

文章编号: 1001-8166(2006)06-0625-08

土壤中砷的形态分析和生物有效性研究进展*

孙 歆^{1,2}, 韦朝阳^{1*}, 王五一¹

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要:土壤砷污染是当今全球十分严重的环境与健康问题之一。土壤砷形态及生物有效性研究是开展污染诊断、评估环境健康风险及开展砷污染土壤修复的重要依据。目前土壤砷形态的研究方法包括化学选择性提取操作定义法、溶剂提取仪器测定或吸附材料选择性分离法和同步辐射 X 射线近边能谱 (XANES) 直接测定法, 这些方法相互结合在土壤砷的形态转化研究中发挥着重要作用。目前关于生物有效性研究存在多种方法并存的局面, 化学提取法相对经济、方便, 但存在很大的局限性, 往往不能真实反映土壤砷的有效态含量, 只能作为环境危害程度识别的参考; 植物指示法需选择敏感性植物方能有效地指示土壤砷对环境与健康的潜在危害; 土壤动物与微生物指示法代表了未来开展砷污染早期预警的发展方向, 具有广阔的应用前景。模拟肠胃液提取法 (In Vitro Gastrointestinal Method) 比较接近动物或人体对土壤砷污染的真实吸收状态, 在环境健康风险评价中发挥着重要作用。目前国外已发展出采用兔、仔猪和猴的动物模型以研究经口摄入的生物有效性砷, 但尚不清楚哪种动物模型更能准确反映砷对人体的生物有效性。

关 键 词:砷形态; 生物有效性; 生物可给性; 风险评价; 健康

中图分类号: Q948 **文献标识码:** A

砷是一种有毒并致癌的化学元素, 砷污染是全球十分严重的环境与健康问题之一^[1]。矿山开发、污水灌溉、农药使用等均可造成土壤砷污染^[2]。土壤中砷的移动性很大程度上取决于其存在形态, 并决定了其毒性程度和生物对其的吸收利用, 即生物有效性^[3]。土壤中砷形态及其生物有效性不仅是土壤砷污染的诊断依据, 也是评估砷污染土壤修复效率的重要参数。但目前有关砷的生物有效性研究仍存在定义不统一、不确定性大和可比性差等问题。本文将阐述土壤砷形态与砷的生物有效性的关系, 探讨砷生物有效性在环境与健康研究中的应用前景。

1 土壤砷形态与生物吸收

1.1 土壤中砷的形态

大量研究表明, 土壤中的砷大多为无机砷, 包括

三价砷 (As(III)) 和五价砷 (As(V)); 有机砷包括一甲基砷和二甲基砷, 占土壤总砷的比率极低^[3,4]。Newton 等^[5]发现苹果园污染土壤中的砷吸附在土壤团粒上, 并主要以 As(V) 为主, As(III) 所占的比率不到 8%; 且砷均存在于表土 (20 cm) 中, 没有出现向下的淋溶迁移现象, 表明砷在土壤中的移动性较差。传统上, 采用不同强度的化学浸提剂对土壤样品进行连续提取, 按砷在土壤中结合的紧密程度, 将土壤中的砷分为不同的结合形态, 以判定砷在土壤中的活动能力以及被植物和动物的吸收利用程度^[6]。

1.2 砷的生物吸收

生物对不同形态砷的吸收利用程度不同。植物对土壤中各种形态砷的吸收能力为水溶性砷 > 亚砷

* 收稿日期: 2005-08-11; 修回日期: 2006-04-24.

* 基金项目: 国家自然科学基金项目“不同生态型凤尾蕨对砷的吸收富集转化及其机理”(编号: 40271099)和“尾矿中砷的生物有效性及植物提取机理”(编号: 20477045); 中国科学院地理科学与资源研究所知识创新工程领域前沿项目“蜈蚣草吸收富集砷的生态型差异及其影响因素”(编号: CXJG-C04-02)资助.

作者简介: 孙歆 (1982-), 女, 云南昆明人, 硕士研究生, 主要从事砷污染土壤的植物修复方面的研究. E-mail: sunx03@igsnrr.ac.cn

* 通讯作者: 韦朝阳 (1965-), 男, 安徽铜陵人, 副研究员, 博士, 主要从事重金属环境与健康效应研究. E-mail: weicy@igsnrr.ac.cn

酸钙 = 亚砷酸铝 > 亚砷酸铁^[3]。As(V)较 As(III)的附着能力强, 移动性弱, 毒性相对较小^[7]。在淹水的还原条件下, 砷易以毒性较强的 As(III)形态存在, 作物受害最严重, 而旱地作物受害相对较轻。受土壤砷污染毒性影响最直接的是土壤动物和微生物, 砷在土壤生物体中可发生反应转化为毒性较低的一甲基砷和二甲基砷^[4, 8]。

