DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.01.015

唐欢, 陈希汝, 方国东, 等. 亚硫酸盐对三价砷在土壤中氧化固定作用机制研究. 土壤, 2022, 54(1): 114-120.

亚硫酸盐对三价砷在土壤中氧化固定作用机制研究^①

唐 欢^{1,2},陈希汝¹,方国东^{1*},王玉军¹,高 娟¹

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所),南京 210008; 2 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要: 土壤中硫的氧化还原过程对砷的释放与固定具有重要的影响,但有关硫形态对三价砷(As(III))的氧化过程的机制与贡献并 不清楚。基于此,本研究以土壤中普遍存在的硫转化中间产物亚硫酸盐为研究对象,研究其对土壤中 As(III) 的氧化固定机制。结 果表明,亚硫酸盐显著促进了土壤中 As(III) 的氧化,与对照组相比,10 h 内土壤悬液中 As(III) 的氧化效率提高了近 30%,而土壤 固相提取态 As(III) 氧化更加明显,吸附态 As(III) 浓度从 73.53 µg/L 降低至 35.27 µg/L;与此同时亚硫酸盐的加入显著降低了溶液 中总砷含量,促进了砷在土壤中的固定。通过电子顺磁共振技术分析发现亚硫酸根自由基(SO₃)是 As(III) 氧化的主要动力,而铁离 子与亚硫酸根耦合是形成自由基的主要机制。综上,亚硫酸盐显著促进土壤中 As(III) 的氧化及固定。

关键词: 砷氧化; 亚硫酸盐; 自由基; 土壤砷转化

中图分类号: X592; X53; X131.3 文献标志码: A

Mechanism of Effects of Sulfite on Oxidation and Immobilization of As(III) in Soil

TANG Huan^{1,2}, CHEN Xiru¹, FANG Guodong^{1*}, WANG Yujun¹, GAO Juan¹

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The redox process of sulfur in soil plays an important role in the release and immobilization of arsenic (As), but the mechanism and contribution of sulfur species to the oxidation process of trivalent As are not clear. In this study, sulfite (SO_3^{2-}) which is a ubiquitous intermediate of sulfur transformation was selected to examine its oxidation and immobilization mechanism for As(III) in soil. The results showed that sulfite significantly promoted the oxidation of As(III) in soil. Compared with CK, the oxidation efficiency of As(III) in soil suspension increased by nearly 30% within 10 h, while the oxidation of As(III) in soil solid phase extraction was more significantly, and the concentration of As(III) in adsorbed state decreased from 73.53 µg/L to 35.27 µg/L. At the same time, the addition of sulfite significantly reduced the total As content in the solution and promoted the fixation of As in soil. Electron paramagnetic resonance (EPR) analysis showed that sulfite radical (SO_3^{-}) was the main driving force of As(III) oxidation, and the coupling of iron ions and sulfite was the main mechanism of the formation of free radicals. In conclusion, sulfite significantly promoted the oxidation and fixation of As(III) in soil.

Key words: Arsenic oxidation; Sulfite; Free radical; As transformation in soil

砷是地球上广泛存在的类金属元素,痕量的砷会 导致人体急性和慢性中毒,属于一级致癌物^[1]。近年来, 由于含砷农药施用、矿山开采、有色金属冶炼等行为, 造成土壤砷污染^[2]。我国土壤砷污染十分突出,2014 年《全国土壤污染状况调查公报》^[3]显示,全国土壤中 砷的点位超标率为 2.7%。土壤中砷的形态影响着其毒 性和迁移转化过程,因此其在土壤中的地球化学行为备 受关注。研究发现土壤氧化还原电位、金属矿物和硫元 素含量等对砷的迁移转化过程具有重要的影响^[4-6]。由 于水稻的特殊培育方式,稻田土壤频繁的干湿交替会显 著影响砷的氧化和固定过程,如淹水期会导致大量三价 砷(As(III))释放到水体中,增大其生物有效性及生物毒 性,从而对植物及人体造成危害^[7]。因此,对于稻田土 壤中砷的转化固定过程引起了广泛关注。

