩态、有机态、铁锰氧化物态、硫化物态砷和全量砷以及植物红腺忍冬中的砷。结果表明,东岗岭组土壤砷平均 $34.0\mu\text{g/g}$,以下部最低,约 $23.3\mu\text{g/g}$ 。硫化物砷是土壤砷的主要形态,占85%以上。有效态砷不足0.1%,与全量砷无相关关系。红腺忍冬花、叶、枝、茎砷分别为 0.30 、 0.21 、 0.01 、 $0.07\mu\text{g/g}$,没有超标。东岗岭组土壤砷可能以5价无机硫化物砷为主,对中药材山银花危害轻,其原因为土壤高pH、富氧化铁、低磷,从而对砷强烈吸附。

关键词:东岗岭组;土壤砷形态;马山县;红腺忍冬

众所周知,砷从污染土壤吸收并通过食物链的饮食摄入不利于人类健康。美国环保署将无机砷列为膀胱、肾、肝、肺和皮肤癌的A类致癌物。土壤砷的主要来源是成土母质,虽然大气沉降也大大有助于砷的循环。石灰岩中原始砷含量较低,但砷易于在土壤中富集。石灰岩土壤中砷的平均含量高于其他岩石类型,达 29.3×10^{-6} (翁焕新等,2000)。因此,岩溶区土壤高砷背景值如何影响其生态系统是一个值得探讨的方向。

砷的植物有效性受土壤中砷的形态强烈影响。土壤中的砷可能以亚砷酸盐(As^{3+})、砷酸盐(As^{5+})、一甲基胂酸(MMA)和二甲基胂酸(DMA)对应的盐形式存在,有不同溶解度和迁移性,对植物的有效性亦不同。液培条件下,沼泽草中 $\text{DMA} \ll \text{MMA} < \text{As}^{5+} < \text{As}^{3+}$ (Carbonell et al., 1998),水稻中 $\text{DMA} < \text{As}^{5+} < \text{MMA} < \text{As}^{3+}$ (Marin et al., 1992),西红柿中MMA和DMA比 As^{3+} 、 As^{5+} 向上部转移得更多(Burlo et al., 1999)。在土培试验中,外源砷高时,土壤固定态砷增幅较大,而外源砷低时,土壤水溶态、交换态砷特别是交换态增加较多,对青菜(矮脚黄)叶片叶绿素含量、光合强度、呼吸强度、蒸腾强度有刺激作用(李道林等,2000); As^{3+} 对水稻的毒性比 As^{5+} 大,但随时间推移毒性降低(陈

同斌,1996)。可见,砷的形态分析研究主要偏重于外源砷影响下即砷污染条件下土壤砷的变化,而对岩溶区土壤内源砷的形态变化缺乏足够的研究。本文试图进行有益的探讨。

1 材料与方法

1.1 样品的采取

根据岩石类型组合,将中泥盆统东岗岭组划分为顶部、上部、中部、下部和底部5个亚段。按照岩性差异分层采取表层土壤样品,在室内阴干、装袋、送检(图1)。

采集红腺忍冬花、叶、枝、茎,将花蕾加工成干花即山银花。

1.2 砷的测定

土壤不同形态砷由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所实验室用氢化物—原子荧光光谱法(HG-AFS)测定,包括水溶态、交换态、碳酸盐态、有机态、铁锰氧化物态、硫化物态,总砷由国家地质测试中心测定,山银花砷测试由中国科学院贵阳地球化学研究所完成,红腺忍冬叶、枝、茎砷由中国地质科学院岩溶地质研究所实验室测试。

水溶态砷:称取 2.500g 土于 25mL 试管中,加入 25mL 去离子水,于振荡器上振荡 2h 取下,在

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号40272132)、广西科学基金项目(编号桂科自0229062)资助。