2 土壤砷形态的研究方法

2.1 基于选择性提取剂定义的土壤砷形态

由于砷和磷具相似的化学性质, 砷形态的化学提取很多借鉴了 Chang等^[9]的磷形态逐级提取方法。自 Tessier等^[10]提出针对沉积物重金属形态的连续提取法之后, 很多研究人员, 如 Shuman^[11]、Gibson^[12]、Miller^[13]、Oughton^[14]、Wenzel等^[6]在 Tessier提取方法的基础上提出了改进的方法。由于缺乏统一标准的分析方法, 欧共体标准物质局 (European Communities Bureau of Reference)把测定重金属的方法简化为三步提取法 (简称 BCR法)^[15], 这种方法重现性较好, 但对于砷而言, 由于砷易与铁锰氧化物结合, 而 BCR法所测定的砷形态与铁锰氧化物态关系不大^[16], 因此不适合于土壤中砷的形态测定。Femández等^[17]用一步提取法来替代连续提取法, 即在提取方法和提取条件不变的情况下, 将试样等分以后分别提取, 发现得到的可提取重金属总量相差仅 10%左右, 也不失为一种好的方法。

2.2 土壤砷形态的分离测定

采用化学提取操作定义的砷形态分析方法具有经济、方便的特点, 能够反映污染物在环境中的移动性强弱; 但存在不准确、可比性差、受土壤理化和生物因素影响大等诸多缺点, 随着环境健康风险评估要求的逐步提高, 其局限性日益显露而不能满足要求。采用溶剂提取分离, 通过仪器直接测定土壤中砷化合物代表了未来的研究方向。目前常用的砷化合形态的测定方法主要包括高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用和高效液相色谱-原子荧光光谱法联用法^[4, 18]。这些分析均需要采用特定的提取剂将各种形态的砷从土壤中提取出来。因此, 控制条件防止提取过程中砷形态的转化尤为重要。此外, 在防止提取过程中砷形态转化的同时, 选择合适的提取剂以提高提取效率, 也是一个关键问题。

在 As(III)和总砷的测定中不同的提取剂有不同的提取率, 同一种提取剂的不同浓度的提取率也不同。对于土壤中的活性砷, 常用的有蒸馏水、

KH₂PO₄、HCl和 NaOH 溶液等, 其中 KH₂PO₄和 NaOH 有较高的提取率^[19]。Alam等^[20]用磷酸盐对土壤砷的提取率可达 60%, Pizarro等^[21]用 H₃PO₄提取土壤中的总砷达 82%。

利用色谱或色谱质谱联用分离测定土壤中 As(III)和 As(V)是目前常用的方法, 这些方法均需要利用不同的试剂将砷从土壤中提取出来加以分离和测定。因此, 需耗费大量时间且不利于野外作业。同时, 在样品的储存过程中 As(III)也可能被氧化为 As(V)。目前, 常用的 As(III)和 As(V)的分离方法有 4种, 包括高效液相色谱-等离子体质谱联用 (HPLC-ICP-MS)、高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光联用 (HPLC-HG-AFS)、氯仿萃取和分离柱分离技术。

HPLC-ICP-MS将等离子质谱仪和色谱仪联用, 是目前研究元素形态最重要的技术, 绝对检出限可达 ng~pg^[22], 它的检测限低于 HPLC-ICP-AES等一些其它联用技术, 敏感度比其他分离技术高 100~1000倍^[23], 可以实现砷化物的有效分离, 避免了传统分离方法繁琐的操作以及差减法带来的误差。何小青等^[24]用 10 mmol/L 的四丁基氢氧化铵 (TBAH) 溶液作为流动相, 并用丙二酸调节 pH 值 (pH = 6.6), 成功地分离了 As(III)、As(V)、MMA、DMA 四种砷化合物。

HPLC-HG-AFS将原子荧光光谱仪和色谱仪联用, 对 As(III)和 As(V)的检出限为 0.21 ng/mL 和 0.34 ng/mL^[25]。吴少尉等^[25]选用四丁基氢氧化铵作为 As(III)和 As(V)的离子对试剂, 在 Peco-sphere C18 色谱柱上有效地分离了 As(III)和 As(V)。随后在 HG-AFS 上测定 As(III)和 As(V), 其精密度分别为 6.8% 和 4.0%。Jose等^[26]的研究对比 HPLC-(UV)-HG-AFS 和 HPLC-(UV)-HG-ICP-MS 测定砷发现两种方法检测限、重现性及敏感性相似。

