

土壤砷的化学形态及其含量*

李 勋 官

(中国科学院南京土壤研究所)

砷是自然界普遍存在的重要元素之一。砷的化合物一般具有毒性。土壤中砷是来源于成土母岩。岩石在风化过程中,原生矿物遭到分解,次生矿物不断形成,在这过程中,土壤从中得到砷的补给,并且大部分与 Fe、Al、Ca 等离子结合成难溶性砷化物。

自然土壤,由于所处生物气候条件不同,母质和成土年龄不一,成土过程和人为影响各异,因而土壤性质发生分异,从而影响土壤砷含量和存在的形态。研究土壤砷的化学形态及其含量与分布,对于了解砷在各种土壤中的运行规律和生物毒性,都具有重要意义。

本文是根据我国不同类型土壤样品的分析结果,对土壤砷的形态及其含量作了初步的探讨。

一、样品和方法

(一) 供试样品 供试样品是采自我国水平地带性 13 种不同类型土壤,并根据土壤水平地带性分布规律^[1],将土壤样品分为三个组别: I 组顺序号 1—6,是由南向北分布的处于湿润海洋性地带谱的不同土壤; II 组顺序号 7—11,是由东北向西南分布的处于过渡性土壤地带谱的不同土壤; III 组顺序号 12—14,是由东向西分布的处于干旱内陆性地带谱的不同土壤。其基本情况详见表 1。

土壤样品经风干后,剔去植物粗根和大于 1 毫米石砾以后,用玛瑙研钵磨细过 100 目尼龙筛孔,混合均匀。

(二) 分析方法 1. 土壤总砷分析,系用固定剂——镁盐与供试土样均匀混合,经高温灰化和浓硫酸消煮处理后,用二乙氨基二硫代甲酸银 (Ag-DDC) 法进行比色测定^[1]。

2. 各级土壤提取液中砷的分析,系用碱预处理提取液后,用改进 Ag-DDC 法进行比色测定^[2]。

3. 土壤砷的化学形态的分离是根据砷与磷的化学性质的相似性,按照 Chang, S. C. 和 Jackson, M. C. (1957)^[3]土壤磷形态分离法的分级程序进行。所分离的砷分别有如下形态: (1) 吸附型砷 (A-As), 这部分砷为易溶砷酸盐。(2) 铝型砷 (Al-As), 为可提取砷酸铝盐。(3) 铁型砷 (Fe-As), 为可提取砷酸铁盐。(4) 钙型砷 (Ca-As), 为砷酸钙

* 参加本工作的还有李小平同志。

1) 李勋官, 1980: 土壤中微量砷的测定(干灰-消煮法)。(未刊稿)

2) 李勋官, 1980: 几种提取剂 [1NNH₄Cl, 0.5NNH₄F (中性), 0.1 NNaOH, 0.5NH₂SO₄] 连续提取土壤中砷的 Ag-DDC 法测定。(未刊稿)

表 1 土壤样品的基本情况
Table 1 Basic status of soil samples

组别 Group	顺序 Order	土号 Soil No.	土壤类型 Soil type	母 质 Parent material	采样深度 (cm) Sampling depth	采样地点 Locality	pH
I 组 Group I	1	4	砖红壤 Latosol	玄武岩 Basalt	0—25	广东省徐闻 Xuwen, Guangdong	5.95
	2	10	红壤 Red earth	千枚岩 Phyllite	0—15	江西省新建 Xinjian, Jiangxi	5.20
	3	26	黄壤 Yellow earth	页岩 Shale	0—5	贵州省毕节 Bijie, Guizhou	4.83
	4	35	黄棕壤 Yellow brown earth	下蜀系黄土 Xiashu loess	0—25	江苏省南京 Nanjing, Jiangsu	6.40
	5	19	棕壤 Burozem	黄土性粘土 Loessal clay	0—11	辽宁省本溪 Benxi, Liaoning	6.51
	6	18	灰棕壤 Podzolic brown earth	黄土性粘土 Loessal clay	0—25	黑龙江省庆安 Qingan, Heilongjiang	6.67
II 组 Group II	7	55	黑土 Black soil	冲积物 Alluvial deposits	0—15	黑龙江省, 嫩江 Nen Jiang, Heilongjiang	6.62
	8	29	栗钙土 Chestnut soil	坡积-残积物 Slope deposits	0—14	内蒙古自治区呼纳盟 Hunameng, Neimonggol	8.18
	9	16	褐土 Drab soil	石灰岩 Limestone	0—27	山西省王寨 Wangzhai, Shanxi	8.20
	10	13	黑垆土 Dark loessial soil	黄土 Loess	0—50	甘肃省庆阳 Qingyang, Gansu	8.28
	11	95	黄绵土 Yellow cultivated loessial soil	黄土 Loess	0—18	山西省蒲县 Puxian, Shanxi	8.10
III 组 Group III	12	29	栗钙土 Chestnut soil	坡积-残积物 Slope deposits	0—14	内蒙古自治区呼纳盟 Hunameng, Neimonggol	8.18
	13	31	棕钙土 Brown soil	细砾砂壤质沉积物 Fine gravel sandy loam deposits	0—3	内蒙古自治区百灵庙 Bailingmiao, Neimonggol	8.32
	14	32	灰钙土 Sierozem	黄土状洪积物 Loss-Like pluvial deposits	0—5	新疆自治区玛纳斯 Manasi, Xinjiang	8.32

