

水稻土中砷的环境化学行为及铁对砷形态影响研究进展^①

钟松雄^{1,2}, 尹光彩², 陈志良^{1*}, 林亲铁², 彭焕龙¹, 李方鸿¹, 何宏飞²

(1 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 2 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要:在水淹缺氧环境下, 界面微环境中水稻土铁矿物的还原以及根表铁膜的生成是引起砷释放还原和促进砷被吸附的过程, 识别铁对砷的作用机制是有效降低水稻对土壤砷吸收的方法。本文综述了水稻土中铁对砷的作用机制的国内外研究现状, 并从水稻通气组织、土壤溶液氧化还原电位、铁矿物类型、有机质和阴离子种类等 5 个方面讨论水稻土中铁对砷的化学行为的影响, 并展望了今后的研究方向, 以期对水稻土砷污染防治及抑制水稻对砷的吸收提供参考。

关键词: 砷; 铁; 水稻土; 氧化还原; 界面微环境

中图分类号: X53

土壤重金属砷主要来源于自然本底与人类活动。人类的活动, 如矿山开采、冶炼、施肥、灌溉等使得大量的砷进入土壤环境^[1]。2014 年全国土壤污染状况调查公报显示, 全国土壤重金属污染物中, 砷为首要污染物^[2], 且多地土壤中的砷含量超过《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) 级标准^[3]。稻田土砷污染使得以稻米为主食的居民的健康受到严重威胁^[4]。研究表明, 中国人均砷摄入量约为 42 μg/d, 其中大米的砷摄入量占总砷日摄入量的 60%。长期接触砷会导致肺损伤、外周神经损伤、皮肤病或心血管病, 是引起皮肤癌、膀胱癌、肝癌、肺癌的因素之一^[5]。通过食物与饮用水暴露途径对人体健康产生影响, 这直接或间接与土壤相关^[6]。

水稻生长过程要经历淹水阶段, 是导致水稻对砷的吸收量增加的原因^[7-9]。Somenahally 等^[9]和 Arao 等^[10]通过对比研究间歇式水淹管理水稻与连续式水淹管理水稻的种植方法, 发现连续水淹厌氧条件对于铁和砷的迁移转化具有巨大的影响。Spanu 等^[11]通过点喷式水管理水稻的种植方法, 进一步验证有氧环境是抑制铁砷迁移转化的条件。目前, 大量研究表明厌氧条件下水稻对砷的吸收与铁的氧化还原参与有很大关系^[12-14]。水淹缺氧环境下, 土壤中铁()和砷()被还原为铁()和砷(), 砷和铁从土壤颗粒上释

放进入溶液^[3, 14-16]。Bennett 等^[17]研究得出, 土壤溶液中铁()和砷()的浓度呈极显著相关性, 即铁矿物的还原性溶解和砷的迁移具有紧密的耦合关系。水稻发达的通气组织, 可将大气中的氧高效率地运输到根部, 使根表处于相对有氧状态, 导致根表附近铁()被氧化, 并沉积在水稻根表形成能吸附一定砷含量的铁膜^[18-19]。

以往的研究多集中在铁膜形成的影响因素及相应吸附作用, 对厌氧条件下水稻土中的铁砷耦合鲜有系统性分析, 所以本文从铁循环角度出发探讨砷的地球化学过程, 并就水稻通气组织、土壤溶液氧化还原电位、铁矿物类型、有机质和阴离子种类这 5 个方面对厌氧条件下水稻土中的铁砷耦合的影响进行探讨。

1 水稻土中砷的微生物过程

根据对砷的代谢机制的不同, 微生物可划分为: 砷还原微生物; 砷氧化微生物; 砷甲基化微生物。前两类微生物与砷的氧化还原有关。

1.1 砷的还原过程

砷还原机制包括细胞质砷还原和异化砷还原。细胞质砷还原是指将进入细胞内的砷()还原为(), 再通过膜蛋白将砷()泵出细胞, 以降低细胞内砷浓度^[20]。这个过程与细胞内的抗砷体系密不可分。该