Chappeil等^[27]采用高酸浓度 (9 mol/L HCl) 条件提取土壤总砷, 再用氯仿萃取土壤中的 As(III), 之后用蒸馏水反提, 再用 HG-AFS 测定, 人工添加的 As(III)回收率在 80% 以上, 是较经济和快速的一种方法。其缺点是效率低, 操作繁杂, 条件要求苛刻, 得到可靠分析结果比较困难。

Yang等^[28]利用离子交换树脂分离了体外肠胃液模拟实验中的土壤 As(III)和 As(V)。Meng等^[29~31]在离子交换树脂基础上发展起一种极为经济方便的 As(III)和 As(V)分离方法——分离柱技术 (Disposable Cartridges)。该分离柱只需要一次性

针筒作为辅助设备即可完成对水中两种价态砷的分离,目前已成功地用于水相中 As(III)和 As(V)的分离测定。As(V)被分离柱中的硅铝质充填物吸附,而 As(III)则可完全通过进入滤液中,从而实现两种价态砷的分离。该方法具有简便、快速、准确的优势,As(III)回收率平均可达 98%,但其对于土壤中砷形态分离的效果还有待实验检验。

利用 XANES 技术可直接测定土壤中的砷价态,由于这种方法具检测限低、微区探测和不破坏样品等优点,在土壤砷价态的研究中具有独特的优势。Yang等^[28]发现用 XANES直接测定的土壤 As(III)与 As(V)含量与用基于模拟肠胃液提取法得出的两种价态砷比例存在显著差异,表明土壤 pH、矿物组成、铁氧化物可能影响砷在土壤中的氧化还原作用^[28,32]。

3 砷的生物有效性与生物可给性

3.1 概念

生物有效性研究对环境健康风险性评估具有重要意义,但目前文献中关于生物有效性与生物可给性的概念还很不一致。毒理学家主要从砷对动物或

人体的毒性效应方面来探讨其生物有效性,而环境科学家则更多基于砷对土壤微生物、土壤动物和植物的毒性效应来评估砷的生物有效性^[33]。Ruby等^[34]从人体健康的角度出发,强调经口摄入并只有能够被人体消化系统吸收的才是生物有效性(bioavailability),这种生物有效性的测定只能通过动物模拟实验获得,被用于美国超级基金修复点的风险评估。Semple等^[33]则从土壤化学角度分析,将生物有效性定义为能够自由地被生物体吸收的土壤中那部分污染物。尽管 Ruby等和 Semple等都强调土壤中潜在能够活化的污染物在一定时间和条件下均有可能被生物体吸收,并将这部分定义为生物可给性(bioaccessibility),但两者的内涵是截然不同的。Ruby经口摄入的“生物有效性”强调的是人体对土壤砷的吸收利用,其大小受砷在土壤中存在的形态、粒径和人体(或动物)消化道环境的影响(图 1);而 Semple则强调能够被特定土壤微生物或动物吸收的那部分重金属(图 2),这种生物有效性不仅与重金属本身的化学形态和结合相态有关,还受土壤化学性质如 pH、其他金属离子和磷的影响^[35]。

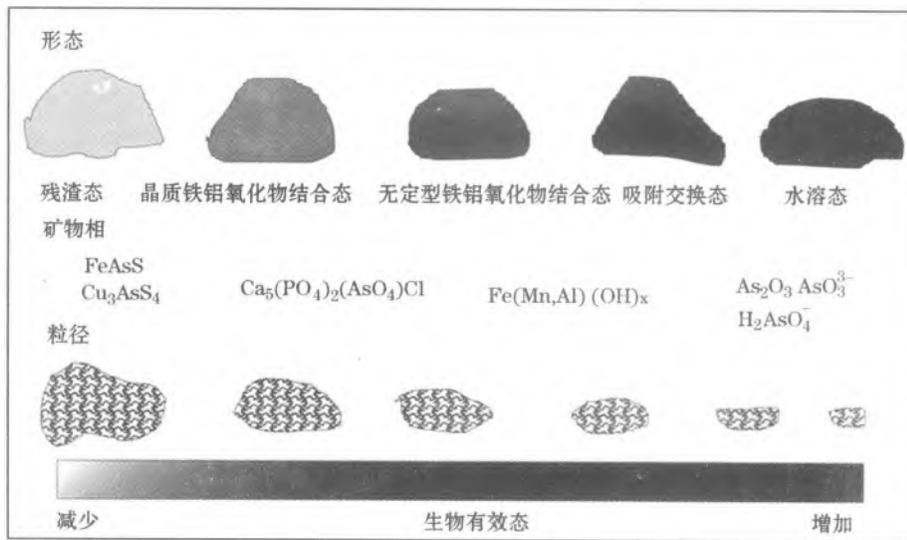


图 1 经口摄入生物有效性砷与形态、矿物相及粒径的关系(据 Ruby等修改)^[34]

