

环境中砷与溶解有机质的络合作用

刘广良* 蔡 勇

(佛罗里达国际大学化学与生物化学系和东南环境研究中心, 迈阿密, 33199, 美国)

摘 要 砷 (As) 与溶解有机质 (DOM) 的络合从而形成 As-DOM 络合物是控制砷的形态、移动性和生物可利用性的关键过程. 本文综述了目前为数不多的 As-DOM 络合物形成的研究, 力争对这方面的研究有一系统认识. 本综述包括: (1) 砷与溶解有机质的络合形式; (2) As-DOM 络合物的分离分析方法; (3) As-DOM 络合物形成的观测证据; (4) As-DOM 络合物形成在砷环境化学上的意义; (5) 今后需要重点加强的研究方向.

关键词 砷, 溶解有机质, 络合作用.

砷 (As) 是毒性很高的类金属^[1-3], 其中无机亚砷酸盐 (As^{III}) 已经被划分为一类人体致癌剂^[4]. 高浓度砷在地表水和地下水 (尤其是后者) 的发生造成的人体健康风险广泛存在于多个国家和地区^[4-9]. 砷从含水层沉积物到地下水的释放以及砷在水体环境中的迁移、转化和归趋受多种因素和过程的影响^[10-14]. 其中, 溶解有机质 (Dissolved Organic Matter DOM) 是控制砷的迁移和转化过程的重要因素^[15-19].

溶解有机质可以通过多种过程影响砷的迁移和转化. 例如, 溶解有机质可以通过竞争吸附作用减少砷在固相 (包括土壤、沉积物和矿物) 表面的吸附, 进而增加溶解态砷的浓度和增强砷的移动性^[15-20-24]. 此外, 溶解有机质还可以通过与砷的结合生成 As-DOM 络合物. 由于空间位阻和表面电荷等因素的影响, 这种 As-DOM 络合物可能不会被固相表面吸附, 从而被滞留在溶解相或者更有可能是 在胶体相 (一般情况下大部分 DOM 会以胶体形态存在)^[25-27]. 同时, 由于与溶解有机质的络合, 砷的化学和生物反应活性以及生物可利用性可能会降低. 因此, As-DOM 络合物的形成是控制砷的形态、移动性和生物可利用性的关键过程之一. 关于 As-DOM 络合物形成的推测多年前已形成, 但是关于砷与溶解有机质络合作用的研究非常少, 只是在最近才出现一些专门关于 As-DOM 络合物形成的研究^[22, 25, 28-32].

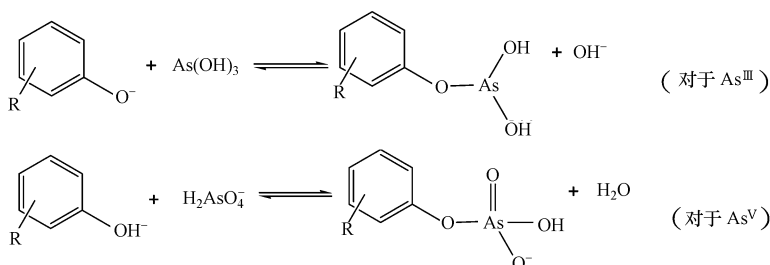
本文的目标是通过综述现有 As-DOM 络合物形成的研究, 把目前已获得的关于砷与溶解有机质络合作用的支离破碎的信息归纳总结, 争取对这方面的研究有一概括认识, 然后分析目前研究的不足, 并提出在这一领域亟需加强的方向. 需要注意的是砷与溶解有机质的相互 (直接或间接的) 作用非常复杂, 涉及面很广. 本文把综述的专题集中在砷与溶解有机质的络合作用, 所参考的文献主要是直接研究这种络合作用并通过直接或者间接方法定量测定了 As-DOM 络合物 (浓度、量或比例) 的工作. 由于无机砷酸盐 (As^{V}) 和亚砷酸盐 (As^{III}) 是环境中两种最常见和最主要的砷形态, 并且也只有这两种砷形态与溶解有机质的络合作用有所研究, 因此本文仅涉及到这两种砷形态. 本综述包括以下几部分: (1) 砷与溶解有机质的络合形式; (2) As-DOM 络合物的分离分析方法; (3) As-DOM 络合物形成的观测证据; (4) As-DOM 络合物形成在砷环境化学上的意义; (5) 今后需要重点加强的研究方向.