基金项目: 广东省科技计划项目(2013B020700010)、广东省教育部产学研结合项目(2012B091000152)、公益性科研院所基本科研业务专项(pm-zx021-201410-023)和广州市科技计划项目(201607010393、2016201604030017)资助。

* 通讯作者(chenzhiliang@scies.org)

作者简介: 钟松雄(1990—), 男, 广东汕尾人, 硕士研究生, 主要从事生态工程与土壤修复方面研究。E-mail: 1543596421@qq.com

体系中, *ArsA* 基因和 *ArsB* 基因编码出 ArsA/ArsB 蛋白, 两者在 ATP 的驱动下组成砷()/砷()的排出/吸入泵。特异性 ArsB 转运蛋白独立作为砷的运输工具, 它从砷抗性微生物的细胞质横跨至其细胞膜外, 其基因在内膜上。细胞质中的砷()在 ArsC 还原酶的作用下被还原成毒性更强的砷(), 砷()在 GSH (一种硫醇类还原剂)的辅助下又通过 ArsB 被排到细胞外。实际上, 这种膜泵出现的地方 ArsB 与 ArsC 基因常被发现同时出现^[21]。这种机制在大自然中分布非常广泛^[22], 且涉及的以上基因在不同地区土壤中的分布情况有所不同, 产生的作用有所差异^[23]。其过程示意图如图 1 所示。

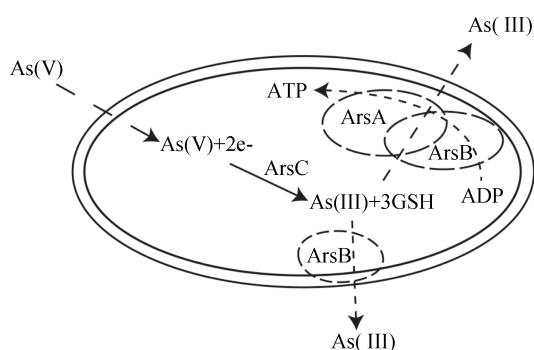


图 1 细胞内的抗砷体系^[24]

Fig. 1 Intracellular arsenic resistance system

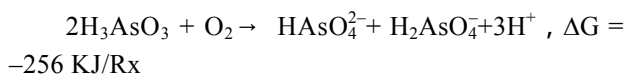
发生异化砷还原时, 异化砷还原菌在进行无氧呼吸时以砷(V)作为电子受体将其还原为砷(), 并从中获取能量供自身生长^[25]。异化砷还原菌的还原机理不同于细胞质砷还原, 后者的反应场所在细胞质中, 而前者则是在细胞质膜上, 通过还原酶进行反应。有研究表明, 这种还原反应中需要用到一种由 *cymA* 基因编码的细胞色素 C^[26]。在大多数自然环境下, 砷()以不带电的 H_3AsO_3 分子的形式存在, 不会与其他带电粒子的电荷产生吸引或排斥作用, 从而土壤中的异化砷还原会使得砷的移动性增强, 这在一些情况下亦有利于去除土壤中的砷^[25]。Oremland 和 Stolz^[14]指出, 能将砷酸盐作为终端电子受体以用于呼吸作用的异化砷还原菌类别众多, 包括 *Sulfurospirillum deleyianum*, *S. multivorans*, *S. halorespirans* 和 *S. carboxydovorans* 等。大量研究指出异化砷还原也可以直接发生在铁的(氢)氧化物之上^[27]。一般认为, 异化砷还原菌介导的砷还原是由异化砷还原酶聚合物催化^[20]。

1.2 砷的氧化过程

陈倩等^[20]指出, 砷氧化微生物可分为化能自养型砷氧化微生物(CAOs)、异养型砷氧化微生物(HAOs)两类。CAOs 在厌氧环境中的电子受体多样, 可以是

硝酸根, 也可以是铁矿物^[20,22]。最早纯化得到的厌氧自养砷氧化菌种为 Strain MLHE-1, 可以在氧化砷()获得能量供细胞生长的同时还原 NO_3^- ^[28]。

