

锑的环境地球化学研究进展概述

朱静^{1,2,3}, 郭建阳¹, 王立英¹, 潘响亮¹,
符志友¹, 廖海清⁴, 吴丰昌⁴

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550003; 4. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 锑作为一种具有潜在毒性和致癌性的元素越来越被人们所重视。由于矿物的开采和冶炼、化石燃料的燃烧等人为原因,大量的锑及其化合物进入到大气、水和土壤中,进而进入动植物及人体中。土壤中的锑迁移能力较弱,水中溶解态的锑迁移能力较强,而大气中的锑可以进行全球传播。植物对锑具有一定的富集能力;锑对动植物和人体均有毒副作用,职业暴露是人体锑中毒的主要原因。本文对锑在各环境介质中的存在,锑在环境介质间的迁移和转化,以及锑的生物效应的研究进展进行了概述。

关键词: 锑; 环境介质; 存在; 迁移; 转化

中图分类号: P595; X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2010)01-0109-08

人类对锑的认识和应用已有近 4000 年的历史了。早在远古时代,人们把它当成了包治百病的万能药,用于治疗瘟疫、发烧和抑郁症等各种疾病^[1]。但由于锑脆,长期以来在工业上未得到广泛应用。随着 19 世纪工业技术的发展,锑及其化合物在工业生产和生活上的应用得到了空前的扩展^[2]。目前,锑不仅用于印刷、铅酸电池、颜料和陶瓷釉彩等方面,而且是锑系阻燃剂和机动车刹车片的主要成分。此外,锑在医疗卫生方面也有重要的应用,如锑剂,广泛用于亚洲霍乱、间歇性歇斯底里症、肺结核、血吸虫病、黑热病等许多疾病的治疗^[1,3,4]。与此同时,大量的锑及其化合物进入到各种环境介质中,对环境的污染和人体健康的危害,也逐渐显现出来,并且越来越为人们所重视^[1,5]。由于锑能在动、植物体内蓄积并产生毒害作用,还能够进行长距离地迁移,已被美国环境保护总局 (USEPA)^[6] 和欧盟 (EU)^[7] 列为优先控制的污染物。

1 环境介质中的锑

1.1 岩石中的锑

锑是元素周期表中第 15 族的两性金属元素,原

子序数为 51。锑是地球上丰度最低的元素之一,其丰度一般在 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间^[5,8],岩石中锑的含量一般在 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到几个 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,但页岩中的锑含量最高可达到 $300 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[8]。由于锑的挥发性强,在火山活动及构造差异运动的过程中,能够在空间上重新分配并聚集成矿。锑有强烈的亲硫性和一定的亲氧性,主要以三价硫化物或氧化物的形式存在于矿床带中^[8]。矿物中锑的含量一般在 $1.25\% \sim 12\%$ 之间,通过选矿,精矿中的锑含量可以达到 $60\% \sim 65\%$ 。锑在自然环境中存在的矿物达 120 种以上,主要以辉锑矿 (Sb_2S_3)、方锑矿 (Sb_2O_3)、白锑矿 (Sb_2O_4)、硫汞锑矿 ($\text{HgS}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)、脆硫锑铅矿 ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$) 和黝铜矿 ($\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$) 等矿物形式存在^[5]。不同的锑矿物中,锑的含量差别很大,以氧化物和硫化物矿中锑的含量最高^[9]。在全球,煤中锑的含量在 $0.05 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。在中国煤炭中锑的含量在 $0.02 \sim 348 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均为 $7.06 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,含量最高的是贵州省和内蒙古出产的煤^[10]。石油中锑的含量 $< 1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[9]。

收稿日期: 2009-07-23; 改回日期: 2009-11-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40632011)

第一作者简介: 朱静,女, (1972—), 博士研究生, 从事环境地球化学研究。

1.2 大气中的锑

锑进入到大气中的主要途径包括自然过程和人为过程。每年通过自然过程,如火山喷发等释放到大气中的锑约有 700 吨,通过人为过程,如石化燃料等的燃烧和锑矿的开采及冶炼等释放到大气中的锑约有 2800 吨^[11]。在交通运输领域,刹车片的磨损也是锑释放到大气的一个主要途径^[12]。众多研究表明,城市大气中的锑污染主要来源于交通运输中的汽油的燃烧、汽车和汽车配件的磨损^[13]。