稻田的干湿交替过程还会影响其他元素比如铁、 硫的转化过程。淹水还原条件下,铁与硫元素在土壤

作者简介: 唐欢(1996—), 女, 四川达州人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染物转化。E-mail: tanghuan@issas.ac.cn

①基金项目:国家重点研发计划课题项目(2017YFA0207001)和国家自然科学基金优秀青年基金项目(42022049)资助。

^{*} 通讯作者(gdfang@issas.ac.cn)

中易形成硫化亚铁(FeS)二次沉淀,黄铁矿(FeS2)、磁 黄铁矿(Fe1-xS)、黄铜矿(CuFeS2)等矿物,且由于砷具有 亲硫性,通常会与这些还原性硫化矿伴生存在^[4,8-9]。当 还原环境受到扰动时,例如水位波动和稻田干湿交替 等,土壤或矿物中还原性的硫会发生氧化溶解,形成 不同价态的硫中间体如硫代硫酸根、亚硫酸根等,最 终生成硫酸根离子,并且将砷释放到环境中,造成砷 污染^[4,10-11]。然而,目前大多的研究只关注此过程中 砷的溶解释放,有关砷特别是 As(III) 在此过程的氧 化机制并不清楚。Jeong 等^[12]发现 FeS 氧化溶出的 Fe²⁺ 在接触氧气过程中可以将环境中的 As(III) 共氧化成 As(V),并固定在生成的二次沉淀上; Cheng 等^[13]研究发 现在 FeS 氧化溶解过程中会产生羟基自由基(·OH),具有 较高氧化还原电位,可以有效地氧化 As(III) 成 As(V)。 综上可以发现,环境中的铁和氧气参与了砷的迁移转 化。然而大部分研究主要关注 Fe²⁺ 和氧气的作用, 较少 关注这些还原性物质在接触氧气时与环境中的一些组 分之间的相互作用。例如在金属硫化矿物的氧化溶解过 程中能产生一系列中间体如多硫化物、单质硫、亚硫酸 根、连二亚硫酸氢盐等,但是这些中间体对砷转化作用 贡献和机制的研究较少[14-16]。

近年研究发现,亚硫酸盐可以和一些金属耦合, 产生一系列高活性的自由基,如 SO₃、SO₅、SO₄ 和 ·OH,具有高氧化还原电位,对一些有机污染物 的降解去除有着重要的贡献^[17-20]。且亚硫酸盐可以通 过酸雨沉降、施用含烟气脱硫副产物的化肥、隐性硫 循环等过程进入土壤。为了探究硫中间体在厌氧缺氧 环境中的循环,Thamdrup 等^[16]检测了海洋沉积物的 孔隙水中的连二亚硫酸盐和亚硫酸盐的浓度,发现随 着深度增加至 10 cm,亚硫酸盐的浓度从 420 nmol/L 增加至1 425 nmol/L,显著高于连二亚硫酸盐的浓度, 且二者存在一定的耦合。

基于此,我们推测土壤中硫转化的重要中间体亚 硫酸盐与土壤中某些组分如金属离子或还原性矿物 如硫铁矿等在接触氧气时会发生相互作用,从而影响 土壤中 As(III) 的氧化和固定过程。本研究拟以浙江 嘉兴水稻土为研究对象,探究亚硫酸氢盐对土壤中 As(III) 转化的过程机制,揭示亚硫酸盐在土壤中产 生自由基的过程及其对砷的氧化固定作用,为理解土 壤中硫、砷的地球化学循环过程提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

所用试剂主要有 NaOH、亚硫酸氢钠、

FeSO₄·7H₂O,硫酸铁、抗坏血酸、叔丁醇、硫脲,购自国药集团化学试剂有限公司。NaAsO₂、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)购自百灵威科技有限公司。甲醇和 2-吗啉乙磺酸(MES)购自南京化学试剂有限公司。试验所用溶液均用超纯水配制,以亚硫酸氢钠作为亚硫酸根的离子源。