Fig. 1 The relationship between oral arsenic bioavailability and arsenic species in mineral phases and grain sizes (revised after Ruby et al)

3.2 砷形态与生物有效性的关系

相对而言,按化学操作定义分,只有闭蓄态的砷是生物无效砷;其他形态的砷,包括水溶态、交换态、铁锰铝氧化物结合态的砷,在土壤理化条件变化与土壤微生物和微体动物作用下导致砷结合矿物相态

或粒径改变时,均有可能释放而成为有效砷(图 2)。因此,可以把一定条件下土壤中能够释放的砷定义为生物可给性砷。生物可给性砷是预测生物有效砷的重要参数,一般通过体外肠胃液模拟或化学选择性提取获得,或通过基于土壤理化性质的预测模型

获得。Yang等^[28]采用基于土壤 pH 和铁氧化物含量的线性预测模型预测了美国超级基金修复点土壤中砷的生物可给性,结果与幼猪动物模型得到的生

物有效性砷结果较为吻合,但与猴动物模型结果则差异较大(表 1)。

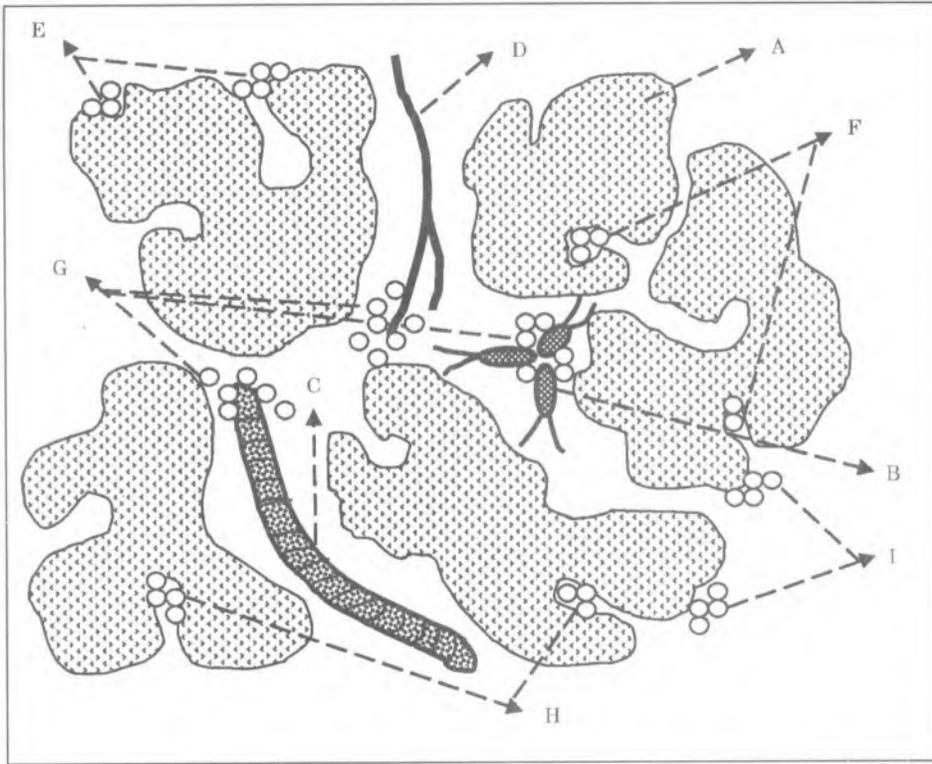


图 2 生物可给性与生物有效性关系示意图(据 Semple等)^[33]

Fig 2 Conceptual diagram illustrates the bioavailable and bioaccessible fractions of a contaminant in soil (after Semple et al)

A. 土壤; B. 微生物; C. 土壤动物; D. 植物根; E, G. 生物有效物质; F, I. 生物可给物质; H. 非生物可给物

4 生物有效性的测定方法

依据研究目的、对象的不同,常采用不同的方法测定砷的生物有效性。如前所述,这些方法获得的砷的生物有效性在内涵上往往是不同的,他们服务于特定的不同研究目的。主要包括化学浸提法、植物指示法、微生物测定法、模拟肠胃液提取法、动物模型法和流行病学调查法等。其中化学浸提法常与植物指示法和微生物测定法配套使用,模拟肠胃液测定法则与动物模型法进行比较验证。