收稿日期:2006-06-19;改回日期:2006-09-16;责任编辑:章雨旭。

作者简介:谢运球,男,1964年生,研究员。主要从事生态地质研究。通讯地址:541004,广西桂林市七星路50号;电话:0773-5831225;Email: yqxie@126.com。

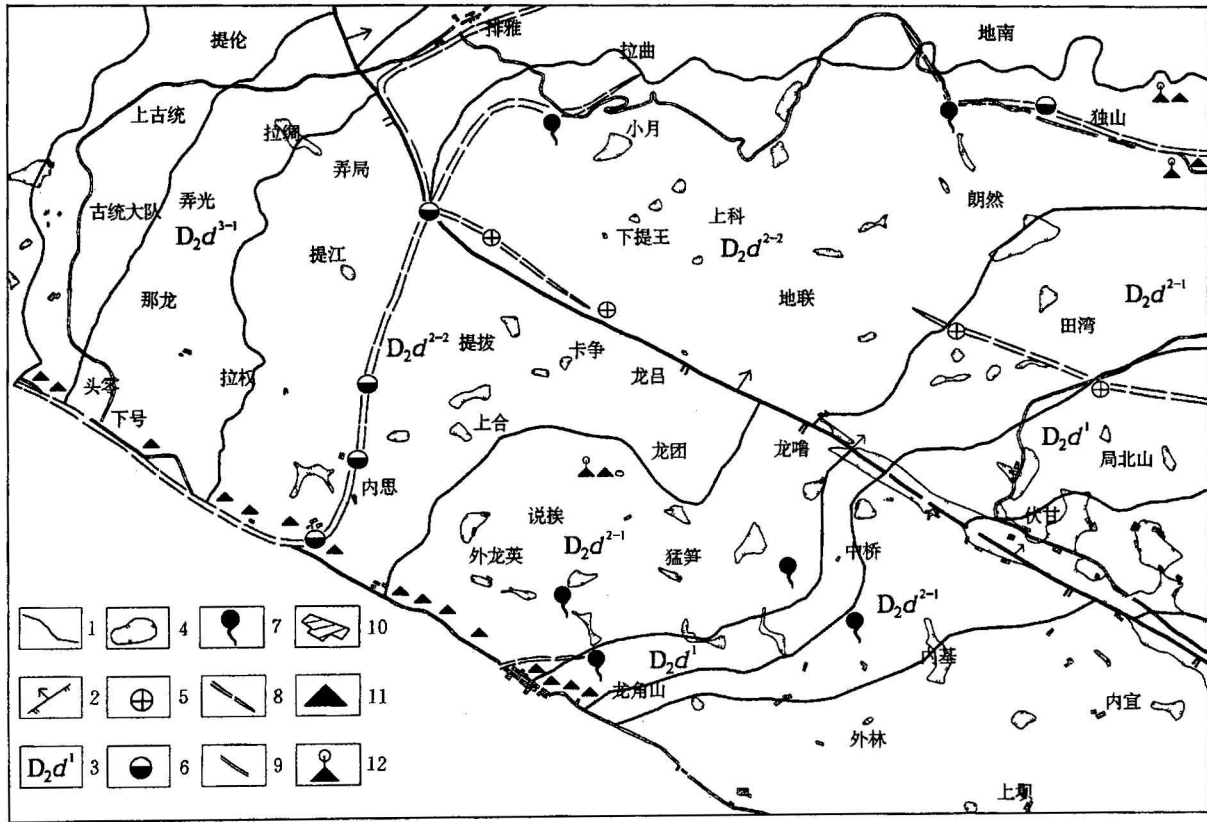


图1 马山东部地区地质图

Fig. 1 Geological map of eastern Mashan area

1—地层界线;2—断层;3—地层代码;4—洼地;5—天窗;6—溶潭;7—泉;8—地下河;9—公路;10—居民点;
 11—岩土采样点;12—红腺忍冬采样点
 1—Stratigraphical boundary; 2—fault; 3—stratigraphical code; 4—karst depression; 5—karst window; 6—blue hole; 7—spring;
 8—subterranean river; 9—road; 10—residential area; 11—rock/soil sampling spots; 12—*Lonicera hypoglauca* Mig. sampling spot