土壤样品采自浙江嘉兴某稻田土壤,土壤质地为 粉砂壤土。采样深度为 0 ~ 20 cm。对土壤样品进行 风干,部分研磨过 60 目筛保存备用。对土壤基本理 化性质参照 GB 7859—1987^[21]测定: pH 为 6.82,有 机质含量 33.43 g/kg,阳离子交换量 20.42 cmol/kg, As 含量 4.82 mg/kg。课题组前期的研究发现亚硫酸 盐可以被微量过渡金属活化,因此测定土壤中无定形 铁、锰的含量:无定形铁的含量 6.11 g/kg,无定形锰 含量 0.21 g/kg。

1.2 试验方法

1.2.1 试验设计 反应具体步骤为:称取 0.25 g 土壤样品于 10 ml 离心管中,反应体系土水比为 1: 20(*m*: *V*),除特定说明外,均用 MES 缓冲溶液反应, 调控 pH 在 6.0±0.1 范围内。溶液中含有一定浓度的 亚硫酸盐,以及初始浓度为 1.0 mg/L 的含 As(III) 溶 液。黑暗中震荡反应,反应温度为 (25±2)℃,在特 定的反应时间取出,用 1.0 ml 甲醇猝灭该反应。随后 在 13 000 r/min 转速下离心,取 2 ml 上清液过 0.22 μm PTFE 滤膜,用于测定水溶态的砷、溶液中的亚硫酸 盐及溶出铁。

1.2.2 亚硫酸盐的测定 参照文献[22]方法, 亚硫酸盐由紫外分光光度计检测: 亚硫酸根离子用 DTNB
 显色, 显色 5~10 min 内在波长为 412 nm 处检测。

1.2.3 土壤砷形态检测 土壤中吸附态的砷采用 磷酸盐提取^[23-24],吸附态的砷和水溶态的砷一起被认 作土壤有效砷,易被生物吸收^[25]。为了保证 As(III) 在 提取 24 h 的过程中不发生氧化,加入一定量的抗坏 血酸^[25],具体步骤为: 0.1 mol/L KH₂PO₄和 0.1 mol/L 抗坏血酸混合溶液(pH 为 5)黑暗中提取 24 h,提取之后 13 000 r/min转速离心,取上清液过 0.22 μm PTFE 滤膜。 对于与无定形铁氧化物共沉淀的砷用草酸提取^[23],具 体操作为:将磷酸盐提取后剩余沉淀用 0.2 mol/L 草 酸黑暗中提取 2 h,重复上一操作获得上清液。

1.2.4 砷的分析方法 上述上清液中的砷均采用 原子荧光法测定^[26]。As(III) 用 0.4 mol/L 柠檬酸盐稀 释,总砷(As(tot))用 1.62 mol/L 盐酸稀释并用硫脲– 抗坏血酸还原剂还原;测定时,还原剂为硼氢化钾, 载流液分别为 0.1 mol/L 柠檬酸盐(测定 As(III))和

壤

1.62 mol/L 盐酸(测定 As(tot))。

1.2.5 自由基检测方法 将一定浓度亚硫酸盐加 人土壤悬液中,黑暗条件下震荡反应一定时间,取出 与自由基捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯琳氮氧化物 (DMPO)混合,使捕获剂浓度为 0.1 mol/L。用电子顺 磁共振波谱仪 Bruker E500-9.5/12 E5010003(德国)检 测,检测条件为:谐振频率 9.84 kHz,微波功率 6.33 mW,调制频率 100 kHz,调制幅度 1.0 G。

2 结果与分析

2.1 亚硫酸盐对三价砷的氧化与总砷固定的影响 2.1.1 反应溶液中As(III)的氧化与总砷的固定 反 应温度为室温,砷初始浓度为1 mg/L,亚硫酸盐浓 度分别为1 mmol/L和2 mmol/L,亚硫酸盐对砷的氧 化固定结果如图1所示。在48 h反应时间内,悬液 上清液中的As(III)和 As(tot)均逐渐降低,As(III)