1 砷与溶解有机质的络合形式

目前研究认为 As-DOM 络合物的形成主要通过两种形式, 其一是砷通过配体交换直接与溶解有机质结合形成二合 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物, 其二是砷通过金属桥 (例如 Fe) 间接与溶解有机质联接形成三合 $\text{As}-\text{Fe}-\text{DOM}$ 络合物^[22, 30-31] (图 1). 需要注意本文用 As-DOM 泛指砷与溶解有机质形成的各种络合物 (包括二合、三合和其它形式), 而用 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 特指砷与溶解有机质直接联接形成的二合络合物. 溶解有机质, 尤其是其中最主要的组分 腐殖酸 (包括胡敏酸和富里酸), 包含有多种有机官能团, 例如酚基、羧基、羟基、巯基和氨基. 这些官能团可能通过类似以下的反应结合砷酸盐或亚砷酸盐而形成 As-DOM 络合物^[22, 30-31].

2010 年 8 月 31 日收稿.

* 通讯联系人, Tel: 1-305-348-6235; E-mail: liug@fiu.edu



但是, 在典型环境条件下, 砷酸盐主要以含氧阴离子的形式存在 (H_3AsO_4 的离解常数为 $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.30$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.03$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 11.53$), 而亚砷酸盐主要以中性分子的形态存在 (H_3AsO_3 的离解常数为 $\text{p}K_{\text{a}} = 9.18$)^[2]. 考虑到溶解有机质一般为电负性, 因此砷与溶解有机质直接结合而形成二合 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物可能会受到静电斥力作用的限制^[33]. 同时考虑到溶解有机质可以与 Fe (或者其它金属离子, 但本文以 Fe 为例, 因为 Fe 是目前观察到的在 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合中最有效的金属桥)形成 $\text{Fe} \sim \text{DOM}$ 复合物. 基于以上两点, 有研究推测砷更有可能是通过 Fe 桥的作用与溶解有机质间接结合而形成三合 $\text{As} \sim \text{Fe} \sim \text{DOM}$ 络合物^[22, 28, 34-37].

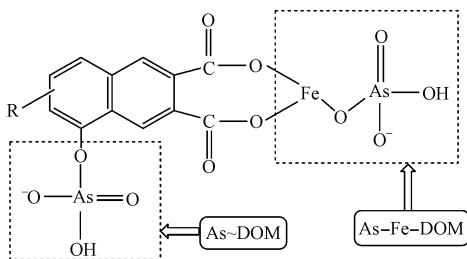


图 1 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 的两种主要可能络合机制

Fig 1 Two proposed possible mechanisms of $\text{As} \sim \text{DOM}$ complexation

2 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物的分离分析方法

由于在直接分离自由态(未被溶解有机质络合的)和溶解有机质络合态砷方面存在相当困难, 目前还缺乏一种简便有效的分离和测定 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物的分析方法, 这至少是目前 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合研究相对缺乏的部分原因. 常用的高效液相色谱(HPLC, 使用阴离子或阳离子柱)分离-原子荧光(AFS)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定砷形态分析方法不能用来分析 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物^[22]. 这是因为 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物会被滞留在 HPLC 分析柱上. 关于 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合作用的研究多采用离线分离自由态和溶解有机质络合态砷的方法来测定 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物^[25, 27-31, 38]. 其中透析法是这种方法的最常见形式, 此外还包括离子交换和离心超滤^[22, 30, 38]. 这些方法的依据是, 溶解有机质中的绝大部分组分是以胶体态存在, 因此 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物主要是以胶体态存在并可以被透析膜或滤膜滞留, 而自由态砷则可以通过这类膜. 这类方法有若干缺点, 包括: (1) DOM 络合态砷是通过间接方法测定的. 在透析或离心超滤分离后, 一般会获得两种溶液, 一种含有自由态和 DOM 络合态砷, 另外一种只含有自由态砷, DOM 络合态砷是通过这两种溶液之间的浓度差计算得出的. 如果 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物只占总砷的很小一部分, 这种间接测定法会引入很大误差; (2) 这类离线分离方法一般需要较长样品处理时间(透析有时需要若干周才能达平衡). 在样品处理过程中, $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合的动力学和热力学行为都有可能改变, 因此这类方法在用于研究 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合作用时可能会不太准确; (3) 这类方法分离得到的 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物是根据操作条件定义的. 例如, 各研究采用的透析或超滤膜的分子量截留范围(MWCO)经常会不同(从 1 kDa 到 50 kDa)^[28, 33, 39], 导致在比较各研究结果时存在困难.