大气中的锑主要存在于颗粒物中。一般来说,大气中的锑浓度从几个 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 到几十个 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上^[13]。如在英吉利海峡和北大西洋上空的大气中锑的浓度分别在 $< 0.06 \sim 2.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.02 \sim 0.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间^[14],在德国慕尼黑靠近交通要道的大气中,锑浓度最高可达到 $14 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间^[15],阿根廷的布宜诺斯艾利斯市的大气中的锑含量在 $0.9 \sim 15.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间^[16],日本东京的大气中的锑浓度在 $5.7 \sim 16 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间^[17]。在粒径不同的颗粒物中锑的含量有一定的差别。Furuta 等^[17]对东京大气中的锑测定发现,在粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的颗粒物中锑的浓度达到 $199 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $2 \sim 11 \mu\text{m}$ 的颗粒物中,锑浓度为 $188 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $> 11 \mu\text{m}$ 的颗粒物中,锑浓度为 $53 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在垃圾焚化炉的飞灰中,锑的浓度达到 $89.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[17]。Smichowski^[16]等和 Weckwerth^[18]等对不同粒级的大气颗粒物中的锑的分析也得出了类似的结果。

Furuta 等^[17, 19, 20]对大气颗粒物中锑的存在形态进行了较多的研究。对日本东京的大气颗粒物的研究显示, Sb(III) 和 Sb(V) 是大气中锑的主要形态,其中 Sb(V) 约占总锑的 80%; 同时还检测出了三甲基锑(TM Sb)和几种具有氢化物活性的未知的锑的化合物存在。在市政焚化炉的飞尘中,锑也主要以 Sb(V) 的形式存在^[21]。

1.3 水环境中的锑

水环境中的锑主要来自岩石的风化、土壤的流失和人为活动的排放。在未污染的水体中锑的浓度并不高,一般在几个 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 到几个 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间^[11]。Filella 等^[11]对相关科研工作者的研究成果进行了很好的概括和总结,发现不同地区的淡水体系,包括河流,湖泊,地下水等水体中锑的含量差别很大;在未污染的水体中既无机锑存在,也有有机锑存在,因此不排除有生物化学作用的存在;地下水中的锑含量要高一些,说明水中的锑主要来源于岩

石中锑的释放。当水系周围有污染源存在时,水系中的锑含量会表现出异常,尤其是矿产资源的开采,显著增加了水体中锑的含量^[11, 22]。在海水中锑的浓度从几 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 到几百 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 不等,差距较大;多数海域中锑的浓度和海水深度有一定的关系,但不是很明显^[11]。

在天然水体中,锑主要有四种存在形态: Sb(III)、Sb(V)、有机锑(包括一甲基次锑酸和二甲基次锑酸)。其中表层水体中的锑主要以 Sb(V) 形式存在,并有一定量的有机锑存在。随着水深深度增加, Sb(III) 在总锑中的比例逐渐增加^[11]。Cutter 等^[23]对大西洋和亚马逊流域水体中锑的研究表明:在表层水中同时检测到了 Sb(III)、Sb(V) 和有机态的锑,以五价锑为主;随着水深度的增加,三价锑在水体总锑中所占的比例逐渐增加。

1.4 土壤和沉积物中的锑

土壤中的锑主要来源于岩石的风化和大气的沉降。由于选矿、开采等人为原因,使得矿区周围的土壤中锑含量很高。

Tighe^[24]等测得澳大利亚的海滨漫滩土壤中的锑浓度在 $1.8 \sim 18.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均值为 $9.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,且锑的含量随深度增加而明显减少。在含锑矿床周围的土壤中,因包含有高度氧化的原生矿物颗粒和次生矿物,加上大气沉降,以及污水的污染,使得矿区内的土壤中锑含量超高,有的甚至高达上千 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[8]。如我国湖南锡矿山矿区内的土壤中锑含量在 $100.6 \sim 5045 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,远远超过了土壤中锑的最大允许值 3.5 或 $5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[25]。西班牙的 Extremadura 锑矿区的土壤中总锑含量高达 $225 \sim 2449.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26]。Tuscany 地区的老锑矿区土壤中锑的含量最高达 $15000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[27]。可见矿区土壤中锑的污染相当严重。

在未污染的水体沉积物中,锑浓度一般为几个 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。沉积物中的锑主要以 Sb(III)、Sb(V) 和有机锑形式存在^[28]。如在墨西哥玻利维亚的拉巴斯湖湖表层沉积物中,锑含量在 $0.02 \sim 5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间;在该流域的一条干枯小河床的沉积物中,锑含量在 $0.3 \sim 5.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间;在邻近城市的地方 ($> 5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 和潮汐水道处的沉积物中 ($1 \sim 3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 锑含量较高,可能和城市的交通运输有一定的关系^[29]。当水体被污染时,沉积物中的锑含量会明显增加,且区内河道中的沉积物中的锑浓度要高很多;同土壤一样,表层沉积物中的锑含量最