6000转/min 的离心机中离心10min,取清液处理后待测。

离子交换态砷:在测定过水溶态砷后的试管中加入25mL 1mol/L 的 NH₄Ac 溶液,于振荡器上振荡2h 取下,在6000转/min 的离心机中离心10min,取清液处理后待测。

碳酸盐态砷:在测定过离子交换态砷后的试管中加入25mL 1mol/L 的 HAc 溶液,于振荡器上振荡2h 取下,在6000转/min 的离心机中离心10min,取清液处理后待测。

有机态砷:在测定过碳酸盐态砷后的试管中加入25mL 0.1mol/L 的焦磷酸钠溶液,于振荡器上振荡2h 取下,在6000转/min 的离心机中离心10min,取清液处理后待测。

铁锰氧化物态砷:在测定过有机态砷后的试管中加入25mL 0.25 mol/L NH₂OH(HCl)+0.25 mol/L HCl 的溶液,于振荡器上振荡2h 取下,在6000转/

min 的离心机中离心10min,取清液处理后待测。

硫化物态砷:在测定过氧化物态砷后的试管中加入10mL 1+1王水,于100℃水浴中保持1h 取下,取清液处理后待测。

1.3 数据处理

由于总砷、各形态砷由不同单位进行测试,各形态砷之和大于总砷的样品在统计时被剔除。以各形态砷为自变量而全量砷为因变量,或者以 pH、CEC、有效磷、钾和硼为自变量而各形态砷为因变量,利用“简明统计软件2000”(“Concise Statistics2000”)分析各形态砷与全量的关系以及 pH、CEC、有效磷、有效钾和有效硼对各形态砷的影响。

2 结果

2.1 东岗岭组表土砷全量

东岗岭组表土砷全量为8~69.5μg/g,平均34.0μg/g(表1),是中国土壤砷平均含量的3倍,世界

土壤砷平均含量的7倍(翁焕新等,2000)。

将东岗岭组分为5个亚段,下部土壤的砷含量最低;底部和上部最高,超过或接近土壤环境质量3级标准的旱地允许值(40g/ μ g)(表1)。

表1 马山县东部东岗岭组土壤砷含量

Table 1 Total arsenic contents in the soil formed from the Donggangling Formation in eastern Mashan county

东岗岭组	顶部	上部	中部	下部	底部	土壤环境质量标准 (GB15618-1995)
As(μ g/g)	32.3	39.0	34.9	23.3	40.3	40

2.2 东岗岭组土壤不同形态砷

2.2.1 东岗岭组土壤各形态砷含量

土壤中硫化物砷含量26~50 μ g/g(表2),平均30.4 μ g/g,占总砷的85%~97%,因而硫化物砷是东岗岭组土壤砷的主要形态。

土壤中水溶性、交换态和碳酸盐态砷含量低,分别为6.6~31.68ng/g、3.96~7.92ng/g和5.28~19.80ng/g(表2),平均值为14.35ng/g、5.12ng/g和

8.83ng/g。水溶态砷和交换态砷被认为是对生物有效的形态,其含量低于总砷的0.1%。

有机态砷、铁锰氧化物态砷含量分别为156~1430ng/g和81~1430ng/g(表2),平均520ng/g和536ng/g,二者之和约为总砷的3%,最高也未超过总量的7.2%。

2.2.2 东岗岭组土壤各形态砷与全量的关系

交换态、碳酸盐态和硫化物态砷与全量之间不同程度地正相关,而水溶态、铁锰氧化物态和有机态砷与全量间缺乏显著相关性(表3)。

表3 东岗岭组表土不同形态砷与全量的关系

Table 3 The relationship among total and different fractions of arsenic

因变量	自变量	回归方程	相关系数	置信度
全量砷	交换态砷	$Y=8.236X-2.767$	0.5799	95%
全量砷	碳酸盐态砷	$Y=2.375X+15.235$	0.8245	99%
全量砷	硫化物态砷	$Y=0.936X+8.568$	0.4212	90%

