

Advances in Research on the Effect of pH on Arsenic in Soil-Crop Systems

Chunxiang Liu

Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin
Email: 1652279029@qq.com

Received: Dec. 11th, 2019; accepted: Dec. 27th, 2019; published: Jan. 3rd, 2020

Abstract

As one of the five most toxic environment pollutants, arsenic has a great impact on the growth of plants and animals. Polluted soil will result in toxin in agricultural product and arsenic can enter into food chain by soil-crop system, which will hurt human beings. Factors affecting the bioavailability of soil arsenic have been one of the focuses of environmental science in recent years. The research on the influence of soil physical and chemical properties is mature and has been widely recognized, and pH is one of the most important factors affecting the bioavailability of As. In this paper, progresses in the study of speciation and biological uptake of arsenic in soil were introduced. The effects of soil pH on As bioavailability were analyzed emphasizing on four aspects: adsorption, desorption, chemical form and content. Finally, according to the limitation of the current research, perspectives and suggestions on further studies were proposed.

Keywords

Soil pH Value, As, Chemical Form, Adsorption-Desorption

pH对土壤 - 作物系统中砷的影响研究进展

刘春湘

农业农村部环境保护科研监测所, 天津
Email: 1652279029@qq.com

收稿日期: 2019年12月11日; 录用日期: 2019年12月27日; 发布日期: 2020年1月3日

摘要

砷是土壤中的重金属污染物之一。当土壤被砷污染时, 会导致农产品产生残毒, 并会通过土壤 - 作物系

统进入食物链，危害人体健康。影响土壤As生物有效性的因素已经成为近年来的研究热点，而土壤理化性对砷的质影响的研究较早也较为成熟，已得到广泛认可。而pH是土壤理化性质中影响As生物有效性和植物对砷的吸收转运最重要的因素之一。本文简述了土壤中砷形态和生物吸收的研究进展，并从吸附、解吸、形态、含量四个方面重点分析了土壤pH对As的影响。最后，针对当前研究中存在的问题和不足，提出了进一步研究的建议和展望。

关键词

土壤pH, 重金属砷, 化学形态, 吸附 - 解吸

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

砷作为土壤重金属“五毒”元素之一，它无处不在，砷主要以三价态和五价态存在于土壤中。自然界土壤中砷的含量平均约为 10 mg/kg 左右[1]。据文献报道，中国污水灌溉土壤中的砷污染排名第五[2]。土壤中砷的来源可分为自然来源和人为来源。前者主要是一些含砷的硫化物或氧化物岩石经风化或雨水冲蚀等过程将砷释放到土壤中，主要为硫酸盐、硫化物和磷酸盐[3]。土壤中砷的人为来源主要是由农业和工业活动造成的。砷常见于一些杀虫剂、消毒液、杀菌剂和除草剂中常含有砷，喷洒的农药通常只有一小部分落在植物上，其余的就会落在土壤中。工业活动也会造成砷污染，如有色金属矿的开采和冶炼以及化石燃料的燃烧，随着采矿和冶炼过程的进行，会导致砷污染大气、土壤和水中[4]。一些生活污水、废弃物及医学药物中也常含有一定量的砷。土壤中砷过量会在植物的可食部位积聚，阻碍植物的正常生长发育，进而通过食物链进入人体对人类产生危害[5]。砷对作物毒害的表现为：根茎变短，细胞生长被抑制，根重减少，叶子变黄，植株变弱，延迟植物的生长发育，严重时会导致不能开花结实，甚至死亡[6][7]。土壤中的砷主要是通过食物链或直接通过口腔、呼吸和皮肤接触进入人体。砷进入人体被吸收后，会导致细胞氧化还原能力的损坏，影响细胞的正常代谢，对组织器官造成损伤，严重时会导致中毒死亡[8]。