4.1 化学浸提法

用化学提取剂直接浸提土壤中的砷,对于评价砷的健康风险具有一定意义。受污染土壤重金属的稀盐酸浸提量已被一些国家的环境保护和卫生机构用来评估污染土壤进入人体后的有效性,并以此制定安全临界值。如欧洲玩具安全标准就采用浸提法来评估儿童玩具所含的 8 种金属(包括铅和砷)的生物可给性^[36]。化学浸提法操作简单,但必须经植

物培养吸收试验或与动物模型结果加以印证,证明其有良好的相关性以后才可以应用。

4.2 模拟肠胃液提取法

作为一种更为可靠的浸提法,人工模拟肠胃液提取实验(in vitro)通过加入与人体或动物肠胃液相似的各种主要酶和有机酸,同时模拟胃肠蠕动,使实验系统处于 37°C 的厌氧环境,以此来更为可靠地测定污染土壤进入人体后的相对生物有效性或生物可给性。这种评估土壤重金属的人体有效性的方法是从 20 世纪 90 年代初开始发展起来的,其实验结果与动物实验的结果表现出良好的相关性^[37]。相对于动物模型法,模拟肠胃液提取法(In Vitro Gastrointestinal Method)简单、经济,但同样需要与动物模型进行比较,以验证其可靠性并适当调整参数^[38]。

4.3 植物指示法

植物指示法是判断污染土壤中重金属生物可利用性的一种经济简便且可靠的方法。一般通过以下 3 个方面来研究重金属的有效性:

表 1 基于土壤理化性质预测与动物模型测定的美国超级基金修复点生物可给性砷和生物有效性砷的比较^[28]

Table 1 Comparison between predicted bioaccessibility based on soil properties and measured bioavailability using primate models in soils from some superfund sites in the NSA^[28]

修复点代号	预测值 (%)	测定值 (%)
1	41.8	39.3
2	42.7	55.1
3	33.1	22.9
4	24.3	56.6
5	55.8	33.0
6	29.6	8.35
7	40.7	40.3
8	42.4	42.2
9	40.5	36.7
10	42.9	23.8
11	28.9	21.2
12	36.9	23.5
13	52.1	10.7
14	64.1	17.0
15	76.8	16.3
16	30.7	24.7
17	53.2	14.6

(1)植物的受害症状:主要通过肉眼观察植物体受污染影响后发生的形态变化,如根、茎、叶在色泽、形状等方面的变化。

(2)植物体内污染物含量:通过分析生活在重金属污染土壤中这些植物体内重金属的含量,可以判断污染土壤中重金属的生物可利用性,从而判断土壤受重金属污染的程度。通常分析植物种植前后土壤中重金属含量的变化与植物吸收重金属量的相关性,寻找相关性较好的作为指示植物^[39]。

(3)植物根际微生物数量的变化:土壤中微生物种类繁多、数量庞大,有的微生物不仅参与土壤中污染物的循环过程,还可以作为环境载体吸收重金属等污染物,因而对污染土壤中重金属的迁移和释放产生影响,从而左右重金属的生物有效性。这种方法缺点是周期长,受环境因素影响多(如降水、光照、温度、病虫害等),控制较难,且成本较高,应用受到一定限制。

选择指示植物要求既具有一定的吸收重金属的能力,又对重金属有一定的忍耐能力,同时,指示植物吸收的重金属的量与环境中重金属的浓度之间还应有一定的可比性。Neubauer提出的黑麦幼苗法(又称 Neubauer法),在农业化学中曾广泛用于测定土壤中有效磷、钾的植物利用效率^[40]。孟昭福

等^[41]通过对 8 种植物幼苗(黑麦、小麦、大麦、燕麦、绿豆、玉米、谷子、油菜)的两次筛选,根据生长速度、生物量及根系发达情况选择得到可以替代黑麦的植物小麦。

4.4 土壤动物与微生物指示法

土壤中的砷直接作用于土壤中的动物与微生物,使土壤动物、微生物数量和种群以及动物体中的砷含量发生变化,然后将这些变化与通过化学提取、砷形态分析的结果进行比较,以间接估计土壤中砷的生物有效性,进而评估土壤中的砷向食物链传递的风险性大小^[36]。近年来,土壤动物、微生物的基因毒性监测已被作为生态风险早期预警技术而得到不断发展,据预测具有广阔的应用前景^[42]。

4.5 动物模型法(In Vivo Method)