和总砷的浓度分别降低至 140.19 ~ 149.24 µg/L 和 183.55~221.34 µg/L,变化趋势相似。未加亚硫酸盐 的对照体系中, As(III) 和 As(tot) 的降低可能是由于 As(III) 在氧气的作用下发生了快速的氧化,氧化后 形成的 As(V) 被快速固定在土壤中。另外, As(III) 也 可以被逐渐吸附到土壤中,但 As(V) 在土壤中的吸 附固定能力高于 As(III)^[27-28]。对不同浓度亚硫酸盐体 系前 10 h 的 As(III) 浓度进行准一级动力学拟合,结 果如图 1C 所示,发现加入1 mmol/L 亚硫酸盐后, 体系中 As(III) 降低速率显著增加,从 0.043 9 h⁻¹增 加至 0.215 5 h⁻¹, 且 As(III) 和 As(tot) 变化趋势相近。 说明亚硫酸盐加入显著促进 As(III)的氧化, 且加速 As(tot)的固定(图 1B)。加入 2 mmol/L 亚硫酸盐体系 中的 As(III) 和 As(tot) 降低速率和不加亚硫酸盐的 趋势相近,但由于土壤可以同时吸附 As(III) 和 As(V),其具体氧化作用需要结合吸附态的结果分析。



图 1 不同体系下砷浓度变化 Fig.1 Variations of As concentrations in different systems

2.1.2 土壤中砷形态变化 为了进一步解析 As(III) 的氧化固定机制,分析了土壤中不同形态砷 在反应过程的变化,结果如图2所示。所有处理中, 磷酸提取的吸附态 As(III) 均随着反应时间的延长而 逐渐升高,这与图1上清液中As(III)和总砷降低的 趋势是一致,进一步说明了 As(III) 在反应过程中被 逐渐吸附固定在土壤中。与对照处理相比, 亚硫酸盐 的加入显著降低了吸附态 As(III) 的浓度,加入 1 mmol/L 和 2 mmol/L 亚硫酸盐反应 48 h 后 As(III) 浓 度从 73.53 µg/L 分别降低至 46.91 µg/L 和 35.27 µg/L, 吸附态 As(III) 的占比从对照处理的 40.40% 降低至 24.69% 和 20.31%。且在反应 24~48 h, 加入 2 mmol/L 亚硫酸盐体系中的 As(III) 又发生了降低,说 明亚硫酸盐的加入也促进了吸附态 As(III) 的氧化。 此外,对于非晶体结合的草酸提取态 As(III) 也存在 着类似的规律,未加入亚硫酸盐体系中 As(III) 浓度 为 11.60 μg/L, 加入 1 mmol/L 和 2 mmol/L 亚硫酸盐 的体系中 As(III) 浓度分别为 7.47 和 7.22 μg/L。结合 上述两种土壤中砷主要存在形态的结果可得, 亚硫酸 盐的加入有效促进了土壤中 As(III) 的氧化, 进一步 说明了亚硫酸盐促进了 As(III) 的氧化过程。

2.1.3 土壤悬液体系砷形态分布 为了进一步解 析上述砷的氧化固定过程,将3部分的砷进行总量换 算,结果如图3所示,可以看出,砷主要以吸附态形 式存在,占总砷的78.07%,无定形铁铝氧化物结合 态的砷较少,仅占4.80%(由于其较稳定,后续试验 省略其分析),而水溶态的砷占17.13%,且主要以 As(III)存在。

前人文献^[4]也报道过 As(III) 的迁移能力大于 As(V),通过吸附态中 As(V) 占比较大也可推测出 As(V)更容易吸附到土壤中。加入亚硫酸盐会加速 As(III) 转化为 As(V),从而增加 As(V) 在吸附态砷



图 2 土壤中不同形态 As(III) 浓度变化 Fig. 2 Variations of concentrations of different soil As phases



图 3 反应 48 h 时不同形态砷浓度 Fig.3 Concentrations of different As phases after 48 h reaction time

中的占比。与对照相比, As(V) 吸附至土壤中的占比 从 59.60% 增加至 75.31%(1 mmol/L 亚硫酸盐体系) 和 79.69%(2 mmol/L 亚硫酸盐体系)。上述结果证明 了亚硫酸盐加入不仅能够促进 As(III) 的氧化,还能 够促进总砷在土壤中的吸附和固定。因此,亚硫酸盐 与土壤中的组分相互作用,促进 As(III) 转化 As(V), 减少 As(III)在土壤中的含量,一定程度上降低砷的生 态环境风险。