高^[11]。

1.5 植物、动物和人体中的锑

近年来, 由于锑在工农业和人们的日常生活中的广泛使用, 在植物、动物和人体中都已检测到锑的存在和富集^[5, 30-33]。

在未受到污染的陆生植物中, Sb 的浓度通常为 $0.2 \sim 50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 但在锑矿区和废弃的矿渣堆上生长的植物中锑含量却远远高于此值^[11]。在西班牙 Tuscany 地区的老锑矿区尾砂堆中生长的香叶薷 (*Achillea ageratum*) 的基叶中锑的平均含量达 $1367 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 花中达 $1105 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 长叶车前草 (*Plantago lanceolata*) 的根中锑的平均含量达 $1150 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 雪轮艾 (*Silene vulgaris*) 的芽中锑的平均含量达 $1164 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[27]。何孟常等^[30]通过实验发现, 水稻能从土壤中富集锑, 其根部对 Sb(III) 富集浓缩系数(富集浓缩系数 = 植株中锑元素的浓度/土壤中锑元素的浓度)在 $0.285 \sim 2.035$ 之间, 对 Sb(V) 的富集浓缩系数在 $0.228 \sim 1.503$ 之间, 不同部位对锑的富集能力不同; 高浓度的锑对禾苗的生长有抑制作用, 且 Sb(III) 的危害作用强于 Sb(V)。Feng^[34] 等的研究表明一些蕨类植物对锑也有很好的耐受性, 能较好的富集锑。锑在植物中主要以有机物形式存在, 且以一甲基锑为主要有机物形式^[35, 36]。

锑可以通过呼吸、饮食或体表等途径进入人和动物体内。人体中总锑的平均含量为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 总锑在各组织中的分布程度不同, 其中骨骼中含量最高, 其次是人发, 最低的是血液; Sb(III) 进入血液后主要存在于红细胞中, 而 Sb(V) 主要存在于血浆中^[5]。Poon 等^[33]的动物实验表明, 进入大白鼠体内的可溶性 Sb(III) 在各组织中的分布顺序为: 红细胞 >> 脾、肝 > 肾 > 脑、脂肪 > 血清; 锑在动物和人体中主要以有机锑形式存在^[33]。

2 锑在不同环境介质间的迁移转化

2.1 岩石矿物中的锑的迁移转化

由于锑及其化合物的两性特征, 使得锑及其化合物在水中盐的作用下, 以及在环境酸碱度发生变化时很容易从矿床中迁移出来进入到水环境中^[8]。故通过淋溶和地下水的作用, 岩石和矿物中的锑能够迁移出来进入地表环境。在锑矿区内水域中的锑的含量要比非矿区水域中的锑的含量高很多。新西兰马尔堡湾一个著名的锑矿区内的天然地下水流经矿区横坑后, 出水中的锑的总流量比入水时水中锑

的总流量高出了近三个数量级^[37]。

矿物的开采和冶炼则加剧了锑迁移到地表环境的速度。Meck 等^[38]对津巴布韦的 68 个尾矿堆的研究发现: 尾矿堆的渗出液中锑的平均浓度均在 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 最高达到 $7.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 尾矿堆周围的河流中锑的浓度在 $0.85 \sim 3.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 均远远超过了世界卫生组织的 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的指导标准(原文献中数据单位为 ppm)。我国和其他国家的锑矿尾矿堆周围的水体也存在类似的现象^[22, 39]。尾矿堆的渗出液不仅造成周围土壤锑的污染, 也造成周围水体锑的污染。新西兰马尔堡湾的锑矿区的熔炼区周围的土壤、河流及其沉积物中的锑浓度均高于当地的片岩中锑的背景值^[40]。在锑矿冶炼过程中大量的锑华 (Sb_2O_3) 随废气进入到空气中, 增加了大气中颗粒物的锑的含量, 使得大气中的锑的浓度远远超过非污染地区大气中的锑的浓度^[1]。而大气中的含锑颗粒物又会沉降到地表环境, 或直接被人体吸入, 对矿区周边的居民身体健康造成伤害。