异养型砷氧化微生物(HAOs)同样也能够氧化砷(), 但是需要有机物质作为能量与细胞生长的营养物质的来源^[29-30]。这些微生物含有由两个一大一小亚单位组合而成的砷()氧化酶, 并由某个启动子中的两组基因编码的, 能催化砷()氧化成砷(V)^[31]。且这种酶广泛存在于细菌与古菌中^[21], 将氧化得到的电子传递到可溶于细胞质中的电子载体, 如细胞色素 C 或甲胺脱氢酶, 并氧化砷()。有些砷氧化微生物(*Synechocystis*)在高浓度磷条件下能更高效地氧化砷(), 且高浓度的磷抑制其胞内砷()还原。同时, 磷运输系统抑制细胞吸收砷(), 主要是因为磷与砷竞争吸附砷酸盐还原酶 ArsC 上的活性点位^[24]。对于异养型砷氧化细菌, 氧化过程实际上是一个解毒机理。该过程是放热的, 化学方程式可以表示为:



目前, 砷代谢微生物的研究主要集中于可培养菌群对砷的迁移转化的影响及机理, 环境中不可培养的砷代谢微生物的生物多样性和群落结构有待进一步的研究。

2 水稻土中铁对砷生物化学行为影响方式

淹水条件下, 水稻土中含砷铁矿物中铁矿物的还原溶解、根表铁膜的生成、二次铁矿物的生成以及铁膜的脱落现象决定着土壤溶液中砷的相对浓度。这与带正电荷氧化铁矿物, 能够强烈吸附砷()有关。铁矿物的还原势必引起砷的释放还原; 根表铁膜的生成将截留大部分的砷。因此, 铁的氧化还原循环过程将意味着砷的释放和被吸附。

2.1 土壤颗粒物铁对砷生物化学行为影响

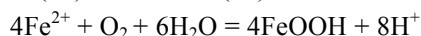
水淹厌氧条件下, 水稻土壤溶液中砷()浓度的提高是常见的, 如 Roberts 等^[32]发现土壤溶液中的砷浓度相比灌溉水的砷浓度要高。部分原因可能是异化砷还原微生物将吸附在铁矿物上的砷()还原为移动性和毒性强的砷()有关^[15]。异化砷还原菌可在呼吸作用中利用砷酸盐作为末端电子受体^[32], 如异化砷还原菌 *Bacterium Geobacter* sp. OR-1 将土壤沉积物中的砷以砷()的形式还原释放出来^[33]。另一方面, 普遍认为 FeRB 驱动氧化铁还原溶解是导致砷迁移的主要原因^[30,33]。Bennett 等^[17]研究得出, 土壤溶液中铁()和砷()的浓度呈极显著相关性 ($r_s = 0.896$, $P < 0.001$), 表明铁矿物的还原性溶解和砷的迁移具有

紧密的关系,这与之前研究表明土壤颗粒物中砷的主要溶出方式是由于铁(Ⅱ)的还原引起吸附在铁氧化物上的砷(Ⅴ)释放还原一致^[4,17]。而 Huang 等^[34]研究表明砷(Ⅴ)在溶液中的还原符合一级动力学并拥有 3 h 的半衰期,而添加吸附性铁矿物之后砷被还原的半衰期大幅度增高,这证明 *Shewanella putrefaciens* strain CN-32 对于砷的还原主要是集中在土壤溶液中而不是铁矿物表面。因此,相比于铁矿物表面上砷(Ⅴ)的直接还原,FeRB 驱动铁还原引起砷的释放还原是最为主要的。

总之,砷的释放方式有两种,一是由异化铁还原菌的作用引起铁氧化物的还原溶解,进一步导致砷的释放;二是吸附在铁氧化物上砷的直接还原^[3]。Ohtsuka 等^[33]研究指出起始阶段中,土壤颗粒物小部分砷并非由铁的还原作为先驱而引起还原溶解释放,起始的砷(Ⅴ)释放是由于 *Sulfurospirillum barnesii* 具有直接将吸附在铁矿物上的砷(Ⅴ)还原的能力导致的。

