

Research Progress in Stabilization of Arsenic Contaminated Soil with Iron Bearing Materials

Wei Hu, Jingjing Liu

Environmental Green Ecological Restoration Technology Co. Ltd., Shanghai
Email: 18019014165@163.com

Received: Apr. 18th, 2020; accepted: May 5th, 2020; published: May 12th, 2020

Abstract

The chemical speciation and behavior of arsenic in soil were summarized in this paper. The stabilization effect of arsenic by different iron-containing materials was also discussed. The main influence factors of stabilization treatment of arsenic by iron-containing materials were analyzed.

Keywords

Arsenic, Iron-Containing Materials, Stabilization, Soil

含铁材料稳定化处理砷污染土壤的研究进展

胡 伟, 刘菁菁

上海环境绿色生态修复科技有限公司, 上海
Email: 18019014165@163.com

收稿日期: 2020年4月18日; 录用日期: 2020年5月5日; 发布日期: 2020年5月12日

摘 要

综述了土壤中砷的存在形态及其迁移转化, 探讨了不同含铁材料对砷的稳定化效果, 分析了含铁材料稳定化处理砷污染土壤的主要影响因素。

关键词

砷, 含铁材料, 稳定化, 土壤

Copyright © 2020 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

近年来, 矿山的开采和冶炼、煤与石油的燃烧以及含砷农药和化肥的施用, 是我国土壤砷污染的主要人为来源[1]。目前针对砷污染的防治主要有物理(换土技术、玻璃化技术、电动修复技术)、化学(稳定化技术、淋洗技术)、生物(植物修复技术、动物修复技术、微生物修复技术)等方法, 其中化学修复技术中稳定化技术由于药剂来源广、操作简单、周期短、成本低等特点而被广泛地应用于砷污染场地的治理[2][3], 其中含铁材料通过吸附和(共)沉淀作用, 降低土壤中砷的移动性和生物有效性, 是处理砷污染常见的稳定化药剂[4]。为此, 本文综述了含铁材料对砷的稳定化处理及稳定效果的影响因素, 以期为我国土壤砷污染的治理提供理论依据和技术支持。

2. 砷在土壤中的存在形态及迁移转化

2.1. 砷在土壤中的存在形态

砷在自然界中主要有-3价(如 AsH_3)、0价(单质砷)、+3价(As_2O_3)、+5价(Na_3AsO_4)四个价态, 而在土壤环境中主要以+3价和+5价存在。土壤中砷的主要存在形态为无机砷, 包括1) 存在土壤溶液中(水溶态砷); 2) 吸附于土壤黏粒及其它金属难溶性沉淀界面中; 3) 难溶性砷酸盐(如砷酸钙、砷酸铝、砷酸铁等); 4) 存在土壤颗粒晶体结构中或包蔽在其它金属难溶性盐沉淀中(蔽蓄态砷)[5]。无机砷的存在形式以三价砷As(III)和五价砷As(V)的含氧酸盐为主, 通常As(III)的吸附能力较As(V)弱, 移动性较强, 毒性是As(V)的30~60倍[6]。无机砷的存在形态主要与土壤中铁、铝、钙的含量有关, 受土壤中硅与有机质的含量的影响较低。而有机砷占土壤总砷的比例极低(小于5%), 主要以一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)的形式存在[7], 一般而言有机砷的毒性小于无机砷。各形态砷的毒性强弱顺序依次为: 砷化氢(AsH_3) > 氧化亚砷(As_2O_3) > 亚砷酸(HAsO_2) > 砷酸(H_3AsO_4) > 一甲基砷(MMA) > 二甲基砷(DMA) > 三甲基砷(TMA) > 砷胆碱(AsC) > 砷甜菜碱(AsB)。按砷被植物吸收的难易程度, 可将土壤中的砷分为水溶性、吸附性和难溶性三种存在形态。水溶性砷和吸附性砷活性较高, 易被植物吸收, 危害性较大, 二者合称为可给性砷。难溶性砷不易被植物吸收, 危害性较低。不同结合态砷对植物的毒性强弱顺序为: 钙结合态砷 > 铝结合态砷 > 铁结合态砷。