2.2 大气中的锑的迁移转化

大气中的锑可以随着大气环流进行长距离的迁移, 同时也能随着雨、雪的沉降而迁移到表层水、土壤和植物中。粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的颗粒物在大气中有很长的驻留时间, 并能通过大气环流进行长距离的传输, 因此锑已经成为全球性的污染物质^[38]。锑作为一种优控污染物, 潜在的致癌物, 在大气中以气溶胶或可吸入粒子形式存在, 能直接通过呼吸作用进入人体。动物实验表明动物体内的锑无法通过甲基化解毒, 因此大气中的锑直接威胁着人们的健康, 更需要引起人们的注意^[13]。目前对锑在大气中的研究远远少于 As、Cr、Hg、Pb 这四种有毒金属及其化合物, 对大气中锑的存在形态之间的相互转化、作用机理研究就更少。相关的内容还有待于进一步的深入。

2.3 水中锑的迁移转化

锑在自然界的岩石圈中主要是以 Sb(III) 形式存在, 但是在锑矿区的尾矿堆周围的表层水中, 锑则以 Sb(V) 形式为主^[22], 说明锑以 Sb(III) 形式从岩石、矿物中迁移出来, 进入到水体中, 必然存在一个从 Sb(III) 氧化到 Sb(V) 过程^[41]。Ashley 等^[41]概括为 Sb(III) (即 Sb_2S_3) 或直接被空气中的氧气氧化, 或先氧化生成 Sb_2O_3 , 然后再被氧化生成可溶性的 Sb(V) (即 SbO_3^-) (见图 1)。

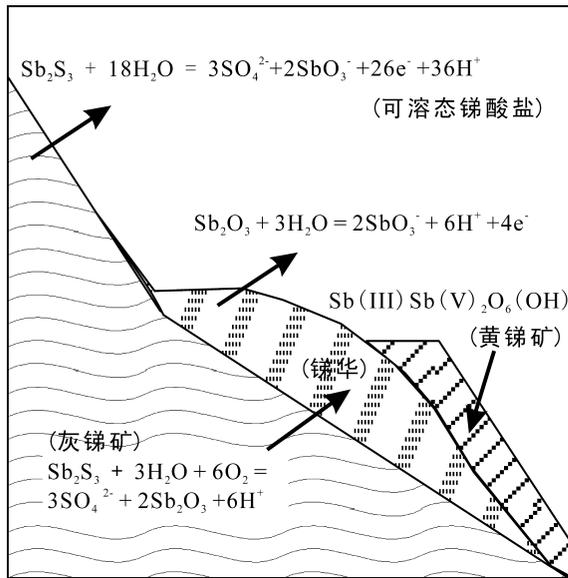


图1 锑从灰锑矿到水中的迁移(引自文献[4])

Fig. 1 The migration of antimony from stibnite into water(after ref. [4]).

在远离矿区的水域,如海水中,输入性的锑不一定是Sb(III)或Sb(V),可能两者皆有,势必存在不同形态的锑的相互转化。在表层水等氧化性水体中,Sb(III)可以被水中溶解的氧气和过氧化氢(H₂O₂)氧化成Sb(V),在转化过程中,悬浮颗粒物中的铁、锰的水合氧化物可以作为催化剂,加快氧化过程的进行^[42]。当有海洋微型藻类(砂藻,绿藻和红藻)存在时,铁、铜、锰的水合氧化物会与之发生协同作用,促使Sb(III)发生光催化氧化反应生成Sb(V)^[43]。腐殖酸的存在对Sb(III)氧化生成Sb(V)能起到光敏催化氧化的作用^[44]。同时,在水中存在的很多的还原剂,如硫化物、L-半胱氨酸等,也可以将Sb(V)还原成Sb(III)^[45, 46]。沉积物和土壤中的铁锈(Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)₁₂SO₄·3H₂O)不但对Sb(V)有很好的吸附性,还能将吸附的Sb(V)还原成Sb(III)^[47]。Fillela等^[48]对锑在水中的溶解平衡进行了很好综述,同时还给出了Sb(III)和Sb(V)与小分子量有机试剂形成络合物的相关的热力学数据。

水中溶解态的锑吸附到水中的颗粒物或沉积物上时,其迁移能力会降低。Lu和Zhu^[49]对锑在铁、锰、铝的氢氧化物、磷灰石和有机物上的吸附进行了很好的总结:发现Sb(V)和Sb(III)在铝、铁、锰的水合氧化物上的最佳吸附pH值不同,在通常的环境水体中,Sb(V)的迁移能力要强于Sb(III)。