2.2 根表中铁对砷环境化学行为影响

铁膜通常在水生生物物种根部形成,尤其是水稻^[27]。有分析表明铁膜的形成与水稻田中根围氧气和氧化剂的释放有关^[35],然而来自水稻根部与通气组织结构的泌氧能力能够促使水稻根部表面保持有氧状态。但根际表面 O₂ 的不断分泌,水稻根际环境中的铁(Ⅱ)被氧化成铁(Ⅲ)氧化物^[36]。



根表铁膜的形成,也有研究表明根系分泌的氧气能与根围的孔隙水中 Fe²⁺ 构成类 Fenton 试剂,将铁(Ⅱ)氧化从而在根部表面形成类似微红涂层的铁膜^[37]。Roberts 等^[32]和 Zhao 等^[6]研究表明铁膜具有一定孔隙的锈斑,可能是晶体或者非晶体,主要是由水铁矿(FeOOH)、针铁矿和菱铁矿组成,且通过 DCB 提取后通常含有大量的砷(Ⅴ)和少量的砷(Ⅲ)。以质量计,根部铁膜积累了大量的砷,且比根围土壤砷含量高 10 倍以上,其中砷(Ⅴ)占总砷的 80%~84%^[14]。郭伟等^[38]研究表明铁膜上吸附的砷浓度与根表铁膜形成量之间存在着显著的正相关性。铁膜能够成为砷的富集库,主要原因是铁膜中水铁矿有很大的比表面积且含有 -OH 官能团,对砷具有很强的吸附性能^[39]。根表中 O₂ 和 Fe²⁺ 的出现构成了类 Fenton 试剂加速砷(Ⅴ)的氧化,同样水稻根部分泌物中过氧化物酶类和过氧化氢酶也具有氧化 AsO₃³⁻ 的能力。Williams 等^[36]研究指出从水淹土壤到根表之间存在还原带和氧化带,根表氧化带不断地消耗 Fe²⁺,还原带的 Fe²⁺ 相继地被扩散到氧化带从而达到即时补充的效果,促

使根表积累更多的铁氧化物,截留更多的砷。因此,铁膜作为“缓冲器”,对砷(Ⅴ)具有强大的吸附作用,从而截留部分砷(Ⅴ)以达到降低土壤溶液中砷含量的目的^[3]。Seyfferth 等^[39]指出根尖铁膜中砷(Ⅴ)比例更大,而成熟根部的铁膜以砷(Ⅲ)为主,尤其是接近水-空气界面。这差异可能与根表 O₂ 的浓度有关,主要受根部泌氧能力和土壤深度影响。同样, Noriko 等^[40]指出烂根后形成的铁圈中砷/铁含量从根部表面到外围铁圈逐渐降低;而在亚表层土壤的铁圈中,铁圈外部砷(Ⅴ)的比例比内部部分更高。与土壤基质相比,植物根孔将有更多的氧气供给。

2.3 铁膜脱落

FeRB 广泛存在于水稻土中,有研究检测到 FeRB 存在于水稻根部表面^[41-42]。在连续水淹条件下根表铁膜存在较为丰富的铁还原菌(*Anaeromyxobacter* 和 *Geobacteraceae*)和古菌^[40]。FeRB 偏爱聚集在结晶度较低的铁氧化物,如水铁矿;而结晶度较高的则与之相反,如针铁矿,铁氧化物的异化铁还原是 FeRB 活动的结果^[41]。而目前基于铁膜脱落的研究鲜有报道,大多数研究者主要集中在微生物的介导下含砷水铁矿等铁矿物的还原溶解。根表铁膜的还原势必由电子供体以及微生物的作用启动,如 Ding 等^[43]发现在水稻土中厌氧氨氧化可以耦合铁(Ⅲ)的还原, Ohtsuka 等^[33]指出当以醋酸盐作为电子供体时,铁还原细菌能够将水铁矿等铁矿物还原。

3 影响铁对砷环境化学行为的因素

3.1 水稻田根系通气组织

郭伟等^[38]研究表明铁膜上吸附的砷浓度与根表铁膜形成量之间存在着显著的正相关性。而根表铁膜形成的量与根系分泌的氧气以及由此形成的微氧化环境条件紧密相关。Colmer^[44]研究得出氧气和其他氧化性物质的浓度取决于通气组织的发达程度。因此,水稻通气组织是影响根表铁膜形成及其对砷截留量的主要因素。