2.2.3 东岗岭组土壤砷与岩石砷的关系

白云岩土壤砷与岩石中砷在置信水平99%下有

表2 马山县东部东岗岭组土壤各形态砷含量及其影响因素

Table 2 Different fractions of arsenic and their impact factors in the soil formed from the Donggangling Formation in eastern Mashan county

编号	水溶态 (ng/g)	交换态 (ng/g)	碳酸盐态 (ng/g)	有机态 (ng/g)	铁锰态 (ng/g)	硫化物态 (μ g/g)	相加 (μ g/g)	土壤 pH	有效硼 (μ g/g)	CEC (mmol/kg)	有机质 (%)
1	13.20	3.96	7.92	369.00	369.00	46.00	46.763	7.34	0.24	348.8	6.38
2	10.56	5.28	5.28	322.00	481.00	30.00	30.824	7.95	0.22	256.4	5.61
3	13.20	7.92	5.28	385.00	458.00	50.00	50.869	8.21	0.14	258.3	6.55
4	10.56	5.28	6.60	187.00	203.00	31.00	31.412	7.77	0.33	288.5	5.59
5	11.88	3.96	7.92	931.00	1019.00	33.00	34.974	7.84	0.046	197.6	1.19
6	15.84	5.28	6.60	645.00	377.00	27.00	28.050	7.05	0.035	188.0	2.22
7	14.52	3.96	7.92	1430.00	1430.00	36.00	38.886	7.80	0.002	132.8	0.79
8	31.68	5.28	9.24	640.00	1035.00	29.00	30.721	7.36	0.16	160.8	3.49
9	11.88	6.60	6.60	224.00	192.00	49.00	49.441	8.02	0.79	233.9	3.47
10	26.40	5.28	11.88	390.00	515.00	26.00	26.949	8.30	1.18	222.8	6.72
11	17.16	5.28	13.20	884.00	1248.00	45.00	47.168	7.80	0.10	155.4	2.33
12	6.60	3.96	7.92	567.00	338.00	43.00	43.923	8.40	0.28	184.0	4.24
13	13.20	5.28	5.28	348.00	237.00	42.00	42.609	7.98	0.09	141.7	2.38
14	9.24	5.28	10.56	676.00	484.00	26.00	27.185	8.37	0.18	213.5	4.30
15	10.56	3.96	6.60	972.00	715.00	38.00	39.708	8.27	0.15	232.4	0.34
16	9.24	6.60	19.80	156.00	81.00	30.00	30.273	8.33	0.26	193.7	5.70
17	7.92	5.28	34.32	166.00	143.00	25.00	25.357	8.44	0.14	163.0	4.93
18	14.52	3.96	6.60	255.00	208.00	29.00	29.488	7.49	0.30	303.4	5.58
19	10.56	6.60	6.60	276.00	151.00	30.00	30.451	7.20	0.17	172.8	5.71
20	13.20	3.96	7.92	260.00	143.00	30.00	30.428	7.28	0.39	266.1	7.10
21	13.20	5.28	7.92	291.00	146.00	29.00	29.463	7.40	0.28	223.6	4.32
22	25.08	5.28	9.24	671.00	497.00	30.00	31.208	8.03	0.36	259.0	5.05
23	31.68	3.96	14.52	588.00	502.00	27.00	28.140	7.90	0.16	255.9	5.55
24	31.68	5.28	9.24	577.00	517.00	27.00	28.140	7.91	0.49	252.6	6.62