2.2. 砷在土壤中的迁移转化

砷污染物进入土壤后, 通过氧化还原、吸附、络合或螯合、溶解、沉淀或共沉淀等作用与土壤各组分发生一系列反应。砷在土壤中的迁移转化的形式有机械迁移、物化和化学迁移及生物迁移。土壤溶液中的砷可随水迁移至土壤表面或下渗至土壤深层, 但大部分砷包含于土壤矿物颗粒内或被土壤胶体表面吸附, 随着水分的流动而被机械搬运。在雨水充沛地区, 含砷化合物主要随地表径流发生机械迁移, 在干旱地区, 包含于矿物颗粒或被土壤胶体吸附的砷以扬尘的形式而被机械搬运。土壤中砷的物化和化学

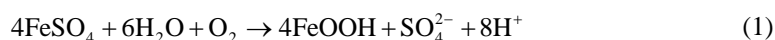
迁移主要包括氧化还原过程、吸附-解吸过程及沉淀-溶解过程。当氧化还原条件改变时,土壤中 As (III) 与 As (V) 能够发生相互转化。土壤中砷的吸附-解吸过程主要与土壤矿物成分、土壤 pH、竞争性离子有关。土壤砷的沉淀-溶解过程可描述为可溶性砷与难溶性砷化合物之间的相互转化。除了物理化学作用,植物根系的吸收运输、微生物的代谢转化等生物作用也对砷的迁移转化产生影响。砷超富集植物蜈蚣草 (*Pteris vittata*) 通过根系吸收土壤中的砷主要转运到羽叶中,在根部砷的主要存在形态为 As (V), 而羽叶中以 As (III) 为主, 砷在向上转运的过程中存在着 As (V) 向 As (III) 的转化[8]。土壤中的无机砷与有机砷可通过微生物的甲基化-脱甲基化作用发生相互转化。Challenger 等[9]认为真菌的砷甲基化过程, 包括五价砷通过一系列还原与甲基化作用形成了含甲基的易挥发态的砷化合物。

3. 含铁材料对砷的稳定化研究进展

含铁材料对砷具有较强的吸附作用及长期的稳定化效果, 同时对土壤的理化性质影响较小, 因此被广泛用作土壤砷污染的化学稳定剂。常见的含铁材料有铁盐、铁氧化物、零价铁等。含铁材料固定砷的主要机理包括: 1) 含铁材料加入土壤后生成铁的(氢)氧化物, 砷通过与铁氧化物表面 OH_2 、 OH^- 等基团进行配位体交换而形成内层配合物或通过静电引力形成外层配合物; 2) 砷直接与游离铁离子生成难溶性铁砷化合物或砷与新生成的次级氧化物发生共沉淀作用。

3.1. 铁盐

铁盐主要包括硫酸亚铁(FeSO_4)、硫酸铁[$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]、硫化亚铁(FeS)等; 被广泛地用于砷的稳定化处理, 可以有效地降低环境中砷的移动性和植物有效性。但施用硫酸亚铁或硫酸铁能够引起酸(H_2SO_4)的释放(式 1), 造成土壤的酸化。Morre 等[10]认为, 土壤中本身含有的碳酸钙在某种程度上能够对 pH 起到缓冲的作用, 但是施用的硫酸亚铁超出土壤碳酸盐的缓冲范围, 就会导致土壤 pH 急剧下降。铁的硫酸盐通常与碱性物质(如石灰、碳酸钙等)混合使用(式 2), 以调节土壤 pH, 避免土壤酸化。Hartley 等[11]通过比较硫酸铁/硫酸亚铁与石灰的混用和零价铁对砷的稳定化处理, 发现铁的硫酸盐与石灰混合施用的稳定砷效果高于零价铁, 同时三价优于二价铁的硫酸盐。Warren 等[12]通过研究复合污染土壤的稳定化处理, 发现石灰与铁的硫酸盐的投入比应该大于 1, 才能有效地维持土壤 pH, 降低植物对其它污染物(铜、锌、铅)的吸收量。因此, 铁的硫酸盐被用作土壤砷的稳定剂时, 需要合理确定碱性物质的投加量以及对其它重金属的移动性进行评估。