通气组织能够把大气中的氧高效率地运输到根表,从而使根际处于相对氧化状态^[44]。通气组织的生长和泌氧能力与稻田土的理化性质、水含量和水稻品种息息相关^[45]。影响水稻通气组织的主要因素及原因如表 1。

3.2 根际土壤氧化还原电位

土壤氧化还原电位(Eh)是影响砷的形态和有效性的重要理化性质^[46]。水淹条件下,水稻土壤处于厌氧状态,Eh 值下降,土壤固相铁矿物被还原溶解,同时释放的砷(Ⅲ)被还原为砷(Ⅴ),土壤溶液中砷(Ⅴ)

表 1 影响水稻通气组织的主要因素及原因
Table 1 Main factors and reasons influencing rice aerenchyma

影响因素	通气组织的变化	原因
水稻品种	通气组织首要取决于水稻品种，通常拥有高泌氧能力的水稻品种能富集更低的砷含量 ^[45]	不同基因型水稻品种的根系孔隙率和根际放氧量不同；不同的水稻品种往往通气组织不同，相同环境下培养铁膜量也不同，如籼稻的水稻大米比粳稻基因型的水稻的砷含量高 ^[46]
水淹/不水淹	水淹条件更有利于通气组织的生长	水稻根系自身的抗缺氧胁迫机制决定了其形成更多的通气组织来避免外界环境的干扰
有机质含量	有机质含量的增加，通气组织增长	有机质能促进土壤微生物的活动，加快植物根系的代谢速率，促进通气组织的生长 ^[17]
低硫/高硫处理	高硫处理的水稻通气组织更大	通气组织的生长与酶有关，且硫素作为一些氨基酶的组成部分，它是植物蛋白质形成所需的物质，有助于酶和维生素的形成 ^[47]
磷含量	磷饥饿下，根系活力提高	低磷胁迫下，根系释放氧化性物质的能力提高 ^[32]

浓度和 Fe^{2+} 浓度显著增高；复氧处理后，Eh 升高，稻田土中砷()被氧化为砷()，并与铁氧化物结合，其有效性明显降低^[43,46]。有进一步的研究指出，在水稻成长期，当土壤基质的 Eh 为 -90 mV 时，约 72% 的 As 以砷()形式存在；相反地，当 Eh 为 $+213\text{ mV}$ 时，只有 46% 的砷以砷()存在于土壤溶液中。同样，Noriko 等^[40]指出当土壤 Eh 从 $+500\text{ mV}$ 降至 $+100\text{ mV}$ 时，砷()和铁()同时被释放，其中被释放的砷的主要形式为砷()。Spanu 等^[11]指出所有基因型水稻中，根表铁膜量从大到小依次为：根部尖端 > 根部中端 > 根部底部。同时，铁膜中砷的种类也不同，根尖铁膜中以砷()为主，砷()则主要分布在接近土壤表面的根部铁膜上^[11]。根尖具有泌氧能力可能是由于它拥有更大的比表面积，而接近土壤表面的根部它具有更多的接触氧气的可能^[11,48-50]。土壤 Eh 随着土壤垂直深度的增加而降低，深度土壤的 Eh 相对于表层土壤的要低，砷主要以砷()形式存在。同样，Noriko 等^[40]研究表明，尽管随着水稻通气组织的生长，相同深度的铁膜中砷的比例一样，这证明了相同深度的土壤，Eh 相同。

3.3 有机质含量

水稻土中的有机质通常来源于秸秆和动物粪便的降解。Norton 等^[50]的研究表明，添加有机质提高了土壤溶液中砷的有效性。这可能与有机质中羧基($-\text{COOH}$)和羟基($-\text{OH}$)官能团的存在可以与金属氧化物产生配位体交换有关^[51]。土壤溶液中有有机质和溶解性有机质-Fe 复合物能够通过改变土壤固相或者土壤溶液的平衡状况来促进土壤固相中砷的解吸附^[50]。最主要的原因是有机质在微生物-腐殖质-矿物间的电子传递微观机制中，通常被微生物降解并耦合铁(III)矿物的还原，增加了土壤溶液中砷的浓度和提高砷的可利用性^[52-53]。同样，Bennett 等^[17]研究表明有机质介导的氧化还原电位的变化能够顺利地促使砷的活化。且大量有机质从水稻土中释放，通常其