盐。(5)被包蔽型砷 (O-As), 为分级程序系统中的最后两级, 即分级程序系统中前四个步骤提取剂所不能提取出来的砷酸盐。Woolson, E. A. 等 (1971)^[8] 的研究表明, 一般土壤中砷主要以 Fe, Al 的结合形态存在。因此, 除可提取的砷酸铝盐和砷酸铁盐外, 不能被前四个步骤提取剂提取的砷酸盐, 可能是被包蔽在矿物晶格中或氧化铁胶膜中的被包蔽态砷酸铁铝盐。该形态的数量是以土壤总砷量和四种可提取砷酸盐之差值来计算。

二、结果与讨论

13 个不同类型土壤样品中砷的化学形态及其含量的分析结果列于表 2。并利用表 2 转绘成各化学形态的百分组成图 1。

(一) 土壤中吸附型砷 (A-As) 的含量 13 种类型土壤样品中, 吸附型砷的含量为 0—2.50 ppm, 它占总砷的百分含量(简称百分含量, 下同)为 0—21.8%。其中, I 组土壤百分含量较低 (0—5.6%), 除灰棕壤含量稍高外, 其它土壤含量均很低 (<0.6%), 尤其

表 2 土壤砷的化学形态及其含量

Table 2 Chemical forms of soil arsenic and its contents

组别 Group	顺序 Order	土号 Soil No.	土壤类型 Soil type	总砷 (ppm) Total As	含 量 (ppm) Content				占总砷百分含量 (%) Percentage in total arsenic			
					A-As	Al-As	Fe-As	Ca-As	A-As	Al-As	Fe-As	Ca-As
I 组 Group I	1	4	砖红壤 Latosol	9.95	0	0.38	0.88	0.25	0	3.8	8.8	2.5
	2	10	红壤 Red earth	19.85	0	0.98	2.19	0.55	0	4.9	11.0	2.8
	3	26	黄壤 Yellow earth	33.15	0.13	0.53	2.03	1.88	0.4	1.6	6.1	5.7
	4	35	黄棕壤 Yellow brown earth	12.71	0.08	0.38	1.69	0.78	0.6	3.0	13.3	6.1
	5	19	棕壤 Burozem	13.42	0	0.15	2.19	0.97	0	1.1	16.3	7.2
	6	18	灰棕壤 Podzolic brown earth	8.04	0.45	0.35	0.94	2.19	5.6	4.4	11.7	27.2
II 组 Group II	7	55	黑土 Black soil	13.50	0.78	0.38	0.53	1.06	5.8	2.8	3.9	7.9
	8	29	栗钙土 Chestnut soil	10.89	0.48	0.98	0.50	2.59	4.4	9.0	4.6	23.8
	9	16	褐土 Drab soil	11.66	0.38	0.60	0.94	1.88	3.3	5.2	8.1	16.1
	10	13	黑垆土 Dark loessial soil	13.27	0.25	0.53	0.22	2.69	1.9	4.0	1.7	20.3
	11	95	黄绵土 Yellow cultivated loessial soil	16.21	0	0.48	0.16	3.34	0	3.0	1.0	20.6
III 组 Group III	12	29	栗钙土 Chestnut soil	10.89	0.48	0.98	0.50	2.59	4.4	9.0	4.6	23.8
	13	31	棕钙土 Brown soil	7.51	0.63	0.63	0.34	2.81	8.4	8.4	4.5	37.4
	14	32	灰钙土 Sierozem	11.49	2.50	0.63	0.16	4.53	21.8	5.5	1.4	39.4