砷在土壤中以无机态为主，而无机砷又以五价砷为主[9]，三价砷和五价砷之间可以通过氧化 - 还原反应而发生价态的转变，从而使二者之间保持动态平衡[10]。在氧化条件下主要是砷酸盐，为五价砷，在还原条件下主要形态为亚砷酸盐，为三价砷[11]。影响土壤中砷的生物有效性的因素有很多，比如土壤 pH、有机质、粘土矿物等[12]。其中土壤 pH 是土壤理化性质中影响砷的生物有效性的最重要因素之一。当土壤 pH 发生变化时，重金属的吸附位、吸附表面的稳定性、存在形态和配位性能等指标均发生变化，重金属的存在形态也随之改变，导致土壤重金属生物有效性发生变化[13]。多数情况下，随着土壤 pH 值的上升，土壤颗粒表面对金属元素的吸附作用增强[14]。

本文在国内外学者研究的基础上，以土壤 pH 和土壤中 As 元素为论述对象，总结概述了土壤 - 植物系统中砷的形态和生物吸收以及 pH 对 As 的影响，旨在为土壤中 As 的迁移转化和土壤 As 污染修复提供参考依据。

2. 土壤 - 作物系统中的砷

2.1. 砷的形态

砷的生物有效性和生物毒性取决于砷在土壤中的存在形态。砷在土壤中以无机态为主，而无机砷则

以五价砷为主[9]，二者之间可以通过氧化-还原反应保持动态平衡[10]。在氧化条件下主要是砷酸盐，为五价砷，氧化状态在确定 As 对土壤环境条件变化的潜在迁移率和敏感性方面起着重要作用。在还原条件下主要形态为亚砷酸盐，为三价砷，主要以不带电荷的 H_3AsO_3 形态存在。由于土壤对五价砷的吸附能力强于三价砷[15]，因此土壤有机质、粘粒矿物、铁锰氧化物及其水化氧化物会强烈的吸附砷酸盐，并且还可与铁矿以砷酸铁的形式共沉淀，毒性较低，而亚砷酸盐在土壤中具有较高的迁移性，溶解度较高，毒性也较强[16]。元素砷的毒性极低，因为其不溶于水和强酸，因而不易被人体吸收。无机砷的毒性比有机砷的大，而在无机砷中，三价砷的毒性远远大于五价砷[17]。不同形态的砷被水稻吸收的难易程度也有较大的差异，水稻对无机砷吸收能力明显强于有机砷，且无机砷中三价砷比五价砷更易被水稻根吸收。 As(V) (如 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-}) 主要存在于氧化条件良好的土壤中，亚砷酸盐(如 H_3AsO_3 和 H_2AsO_3^-) 通常在氧化条件稍弱的土壤中占主导地位。

根据植物吸收深的难易程度可以分为以下三类：一是水溶性砷，这种形态的砷含量极少，一般只占土壤全砷的 5%~10%，常低于 1 mg/kg，美国土壤水溶性砷占总砷的 5%~10%，日本土壤含量低于 5% [18]。二是吸附性砷：吸附砷是指吸附在土壤表面交换点上的那部分砷，更易于释放，像水溶性砷一样容易，很容易被作物所吸收，因而与水溶性砷一同被称为可给态砷。三是难溶性砷：可以通过土壤中的铁、铝和钙作为难溶性盐沉淀。形态主要分为铝型砷、铁型砷、钙型砷及封闭型砷。一般来说，铁型砷在酸性土壤中占主导地位，碱性土壤以钙型砷为主[19]。

2.2. 砷的生物吸收

不同形态的砷能被生物吸收利用的程度也是不同的。植物对土壤中各种形态砷的吸收能力为：水溶性砷 > 亚砷酸钙 = 亚砷酸铝 > 亚砷酸铁[20]。不同的植物种类对砷的毒性具有不同程度的耐受性，对生菜而言，各形态砷的毒性顺序为： $\text{As(III)} > \text{DMA} > \text{As(V)} > \text{MMA}$ [21]；对于水稻而言，有机砷主要是影响其生殖生殖，而无机砷主要是影响其营养生长[22]。 As(V) 的毒性比 As(III) 相对较小，因为其附着能力强，移动性弱[23]。相比旱地作物，在淹水条件下，作物受害更严重，砷一般以毒性较强的 As(III) 形态存在。砷可以在土壤生物体中转化为毒性较低的一甲基砷和二甲基砷[24]，其中，土壤动物和微生物受土壤砷污染影响最直接，对细菌、真菌、放线菌的数量有不同程度的抑制作用，其中对细菌和放线菌的抑制作用最为明显[25]。