除了离线分离方法外, 最近 Li 等人开发了一种利用排阻色谱(Size exclusion chromatography, SEC)在线分离自由态和 DOM 络合态砷, 通过 SEC-ICP-MS 联用来直接测定这两种形态砷的方法^[36, 40]. 排阻色谱是一种根据分子大小进行分离的方法, 其和元素特异性检测器(如 ICP-MS)联用, 已经被应用于测定合成和生物大分子结合态的金属元素^[41-44], 尤其是生物分子(如蛋白质)结合的金属^[45-49]. 根据 $\text{As} \sim \text{DOM}$ 络合物与自由态砷之间的分子差异, 这种新开发的 SEC-ICP-MS 可以同时分析 As^{III} 和 $\text{As}^{\text{III}} \sim \text{DOM}$

或者 As^{V} 和 $\text{As}^{\text{V}}-\text{DOM}$, 提供了研究 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合作用的一种有效方法^[36].

3 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物形成的观测证据

尽管已经提出了 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物形成的两种可能机制, 但目前的研究中支持 $\text{As}-\text{DOM}$ 形成络合物的直接证据 (例如光谱学或者色谱学观测) 极其缺乏. $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物形成的提出主要是根据在透析实验中, 含有溶解有机质一侧的溶液的砷浓度会高于只含透析液一侧, 因而推断有部分砷被溶解有机质结合而不能通过透析膜^[28-29, 39]. 由于这种浓度差异在利用多种不同溶解有机质 (包括提纯的胡敏酸和富里酸以及未经提纯的实际环境水体中的 DOM) 的研究中都观察到^[15, 28-29], 因此推断 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合应该是一种普遍现象. 同时, 这些溶解有机质的化学组成差别很大, 有的有机质含有很低的金属元素 (因而金属桥的数量应该有限), 这为二合 $\text{As}\sim\text{DOM}$ 络合物形成的提出提供了支持. 此外, Liu 等人利用 SEC-ICP-MS 分析 As^{III} 与 DOM 混合后的溶液, 观察到了除了自由态 As^{III} 外, As 也在 DOM 的保留时间位置出峰^[36], 这也为 $\text{As}\sim\text{DOM}$ 络合物的形成提供了支持.

关于三合 $\text{As}-\text{Fe}-\text{DOM}$ 络合物的形成, 主要的证据是当 DOM 溶液加入 Fe 后, 络合态砷的浓度会显著增加, 并且 DOM 络合态砷随着 Fe 加入量的增加而增加. 已经有若干研究观察到了 $\text{As}^{\text{V}}-\text{DOM}$ 与 Fe 之间存在非常显著的正相关关系^[28, 35]. 此外, Shama 等人通过比较 Fe-DOM 与 $\text{As}^{\text{V}}-\text{Fe}-\text{DOM}$ 溶液的衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR), 发现在 1630 cm^{-1} 处的吸收峰只在 $\text{As}^{\text{V}}-\text{Fe}-\text{DOM}$ 样品中出现, 据推断应该是由于砷与 Fe-DOM 的结合造成羰基伸缩振动红外吸收频移所致^[33]. Liu 等人利用先把 Fe 固定在 DOM 充当金属桥, 然后加入 As 的方法, 设计了多种实验来研究 $\text{As}-\text{Fe}-\text{DOM}$ 之间的络合作用, 为 $\text{As}-\text{Fe}-\text{DOM}$ 络合物的形成提供了直接的色谱学证据^[37]. 首先, 在 SEC-ICP-MS 谱图上, 观察到了在 DOM 保留时间的位置, As 和 Fe 也会同时出峰, 并且这一 As 峰不是其它常见 As 形态 (如 As^{V}) 造成的. 其次, 在离心超滤 (3 kDa MW CO) 后的滤液中, 这 3 个峰同时消失; 相反, 在滞留液中, 这 3 个峰同时出现; 表明 As 和 Fe 都是以大于 3 kDa 的胶体态存在, 应该是 DOM 络合形式. Shama 等人和 Liu 等人的研究可能是目前为止仅有的支持砷与溶解有机质络合形成 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物的直接证据^[33, 37].