2.2 亚硫酸盐对土壤溶液中三价砷氧化的自由基 机制

研究表明,亚硫酸根离子能够与金属离子如Fe³⁺ 或Fe²⁺反应形成自由基降解有机污染物^[18, 29],因此 我们推测土壤中亚硫酸根会与溶出的金属离子或矿 物反应形成自由基,从而氧化As(III),为了证实这一 过程,电子顺磁共振技术用于检测体系中自由基的形 成。土壤样品为 0.25 g,分别加入 1 mmol/L 和 2 mmol/L 亚硫酸盐反应一定时间,加入自由基的捕获 剂后,用电子顺磁共振波谱仪检测。所得图谱如图 4 所示,加入亚硫酸盐的体系中均检测到自由基的 EPR 信号,通过其超精细分裂常数的分析(*a*_N =14.55G, *a*_H =16.16G),发现此信号主要是 DMPO 捕获亚硫酸 根自由基(SO₃)后所形成的信号(DMPO-SO₃),说明了 该体系有 SO₃ 的产生。反应进行 3 min 时,对比加入 1 mmol/L 亚硫酸盐的体系,加入 2 mmol/L 亚硫酸盐 体系的信号显著增强,且反应 1 h 仍有 DMPO-SO₃ 的信号被检测到,虽然强度明显减弱。因此,上述结 果证实了亚硫酸根的加入诱导产生了氧化性的 SO₃, 从而快速将 As(III) 氧化为 As(V),并加速砷的固定。 土壤矿物或金属离子如铁离子可能是驱动 SO₃形成 的主要动力。



图 4 不同亚硫酸盐浓度体系活化的自由基信号 Fig.4 EPR spectra of different sulfite concentration systems

2.3 铁离子对亚硫酸盐活化的影响

为了进一步探究土壤中铁离子对亚硫酸根自由 基形成和砷氧化的贡献,考察了在反应体系中加入 Fe³⁺ 对亚硫酸根氧化土壤中 As(III) 的影响。结果如

壤

图 5 所示,加入 2 g/kg 土壤的 Fe³⁺ 到 1 mmol/L 亚硫 酸盐体系中,可以发现单独 Fe³⁺ 加入不能促进 As(III) 的吸附固定作用,反应 24 h 时,水溶态的 As(III) 浓 度为 131.90 µg/L,与未加铁盐的结果相近(147.98 µg/L);而当 Fe³⁺ 和亚硫酸盐同时加入到体系中,水 溶液的 As(III) 在反应 1 h内迅速降低,说明了 Fe³⁺ 的加入显著促进亚硫酸盐对 As(III) 的氧化效果。并 对土壤吸附态 As(III)进行检测,结果如图 5B 所示, Fe³⁺ 与亚硫酸盐的加入显著降低了土壤吸附态 As(III)的量,说明 Fe³⁺ 的加入可以促进 As(III) 被快 速氧化固定至土壤。

2.4 亚硫酸盐浓度对土壤中砷氧化固定的影响

研究了亚硫酸盐浓度对土壤中 As(III)氧化固定 的影响,结果如图 6 所示。与图 1A 的缓冲体系相比, 2 mmol/L 亚硫酸盐加入可以更快氧化土壤悬液中的 As(III),反应 24 h 后,水溶态的 As(III) 均降低至

30 μg/L 以下,而对应缓冲体系 As(III)的浓度为 149.24 μg/L。对比缓冲体系,磷酸盐提取态 As(III)的 浓度也有下降,反应 24 h 后的 As(III)从 46.91 μg/L (1 mmol/L 亚硫酸盐体系)和 35.27 μg/L(2 mmol/L 亚 硫酸盐体系)分别降低至 37.08 μg/L 和 31.35 μg/L。