3.2. 铁氧化物

土壤中广泛分布着不同类型的铁(氢)氧化物, 是土壤结构体胶结物质之一。不同表面性质及晶体结构的铁氧化物之间能够发生相互转化, 其一般转化顺序为: 铁(氢)氧化物 - 纤铁矿 - 针铁矿 - 赤铁矿[13]。常见的铁氧化物主要包括: 水铁矿、针铁矿、赤铁矿、纤铁矿, 比表面积大, 易受环境影响, 具有较高的活性, 基本理化性质见表 1。

针铁矿是最为常见的稳定态铁氧化物, 其链状晶体结构以八面体连接而成, 大量存在于湿润土壤的高氧化性的亚表层。赤铁矿主要见于热带或亚热带地区氧化还原电位高且高度风化、干燥的表层土壤。水铁矿因其巨大的比表面积, 是土壤吸附络合体的重要成分, 通常与针铁矿伴生存在, 尤其在有机质及可溶性氧化硅含量较高的土壤中广泛分布。铁氧化物的最终存在形式还与 pH 有关。在低 pH (2~5) 和高 pH (10~14) 条件下, 有利于针铁矿的形成, 而赤铁矿通常在中性环境下形成。铁氧化物对砷的吸附能力因

其组成和结晶形态的不同而不同, 吸附能力的强弱是无定形铁氧化物 > 针铁矿 > 赤铁矿。Waychunas 等[16]对水铁矿的表面化学及其对砷酸盐的吸附作用进行研究, 发现砷的吸附量随着水铁矿的老化结晶而减小。但陈雯等[17]通过研究发现三种氧化铁(针铁矿、水铁矿、赤铁矿)对不同价态砷的吸附具有一定的选择性。在 As (III)溶液中, 水铁矿的吸附效果最好; 而在 As (III)与 As (V)的混合液中(摩尔比为 1:1), 针铁矿对总砷的吸附效果最好。

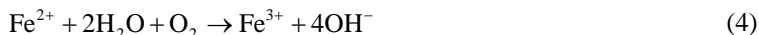
Table 1. The basic physical and chemical properties of common iron oxides [14] [15]

表 1. 常见铁氧化物的基本理化性质[14] [15]

铁氧化物	化学式	比表面积(m ² ·g ⁻¹)	pH _{zpc}	溶度积logK _{sp}
水铁矿	5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O	100~700	7.8~8.8	-37~-39
针铁矿	α-FeOOH	8~200	7.5~9.4	-44
赤铁矿	α-Fe ₂ O ₃	2~115	7.5~9.5	-43.9 ± 0.2
纤铁矿	γ-FeOOH	15~260	6.7~7.5	-38.7~-40.6

3.3. 零价铁

零价铁作为铁氧化物的前体, 在处理多种(类)重金属污染土壤方面被证明是较为经济有效的稳定剂。零价铁在土壤中能够氧化成无定形或弱结晶形铁氧化物(式 3、4、5), 其氧化反应速率低于铁盐, 但相同质量的零价铁中铁的含量是铁盐的 3 倍, 且基本不影响土壤 pH。Leupin 等研究发现, 零价铁在氧化过程中能够向环境中缓慢而持续的释放 Fe²⁺, 而氧化过程中产生的氧化性中间体(如·OH⁻、Fe (IV)、·O₂⁻), 促进了 As (III)向 As (V)的转化, 从而加强新生成的铁氧化物对砷的吸附作用。然而, 随着零价铁的氧化产物的累积, 覆盖在其表面形成钝化层, 阻碍了零价铁的进一步反应。纳米零价铁由于比表面积巨大使其与重金属反应具有很高的活性, 但是零价铁纳米颗粒易于发生团聚作用, 导致反应活性和流动性降低。