由于实验条件 (尤其是砷形态和溶解有机质的种类) 的不同, 目前此类研究中观察到的砷与溶解有机质的络合程度也不相同^[22, 28, 30, 33, 36]. $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物与溶液中总砷的比例可低到小于 1%, 但也可以高达 70%. 例如, Redman 等人观察到 As^{V} 或 As^{III} 可以与多种 DOM 形成络合物, 络合态砷与总砷的比例在 10%—70% 之间^[22]. Buschmann 等人发现 26% 的 As^{III} 和 62% 的 As^{V} 可以与 Ahrich 胡敏酸结合形成络合物^[39]. 有若干项研究表明, 在未加入 Fe 的情况下, DOM 只可络合很少部分的 As (一般不超过 10%), 但当预先把 Fe 加入 DOM 溶液形成 Fe-DOM 复合物, 这种复合物络合砷的能力大大增强 (络合态砷可占总砷的 60% 以上)^[34, 35, 37]. 这些研究说明环境中 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物的形成非常可能, 并且有可能会是一种重要的砷形态, 因此在研究砷的环境化学行为时不能被忽视.

4 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物形成在砷环境化学上的意义

要讨论 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物形成对砷的环境化学行为的影响, 首先应该了解 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合作用的动力学和热力学. 如果这一过程很慢或者形成的产物的稳定性很差, 这种络合作用对砷的环境行为可能只会产生有限的影响. 现有研究表明 $\text{As}-\text{DOM}$ 的络合作用可在数小时到数天内达到平衡^[28, 32, 36-37]. 当然这个过程的动力学与砷形态和其它条件有关. 一般情况下 As^{III} 与 DOM 的络合作用要比 As^{V} 快一些. Warwick 等人认为 As (包括 As^{III} 和 As^{V}) 与胡敏酸的络合可在 24h 内达平衡^[32]. 与此相似, Liu 等人观察到 As^{III} 与胡敏酸以及 Fe-胡敏酸的络合在 20h 左右可达平衡, 其动力学可以用准一级反应速率方程来描述, 其动力学常数约为 0.17 h^{-1} ^[36-37]. 利用透析法研究 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合作用的工作一般报道其动力学过程要慢一些, 认为需要若干天 (甚至若干周) 这种络合才会达平衡. 这可能与 As 需要扩散通过透析膜有关, 因为这种扩散可能需要较长时间^[50].

与 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合作用的动力学常数相似, 其热力学常数也鲜有报道. 这除了与分离分析 $\text{As}-\text{DOM}$ 络合物的困难有关外, 还可能与 DOM 的复杂未知结构有关. DOM 含有多种官能团, 这些官能团具有不同络合砷 (或者其它金属) 的能力, 很难定量 DOM 中 As 络合位点的数量, 因此也很难直接计算

As—DOM络合物的稳定常数. 表 1 列出来目前文献报道的 As—DOM 络合物的条件稳定常数. 与 DOM 中 As 络合位点的非均一性相对应, As—DOM 络合物可具有若干条件稳定常数, 但大体数量级范围约为 10^4 — 10^7 , 只有在极高 As 浓度条件其稳定常数可低至 $10^{2[32]}$. Liu 等人的研究同时指出三合 As^{III} —Fe—DOM 络合物的稳定常数也在 10^{4-6} 左右, 但可能弱于低 As 浓度下 As^{III} ~ DOM 直接络合物的稳定常数^[36-37].