在动物实验中,可通过人工饲喂掺入重金属污染土壤的饲料,研究其剂量-反应关系,从而获得对动物的毒性临界值,进而通过引入不确定因子以考虑可能存在的种内和种间差异,从而获得人体的毒性临界值,最终确定人体的最大允许摄入量。研究表明,污染土壤中有较高比例的砷可被生物吸收,而矿渣中则相对较低,这是由于砷在矿渣中存在于较大颗粒并难溶的硫化物中的缘故^[43](表 2)。动物实验的结果通常认为是相当可靠的,常被用来评价化学提取法和模拟肠胃液提取法的准确性。但这种方法的应用,受到其相对较长的实验周期和较高的实验费用的限制。目前国外已发展了多种适应不同条件与目的的动物模型方法,包括兔、仔猪和猴。

表 2 基于动物模型测定的砷的相对生物有效性(据 Roberts 等)^[43]

Table 2 Arsenic relative bioavailability measured using primate models(after Robert et al)

动物	土壤类型	生物有效性
兔	冶炼厂周边土壤	48%
仔猪	矿区土壤	20%~78%
	矿渣	ND~42%
仔猪	居住区土壤	18%~45%
猴	矿区土壤	20%
	矿区土壤	28%

4.6 流行病学调查法

在实验室模拟实验研究结果的基础上,为进一步确定重金属与人体健康的关系,需开展流行病学调查,通过对重金属所致流行病的调查研究来评估重金属对生物体尤其是人体的有效性。Enterline

等^[44]对 1940—1964 年在华盛顿塔科马 (Tacoma) 铜冶炼厂工作一年以上的 2 802 名工人的健康状况回顾分析表明, 砷与呼吸道癌之间有密切关系, 指出尿中砷浓度与呼吸道癌症发生率间呈线性剂量—效应关系。德国于 1998 年开展了全国大规模抽样人口尿中重金属和有机污染物暴露水平的调查研究, 积累了系统的环境污染物人体暴露数据^[45]。捷克也对全国工业区和农业区不同人群的尿砷暴露水平开展了系统的调查研究^[46]。在我国, 关于环境污染的人体暴露及其潜在健康危害, 目前还没有建立起完整的资料采集系统和有效的流行病学调查方法, 随着我国经济发展和人民健康保护意识的提高, 相信这些在将来的研究中会受到更多重视。

5 结 语

以生物有效性含量评估砷的环境与健康风险受到了越来越多的关注, 但目前关于土壤砷的生物有效性的研究还很不充分, 需要从砷在土壤中的存在形态及其迁移转化和砷的生物有效性的测定等方面开展更多深入的研究, 以揭示土壤砷污染的潜在危害。基于土壤动物、微生物种群结构变化及基因毒性监测技术是开展土壤砷污染早期预警的重要手段, 代表了未来环境健康研究的发展方向。模拟肠胃液法和动物模型法能够有效测定土壤砷的生物有效性, 在环境健康风险评估中发挥着独特的作用, 目前在外国已有很多的应用, 我国在这方面还没有起步, 发展适合我国国情的经济有效的重金属生物有效性动物试验模型是未来相关研究的重要课题。

参考文献 (References):

- [1] WHO. Arsenic Environmental Health Criteria 18 [R]. Geneva: World Health Organization, 1981.
- [2] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: A review [J]. *Talanta*, 2002, 58: 201-235.
- [3] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of the thermodynamic predictions and field observations [J]. *Water Air Soil Pollution*, 1997, 93: 117-136.
- [4] Pongratz R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil [J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 224: 133-141.
- [5] Newton K, Amasirivardena D, Xing B. Distribution of soil arsenic species—lead and arsenic bound to humic acid molar mass fractions in a contaminated apple orchard [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143: 197-205.
- [6] Wenzel W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436: 309-323.
- [7] Goh H K, Lin T T. Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 229-239.
- [8] WHO Library Cataloguing-in-Publication Data (Environmental health criteria 224). Arsenic and Arsenic Compounds IARC Monographs Suppl 7 [R]. International Agency for Research on Cancer WHO, Lyon, 1987: 100-106.
- [9] Chang S, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus [J]. *Soil Science*, 1957, 84: 133-144.
- [10] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [11] Shuman L M. Fractionation method for soil microelements [J]. *Soil Science*, 1985, 140: 11-22.
- [12] Gibson M J, Farmer J G. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils [J]. *Environment Pollutant (Series B: Chemical and Physical)*, 1986, 11: 117-135.
- [13] Miller W P, Martens D C, Zelany L W. Effect of the sequence in extraction of trace metals from soils [J]. *Soil Science of American Journal*, 1986, 50: 598-601.
- [14] Oughton D H, Salbu B, Riise G, et al. Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils [J]. *Analyst*, 1992, 117: 481-486.
- [15] Herreweghe V S, Swennen R, Vandecasteele C, et al. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 323-342.
- [16] Fernandez E, Jimenez R, Lallena A M, et al. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils [J]. *Environment Pollution*, 2004, 131(3): 355-364.
- [17] Fernández A A, Cid P B, Gómez F E, et al. Comparison between Sequential Extraction Procedures and Single Extractions for Metal Partitioning in Sewage Sludge Samples [J]. *Analyst*, 2000, (125): 1 353-1 357.
- [18] BHymer C, Caruso J A. Arsenic and its speciation analysis using high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1045: 1-13.
- [19] Shi J B, Tang Z Y, Jin Z X, et al. Determination of As(III) and As(V) in soils using sequential extraction combined with flow injection hydride generation atomic fluorescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 477: 139-147.
- [20] Alan M G, Tokunaga S, Maekawa T. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1 035-1 041.
- [21] Pizarro I, Gómez M, Cámara C, et al. Arsenic speciation in environmental and biological samples extraction and stability studies [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 495: 85-98.
- [22] Luo Xiaosun, Zhou Dongmei, Chen Huainan. Research progress in the speciation analysis of heavy metals in soil [DB/OL]. *Sci-*