无缓冲盐参与时,亚硫酸盐被活化的效率增加, 推测其主要与加入亚硫酸盐后 pH 迅速降低有关。经 测定发现,加入 2 mmol/L 亚硫酸盐的体系,pH 在前 8 h内迅速降低至 4.5 左右(图 6C),亚硫酸盐也在前 8 h内迅速消耗完全(图 6B),说明 pH 降低促进亚硫 酸盐活化。前人研究^[18, 30]曾报导过在铁活化亚硫酸 盐的体系中,降解污染物最佳 pH 为 4 左右,主要是 由于铁离子的溶出。而加入 1 mmol/L 亚硫酸盐的体 系 pH 从 1 h 时刻的 5.58 降至 24 h 的 5.04,可能因其 尚未降低至最佳 pH 范围内,故亚硫酸盐消耗速率较 2 mmol/L 亚硫酸盐体系的慢。



图 6 无缓冲体系中反应 24 h 时各形态砷的浓度(A)、亚硫酸盐浓度比变化(B)及 pH 的变化(C) Fig. 6 Distributions of different As phases after 24 h reaction time (A), variations of sulfite concentrations (B) and variations of pH in systems without buffer (C)

2.5 金属-亚硫酸盐耦合产生自由基的途径

综合上述试验结果以及已报道的文献,可以推测 出亚硫酸盐在土壤中加速砷氧化固定的机制。土壤中 的某些金属离子,比如铁元素,可以有效活化亚硫酸 盐,通过公式(1)产生自由基 SO₃,启动自由基链式 反应,生成一系列活性氧自由基 SO₅、SO₄和 OH(公 式 (2) ~ (4))^[18]。自旋顺磁共振仅检测到 SO₃的信 号,未检测到 SO₄和 OH 的信号,可能是由于捕获 剂 DMPO 与 SO₃反应,阻断其下一步反应。

$$Me^{n+} + HSO_3^- \rightarrow SO_3^{-} + Me^{(n-1)+}$$
(1)

$$SO_3^{-} + O_2 \rightarrow SO_5^{-}, K_3 = 1.5 \times 10^9 \text{ mol/}(\text{L} \cdot \text{s})$$
 (2)

$$SO_5^- + HSO_3^- \to SO_4^{2-} + SO_4^- + H^+,$$
 (3)

$$K_4 = (10^4 \sim 10^7) \text{ mol/(L} \cdot \text{s})$$

$$SO_4^{-}+H_2O \rightarrow SO_4^{2-}+OH, K_5 = 6.6 \times 10^2 \text{ mol/(L} \cdot \text{s})$$

(4)

因此,亚硫酸盐可以活化产生自由基加速氧化土 壤悬液中的 As(III)。而由于在土壤中 As(V) 可以被 多种铁铝氧化物优先吸附,因此更容易被吸附固定在 土壤中。综上,亚硫酸盐的加入可以被土壤中的某些 组分活化,生成活性自由基非生物氧化 As(III) 为 As(V),进而加速砷在土壤中固定。

3 结论

本文系统阐述了土壤中普遍存在的硫转化中间 体亚硫酸盐对土壤中砷的转化和固定,发现亚硫酸盐 的加入可以有效促进 As(III) 氧化至 As(V),并固定 在土壤中。铁--亚硫酸根耦合产生的自由基是 As(III) 氧化的主要驱动力,在多数土壤 pH 范围(4 ~ 6), As(III) 均能够被氧化固定,偏酸性环境下可以促进 亚硫酸盐对 As(III) 的氧化;Fe³⁺的加入也可以显著 提高亚硫酸盐氧化 As(III) 和体系砷固定的效率。本 研究将为理解土壤中硫循环影响砷的迁移转化过程 提供新的思路,并以此为基础发展基于硫源投加控制 土壤砷污染提供潜在的理论支撑。

参考文献:

- Zhao F J, McGrath S P, Meharg A A. Arsenic as a food chain contaminant: Mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies[J]. Annual Review of Plant Biology, 2010, 61: 535–559.
- [2] Qin W X, Wang Y J, Fang G D, et al. Oxidation mechanism of As(III) in the presence of polyphenols: New insights into the reactive oxygen species[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 69–76.
- [3] 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL].(2014-04-17). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_27 0670.htm.
- [4] Cheng H F, Hu Y, Luo J, et al. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3): 13–26.
- [5] Farquhar M L, Charnock J M, Livens F R, et al. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study[J].

Environmental Science & Technology, 2002, 36(8): 1757–1762.