表 1 文献中报道的 As—DOM 络合物的条件稳定常数 ($K_s, (mol\ L^{-1})^{-1}$)

Table 1 Apparent stability constants ($K_s, (mol\ L^{-1})^{-1}$) of As complexation with DOM reported in the literature

参考文献	LgK_s	As形态	DOM 种类	pH
Liu et al ^[37]	4.4—5.6	As^{III}	Fe—DOM	7.8
Ritter et al ^[28]	5.0—5.1 ^a	As^V	Fe—DOM	6
Shama et al ^[33]	5.4 ^a	As^V	Fe—DOM	7
Wawick et al ^[32]	0.5—2.5	As^{III}	DOM	3—12
Liu et al ^[36]	4.8—6.5	As^{III}	DOM	7

注: a 表明 K_s 是利用文献报道的原始数据估算的.

由于 As—DOM 的络合可在数小时到数天内发生或达到平衡, 并且这种络合会生成相对稳定的产物 (其稳定常数大体与一般金属腐殖酸盐相当)^[51-52], 因此 As—DOM 络合是一种不可忽视的影响砷环境行为的过程. As—DOM 络合物的形成改变了 As 的形态, 相继会影响砷的移动性、反应活性和生物可利用性. As—DOM 络合物形成的直接后果可能是减少 As 在固相上的吸附, 从而增强 As 的移动性^[22 53-54]. 已经有若干研究表明 DOM 的存在可以降低 As 在不同固相 (包括多种氧化矿物和环境土壤及沉积物) 上的吸附^[16-17 22-23 25 27], 其中 DOM 络合态砷的形成可能起了相当重要的作用. 砷固相吸附的减少可能会导致砷从含水层沉积物到地下水的释放从而造成地下水砷污染. 虽然 DOM 的作用还不清楚, 但 DOM 已被认为是一种影响某些地区 (如孟加拉) 地下水高浓度砷的重要因素^[55]. 虽然能增强砷的移动性, 但 DOM 的络合也可能会限制砷的生物可利用性. 例如, Chen 等人报道在土壤提取液中, 大部分 As^V 会以 DOM 结合态存在, 这种结合大大降低了 As^V 被微生物还原为 As^{III} 的生物可利用性^[29].

5 今后需要重点加强的研究方向

在 As—DOM 络合作用的研究中, 首先需要加强的方向是环境水体 (包括地表水、地下水和间隙水) 中 As—DOM 络合物的测定. 目前的研究大多是在实验室中把 As 和 DOM 溶液混合, 然后观测 As—DOM 络合物的测定形成, 还没有工作测定过环境水样中的 As—DOM 络合物. 要想深刻理解 As—DOM 络合物对砷环境行为的影响, 必须需要了解环境中的砷与溶解有机质的络合程度, 当然这一工作极具挑战性. 其次, 需要加强 As—DOM 络合机制的研究. 需要采取更有效的光谱学和色谱学技术来探明 As—DOM 络合的化学机制. 再次, 需要从机制上研究环境条件 (如 pH 和砷形态等) 对 As—DOM 络合作用的影响. 由于环境条件的复杂多变, 实验测定不同条件下 As—DOM 络合作用的动力学和热力学参数很难实现. 因此需要建立机理模型来定量这些参数与环境因素的关系, 从而来预测不同条件下 As—DOM 络合作用的参数. 最后, 关于测定 As—DOM 络合物的反应活性和生物可利用性还需要加强研究.

参 考 文 献

[1] Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A. et al. Advanced inorganic chemistry[M]. 6th edition ed. New York: John Wiley & Sons, 1999

[2] Cullen W.R., Reimer K.J. Arsenic speciation in the environment[J]. Chemical Reviews, 1989, 89: 713-764

[3] McAuliffe C.A., Arsenic, Antimony, Bismuth[M]. In: comprehensive coordination chemistry, Vol. 7, Wilkinson, G. et al., Eds., Oxford: Pergamon, 1987, 237-298

[4] National Research Council. Arsenic in drinking water[M]. Washington DC: National Academy Press, 1999

[5] Matschullat J. Arsenic in the geosphere—a review[J]. Sci Total Environ, 2000, 249: 297-312

[6] Mandal B.K., Suzuki K.T. Arsenic round the world: a review[J]. Talanta, 2002, 58: 201-235

[7] Smedley P.L., Kinniburgh D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Appl Geochem, 2002, 17: 517-568