高度风化的砖红壤和红壤, 用比色法几乎难于测出。II 组土壤吸附型砷百分含量为 0—5.8%, 土壤之间彼此差异不甚明显。III 组土壤吸附型砷百分含量在 4.4—21.8% 范围, 土壤之间彼此差异较明显。从表 2 可看出, 吸附型砷百分含量以 I 组土壤最低, II 组土壤次之, III 组土壤最高。这表明了吸附型砷含量分布, 有随土壤类型从南到北和从东到西方向分布而增大的趋势。土壤可溶性砷受 pH 与 Eh 条件变化影响较大。前田信寿等 (1957)^[6]的研究结果指出, 当 Eh 降低, pH 升高时, 砷的可溶性显著地增大。足见我国土壤吸附型砷含量分布趋势是与土壤 pH 升高 (表 1), Eh 降低的趋势密切相关。此外, III 组土壤的 pH 基本相同, 但土壤之间吸附型砷百分含量却差异明显, 有依下列土壤类型次序增加: 灰钙土 > 棕钙土 > 栗钙土。这种差别的原因可能是当这些土壤由东向西分布时, 随着干燥度的增大, 首先是 CaCO_3 , 其次是石膏, 再次是盐分在土壤剖面中的积聚^[3], 土壤中砷在碱性环境中容易变成可溶性, 而且与碱性盐共存, 可以提高土壤中水溶性砷的比例^[4]。

(二) 土壤中铝型砷 (Al-As) 的含量 不同类型土壤样品中, 铝型砷含量为 0.15—0.98 ppm, 其百分含量为 1.1—9.0%。表明这些类型土壤可提取磷酸铝盐普遍较少, 而主要以被包蔽态磷酸铝盐存在。

(三) 土壤中铁型砷 (Fe-As) 的含量 供试土壤样品中, 铁型砷含量为 0.16—2.19 ppm, 其百分含量为 1.0—16.3%。从表 2 结果可以看出, I 组土壤与 II、III 组土壤相比, 其铁型砷百分含量一般较高, 这可能与发育在非碳酸盐风化壳上的土壤系列 (土号 19、35、26、10、4) 中活性铁含量高有关。而在这个土壤系列中, 活性铁含量较高的黄壤、红壤、砖红壤与棕壤、黄棕壤相比, 其铁型砷百分含量反而降低, 这现象可能反映处于高度风化作用的酸性土壤, 可提取磷酸铁盐更容易转变为被包蔽态磷酸铁盐。

(四) 土壤中钙型砷 (Ca-As) 的含量 所有土壤样品中, 钙型砷的含量为 0.25—4.53 ppm, 其百分含量为 2.5—39.4%。从表 2 可见, 钙型砷百分含量为: III 组土壤 > II 组土壤 > I 组土壤。而各组土壤中的不同类型为: I 组土壤: 灰棕壤 > 棕壤 > 黄棕壤 > 黄壤 > 红壤 > 砖红壤; II 组土壤: 栗钙土 > 黄绵土 > 黑垆土 > 褐土 > 黑土; III 组土壤: 灰钙土 > 棕钙土 > 栗钙土。

上述结果说明, 在 I、III 组土壤中, 当土壤类型从南向北和从东向西方向分布时, 土壤钙型砷百分含量则趋向于增大, 而在 II 组土壤中则表现出过渡的趋势。其原因可能来自风化和成土条件的影响。当土壤类型从南向北方向分布时, 土壤风化作用由强烈逐渐减弱。在红壤系列土壤 (土号 4、10、26) 中, 随着富铝化作用的加强, 原生矿物大大减少, 次生矿物迅速增多, 由于含钙的原生矿物 (某些斜长石、闪石等) 较含 K、Na 的原生矿物容易风化, 所以钙的迁移度常大于 K、Na^[3], 因此, 在强烈风化过程中, Ca 元素基本淋失, 而惰性的 Fe、Al 相对积聚在土层中, 砷主要与它们结合成难溶性的化合物。灰棕壤地处温带, 气候凉湿, 具有季节性冻层, 土壤风化作用相对减弱, 土壤中含有较高的钙, 因而磷酸钙盐比例增大。棕栗土系列土壤 (土号 29、31、32) 的共同特点是土壤的钙化作用强烈^[3], 随着干燥度的增大, 伴随有一定数量的石膏和盐分在剖面中累积, 砷除了与碱性盐结合成可溶性磷酸盐外, 主要与钙结合成磷酸盐的化合物。这说明土壤钙型砷含量与钙元素的化学迁移作用密切相关。