4. 砷稳定化效果的影响因素研究进展

4.1. 土壤 pH

pH 是控制和影响砷形态的重要因素。当 pH < 2.2 时, 砷主要以 H₃AsO₄ 分子的形式存在; 当 pH 3~6 时, H₂AsO₄⁻ 占总砷 80%; 当 pH 7~10 时, 主要存在形态为 HAsO₄²⁻; 当 pH > 12 时, AsO₄³⁻ 占主导地位。pH 通过改变土壤胶体表面电荷影响砷的吸附—解吸。当土壤 pH 增高, 土壤胶体表面的负电荷数增加, 阴离子或 OH⁻ 离子增多, 与砷对土壤表面吸附位点产生竞争吸附, 导致砷的解吸量增加, 反之则相反。也有研究表明, 在酸性条件下, 土壤矿物表面的质子化作用有利于 As (V)的吸附, 而 As (III)仍具有可移动性, 主要以 H₃AsO₃ 形式存在; 在碱性条件下, As (III)却能吸附在铁氧化物表面; 在中性条件, As (V)和 As (III)都能通过形成内层配合物吸附在铁氧化物表面[18] [19]。Pierce 等[20]进一步指出, 在 pH 为 4~7 之间, 更利于铁氧化物对 As (V)的吸附, pH 为 4 左右吸附效果最好; 而 pH 在 7~10, 铁氧化物对 As (III)吸附性更强, pH 为 7 时达到最强。

4.2. 土壤氧化还原电位

土壤氧化还原电位(Eh)是影响砷的形态和溶解性的重要理化性质。当 Eh 为 200~500 mV 时, 砷的溶

解性较低, 土壤中水溶性砷(65%~98%)为 As (V); 当 Eh 为-200~0 mV 时, 砷的溶解性显著增加, 土壤中砷的存在形式以 As (III)为主[21]。土壤 Eh 可以通过影响含砷化合物的溶解性来控制砷的迁移性。例如, 在氧化条件下, As (III)转化为 As (V), 能够显著增强与铁氧化物的吸附或共沉淀作用; 在中度还原条件下(Eh 为 0~100 mV), 砷的溶解度主要由土壤中(氢)氧化物的还原溶解控制[21]; 当 Eh 为-250 mV 时, 由于难溶性硫化物的形成, 砷的溶解度显著降低[22]。此外, 土壤水分条件的变化也会影响土壤 Eh, 进而影响砷的形态及移动性。在排水状况良好、氧气充足的条件下, 土壤中的砷主要为 As (V), HAsO_4^{2-} 和 H_2AsO_4^- 占溶解态砷的 90% 以上; 而在淹水条件下, 土壤处于还原状态, As (V) 转化为吸附性更弱、移动性更强的 As (III), 同时在淹水条件下土壤中(氢)氧化物的还原溶解也导致吸附于表面的砷的释放[23]。

4.3. 竞争性阴离子

阴离子类型及含量都会影响土壤中砷的移动性。Goh 和 Lim [24] 通过研究不同阴离子对土壤中砷的移动性影响发现, PO_4^{3-} 能够显著增加砷的移动性, 4 种阴离子对土壤中砷的活化强弱顺序为 $\text{PO}_4^{3-} \gg \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{Cl}^-$, 同时随着阴离子含量的继续增加, 除了 PO_4^{3-} 其它 3 种阴离子均未能使砷的溶出量增加。Smith 等[25] 同样证明了 PO_4^{3-} 能抑制土壤对砷的吸附效果, 主要由于砷与磷属同族元素, PO_4^{3-} 与 AsO_4^{3-} 的物理化学行为相似, 二者竞争吸附位点, 且土壤对 PO_4^{3-} 的亲合力要比 AsO_4^{3-} 强, 所以 PO_4^{3-} 能置换出土壤中的 AsO_4^{3-} 。Frau 等[26] 研究表明, CO_3^{2-} 也能与 AsO_4^{3-} 产生竞争吸附, 通过与水铁矿表面形成内层配合物, 促进了水铁矿中 AsO_4^{3-} 的解吸。此外, 微生物介导下阴离子充当电子受体或供体耦合铁的氧化或还原, 从而影响砷的吸附或解吸, 如 NO_3^- 的还原可以耦合铁的氧化[27]。