[8] Tseng C.H. Black foot disease and arsenic: a never-ending story[J]. Journal of Environmental Science and Health Part C, 2005, 23: 55-74

- [9] Anawar H M, Akai J, Konaki K, et al. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes[J]. *J Geochem Explor*, 2003, 77: 109-131.
- [10] Tufano K J, Fendorf S. Biogeochemical conditions governing arsenic migration in surface and subsurface environments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: A658-3802.
- [11] O'Shea B M, Clark G, Jankowski J. A comparison of arsenic occurrence and geochemistry in two groundwater environments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: A579-3802.
- [12] Harvey C F, Swartz C H, Badruzzaman A B M, et al. Groundwater arsenic contamination on the Ganges Delta: biogeochemistry, hydrology, human perturbations, and human suffering on a large scale[J]. *Comptes Rendus Geosciences*, 2005, 337: 285-296.
- [13] Swartz C H, Blute N K, Badruzzaman B, et al. Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 4539-4557.
- [14] Stollenwerk K G. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption[M]. In: *Arsenic in Ground Water* Welch, Stollenwerk, Eds., Kluwer Academic Publishers, 2003: 67-100.
- [15] Wang S, Mulligan C N. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater[J]. *Environ Geochem Health*, 2006, 28: 197-214.
- [16] McArthur J M, Banerjee D M, Hudson-Edwards K A, et al. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic groundwater: the example of West Bengal and its worldwide implications[J]. *Appl Geochem*, 2004, 19: 1255-1293.
- [17] Bauer M, Blodau C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments[J]. *Sci Total Environ*, 2006, 354: 179-190.
- [18] Harvey C F, Swartz C H, Badruzzaman A B M, et al. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh[J]. *Science*, 2002, 298: 1602-1606.
- [19] Kabitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter[J]. *Sci Total Environ*, 1998, 209: 27-39.
- [20] Cano-Aguilera I, Haque N, Morrison G M, et al. Use of hydride generation atomic absorption spectrometry to determine the effects of hard ions, iron salts and humic substances on arsenic sorption to sorghum biomass[J]. *Microchem J*, 2005, 81: 57-60.
- [21] G raf e M, Eick M J, Gross P R. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2001, 65: 1680-1687.
- [22] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2889-2896.
- [23] G raf e M, Eick M J, Gross P R, et al. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *J Environ Qual*, 2002, 31: 1115-1123.
- [24] Takahashi Y, Minai Y, Ambe S, et al. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 815-836.
- [25] Ko I, Davis A P, Kim J Y, et al. Effect of contact order on the adsorption of inorganic arsenic species onto hematite in the presence of humic acid[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 141: 53-60.
- [26] de Jonge L W, Kjergaard C, Mohn P. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: an introduction[J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, 3: 321-325.
- [27] Ko I, Kim J Y, Kim K W. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 234: 43-50.
- [28] Ritter K, Aiken G R, Ranville J F, et al. Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter suspended Fe(III) [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5380-5387.
- [29] Chen Z, Cai Y, Soler-Gabriel H, et al. Interactions of arsenic and the dissolved substances derived from turf soils[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 4659-4665.
- [30] Buschmann J, Kappeler A, Lindauer U, et al. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: Influence of pH, type of humic acid, and aluminum[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 6015-6020.
- [31] Lin H T, Wang M C, Li G C. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost[J]. *Chemosphere*, 2004, 56: 1105-1112.
- [32] Wawick P, Han E, Evans N. Arsenic's interaction with humic acid[J]. *Environ Chem*, 2005, 2: 119-124.
- [33] Shama P, Olfner J, Kappler A. Formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 4479-4485.
- [34] Shama A K, Tjell J C, Mosbaek H. Health effects from arsenic in groundwater of the Bengal delta: Effects of iron and water storage practices[J]. *Environmental Geosciences*, 2006, 13: 17-29.
- [35] Bauer M, Blodau C. Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 529-542.
- [36] Lin G, Cai Y. Complexation of arsenite with dissolved organic matter: conditional distribution coefficients and apparent stability constants[J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 890-896.
- [37] Lin G, Fernandez A, Cai Y. Iron-bridged complexation of arsenite with dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 2010, under review.