良好的正相关($r=0.7934$)关系。

2.2.4 影响东岗岭组土壤各形态砷的因素

东岗岭组土壤水溶态砷与土壤有效硼在置信度99%(相关系数0.6872),碳酸盐态砷与pH在置信度95%(相关系数0.5894)较好地正相关(表2)。而铁锰氧化物态砷(相关系数-0.7510、-0.8061)、有机态砷(相关系数-0.7984、-0.8918)在置信水平99%下与土壤阳离子交换量、有机质具有较高的负相关性(表2)。

2.3 东岗岭组红腺忍冬砷含量及对山银花砷的预测

东岗岭组红腺忍冬地上部砷含量以花(蕾)最高,对砷的吸收系数为0.001~0.02,吸收砷的能力比较低。下部产山银花,砷含量只有药材标准的六分之一,没有超标(表4)。

假设东岗岭组顶部一中部和底部产山银花对砷的吸收系数与下部相同,则其山银花砷含量为0.3~0.4 $\mu\text{g/g}$,也不会超标。

表4 红腺忍冬砷含量

Table 4 Arsenic content of *Lonicera hypoglauca* Mig.

部位	花(蕾)	叶	枝	茎	药用植物及制剂进出口绿色行业标准
含量($\mu\text{g/g}$)	0.30	0.21	0.01	0.07	2.0

3 讨论

3.1 东岗岭组土壤砷价态分析

根据热力学,氧化条件下的土壤溶液中5价砷更丰富,而缺氧时以3价形态存在(Sadiq, 1997)。马山县东部峰丛洼地区的东岗岭组土壤由于缺水等原因多处于氧化条件下,pH值都高于7,土壤中砷以5价无机硫化物砷为主,多以 HAsO_4^{2-} 存在。按照砷的有效性排序3价砷>5价砷>甲基砷酸>2甲基砷酸(Carbonell et al., 1998),5价砷酸盐被植物如中国蕨(*Pteris vittata*)吸收后在体内转化为3价的砷化物才产生较强的毒害性(Zhang Weihua, 2002)。

3.2 东岗岭组土壤砷对植物的危害性

当土壤中的砷达到40 $\mu\text{g/g}$,对暴露的生物没有危害(Dudka et al., 1999)。因此,除底部以外,东岗岭组土壤砷对生长于其上的植物不会形成毒害。

砷的植物有效性和毒性由营养液中砷的化学形态决定,营养液中0.2mg/L的砷浓度是安全的(Carbonell et al., 1998)。在砷>0.4mg/L的溶液培养,植物鲜重的砷浓度超过世界卫生组织的限制

2 $\mu\text{g/g}$ (鲜重)(Robinson et al., 2003)。东岗岭组土壤有效态砷13~37ng/g,平均21ng/g,远远小于砷浓度安全值0.2 $\mu\text{g/g}$,因而对植物是安全的。假定山银花对土壤砷的吸收系数不变,植于东岗岭组上部与底部土壤中的山银花砷约为0.4 $\mu\text{g/g}$ (干重),低于《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的2.0 $\mu\text{g/g}$;以2.5kg鲜花折0.5kg干花计,红腺忍冬鲜花蕾中砷约1.0 $\mu\text{g/g}$,也小于世界卫生组织的限定值。所以,东岗岭组土壤砷对于山银花没有危害。但由于土壤砷超过土壤环境质量2级标准,为维护人体健康,在种植供食用的作物时应考虑耐砷高的品种,如西红柿耐砷优于豆类(蔡保松等,2004)。