3. 土壤 pH 对砷的影响

3.1. 对砷含量、形态的影响

刘小燕[26]等人研究了尿素施用对砷污染土壤 pH 值变化及砷活性的影响，发现尿素施用引起了土壤 pH 的变化，随着 pH 值变高，交换性砷含量随之变高。当 pH 大于 8 时，土壤中交换性砷含量达到最高，比对照分别高 44.35% 和 76.36%。当土壤呈酸性时，对砷的固定能力较强，因为土壤中大量的砷与铁、铝等金属离子等组成复杂的难溶性砷化物，使绝大多数砷不易释放，处于闭蓄状态，因此导致水溶性砷和交换性砷极少[27]。随着 pH 值的增加， OH^- 与土壤物质(特别是铁、铝、锰氧化物)配位的砷酸根离子进行了交换，导致土壤溶液中砷浓度明显增加，且在 pH 值大于 8 以后，由于土壤物质的强烈分散或溶解，致使砷的解析量剧增[28]。另外，按照 Kissel [29] 等的观点，尿素的水解使 pH 上升，当上升到 8.0 以上时，另一水解产物 HCO_3^- 就转化成 CO_3^{2-} ，从而使 CO_3^{2-} 与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 结合为溶解度很低的金属碳酸盐，置换出部分砷酸根离子。

在土壤溶液中，砷对酸碱条件和氧化还原条件的变化非常敏感。在还原和酸性($\text{pH} < 6$)条件下，主要以砷(III)氧化物和砷硫化物的形式存在，在氧化性($\text{pH} > 8$)的土壤溶液中，砷酸根离子是主要形式[30]。

当 pH < 2.2 时, H_3AsO_4^0 大量存在; pH 为 3~6 时, HAsO_4^{2-} 占总砷 80%以上; pH 为 7~10 时, 以 HAsO_4^{2-} 为主; pH > 12 时, 以 AsO_4^{3-} 为主。在还原性土壤溶液中($\text{pE} + \text{pH} < 8$), 以 As(III)离子为主, 而砷气只有在土壤溶液很酸、氧化还原电位极低时才产生[31]。

3.2. 对砷吸附的影响

土壤 pH 是影响红壤中砷吸附和解吸的重要因素, 酸性环境有利于 As 的吸附, 碱性环境有利于 As 的解吸, 随着土壤 pH 的升高 As 的吸附量随之降低, 吸附态 As 的解吸量随着土壤 pH 的升高而增大[32]。pH 影响土壤对砷的吸附主要是通过影响砷的形态和土壤胶体的表面电荷[33]。Wyatt [34]等人指出高岭土吸附五价砷的最佳 pH 为 4~6; 而吸附三价砷最佳 pH 为 4~9。有研究[35]表明三价砷、五价砷、MMAA(单甲基胂酸)和 DMAA(二甲基胂酸)在氧化铝、赤铁矿和石英砂中的吸附受到 pH 的强烈影响。陈静[32]等人通过实验研究了贵州遵义红壤中 pH 对砷(As)的吸附的影响, 发现 As 的吸附量随着体系 pH 值的增大而减少。当体系 pH = 3~7 时, 红壤对 As 的吸附量随着 pH 的升高而逐渐降低, 而当体系 pH > 7 时, 红壤对 As 的吸附量逐渐降低。这是因为 As 在土壤溶液中存在着交换机制, 当溶液呈酸性时, 由于溶液中的 OH^- 离子很少, 很难与砷酸盐阴离子竞争吸附点位, 砷酸根离子就大量吸附到土壤颗粒表面, As 的吸附量就很大; 而随着体系的 pH 值的升高, 溶液中的 OH^- 离子逐渐增多, OH^- 离子就会与砷酸根阴离子竞争吸附点位, 从而使 As 的吸附量减少。