研究还发现,在锑的环境地球循环中,微生物扮

演着重要的角色^[22, 50, 51]。氧化亚铁嗜酸硫杆菌能够将三硫化二锑(灰锑矿)氧化生成三氧化二锑(方锑矿);在锑矿床表层氧化带发现的一种锑氧化细菌能将方锑矿转化成白安矿(四氧化锑)和黄锑矿(五氧化锑)^[50]。锑从土壤迁移到植物体,或在水—沉积物间的迁移转化过程中,微生物都起着重要作用。微生物通过改变根系微环境,使植物根系表层对Sb(III)的吸附能力强于Sb(V)^[22]。通过微生物的作用,锑能够生物甲基化^[50]。无论在氧化条件还是还原条件下,沉积物中存在的微生物还能提高锑的迁移能力,而微生物对砷的迁移能力的提高则只能在还原性条件下实现^[22]。

2.4 土壤中的锑的迁移转化

虽然土壤中的锑含量远远超过背景值,但可生物利用的锑却很少。如西班牙的Extremadura的锑矿区土壤中总锑含量很高,但可生物利用的锑只有1.37%~2.10%^[26]。德国的旧矿区污染土壤中可迁移至植物中的锑大约为0.02~0.29 μg·g⁻¹,占总锑的0.59%^[52]。西班牙Tuscany地区的老锑矿区土壤中锑的含量最高达15000 μg·g⁻¹,但相应的水溶性的锑含量还不到35 μg·g⁻¹^[27]。在中国湖南锡矿山锑矿区附近,水田的含锑量要高于旱地土壤的含锑量^[53]。因此总的来说,土壤中锑的溶解性低,迁移能力差,生物利用率低。

锑在土壤中的迁移、转化和生物利用率与锑的存在形态、吸附状态以及土壤的性质有关^[53]。锑在土壤中主要以低溶解性的硫化物形式存在,同时容易连接在土壤中不移动的Fe和Al的氧化物或有机物上,从而导致锑的迁移能力下降^[54]。富含有机质的酸性土壤对Sb(V)的吸附能力高于碱性土壤,而富含氧化铁的土壤则相反;酸性土壤对Sb(III)的吸附能力要强于碱性土壤^[49]。

同样的,能从沉积物中萃取出来的锑也很少,说明沉积物对锑的吸附能力很强,而这种吸附能力强烈地影响了锑在沉积物和水体之间的分配^[53]。锑在沉积物—水之间具体的迁移转化过程以及锑在沉积物上吸附解吸过程目前研究得还不多,有可能和土壤中的锑的迁移转化、吸附解吸过程存在类似的机理。

3 锑的生物有效性和毒理学性质

随着锑及其化合物的广泛使用,人们与锑的接触越来越密切。婴儿猝死综合症(sudden infant

death syndrome, SIDS) 的出现, 锑矿工人长期职业暴露引起的多种疾病(如锑疹, 尘肺病等), 引起人们对锑的环境毒性的重新认识和进一步重视^[1]。在锑矿操作工人中肺癌病例的出现, 使得锑及其化合物还被疑似致癌物^[1]。当胎儿处于母体宫内暴露, 或在婴幼儿时期暴露于锑污染的环境中, 发育中的器官更容易吸收和存留锑, 受到永久性的损伤^[56]。

动物实验在一定程度上也表明锑具有一定的致癌性^[33, 57]。Poon 等^[33]通过实验表明: 当饮水中的锑浓度 $> 5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 大白鼠会发生机体组织的生物化学变化; 增加剂量, 则会出现更加严重的症状, 如肝硬化和血尿等。Huang^[58]等的动物实验也表明, 三氯化锑能损伤哺乳动物的 DNA。但也有人怀疑肺癌病例的出现有可能是由于工人在生产锑砷合金时由砷(致癌物)引起的^[1]。在 Poon 等的动物实验中雄鼠并未出现肺部肿瘤^[33], 也让人们对其动物实验的结论表示怀疑。目前还没有新的病理学数据能进一步说明肺癌一定是由锑中毒引起的。

不同形态的锑在动物和人体中的生物效应不同。其毒性大小的顺序为: $\text{Sb}(0) > \text{Sb}(\text{III}) > \text{Sb}(\text{V})$ ^[5]。Sb(III)主要通过粪便排出, Sb(V)则是由尿液排出^[2]。

Gebel^[57]对锑和砷的毒理学机理进行了很好的总结和对比: 相对于砷来说, 人和动物对锑的吸收能力较弱; 砷是强致癌性物质; 而锑的毒性远弱于砷, 致癌性也不明确; 进入动物体内的 Sb(V)主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 形式存在, 而 Sb(III)则主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 形式存在; 由于红血球对 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 比对 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 有更大的亲和力, 因此 Sb(III)比 Sb(V)毒性大; 在生物体内, Sb(V)和 Sb(III)进行甲基化的可能很小; Sb(III)虽然也可以和谷胱甘肽(GSH)偶合, 但不稳定, 水解后 Sb(III)可再次进入循环系统; 因此, Sb(III)不能从生物体中有效去毒; 而 Sb(V)则容易被排出体外。目前人们对锑的致癌机理已经有了一些研究, 基本能确定锑是断裂剂^[57]。但对锑的基因毒性, 目前还没有一致的意见^[59, 60]。