- [38] Yakin S, Le C. Speciation of As using solid phase extraction cartridges[J]. J Environ Monit, 2001, 3: 81-85
- [39] Buschmann J, Sigg L. Antimony(III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4535-4541
- [40] Liu G, Fernandez A, Cai Y. Complexation of arsenite with dissolved organic matter in the absence and presence of natural sand[M]. Abstracts of Papers, 235th ACS National Meeting, 2008, GEOC-195
- [41] Striegel A M. Multiple detection in size-exclusion chromatography of macromolecules[J]. Anal Chem, 2005, 77: 104A-115A
- [42] Newton K, Amarasiriwardena D, Xing B. Distribution of soil arsenic species: lead and arsenic bound to humic acid molecular mass fractions in a contaminated apple orchard[J]. Environ Pollut (Amsterdam, Neth.), 2006, 143: 197-205
- [43] Wrobel K, Sadi B B M, Wrobel K, et al. Effect of metal ions on the molecular weight distribution of humic substances derived from municipal compost: ultrafiltration and size exclusion chromatography with spectrophotometric and inductively coupled plasma-MS detection[J]. Anal Chem, 2003, 75: 761-767
- [44] Li B, Bergmann J, Lassen S, et al. Distribution of elements binding to molecules with different molecular weights in aqueous extract of Antarctic krill by size-exclusion chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Chromatogr B, 2005, 814: 83-91
- [45] Styblo M, Thomas D J. Binding of arsenicals to proteins in an in vitro methylation system[J]. Toxicol Appl Pharmacol, 1997, 147: 1-8
- [46] Raab A, Genney D R, Meharg A A, et al. Identification of arsenic species in sheep-wool extracts by different chromatographic methods[J]. Appl Organomet Chem, 2003, 17: 684-692
- [47] Jiang G, Gong Z, Li X F, et al. Interaction of trivalent arsenicals with metallothionein[J]. Chem Res Toxicol, 2003, 16: 873-880
- [48] Pizarro I, Gomez M, Canara C, et al. Evaluation of arsenic species-protein binding in cardiovascular tissues by bidimensional chromatography with IC-MS detection[J]. J Anal At Spectrom, 2004, 19: 292-296
- [49] Caballero A I, Madrid Y, Cámara C. Study of mercury-selenium interaction in chicken liver by size exclusion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Anal At Spectrom, 2005, 20: 847-855
- [50] Thanabakasingam P, Pickering W F. Arsenic sorption by humic acids. Environmental Pollution Series B[J]. Chemical and Physical, 1986, 12: 233-246
- [51] Riggle J, von Wandruszka R. Binding of inorganic phosphate to dissolved metal humates[J]. Talanta, 2005, 66: 372-375
- [52] Stevenson F J. Humus Chemistry[M]. New York: Wiley, 1994
- [53] Comapcong M Y, Jiang S. Colloid-facilitated groundwater contaminant transport[J]. Water Resour Res, 1993, 29: 2215-2226
- [54] McCarthy J F, Zachara J M. Subsurface transport of contaminants[J]. Environmental Science and Technology, 1989, 23: 496-502
- [55] Fendorf S, Michael H A, van Geen A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in south and southeast Asia[J]. Science, 2010, 328: 1123-1127

COMPLEXATION OF ARSENIC WITH DISSOLVED ORGANIC MATTER IN THE ENVIRONMENT

LIU Guangliang CAI Yong

(Department of Chemistry & Biochemistry and Southeast Environmental Research Center
Florida International University, Miami, FL 33199, USA)

ABSTRACT

Dissolved organic matter (DOM) can form complexes with arsenic (As) and thus affect speciation, mobility and bioavailability of As in the environment. This paper summarizes the available studies that dealt with As-DOM complexation and the formation of As-DOM complexes for the sake of providing systematic information on this subject. Topics discussed in this paper include (1) Forms of As-DOM complexation, (2) Separation and determination of As-DOM complexes, (3) Documentation of evidence supporting the formation of As-DOM complexes, (4) Environmental significance of As-DOM complexes formation, and (5) Future research needs in this field.

Keywords arsenic; dissolved organic matter; complexation