- [6] Jang J H, Dempsey B A. Coadsorption of arsenic(III) and arsenic(V) onto *Hydrous* ferric oxide: Effects on abiotic oxidation of arsenic(III), extraction efficiency, and model accuracy[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(8): 2893–2898.
- [7] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, et al. Optimal soil eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(8): 4178–4185.
- [8] Chiriță P, Descostes M. Anoxic dissolution of troilite in acidic media[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 294(2): 376–384.
- [9] Xu X W, Wang P, Zhang J, et al. Microbial sulfate reduction decreases arsenic mobilization in flooded paddy soils with high potential for microbial Fe reduction[J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 952–960.
- [10] An X L, Huang F G, Ren H T, et al. Oxidative dissolution of amorphous FeS and speciation of secondary Fe minerals: Effects of pH and As(III) concentration[J]. Chemical Geology, 2017, 462: 44–54.
- [11] Zhu J, Zhang P, Yuan S H, et al. Arsenic oxidation and immobilization in acid mine drainage in Karst areas[J]. Science of the Total Environment, 2020, 727: 138629.
- [12] Jeong H Y, Han Y S, Park S W, et al. Aerobic oxidation of mackinawite (FeS) and its environmental implication for arsenic mobilization[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(11): 3182–3198.
- [13] Cheng D, Yuan S H, Liao P, et al. Oxidizing impact induced by mackinawite (FeS) nanoparticles at oxic conditions due to production of hydroxyl radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(21): 11646–11653.
- [14] Wang Q W, Morse J W. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology[J]. Marine Chemistry, 1996, 52(2): 99–121.
- [15] Schippers A, Sand W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(1): 319–321.
- [16] Thamdrup B, Finster K, Fossing H, et al. Thiosulfate and sulfite distributions in porewater of marine sediments related to manganese, iron, and sulfur geochemistry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(1): 67–73.
- [17] Neta P, Huie R E. One-electron redox reactions involving sulfite ions and aromatic amines[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1985, 89(9): 1783–1787.
- [18] Xu J, Ding W, Wu F, et al. Rapid catalytic oxidation of arsenite to arsenate in an iron(III)/sulfite system under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 186: 56–61.

- [19] 吴根华,王肖磊,方国东,等.硫化铜活化过氧化氢降 解邻苯二甲酸二乙酯的研究[J].农业环境科学学报, 2020, 39(11): 2532-2538.
- [20] 魏海江,杨兴伦,叶茂,等.活化过硫酸钠氧化法修复 DDTs 污染场地土壤研究[J].土壤,2014,46(3):504-511.
- [21] GB 7859-1987, 森林土壤 pH 值的测定[S].
- [22] Dong H Y, Chen J, Feng L Y, et al. Degradation of organic contaminants through activating bisulfite by cerium(IV): A sulfate radical-predominant oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 328–336.
- [23] Keon N E, Swartz C H, Brabander D J, et al. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(16): 3396.
- [24] Bok Jung H, Zheng Y. Enhanced recovery of arsenite sorbed onto synthetic oxides by l-ascorbic acid addition to phosphate solution: Calibrating a sequential leaching method for the speciation analysis of arsenic in natural samples[J]. Water Research, 2006, 40(11): 2168–2180.
- [25] 谢伟,谭向平,田海霞,等.土壤水分对稻田土壤有效 砷及碱性磷酸酶活性影响[J].中国环境科学,2016,36(8): 2418-2424.

- [26] Guo H M, Zhou Y Z, Jia Y F, et al. Sulfur cycling-related biogeochemical processes of arsenic mobilization in the western Hetao basin, China: Evidence from multiple isotope approaches[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(23): 12650–12659.
- [27] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(13): 2889–2896.
- [28] Masscheleyn P H, Delaune R D, Patrick W H Jr. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil[J]. Environmental Science & Technology, 1991, 25(8): 1414–1419.
- [29] Chen L, Tang M, Chen C, et al. Efficient bacterial inactivation by transition metal catalyzed auto-oxidation of sulfite[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12663–12671.
- [30] Xie P C, Guo Y Z, Chen Y Q, et al. Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 240–248.