

# 类金属砷在环境介质中的存在及研究进展

卢楠<sup>1,2,3,4,5\*</sup>, 郭华<sup>1</sup>

<sup>1</sup>陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

<sup>2</sup>陕西地建 - 西安交大土地工程与人居环境技术创新中心, 陕西 西安

<sup>3</sup>自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

<sup>4</sup>陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

<sup>5</sup>陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

收稿日期: 2023年2月18日; 录用日期: 2023年3月20日; 发布日期: 2023年3月28日

## 摘要

类金属砷在环境介质中的迁移、转化是环境科学领域中的一项重要研究课题。本文讨论了砷在土壤、水体、沉积物等环境介质中的存在、植物的富集和超富集作用及其对植物的毒害作用和解毒机制, 同时也总结了目前存在的主要问题及未来的研究方向, 可为环境介质中砷修复技术的研发奠定一定基础。

## 关键词

砷, 环境介质, 毒害作用, 解毒机制

# Existence and Research Progress of Metal-Like Arsenic in Environmental Media

Nan Lu<sup>1,2,3,4,5\*</sup>, Hua Guo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Shaanxi Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Jiaotong University, Technology Innovation Center for Land Engineering and Human Settlements, Xi'an Shaanxi

<sup>3</sup>Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

<sup>4</sup>Shaanxi Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

<sup>5</sup>Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

\*通讯作者。

Received: Feb. 18<sup>th</sup>, 2023; accepted: Mar. 20<sup>th</sup>, 2023; published: Mar. 28<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

The migration and transformation of metal-like arsenic in environmental media is an important research topic. This paper discusses the existence of arsenic in soil, water, sediment and other environmental media, the enrichment and hyperaccumulation of plants and their toxic effects and detoxification mechanisms on plants. At the same time, the main problems and future research directions are summarized, which can lay a foundation for the research and development of arsenic remediation technology in environmental media.

## Keywords

Arsenic, Environmental Media, Toxic Effect, Detoxification Mechanism

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

砷是天然存在,且广泛分布于自然界的非金属元素,在地壳中的含量约为 2~5 mg/kg,元素地壳丰度为第 20 位,海水中丰度排第 14 位,因此,在土壤、水等环境介质,矿物、植物,甚至正常人体组织中都能检测出微量的砷。但砷是无机形式的剧毒元素,具有高生物累积能力,即使在低浓度水平下也可对人体致癌。自然界中有 300 多种砷矿物,其中砷酸盐约占 60%,约 20%为硫化物、硫酸盐,10%为氧化物,其余为亚砷酸盐、砷化物、天然元素和金属合金等[1]。砷对人体的毒性症状主要表现为皮肤病变,包括角化病、黑变病等[2],也包括肾脏、肝脏、前列腺、膀胱等病变[3],还会导致心血管和外周血管疾病和糖尿病等[4]。2017 年砷和无机砷化合物被世界卫生组织国际癌症研究机构列入一类致癌物清单中,2019 年 7 月,砷及砷的化合物被列入有毒有害水污染物名录(第一批)。

## 2. 环境中的砷

土壤砷主要于自然和人为两个方面,主要包括成土母质的风化,利用含砷高的地下水或污水进行耕地灌溉,含砷矿产资源的开采和含砷化合物的生产应用,含砷化肥、有机肥、农药的使用以及大气沉降作用等[5]。在我国,不同成土母质及发育于其上的一些土壤类型中砷含量存在一定的差异,发育于各沉积岩和部分沉积母质的土壤砷背景值高于其他类型,其中,石灰岩母质发育的石灰土砷含量最高。土壤中砷的主要来源与雨水对硫化物矿床的风化有关。矿山或工厂排放含砷废水、含砷煤炭燃烧等释放出废气,随雨水沉降至土壤,施用含砷的杀虫剂、除草剂以及作为普通肥料(硫酸钙、过磷酸钙等的杂质等)施入土壤。如砷酸铅最早初被用作果园中杀虫剂、除草剂或者木材防腐剂等。此外,土壤类型、有机质、铁、硫、硒等成分含量等都与砷含量密切相关。砷在土壤剖面中的分布,主要集中在 A 层,且往往与腐殖质的含量成正相关。自然界中,砷元素大多以无机态砷(III)和砷(V)的形式存在,有机砷(MMA 和 DMA)一般含量较少。砷的毒性与形态密切相关,现行的主要标准也以无机砷作为砷浓度指标,常见砷的毒性大小排列顺序是:砷(III) > 砷(V) > MMA > DMA [6]。土壤中砷一般以砷(III)、砷(V)等无机态以及一甲