(五) 土壤中被包蔽型砷 (O-As) 的含量 不同类型土壤样品中被包蔽型砷的百分含量为 31.9—86.2%，红壤系列土壤比较高 (81.3—86.2%)，而棕栗土系列土壤比较低 (31.9—58.2%)。由图 1 可以看出 I、III 组土壤随土壤类型由南向北和由东向西方向分布，被包蔽型砷百分含量有明显递减，而 II 组土壤处于 I、III 组土壤之间的过渡趋势。显然，这与钙型砷的分布特征，正好方向相反。

关于被包蔽态磷酸盐的形成，目前尚未见有文献报道。蒋柏藩等 (1979)^[4] 对土壤中被包蔽态磷酸盐的形成过程所进行的研究，表明了土壤被包蔽态磷酸盐的形成与土壤持续的氧化还原强度成正相关。而砷与磷的化学性质相似，因此，土壤中被包蔽态砷酸盐的形成过程可能也类似于被包蔽态磷酸盐的形成过程。所以在高度风化的强酸性土壤中，

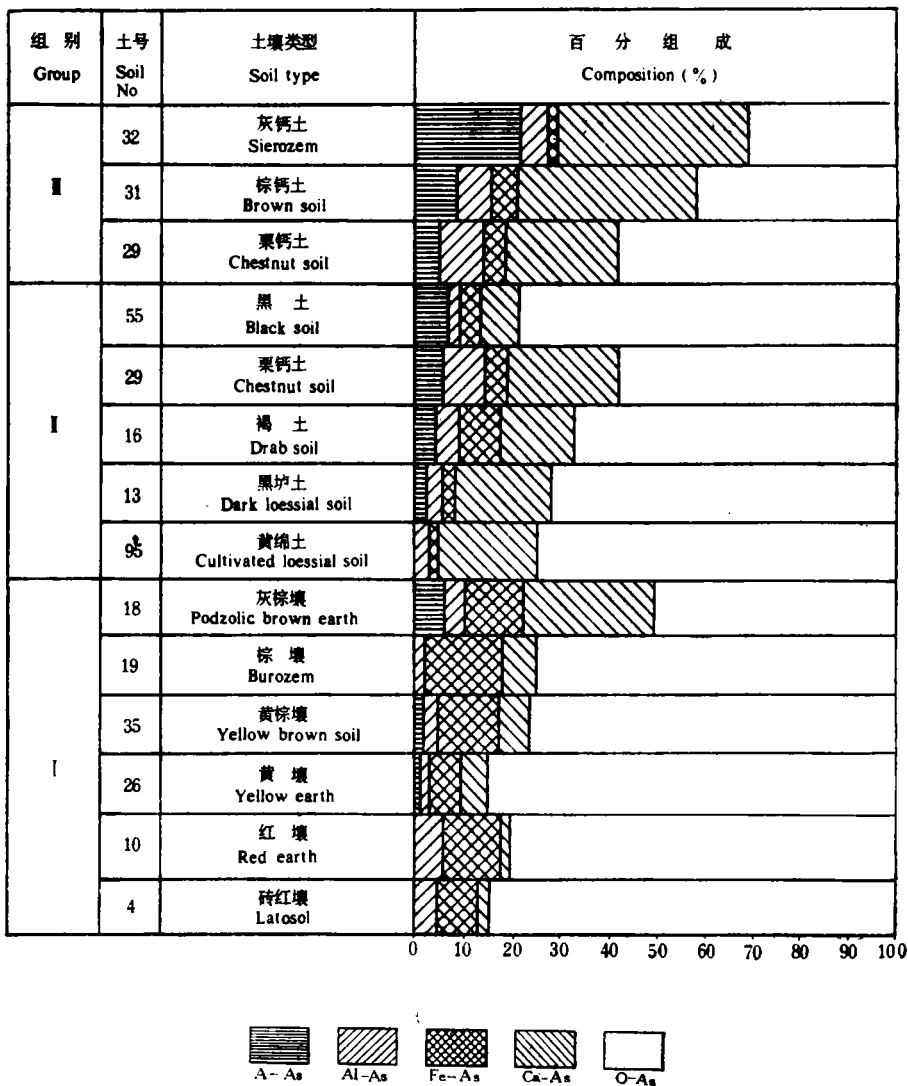


图 1 土壤砷各化学形态的百分组成

Fig. 1 Composition of different arsenic compounds in soils

由于持续的氧化还原强度的加剧,使土壤中的被包蔽态砷酸盐百分含量,比其它土壤高(图1)。

此外,从图1中可以看出,当土壤类型由南向北和由东向西方向分布,土壤发育程度趋于减弱时,土壤中钙型砷百分含量逐渐增多,而被包蔽型砷逐渐减少。

土壤中被包蔽型砷是经过 $1\text{N}\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $0.5\text{N}\text{NH}_4\text{F}$ (中性)、 $0.1\text{N}\text{NaOH}$ 和 $0.5\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$ 分别提取后不能再被提取的砷酸盐,它是植物难于吸收的结合形态。而且,我国南方与北方土壤相比,前者对砷具有更大的吸附性能^[2]。因此,土壤中被包蔽型砷百分含量的多少,可以反映不同土壤对砷的固定能力,以及其对植物毒性的大小。

三、结 语

采自我国水平地带13种主要类型土壤,虽然其成土母质有所不同,但土壤砷的化学形态及其含量分布,是与土壤类型的地带性分布密切有关。结果表明,处于湿润海洋性地带谱中和干旱内陆性地带谱中的几种类型土壤,当土壤类型从南向北和从东向西方向分布,同时土壤发育程度趋向于减弱时,土壤中被包蔽型砷占总砷百分含量是趋向于减少,钙型砷和吸附型砷是趋向于增加;而处于过渡性土壤地带谱中的几种类型土壤,砷的各种化学形态占总砷百分含量却表现出介于上述两个地带谱中的几种类型土壤之间的过渡。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 中国土壤, 448—464页; 655—667页, 科学出版社。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所环保室, 1977: 土壤砷污染及其防治的研究。环境科学, 第3期, 41—46页。
- [3] 龚子同, 1980: 我国境内成土风化壳的地球化学类型。土壤专报第37号, 1—23页。
- [4] 蒋柏藩、鲁如坤和李庆远, 1979: 《中国土壤磷素养分潜力概图》及其说明。土壤学报, 第16卷, 第1期, 17—21页。