Goh K. H. 等[36]人通过实验比较了 As(III), As(V), Se(IV) 和 Se(VI) 在新加坡土壤中的吸附能力。他们发现在 pH 为 4.5 的条件下, As(V) 的吸附随着 pH 的增加而增加至最大 92%, 然后随着 pH 的进一步增加而逐渐降低。然而, 当 pH 值从 3 增加到 7 时, As(III) 的吸附速率继续增加。根据热力学计算, 当 $\text{pH} < \text{pzc}$ (pH4.6) 时, 土壤带正电荷的表面将单价 As(V) 氧阴离子 H_2AsO_4^- 吸附到不带电荷的 As(III) 分子 H_3AsO_3^0 上。而当 $\text{pH} > \text{pzc}$ 时 As(V) 吸附量大于 As(III) 的原因部分是由于 Fe 氧化物与 As(V) 具有很高的亲和力。这意味着随着 pH 增加而吸附减少可能是由于 OH^- 的量增加, 因为 OH^- 可导致 As(V), 氧阴离子与羟基官能团(由 OH^- 的积累产生)在土壤表面上的静电排斥。另一方面, 在低于 pzc 的 pH 下发生的 As(III), As(V) 的吸附可归因于静电力引起的相反电荷之间的吸引。简而言之, 可以推断土壤对 As 吸附取决于土壤颗粒表面产生的可变电荷。在 pH 小于 4.5 时 pH 值降低时 As(V) 吸附的下降可归因于土壤矿物(主要是无定形 Fe 和粘土矿物)的溶解, 这将释放吸附的 As(V) 或减少其吸附和砷酸铁在酸性条件下的高溶解度[37]。在低 pH 下, 砷酸铁的高溶解度抑制了其沉淀, 因此降低了土壤对 As(V) 的保留。

3.3. 对砷解吸的影响

陈静[32]等人通过研究发现当体系 pH < 6 时, 砷的解吸量随 pH 的升高而缓慢增加; 当体系 pH = 6~7 这一区间段时吸附态 As 的解吸对体系 pH 的变化异常敏感, 解吸量随着 pH 的增加而大幅增加; 而当体系 pH > 7 时, 砷的解吸量随 pH 的升高变化并不明显。吸附态 As 解吸的最佳 pH 范围是在 6~7 之间。探究其原因, 砷酸根离子通过配位交换而发生专性吸附反应[38], 体系 pH 的变化可促进土壤表面配位砷酸根离子发生质子离解或缔合, OH^- 或 H^+ 直接或间接地参与了 As 的吸附-解吸过程, 从而影响土壤表面对砷酸根离子的解吸。研究表明, 在 pH = 7 时解吸顺序一般为: MSMA (甲基砷酸钠) > 亚砷酸盐 > 砷酸盐[39]。随着 pH 增加, 砷的吸附量减少, 解吸量增加。土壤砷的解吸会受到一些阴离子竞争吸附和配位交换反应的影响, 试验表明下列阴离子对砷污染水稻田砷解吸(pH = 7)的影响顺序为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \geq \text{SO}_4^{2-} \sim \text{NO}_3^- \sim \text{Cl}^-$ [40]。而一旦砷化合物与-SH 和-NH₂ 结合, 便不发生解吸。

4. 结论

目前 As 砷作为土壤重金属“五毒”元素之一, 已成为影响作物安全和人体健康的重要污染物, 国内

外的众多学者致力于作物对 As 的积累控制的研究。土壤 - 植物系统中砷的迁移转化受许多因素的影响，这些因素主要影响土壤砷的生物有效性和植物对砷的吸收和转运。土壤理化性质对土壤砷有很重要的影响，其中土壤 pH 值对土壤吸附砷的影响尤为突出。目前，关于土壤 pH 对 As 的研究主要集中在 pH 对 As 的含量、形态及吸附解吸性能方面的影响，仍有一些问题需要深入研究。如土壤 pH 变化对 As 形态转化过程及转化量的大小只进行了定性描述，具体的转化量预测应建立 pH 与土壤吸附重金属 As 的量化模型；此外，要进行深入研究需要与其他学科的交叉与结合，有必要结合生物化学、生物分子及膜物理等领域的办法和手段，以取得突破性进展。