4.4. 有机质

土壤有机质是土壤固相的重要组成部分, 对土壤的物理性质、化学性质及肥力状况产生重要的影响。其中, 溶解性有机质(DOM)中约 25%~50% 由富里酸和胡敏酸组成, 其余组分主要包括亲水性有机酸、蛋白质和多糖[28]。溶解性有机质因含有羧基、羟基和甲氧基等活性官能团, 是控制砷迁移和转化的重要因素。溶解性有机质通过与砷竞争吸附位点而导致砷的溶解性和移动性的增加。但也有研究表明, 溶解性有机质可通过配体交换与砷直接形成二合 As-DOM 络合物, 或是通过金属桥(如 Fe)与砷间接形成三合 As-Fe-DOM 络合物[29] [30], 从而降低砷的移动性和生物可利用性。另外, 溶解性有机质能够被无定形氧化铁强烈吸附, 阻碍氧化铁晶核的生长, 抑制氧化铁的老化, 从而影响氧化铁表面活性吸附位点及对砷的吸附能力[31]。此外, 土壤中还大量存在颗粒态有机质(POM), 颗粒态有机质是动植物残体向土壤腐殖质转化的活性中间体和一类腐殖化程度低、但活性较高的有机碳库。研究表明, 颗粒态有机质对重金属具有显著的富集作用, 且富集程度随粒径的减小而增加[32]。

5. 结论

土壤环境中砷主要以+3 价和+5 价存在, 主要存在形态为无机砷, 砷在土壤中的迁移转化有机械迁移、物化和化学迁移及生物迁移三种形式, 砷稳定化的影响因素主要有土壤 pH、氧化还原电位、竞争性阴离子及有机质。

含铁材料通过吸附和(共)沉淀作用, 降低土壤中砷的移动性和生物有效性, 同时对土壤的理化性质影响较小, 是处理砷污染常见的稳定化药剂, 不同含铁材料对砷稳定化效果不同。

6. 展望

稳定化效果的长期性。砷的稳定化处理, 只是改变了砷的存在形态, 土壤中砷的总量不变, 稳定在土壤中的砷可能受到环境条件的变化重新发生活化。因此, 砷的长期稳定性是稳定化修复的关键。

含铁材料本身的环境效应。含铁材料如铁盐的添加能够导致土壤 pH 显著降低, 使得土壤中其它重金属的可移动性增加, 产生二次污染, 也对土壤微生物和动、植物产生危害。