4 结论与展望

综上所述, 可以看出, 锑作为一种具有潜在毒性和致癌性的元素越来越被人们所重视。由于矿物的开采和冶炼、化石燃料的燃烧等人为原因, 大量的锑及其化合物进入到大气、水和土壤中, 进而进入动植物及人体中。土壤中的锑迁移能力较弱, 水中溶解态的锑迁移能力较强, 而大气中的锑可以进行全球传播。在大气中, 锑主要以颗粒物和气溶胶的形式存在, 在水和土壤中主要以 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 和有机锑形态存在; 植物对锑具有一定的富集能力; 锑对动植物和人体均有毒副作用, 职业暴露是人体锑中毒的主要原因。

目前对锑在各圈层中的环境地球化学研究仍然有很多领域需要开展和深入:

(1) 锑在大气中的存在价态, 物质存在形态, 锑和其他物质的连接方式, 不同粒级的颗粒物和锑的含量间的关系研究很少。

(2) 锑在水与大气之间, 水与沉积物之间的迁移转化研究甚少; 对于海洋表层水等氧化性水体中 Sb(III)的来源和纵深处 Sb(V)依然是主要存在形态的原因目前还没有统一的看法和结论, 锑的甲基化还没有实验性的证明, 有机锑的生物来源也不明确。

(3) 土壤中不同价态的锑之间, 尤其是有机锑之间, 无机锑和有机锑之间的转化还有待于进一步的研究; 锑在土壤颗粒上的吸附机理的研究, 尤其是分子水平的研究几乎是空白; 锑从土壤转移到植物体的具体机制, 锑在植物体内的代谢机理, 以及锑在水和沉积物或土壤界面之间的界面化学机理, 目前尚不完全清楚。

(4) Sb(III)和 Sb(V)在生物体内的甲基化的具体机理目前还不是完全清楚, 对于锑是否有致癌性也没有统一的意见, 锑的基因毒性等还有待于进一步的研究。

所有这些都为科研工作者在锑的环境地球化学领域的研究提供了广阔天地。

参 考 文 献

- [1] McCallum R I. Occupational exposure to antimony compounds[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7(12): 1245-1250.
- [2] 赵天从, 汪键, 有色金属提取冶金手册, 锡锑汞[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [3] 吴玲. Glucantime 治疗皮肤利什曼病 52 例疗效观察[J]. 岭南皮肤性病科杂志, 2002(2): 134-134.
- [4] 于文强, 孙秉中, 柴玉波, 等. 不同锑剂对早幼粒细胞白血病凋亡诱导作用比较[J]. 第四军医大学学报, 2003(4): 338-341.