基砷(MMA)、DMA (二甲基砷)和三甲基砷(TMA)等有机态形式存在[7],且无机态占比较高,土壤中有机砷主要来源于微生物作用,占比较小。

同样,由于自然释放、矿业加工、燃煤化工等工业过程,使得大量天然砷矿物得到释放,造成越发严重的水体污染,也成为国际共同面对的难题。世界卫生组织和美国环境保护局已经将 10  $\mu\text{g}$  砷/L 作为饮用水中的新的最高限值,而此前该限值是 50  $\mu\text{g}$  砷/L,同样的,10  $\mu\text{g}$  砷/L 的含量限值也于 1998 年被欧盟采纳[8]。

### 3. 砷对植物体的胁迫及危害作用

砷是植物的非必需元素,也是独行最高的金属之一,因而,采用植物修复土壤或水体中的砷具有一定的困难。目前 Ma、陈同斌等[9][10]发现了蕨类植物蜈蚣草和凤尾蕨等可作为砷超积累植物。砷污染对土壤-植物体系的影响程度,与砷的赋存状态和含量有关,且土壤中砷的赋存形态直接决定其生物毒性,而土壤粘粒含量、气候条件和水分状况等都是影响砷赋存形态的关键因素。有研究发现,在水分管理措施直接影响土壤以及水稻籽粒,茎叶和根系中的砷含量[11]。

砷对植物生长发育及生理生化均具有不同程度的毒害作用。无机态砷对植物毒性大于有机态,且砷(III)的毒性分别是砷(V)和甲基砷类(MMA 和 DMA)的 60 倍、70 倍。砷(V)一种磷酸盐化学类似物,进入植物系统通过磷酸盐转运蛋白导致磷酸盐供应失衡[6]。砷(III)通常存在于还原性环境中,如  $\text{pH} < 8$  的淹水稻田土壤,比砷(V)更具毒性和流动性[12]。一旦进入细胞,砷 V 就会干扰通过在磷光反应中取代磷酸盐而实现的磷酸盐依赖性代谢,包括 ATP 合成,从而导致植物细胞毒性。然而,砷 III 的毒性主要是由于其与含有半胱氨酸残基的酶和蛋白质的巯基(-SH)基团反应的倾向它们扰乱了它们的结构和功能[13]。

袁彪等[14]研究了砷(III)和砷(V)胁迫下水稻吸收积累砷的影响,结果表明砷(III)和砷(V)对水稻生长均有抑制作用,且砷(III)比砷(V)对水稻毒害更明显。砷胁迫抑制抗氧化酶系统(SOD, POD, CAT)和渗透调节系统(可溶性糖、可溶性蛋白、脯氨酸),降低水稻幼芽和根系中的丙二醛(MDA)含量,导致根系木质化及微管解体,降低根系活力[15]。植物维持地球生命的方式在于进行光合作用,但砷胁迫会损害类囊体电子传输链,加速脂质过氧化反应,导致叶绿体损伤、变形,叶绿素含量下降[16]。砷酸盐是土壤中砷(V)的主要赋存形态,且砷(V)与磷酸盐为相似物,在质膜中与磷酸盐竞争,并取代 ATP 中的磷酸盐形成不稳定的化合物 ATP-砷,从而抑制 ATP 的合成[17]。此外,砷(V)易与土壤中水合铁氧化物和铁氧化物结合,所以浸出液中砷(V)含量较低,厌氧条件可促进砷(V)还原为砷(III),迁移进入土壤溶液,砷(III)对植物也具有较高的毒性,它在植物体内与巯基(-SH)发生反应,而这些巯基主要存在于在酶和器官蛋白质等大分子中,导致细胞功能受到抑制甚至而死亡。

### 4. 植物体对砷的解毒机制

还有一些学者对耐砷植物的吸收及解毒机理开展了相关研究并取得了一系列进展。一种是根系分泌物和植物体内的螯合作用通过巯基和羧基残基与砷形成植物螯合肽,如砷-S 化合物等。植物还能通过提高体内 SOD, APX 和 CAT 等抗氧化酶活性,以免遭受氧化胁迫[18]。此外,植物对土壤砷还具有外排和区隔化贮存的功能。其中,植物中砷(III)的外排与细胞膜质子梯度及代谢活动密不可分[19]。通过高分辨二次离子质谱研究砷的亚细胞定位时,发现砷与硫共定位于液泡中,砷(III)的螯合物会被区室化到液泡中[20]。

### 5. 小结

为减少砷毒性的不利影响,众多学者专家一直探索采用物理、化学和生物技术对环境介质中砷进行

修复, 而生物转化及其解毒机理一直是研究的热点, 不同生物在不同生长周期对类金属砷的生物修复以及砷在此过程中的存在形态和转化机制尚不明确, 利用微生物-植物联合修复技术在促进作物生长和生态修复方面仍将发挥巨大作用。