3.3 影响东岗岭组土壤砷的植物有效性的原因分析

铁的氢氧化物具有强的砷吸附能力(Garcia-Sanchez et al., 2003),土壤中0.2%、0.5%的氧化铁可平均使蔬菜吸收的砷减少22%、32%(Warren et al., 2003)。随着氧化铁的还原性溶解,水中砷浓度在48天的还原期中从0.87mg/L剧增到119 g/mL(Bennett B, et al., 2003)。而且除了在高岭土上解吸12%,砷酸盐从任何一种土壤组分上解吸均不明显。在氧化铁上,甲砷一钠、亚砷酸盐和砷酸盐三种砷化物没有解吸现象,很可能与氧化铁产生了牢固的化学结合(谢正苗等,1998)。针铁矿与铁的无定形化合物对碳酸盐岩红土吸附砷有很大的影响(陈静等,2003)。分析表明,东岗岭组土壤氧化铁含量高达11%,有利于砷的吸附,减少植物对砷的吸收。

pH是影响土壤吸附砷的重要因素。紫色土降低一个pH单位,砷的活度系数提高1.2倍(杨学春,1992)。贵州安顺和遵义两个地区碳酸盐岩红土砷吸附反应中,酸性环境(pH=4~7)有利于红土对砷的吸附,随着体系pH值的升高,红土对砷的吸附量降低(陈静等,2003)。

磷可抑制砷在土壤中的吸附。磷与砷同属第V族元素,化学性质相似,在土壤中形成的化合物也相似,与砷竞争土壤表面的吸附点位,因而高浓度磷能够抑制砷在土壤的吸附。全磷是影响佛罗里达土壤砷背景值的重要因素之一(Chen et al., 2002)。用磷酸盐去除污染土壤中的砷时,添加的磷酸盐浓度越高,砷的去除率也越高(Alam et al., 2001)。此外,土壤对砷的吸附能力还受吸附介质中砷与磷浓度比的影响,1:2的磷:砷比形成的的吸附较显著(雷梅等,2004)。东岗岭组土壤中磷低,有效磷含量仅7.05~8.74mg/kg,有效磷与有效砷之比约为1/3~1/5,

有效磷与有效砷之间表现出不显著的负相关,故土壤低磷有助于砷的吸附。

4 结论

(1)广西马山县东部岩溶峰丛山区东岗岭组土壤砷含量平均 $34\mu\text{g/g}$,与白云岩砷正相关。硫化物态砷平均 $30.4\mu\text{g/g}$,占总量的85%以上,有效态砷不到0.1%。

(2)影响土壤水溶性砷的是有效硼。碳酸盐态砷与全量砷具有较好的正相关性,主要受pH的影响。对铁锰氧化物态和有机态砷影响显著的是土壤阳离子交换量和有机质,为负相关关系。

(3)东岗岭组收获的山银花所含的砷少于 $0.3\mu\text{g/g}$ (干重),故土壤砷对药材山银花影响小。这可能与土壤砷以5价硫化物砷为主,土壤高pH、氧化铁和低磷对砷强烈吸附有关。

参 考 文 献 / References

- 蔡保松,陈同斌,廖晓勇,谢华,肖细元,雷梅,张国平. 2004. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响. 生态学报, 24(4): 711~717.
- 陈静,王学军,朱立军. 2003. pH值和矿物成分对砷在红土中迁移的影响. 环境化学, 22(2): 121~125.
- 陈同斌. 1996. 土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系. 生态学报, 16(2): 148~153.
- 雷梅,陈同斌,范稚连,等. 2003. 磷对土壤中砷吸附的影响. 应用生态学报, 14(11): 1989~1992.
- 李道林,程磊. 2000. 砷在土壤中的形态分布与青菜的生物学效应. 安徽农业大学学报, 27(2): 131~134.
- 翁焕新,张霄宇,邹乐君,张兴茂,刘广深. 2000. 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), 34(1): 88~92.
- 谢正苗,黄昌勇,何振立. 1998. 土壤中砷的化学平衡. 环境科学进展, 6(1): 22~37.
- 杨学春. 1992. 紫色土区重金属污染与迁移. 农业环境保护, 11(2): 61.