- [5] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [6] USEPA, 1979. Water related fate of the 129 priority pollutants[S]. Vol. 1. USEPA, Washington, DC, USA.
- [7] Council of the European Communities, Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community[C]. Official Journal L 129, 1976; 23—29.
- [8] 易建斌, 单业华. 锑的成矿构造地球化学特性研究[J]. 地质地球化学. 1999(2): 44—49.
- [9] 宁增平, 肖唐付. 锑的表生地球化学行为与环境危害效应[J]. 地球与环境. 2007(2): 176—182.
- [10] Qi C, Liu G, Chou C-L, *et al.* Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals[J]. Science of The Total Environment. 2008 389(2—3): 225—234.
- [11] Filella M, Belzile N, Chen Y-W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence[J]. Earth-Science Reviews. 2002 57(1—2): 125—176.
- [12] Johansson C, Norman M, Burman L. Road traffic emission factors for heavy metals[J]. Atmospheric Environment. 2008, 42(in press): 1—8.
- [13] Smichowski P. Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols[J]. Talanta. 2008, 75(1): 2—14.
- [14] Austin L S, Millward G E. Atmosphere-coastal ocean fluxes of particulate arsenic and antimony[J]. Continental Shelf Research. 1986 6(3): 459—474.
- [15] Dietl G, Reifenhäuser W, Peichl L. Association of antimony with traffic—occurrence in airborne dust, deposition and accumulation in standardized grass cultures[J]. Science of the Total Environment. 1997, 205(2—3): 235—244.
- [16] Smichowski P, Gómez D R, Dawidowski L E, *et al.* Monitoring trace metals in urban aerosols from Buenos Aires city. Determination by plasma-based techniques[J]. Journal of Environmental Monitoring. 2004, 6(4): 286—294.
- [17] Furuta N, Iijima A, Kambe A, *et al.* Concentrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004[J]. Journal of Environmental Monitoring. 2005, 7(12): 1155—1161.
- [18] Weckwerth G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany)[J]. Atmospheric Environment. 2001, 35(32): 5525—5536.
- [19] Zheng J, Iijima A, Furuta N. Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS[J]. Journal of Anal At Spectrom. 2001(16): 812—818.
- [20] Zheng F Y, Qian S H, Li S X, *et al.* Speciation of antimony by preconcentration of Sb(III) and Sb(V) in water samples onto nanometer-size titanium dioxide and selective determination by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry[J]. Analytical Sciences. 2006 22(10): 1319—1322.
- [21] Takøka M, Yamamoto T, Tanaka T, *et al.* Direct speciation of lead, zinc and antimony in fly ash from waste treatment facilities by XAFS spectroscopy[J]. Physica Scripta T. 2005, T115943—945.
- [22] Casiot C, Ujevic M, Munoz M, *et al.* Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France)[J]. Applied Geochemistry. 2007, 22(4): 788—798.
- [23] Cutter G A, Cutter L S, Featherstone A M, *et al.* Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean [J]. Deep-Sea Research Part II. 2001(48): 2895—2915.
- [24] Tighe M, Ashley P, Lockwood P, *et al.* Soil, water, and pasture enrichment of antimony and arsenic within a coastal floodplain system[J]. Science of the Total Environment. 2005, 347(1—3): 175—186.
- [25] 何孟常, 季海冰, 赵承易, 等. 锑矿区土壤和植物中重金属污染初探[J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2002, 38(3)—417—420.
- [26] Murciego A M, Sánchez A G, González M A R, *et al.* Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain)[J]. Environmental Pollution. 2007, 145(1): 15—21.
- [27] Baroni F, Boscagli A, Protano G, *et al.* Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area[J]. Environmental Pollution. 2000 109(2): 347—352.
- [28] Potin-Gautier M, Pannier F, Quiroz W, *et al.* Antimony speciation analysis in sediment reference materials using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Analytica Chim-

- ica Acta. 2005, 553(1-2): 214-222.
- [29] Shumilin E, Páez-Osuna F, Green-Ruiz C, *et al.* Arsenic, Antimony, Selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico [J]. *Marine Pollution Bulletin*. 2001, 42(3): 174-178.
- [30] 何孟常, 谢南岳, 余维德, 等. 土壤锑对水稻生长的影响及残留积累规律研究 [J]. *农业环境保护*. 1994, 13(01): 18-23.
- [31] Baroni F, Boscagli A, Protano G, *et al.* Chapter 11 Antimony contents in plant species growing in an Sb-mining district (Tuscany, Italy). *Trace Metals in the Environment*; Elsevier, 2000, 341-361.
- [32] Feng R, Wei C, Tu S, *et al.* Antimony accumulation and antioxidative responses in four fern plants [J]. *Plant and Soil*. 2009, 317(1-2): 93-101.
- [33] Poon R, Chu I, Lecavalier P, *et al.* Effects of antimony on rats following 90-day exposure via drinking water [J]. *Food and Chemical Toxicology*. 1998, 36(1): 21-35.
- [34] Feng R, Wei C, Tu S, *et al.* Antimony accumulation and antioxidative responses in four fern plants [J]. *Plant and Soil*. 2009, 317(1-2): 93-101.
- [35] Dodd M, Pergantis S A, Cullen W R, *et al.* Antimony speciation in freshwater plant extracts by using hydride generation-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analyst*. 1996, 121(2): 223-228.
- [36] Craig P J, Forster S N, Jenkins R O, *et al.* An analytical method for the detection of methylantimony species in environmental matrices: Methylantimony levels in some UK plant material [J]. *Analyst*. 1999, 124(8): 1243-1248.
- [37] Wilson N J, Craw D, Hunter K. Contributions of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of river waters, Marlborough, New Zealand [J]. *Journal of Geochemical Exploration*. 2004, 84(3): 127-139.
- [38] Meck M, Love D, Mapani B. Zimbabwean mine dumps and their impacts on river water quality-a reconnaissance study [J]. *Physics and Chemistry of Earth*. 2006, 31(15-16): 797-803.
- [39] 朱静, 吴丰昌, 邓秋静, 等. 湖南锡矿山周边水体的环境特征 [J]. *环境科学学报*. 2009, 29(3): 655-661.
- [40] Wilson N J, Craw D, Hunter K. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand [J]. *Environmental Pollution*. 2004, 129(2): 257-266.
- [41] Ashley P M, Craw D, Graham B P, *et al.* Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand [J]. *Journal of Geochemical Exploration*. 2003, 77(1): 1-14.
- [42] Leuz A K, Mönnch H, Johnson C A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization [J]. *Environmental Science and Technology*. 2006, 40(23): 7277-7282.
- [43] Li S X, Zheng F Y, Hong H S, *et al.* Photo-oxidation of Sb(III) in the seawater by marine phytoplankton-transition metals-light system [J]. *Chemosphere*. 2006, 65(8): 1432-1439.
- [44] Buschmann J, Sigg L. Antimony(III) binding to humic substances: Influence of pH and type of humic acid [J]. *Environmental Science and Technology*. 2004, 38(17): 4535-4541.
- [45] Polack R, Chen Y-W, Belzile N. Behaviour of Sb(V) in the presence of dissolved sulfide under controlled anoxic aqueous conditions [J]. *Chemical Geology*. 2009, 262(3-4): 179-185.
- [46] De Oliveira F B, Schettini D A, Ferreira C S, *et al.* Kinetics of antimony (V) reduction by L-cysteine. Pharmacological implications and application to the determination of antimony in pentavalent antimonial drug [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2006, 17(8): 1642-1650.
- [47] Mitsunobu S, Takahashi Y, Sakai Y. Abiotic reduction of antimony(V) by green rust ($\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [J]. *Chemosphere*. 2008, 70(5): 942-947.
- [48] Filella M, May P M. Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2003, 67(21): 4013-4031.
- [49] Lu P, Zhu C. Antimony in the environment: A review on sorption experiments. In: Kent M B A D, editor. *Absorption of Metals to Geomedia II*, unpublished.
- [50] Filella M, Belzile N, Lett M C. Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions [J]. *Earth-Science Reviews*. 2007, 80(3-4): 195-217.
- [51] 吴丰昌, 郑建, 潘响亮, 等. 锑的环境生物地球化学循环与效应研究展望 [J]. *地球科学进展*. 2008, 23(04): 350-356.
- [52] Hammel W, Debus R, Steubing L. Mobility of antimony in soil and its availability to plants [J]. *Chemosphere*. 2000,