参考文献

- [1] Li, F.R., Wang, J.T., Huang, J., et al. (2013) The Study of Soil Arsenic Pollution in the Slag Field of Plateau Lake Yangzonghai Lake Area. *Advanced Materials Research*, **807-809**, 46-51.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.807-809.46>
- [2] Guo, N., Dong, J., Zhang, J., et al. (2017) Study on Mercury and Arsenic Pollution of Soil-Plant System in Urban Main Road Green Belt. *Ecology & Environmental Sciences*, **26**, 166-170.
- [3] Gillispie, E.C., Sowers, T.D., Duckworth, O.W. and Polizzotto, M.L. (2015) Soil Pollution Due to Irrigation with Arsenic-Contaminated Groundwater: Current State of Science. *Current Pollution Reports*, **1**, 1-12.
<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0001-5>
- [4] Zheng, J., Chuming, B.A., Wang, Z., et al. (2016) Influence of Arsenic Pollution on Soil Microbial Community of Mining Area. *Earth & Environment*, **44**, 506-512.
- [5] Mo, C.-L. and Xiao, C. (2015) Arsenic Pollution in Agricultural Soil of Antimony Mining Area in Dushan, Guizhou. *Journal of Guiyang University*, **10**, 43-45.
- [6] Srivastava, P.K., Singh, M., Singh, N. and Deo Tripathi, R. (2013) Soil Arsenic Pollution: A Threat to Crops. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, **4**, e137.
- [7] Austruy, A., Wanat, N., Moussard, C., et al. (2013) Physiological Impacts of Soil Pollution and Arsenic Uptake in Three Plant Species: *Agrostis capillaris*, *Solanum nigrum* and *Vicia faba*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **90**, 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.12.008>
- [8] Rashidi, M., Rameshat, M.H. and Rouzbahani, R. (2014) Geographic Health and Human Health; Using Space Technology and Remote Sensing in Monitoring Soil Pollution by Arsenic and the Related Lung Cancer in Isfahan, Iran: A Case Study. *Journal of Isfahan Medical School*, **32**, 784-790.
- [9] Wei, X.Y., Wang, X.M. and Liu, Y.H. (1999) The Study of the Adsorptive Behaviour of Arsenic in Soil and Its Form Distribution. *Journal of Agricultural University of Hebei*, **22**, 28-30.
- [10] He, Q.H. and Zeng, X.B. (2008) Form Transformation of Arsenic in Soil and Corresponding Analyzing Methods. *The Journal of Applied Ecology*, **19**, 2763.
- [11] Liang, C.H., Liu, X. and Du, L.Y. (2009) The Studies on the Adsorptive-Desorptive Behaviour of Arsenic in Brown Soil and Its Form Distribution. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, No. 4, 64-68.
- [12] Lin, Q.T., Zhu, W.H., Chen, Z.L., et al. (2013) Progress in Species and Bioavailability of Heavy Metals in Soil. *Journal of Guangdong University of Technology*, **30**, 113-118.
- [13] Li, J., Li, K., Cave, M., Li, H.-B. and Ma, L.Q. (2015) Lead Bioaccessibility in 12 Contaminated Soils from China: Correlation to Lead Relative Bioavailability and Lead in Different Fractions. *Journal of Hazardous Materials*, **295**, 55-62. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.061>
- [14] Vega, F.A., Covelo, E.F. and Andrade, M.L. (2006) Competitive Sorption and Desorption of Heavy Metals in Mine Soils: Influence of Mine Soil Characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**, 582-592.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.012>
- [15] 罗锡明. 金矿开采引起砷在水环境中迁移转化研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2007.
- [16] Jiang, J.P., Yuan, X.B., Ye, L.L., Liao, S.C. and Zhang, X.H. (2013) Characteristics of Straw Biochar and Its Influence on the Forms of Arsenic in Heavy Metal Polluted Soil. *Applied Mechanics & Materials*, **409-410**, 133-138.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.409-410.133>
- [17] Li, Z., Zhang, B., Jiao, Y.Z., Miao, X. and Yang, S. (2015) Studies on Correlation between Arsenic Forms in Soil and Safety of Crop Quality. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, **31**, 148-152.
- [18] 王春旭, 李生志. 环境中砷的存在形态研究[J]. 环境科学, 1993, 14(4): 53-57.