## 基金项目

陕西地建-西安交大土地工程与人居环境技术创新中心开放基金项目(2021WHZ0094); 陕西省土地工程建设集团内部科研项目(DJNY-YB-2023-29)。

## 参考文献

- [1] Bowell, R.J. and Parshley, J. (2001) Arsenic Cycling in the Mining Environment. Characterization of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal, Proceedings and Summary Report on U.S. EPA Workshop on Managing Arsenic Risks to the Environment, May 1-3, Denver, Colorado, USA.
- [2] Mandal, B.K. and Suzuki, K.T. (2002) Arsenic round the World: A Review. *Talanta*, **58**, 201-235. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
- [3] Kelepertsis, A., Alexakis, D. and Skordas, K. (2006) Arsenic, Antimony and Other Toxic Elements in the Drinking Water of Eastern Thessaly in Greece and Its Possible Effects on Human Health. *Environmental Geology*, **50**, 76-84. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0188-2>
- [4] Zaspalis, V., Pagana, A. and Sklari, S. (2007) Arsenic Removal from Contaminated Water by Iron Oxide Sorbents and Porous Ceramic Membranes. *Desalination*, **217**, 167-180. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.011>
- [5] 易秀. 黄土类土对铬砷的净化机理及其迁移转化研究[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2006.
- [6] Finnegan, P.M. and Chen, W. (2012) Arsenic Toxicity: The Effects on Plant Metabolism. *Frontiers in Physiology*, **3**, 182. <https://doi.org/10.3389/fphys.2012.00182>
- [7] Campbell, K.M. and Nordstrom, D.K. (2014) Arsenic Speciation and Sorption in Natural Environments. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **79**, 185-216. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.79.3>
- [8] EC (European Community) Council (1998) Directive 98/83/EC Directive of the European Parliament on the Quality of Water Intended for Human Consumption. The European Parliament and the Council of the European Union. *Official Journal of the European Communities L*, **330**, 32-54.
- [9] Ma, L.Q., Komar, K.M., Tu, C., Zhang, W.H., Cai, Y. and Kennelley, E.D. (2001) A Fern That Hyperaccumulates Arsenic. *Nature*, **409**, 579. <https://doi.org/10.1038/35054664>
- [10] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 黄启飞, 鲁全国, 范椎莲. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征[J]. 科学通报, 2002, 47(3): 207-210.
- [11] 杨小粉, 伍湘, 汪泽钱, 吴勇俊, 张玉盛, 王学华, 敖和军. 水分管理对水稻镉砷吸收积累的影响研究[J]. 生态环境学报, 2020, 29(10): 2091-2101.
- [12] Kumar, S., Dubey, R.S., Tripathi, R.D., Chakrabarty, D. and Trivedi, P.K. (2015) Omics and Biotechnology of Arsenic Stress and Detoxification in Plants: Current Updates and Prospective. *Environment International*, **74**, 221-230. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.019>
- [13] Hasanuzzaman, M., Nahar, K., Hakeem, K.R., Öztürk, M. and Fujita, M. (2015) Arsenic Toxicity in Plants and Possible Remediation. In: Hakeem, K.R., Sabir, M., Öztürk, M. and A.R. Mermut, A.R., Eds., *Soil Remediation and Plants*, Academic Press, New York, 433-501. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-799937-1.00016-4>
- [14] 袁彪, 黄益宗, 蔡立群, 等. 外源 Mo 降低砷(III)和砷(V)对水稻的毒性及砷的积累[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(1): 219-227.
- [15] 刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩廿, 刘玉荣, 胡红青. 外源亚精胺对砷 5+胁迫下水稻种子萌发和砷吸收积累的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1505-1512.
- [16] Zavaleta-Mancera, H., Omega-Ramirez, L.G., Jimenez-Garcia, L., Sanchez Viveros, G. and Alarcon, A. (2016) Effect of Arsenic on Chloroplast Ultrastructure in *Azolla filliculoides* Lam. *Microscopy and Microanalysis*, **22**, 1206-1207. <https://doi.org/10.1017/S1431927616006875>
- [17] Chandrakar, V., Naithani, S. and Sahu, K. (2016) Arsenic-Induced Metabolic Disturbances and Their Mitigation Mechanisms in Crop Plants: A Review. *Biologia*, **71**, 367-377. <https://doi.org/10.1515/biolog-2016-0052>
- [18] 陈天, 刘云根, 王妍, 等. 外源磷对砷胁迫下挺水植物抗氧化酶系统的影响[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(5): 1040-1046.

- [19] Xu, X.Y., McGrath, S.P. and Zhao, F.J. (2007) Rapid Reduction of Arsenate in the Medium Mediated by Plant Roots. *New Phytologist*, **176**, 590-599. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02195.x>
- [20] Moore, K.L., Schroder, M., Wu, Z., Martin, B.G., Hawes, C.R., McGrath, S.P., *et al.* (2011) High-Resolution Secondary Ion Mass Spectrometry Reveals the Contrasting Subcellular Distribution of Arsenic and Silicon in Rice Roots. *Plant Physiology*, **156**, 913-924. <https://doi.org/10.1104/pp.111.173088>