- encepaper Online <http://www.paper.edu.cn> 2005; 1-13. [罗小三, 周东美, 陈怀满. 土壤中重金属形态分析研究进展 [DB/OL]. 中国科技论文在线, <http://www.paper.edu.cn> 2005; 1-13.]
- [23] Benramdane L, Bressolle F, Vallon J J. Arsenic speciation in humans and food products: A review [J]. *Journal of Chromatographic Science* 1999, 37(9): 330-344.
- [24] He Xiaqing, Liu Xiangsheng, Pan Yuanhai et al. Speciation of arsenic by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Modern Scientific Instruments* 2004, 4: 33-36. [何小青, 刘湘生, 潘元海, 等. HPLC-ICP-MS 联用技术应用于砷的形态分析 [J]. 现代科学仪器, 2004, 4: 33-36.]
- [25] Wu Shaowei, Shi Jianbo. Determination of As(III) and As(V) with HPLC-HG-AFS [J]. *Journal of Hubei Institute for Nationalities (Natural Sciences Edition)*, 2003, 21(4): 54-56. [吴少尉, 史建波. HPLC-HG-AFS 测定 As(III) 和 As(V) 的方法研究 [J]. 湖北民族学院学报: 自然科学版, 2003, 21(4): 54-56.]
- [26] Jose L G A, Daniel S R, Immaculada G, et al. A comparison between ICP-MS and AFS detection for arsenic speciation in environmental samples [J]. *Talanta* 2000, 51: 257-268.
- [27] Chappell J, Chiswell B, Olszowy H. Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction [J]. *Talanta* 1995, 42(3): 323-329.
- [28] Yang J K, Bamett M O, Zhuang J et al. Adsorption, oxidation, and bioaccessibility of As(III) in soils [J]. *Environmental Science and Technology* 2005, 39(18): 7102-7110.
- [29] Meng X G, Wang W. "Speciation of Arsenic by Disposable Cartridges" [C]// Posters of the Third International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects. Society of Environmental Geochemistry and Health. University of Colorado at Denver 1998.
- [30] Meng X G, Korfiatis G P, Jing C Y, et al. Redox transformations of arsenic and iron in water treatment sludge during aging and TCLP extraction [J]. *Environmental Science and Technology* 2001, 35: 3476-3481.
- [31] Meng X G, Sunbaek B, George P K. Effects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride [J]. *Water Research* 2000, 34(4): 1255-1261.
- [32] Chiu V Q, Hering J G. Arsenic adsorption and oxidation at man-ganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species [J]. *Environmental Science and Technology* 2000, 34: 2029-2034.
- [33] Semple T K, Doick J K, Jones C K. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediments is complicated [J]. *Environmental Science and Technology* 2004, 38: 228-231.
- [34] Ruby M V, Schoof R, Brattin W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment [J]. *Environmental Science and Technology* 1999, 33: 3697-3705.
- [35] Caussy D. Case studies of the impact of understanding bioavailability: Arsenic [J]. *Ecotoxicology and Environment Safety* 2003, 56(1): 164-173.
- [36] Tang Xiangyu, Zhu Yongguan. Advances in in vitro tests in evaluating bioavailability of heavy metals in contaminated soil via oral intake [J]. *Journal of Environment and Health* 2004, 21(3): 183-185. [唐翔宇, 朱永官. 土壤中重金属对人体生物有效性的体外试验评估 [J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(3): 183-185.]
- [37] Robin R R, Nicholas T B. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media [J]. *Environmental Science and Technology* 1999, 33(4): 642-649.
- [38] Flynn H C, McMahon V, Diaz G C, et al. Assessment of bioavailable arsenic and copper in soils and sediments from the Antofagasta region of northern Chile [J]. *The Science of the Total Environment* 2002, 286: 51-59.
- [39] Liu Yurong, Dang Zhi, Shang Ailan. Study on bioavailability of heavy metals in polluted soil using phytoindicating [J]. *Environmental Pollution and Control* 2003, 25(4): 215-218. [刘玉荣, 党志, 尚爱安. 污染土壤中重金属生物有效性的植物指示法研究 [J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 215-218.]
- [40] Nishital H, Haug R M, Alexander G V. Influence of organic matter on the availability of certain elements to barley seedlings grown by a modified neubauer method [J]. *Plant and Soil* 1973, 39(1): 161-176.
- [41] Meng Zhaofu, Zhang Zengqiang, Xue Chengze, et al. Determination of bioavailability of heavy metals in soil by wheat young seedlings in stead of rye [J]. *Agro-environmental Protection* 2001, 20(5): 337-340. [孟昭福, 张增强, 薛澄泽, 等. 替代黑麦幼苗测定土壤中重金属生物有效性的研究 [J]. 农业环境保护, 2001, 20(5): 337-340.]
- [42] Zhu Yongguan, Chen Baodong, Lin Aijun, et al. Heavy metal contamination in Pearl River Delta 2. Status and research priorities [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2005, 25(12): 1575-1579. [朱永官, 陈保冬, 林爱军, 等. 珠江三角洲地区土壤重金属污染控制与修复研究的若干思考 [J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1575-1579.]
- [43] Roberts S M, Weimar W R, Vinson J R T, et al. Measurement of arsenic bioavailability in soil using a primate model [J]. *Toxicological Sciences* 2002, 67: 303-310.
- [44] Enterline P E, Henderson V L, Marsh G M. Exposure to Arsenic and Respiratory Cancer [J]. *American Journal of Epidemiology* 1987, 125(6): 929-938.
- [45] Becker K, Schulz C, Kaus S, et al. German Environmental Survey 1998 (GEMES III): Environmental pollutants in the urine of the German population [J]. *International Journal Hygienic Environmental Health* 2003, 206(1): 15-24.
- [46] Spevacova V, Cejchanova M, Cema M, et al. Population-based biomonitoring in the Czech Republic: Urinary arsenic [J]. *Journal of Environmental Monitoring* 2002, 4(5): 796-798.