- [19] 赵小燕. 砷在土壤——小麦体系中的吸附解吸及富集特性的研究[D]: [硕士学位论文]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2013.
- [20] Sadiq, M. (1997) Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. *Water, Air, & Soil Pollution*, **93**, 117-136. <https://doi.org/10.1007/BF02404751>
- [21] 岑慧贤, 吴群河, 陈志澄. 各形态和浓度砷对生菜生长的影响试验[J]. 农业资源与环境学报, 1999, 16(4): 20-22.
- [22] Syu, C.H., Jiang, P.Y., Huang, H.H., et al. (2013) Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Its Effect on As Uptake by Rice Plants Grown in Paddy Soils with High Contents of As, Iron Oxides, and Organic Matter. *Soil Science & Plant Nutrition*, **59**, 463-471. <https://doi.org/10.1080/00380768.2013.784950>
- [23] Abedin, M.J., Cresser, M.S., Meharg, A.A., Feldmann, J. and Cotter-Howells, J. (2002) Arsenic Accumulation and Metabolism in Rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science & Technology*, **36**, 962-968. <https://doi.org/10.1021/es0101678>
- [24] 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)
- [25] 杨居荣, 任燕. 砷对土壤微生物及土壤生化活性的影响[J]. 土壤, 1996(2): 101-104+109.
- [26] 刘小燕, 曾清如, 周细红, 等. 尿素施用对砷污染土壤 pH 值及砷活性的影响[J]. 土壤通报, 2008, 39(6): 1441-1444.
- [27] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [28] Ma, J., Guo, H., Lei, M., et al. (2015) Arsenic Adsorption and Its Fractions on Aquifer Sediment: Effect of pH, Arsenic Species, and Iron/Manganese Minerals. *Water Air & Soil Pollution*, **226**, 260. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2524-1>
- [29] Kissel, D.E., Cabrera, M.L. and Ferguson, R.B. (1988) Reactions of Ammonia and Urea Hydrolysis Products with Soil. *Soil Science Society of America Journal*, **52**, 1793-1796. <https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200060050x>
- [30] Lockwood, C.L., Mortimer, R.J.G., Stewart, D.I., et al. (2014) Mobilisation of Arsenic from Bauxite Residue (Red Mud) Affected Soils: Effect of pH and Redox Conditions. *Applied Geochemistry*, **51**, 268-277. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.10.009>
- [31] Xie, Z.M., Naidu, R., Naidu, R., et al. (2006) Factors Influencing Bioavailability of Arsenic to Crops.
- [32] 陈静, 王学军, 朱立军. pH 对砷在贵州红壤中的吸附的影响[J]. 土壤, 2004, 36(2): 211-214.
- [33] 余跃, 王济, 张浩, 等. 土壤 - 植物系统中砷的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(7): 3210-3215.
- [34] Wyatt, K.M. (2010) Effect of Temperature and pH on Uranium and Arsenic Adsorption in Calcite-Rich Soils. *Dissertations & Theses-Gradworks*.
- [35] Gousul Azam, S.M., Sarker, T.C. and Naz, S. (2016) Factors Affecting the Soil Arsenic Bioavailability, Accumulation in Rice and Risk to Human Health: A Review. *Toxicology Mechanisms & Methods*, **26**, 565-579. <https://doi.org/10.1080/15376516.2016.1230165>
- [36] Goh, K.H. and Lim, T.T. (2004) Geochemistry of Inorganic Arsenic and Selenium in a Tropical Soil: Effect of Reaction Time, pH, and Competitive Anions on Arsenic and Selenium Adsorption. *Chemosphere*, **55**, 849-859. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.041>
- [37] Matera, V., Hécho, I.L., Selim, H.M., et al. (2001) Arsenic Behavior in Contaminated Soils: Mobility and Speciation. In: *Heavy Metals Release in Soils*, Elsevier, Amsterdam, 207-235.
- [38] Xue, L.I., Wang, Y. and Zhang, D. (2011) Adsorption of Arsenic in Estuarine Sediments and Its Influencing Factors. *Environmental Science & Technology*, **34**, 1-6.
- [39] 王金翠, 孙继朝, 黄冠星, 等. 土壤中砷的形态及生物有效性研究[J]. 地球与环境, 2011, 39(1): 32-36.
- [40] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1998, 6(1): 22-37.