- Alam M G M, Tokunaga S, Maekawa T. 2001. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic contaminated soil using phosphate. Chemosphere, 43(8): 1035~1041.
- Bennett B, Dudas M J. 2003. Release of arsenic and molybdenum by reductive dissolution of iron oxides in soil with enriched levels of native arsenic. J. of Environmental Engineering and Science, 2(4): 265~272.
- Burlo F, Guijarro I, Barrachina A A C, Vlaero D. 1999. Arsenic species: Effects on and accumulation by tomato plants. J. Agric. Food Chem., 47: 1247~1253.
- Carbonell A A, Aarabi M A, Delaune R D, Gambrell R P, Patrick W H Jr. 1998. Arsenic in wetland vegetation: Availability, phytotoxicity, uptake and effects on plant growth and nutrition. Sci. Total Environ., 217: 189~199.
- Chen M, Ma L Q, Harris W G. 2002. Arsenic concentrations in Florida surface soils: Influence of soil type and properties. Soil Sci. Soc. Am. J., 66: 632~640.
- Dudka S, Miller W P. 1999. Permissible concentrations of arsenic and lead in soils based on risk assessment. Water, Air and Soil Pollution, 113(1/4): 127~132(6).
- Garcia-Sanchez A, Alvarez-Ayuso E. 2003. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities(Salamanca province, Spain). J. of Geochemical Exploration, 80(1): 69~79.
- Marin AR, Masscheleyn P H, Patrick W H Jr. 1992. The influence of chemical form and concentration of arsenic on rice growth and tissue arsenic concentration. Plant Soil, 139: 175~183.
- Robinson B, Duwig C, Bolan N, Kannathasan M, Saravanan A. 2003. Uptake of arsenic by New Zealand watercress (*Lepidium sativum*). The Science of the Total Environment, 301(1~3): 67~73.
- Sadiq M. 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observation. Water, Air and Soil Pollution, 93(1~4): 117~136.
- Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, et al. 2003. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soil and remediation with iron oxides. The Science of the Total Environment, 311(1~3): 19~33.
- Zhang Weihua, Cai Yong, Tu Cong and Ma Lena Q., 2002. Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant. The Science of the Total Environment, 300(1~3): 167~177.

The Analysis on the Forms of Arsenic in the Soils Formed from the Middle Devonian Donggangling Formation in Eastern Mashan County, Guangxi Zhuang Autonomous Region, and Its Ecological Effect

XIE Yunqiu, ZHANG Cheng, LÜ Yong, DENG Zhenping

Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences Guilin, Guangxi, 541004

Abstract

Will high content of arsenic in calcareous soils impact karst ecosystem? On the section of the Donggangling Formation of the Middle Devonian (D_2d) in eastern Mashan county, Guangxi Zhuang Autonomous Region, soil were sampled on the basis of petrographic differences to test water-soluble, ion-exchangeable, carbonate-

bound, organic matter-bound, oxide-bound, sulfate-bound and total arsenic. The flower, leaves, branches and stem of *Lonicera hypoglauca* Mig. growing in the soil of the Lower part of the Donggangling Formation were tested for arsenic, too. The results show that total arsenic in the D_2d is averagely $34.0\mu\text{g/g}$ with the lowest of $23.3\mu\text{g/g}$ in the lower part of the Donggangling Formation. The sulfate-bound fraction predominates more than 85%. Available arsenic composed of water-soluble and ion-exchangeable fractions is less than 0.1% seemingly correlating little with total arsenic. The flower, leaf, branch and stem of *Lonicera hypoglauca* Mig. has 0.30, 0.21, 0.01 and $0.07\mu\text{g/g}$ arsenic, less than the limited value of Green Professional Standard for the Import and Export of Medical Plants and Their Preparation, P. R. China. So, soil arsenic from the Donggangling Formation may mainly exist in the form of inorganic sulfate-bound fraction of five valence and be less harmful to medical plants because the soil has high pH, iron oxides and low P, adsorbs the arsenic strongly.

Key words: the Donggangling Formation; soil arsenic; Mashan county, Guangxi; *Lonicera hypoglauca* Mig.