41(11): 1791–1798.

- [53] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展. 2004(1): 131–135.
- [54] Brannon J M, Patrick W H. Fixation and mobilization of antimony in sediments[J]. Environmental Pollution Series B Chemical and Physical. 1985, 9(2): 107–126.
- [55] Ettler V, Mihaljevic M, Sebek O, *et al.* Antimony availability in highly polluted soils and sediments-A comparison of single extraction[J]. Chemosphere. 2007, 68(3): 455–463.
- [56] Boex T J, Padgham C, Nurse P A, *et al.* Antimony and sudden infant death syndrome[J]. The Lancet. 1998, 351(9109): 1102–1103.
- [57] Gebel T. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology[J]. Chemo-Biological Interactions. 1997, 107(3): 131–144.
- [58] Huang H, Shu S C, Shih J H, *et al.* Antimony trichloride induces DNA damage and apoptosis in mammalian cells[J]. Toxicology. 1998, 129(2–3): 113–123.
- [59] De Boeck M, Kirsch-Volders M, Lison D. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity[J]. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. 2003, 533(1–2): 135–152.
- [60] Veenstra G E, Deyo J, Penman M. Risk assessment for the exposure to antimony compounds[J]. Toxicology Letters. 1998, 95(Supplement 1): 136–136.

Overview on Research on Environmentally Geochemical Characteristics of Antimony

ZHU Jing^{1,2,3}, GUO Jian-yang¹, WANG Li-ying¹, PAN Xiang-liang¹, FU Zhi-you¹,
LIAO Hai-qing⁴, WU Feng-chang⁴

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 4. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract As a potential toxic and cancerogenic element, antimony has attracted more and more attention. Antimony and its compounds are present widely in atmosphere, water, soil, plants and animals as a result of human activities such as ore mining and smelting, burning fossil fuel, etc. Antimony can cause global environmental contamination by its transport with air. But it is difficult for antimony in soil because of intense adsorption by clay minerals. Dissolved antimony in water can be transported far and wide. Plants can enrich antimony. Research revealed that antimony has toxicity and side effect to plants, animals and human beings. Occupation exposure was the main reason for human poisoning. This paper reviews the progress in research on the presence, transport and transformation of antimony in environmental media, and its bioeffect in the environment.

Key words: antimony; environmental medium; presence; transport; transformation