- [5] 小山雄生, 1975: 土壤作物系のヒ素 (As) の挙動。日本土壤肥科学杂志, 46: 11, 491—502。
- [6] 前田信寿·手代木智, 1957: 水田におけるヒ素害除毒について。土肥志, 28, 185—188页。
- [7] Chang, S. C. and Jackson, M. I., 1957: Fractionation of soil phosphorus. Soil Science, 84: 133—143.
- [8] Woolson, E. A. et al., 1971: Correlation between available soil arsenic. Estimated by six methods and response of corn. Soil Sci. Amer. Proc., 35: 101—105.

CHEMICAL FORMS AND CONTENT OF ARSENIC IN SOME SOILS OF CHINA

Li Xun-guan

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

In this paper chemical forms and content of soil arsenic are discussed based on analytical data of thirteen soil samples collected from ten provinces of China.

Part of the procedures of fractionation of phosphorus in soil proposed by Chang and Jackson (1957) were adopted in the experiment for the separation of arsenic in soil. Forms of arsenic separated from the soils were adsorbed-, Al-, Fe-, Ca- and occluded-arsenates. Analytical results showed that the contents of the five arsenates mentioned above in the total contents of arsenic of the soils were 0—21.3%, 1.1—9.0%, 1.0—16.3%, 2.5—45.8% and 32.0—86.3% respectively.

It was also revealed that chemical forms of soilarsenic and its contents seemed to be closely related to the geographical distribution of soil types. With the zonal distribution of the soils in China, the occluded-arsenate was gradually decreasing, but the adsorbed- and Ca-arsenates were gradually increasing from the south to the north and from the east to the west.