Progress in the Study of Arsenic Species and Bioavailability in Soils — A Review

SUN Xin^{1, 2}, WEI Chao-yang¹, WANG Wu-yi¹

(1. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Arsenic contamination in soil has become a concern worldwide. The studies of arsenic forms/species and bioavailability are the foundation for pollution recognition, risk assessment and remediation criteria setting. Methods currently employed for arsenic fractionation and speciation include chemical selective extraction, instrumental detection or resin/cartridges separation after solvent extraction and synchrotron radiation XANES direct detection. The combination of the above various methods have played a core role in the study of arsenic bioavailability. Also, various methods have been used for measurement of arsenic bioavailability in soils. Chemical extraction is cost effective and the most convenient, but limited in not really reflecting the arsenic bioavailability from soils to animals or humans, and usually is used as reference for recognition of arsenic environmental hazards. Indicator plant method rely on successful selection of sensitive plants in order to give clue to the potential hazards of arsenic to environment and health; The population and structure as well as genetic changes of microorganisms exposed to arsenic in soils are direct in interpretation of arsenic toxicity, and are in priority in future application for risk assessment of arsenic contamination. In vitro gastrointestinal method is the most efficient in simulating the state and condition of animal and/or human gastrointestinal system, and is vital in application for risk assessment of arsenic contamination. However, correlation between in vitro and in vivo results is still needed for its accurate interpretation for arsenic risks. Rabbit, young swine and monkey have been commonly used in animal model (in vivo) for measurement of arsenic availability in soils via detection arsenic contents in their urines. However, it is not yet clear which is the most suitable for the reflection of arsenic risks to humans due to limited studies on such kind of studies with relation to human arsenic exposures.

Key words: Arsenic speciation; Bioavailability; Bioaccessibility; Health; Risk assessment