污染场地稳定化处理的产业化。应尽快发展污染场地治理的机械设备和成套技术。同时辅以植物、微生物修复, 提高污染场地治理的效率。

参考文献

- [1] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2010.
- [2] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, 22(3): 816-824.
- [3] Vir, E.N. and St, E.D. (2002) Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water.
- [4] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J]. 环境工程学报, 2014(4): 1599-1604.
- [5] 王春旭, 李生志, 许荣玉. 环境中砷的存在形态研究[J]. 环境科学, 1993(4): 53-57.
- [6] Alam, M.G., Tokunaga, S. and Maekawa, T. (2001) Extraction of Arsenic in a Synthetic Arsenic-Contaminated Soil Using Phosphate. *Chemosphere*, **43**, 1035. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00205-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00205-8)
- [7] Pongratz, R. (1998) Arsenic Speciation in Environmental Samples of Contaminated Soil. *Science of the Total Environment*, **224**, 133-141. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00321-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00321-0)
- [8] Ma, L.Q., Komar, K.M., Tu, C., et al. (2001) A Fern That Hyperaccumulates Arsenic. *World Environment*, **409**, 579. <https://doi.org/10.1038/35054664>
- [9] Challenger, F. (1947) Biological Methylation. *Advances in Enzymology and Related Subjects of Biochemistry*, **35**, 396-416.
- [10] Moore, T.J., Rightmire, C.M. and Vempati, R.K. (2000) Ferrous Iron Treatment of Soils Contaminated with Arsenic-Containing Wood-Preserving Solution. *Journal of Soil Contamination*, **9**, 375-405. <https://doi.org/10.1080/10588330091134310>
- [11] Hartley, W., Edwards, R. and Lepp, N.W. (2004) Arsenic and Heavy Metal Mobility in Iron Oxide-Amended Contaminated Soils as Evaluated by Short- and Long-Term Leaching Tests. *Environmental Pollution*, **131**, 495-504. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.02.017>
- [12] Warren, G.P. and Alloway, B.J. (2003) Reduction of Arsenic Uptake by Lettuce with Ferrous Sulfate Applied to Contaminated Soil. *Journal of Environmental Quality*, **32**, 767-772. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.7670>
- [13] Cornell, R.M. (2004) The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Second Edition. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- [14] Langmuir, D. (1996) Aqueous Environmental Geochemistry.
- [15] Cornell, R.M., Schwertmann, U., Cornell, R., et al. (1997) The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. *Mineralogical Magazine*, **61**, 740-741.
- [16] Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., et al. (1993) Surface Chemistry of Ferrihydrite: Part 1. EXAFS Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2251-2269. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90567-G](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90567-G)
- [17] 陈雯, 刘玲, 周建伟. 三种氧化铁吸附水环境中砷的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2009(1): 63-67.
- [18] Xiao, H. and Harvey, E. (1998) Adsorption and Oxidation of Arsenite on Goethite. *Soil Science*, **163**, 278-287. <https://doi.org/10.1097/00010694-199804000-00003>
- [19] Morin, G. and Calas, G. (2006) Arsenic in Soils, Mine Tailings, and Former Industrial Sites. *Elements*, **2**, 97-101. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.2.97>
- [20] Pierce, M.L. and Moore, C.B. (1982) Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide. *Water Research*, **16**, 1247-1253. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90143-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90143-9)
- [21] Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Jr., W.H.P. (1991) Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, **25**, 1414-1419. <https://doi.org/10.1021/es00020a008>
- [22] Carbonell-Barrachina, A.A., Jugsujinda, A., Burlo, F., et al. (2000) Arsenic Chemistry in Municipal Sewage Sludge as Affected by Redox Potential and pH. *Water Research*, **34**, 216-224. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00127-X)
- [23] Smith, E., Naidu, R. and Altson, A.M. (1998) Arsenic in the Soil Environment: A Review. *Advances in Agronomy*, **64**, 149-195. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60504-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60504-0)

-
- [24] Goh, K. and Lim, T. (2005) Arsenic Fractionation in a Fine Soil Fraction and Influence of Various Anions on Its Mobility in the Subsurface Environment. *Applied Geochemistry*, **20**, 229-239. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.08.004>
- [25] Smith, E., Naidu, R. and Alston, A.M. (2002) Chemistry of Inorganic Arsenic in Soils: II. Effect of Phosphorus, Sodium, and Calcium on Arsenic Sorption. *Journal of Environmental Quality*, **31**, 557. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.0557>
- [26] Frau, F., Biddau, R. and Fanfani, L. (2008) Effect of Major Anions on Arsenate Desorption from Ferrihydrite-Bearing Natural Samples. *Applied Geochemistry*, **23**, 1451-1466. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.01.006>
- [27] Wang, X., Peng, B., Tan, C., *et al.* (2015) Recent Advances in Arsenic Bioavailability, Transport, and Speciation in Rice. *Environmental Science & Pollution Research International*, **22**, 5742-5750. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-4065-3>
- [28] Grasso, D., Chin, Y.P. and Jr., W.J.W. (1990) Structural and Behavioral Characteristics of a Commercial Humic Acid and Natural Dissolved Aquatic Organic Matter. *Chemosphere*, **21**, 1181-1197. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90139-K](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90139-K)
- [29] Redman, A.D., Macalady, D.L. and Ahmann, D. (2002) Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science & Technology*, **36**, 2889-2896. <https://doi.org/10.1021/es0112801>
- [30] Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., *et al.* (2015) Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminum. *Humic Acids*, **40**, 6015-6020. <https://doi.org/10.1021/es061057+>
- [31] Cornell, R.M. (1979) Influence of Organic Anions on the Crystallization of Ferrihydrite. *Clays & Clay Minerals*, **27**, 402-410. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1979.0270602>
- [32] 陈薇. 腐殖酸对 β -羟基氧化铁吸附砷的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2015.