解吸附速度比铁()的释放要快，这主要是因为氧化还原电位的降低和 H^+ 的消耗引起 pH 升高^[53]。Sodano 等^[53]研究表明吸附在土壤矿物的有机质能够影响有机质的动态，并强烈地受矿物质表面性质的影响。Kleber 等^[54]指出有机质可以因为吸附在铁氧化物上而抵制自身的生物降解，尤其是吸附在结晶度差的铁氧化物上。

因此，有机质影响铁对砷的作用的因素主要为以下两点：有机质与砷的竞争吸附影响砷在土壤溶液中的有效性；有机质的微生物降解耦合铁矿物的还原，且微生物大量繁殖，消耗氧气，降低氧化还原电位，提高 pH，从而进一步促进铁矿物的溶解铁以及砷的释放。

3.4 阴离子种类

阴离子影响界面微环境中土壤颗粒铁砷的还原释放以及铁膜的形成的途径主要有以下 3 点(表 2)：通过与砷酸盐和亚砷酸盐竞争铁矿物表面吸附点位。如往稻田土中添加磷酸盐可使吸附在无定形的铁氧化物中的砷()和砷()含量大大降低^[53]。Okkenhaug 等^[51]发现使用含磷的营养物质可以促进土壤溶液中的砷的起始浓度由 $1\ 400\ \mu\text{g/L}$ 增大到 $1\ 700\ \mu\text{g/L}$ 。以前的大量研究表明，磷酸盐和砷酸盐具有相似结构式，能与砷在铁矿物表面上产生竞争吸附效应^[33,55]。Carabante 等^[56]通过红外光谱研究发现磷酸盐与砷酸盐在水铁表面存在动态的竞争吸附现象。Julia 和 Hind^[57]通过吸附动力学和结构数据分析发现，在中性条件下，赤铁矿或针铁矿表面上进行的磷酸水溶液配合基交换是最活跃的。微生物介导下阴离子充当电子受体或者电子供体耦合铁的氧化或者还原。如 NO_3^- 与土壤环境的氧化还原电位相关， NO_3^- 的还原可以耦合铁的氧化^[58]。阴离子与铁()形成二次铁矿物，Ohtsuka 等^[33]指出土壤铁矿物的还原释放的同时，主要是由于铁矿物微界面上 CO_3^{2-} ，促进了二次铁矿物菱铁矿(FeCO_3)的形成。

表 2 阴离子种类对于铁砷耦合的影响
Table 2 Influences of anion types on iron arsenic coupling

阴离子	影响方式	原因
CH ₃ COO ⁻ /NO ₃ ⁻	充当电子供体/电子接受体	微生物的介导下,充当电子供体,还原砷(),从而改变土壤溶液中的存在形式 ^[33] ;NO ₃ ⁻ 的还原通常与铁()的氧化相关联,在微生物的介导下,铁()被氧化而促进铁氧化物的形成 ^[39,57]
SiO ₃ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	竞争铁矿物吸附位点	同 AsO ₃ ³⁻ 一样能被铁矿物和铁膜强有力地吸附,PO ₄ ³⁻ 能与铁形成二次铁矿物磷酸铁(磷铁矿),而很少以氧化铁形式存在,且磷铁矿对于 AsO ₃ ³⁻ 的吸附相对较低;此外,PO ₄ ³⁻ 能够在铁膜表面与 AsO ₃ ³⁻ 竞争吸附位点,而促使 AsO ₃ ³⁻ 和 AsO ₃ ³⁻ 更多地释放到土壤溶液中 ^[39,51]
CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻	不但影响铁矿物的合成且可以通过竞争吸附影响铁矿物对于砷的吸附	CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻ 与 Fe ²⁺ 形成二次铁矿物 FeCO ₃ ^[53] ;CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻ 可以同砷酸盐等竞争吸附位点
S ²⁻ /SO ₄ ²⁻	充当电子供体/电子接受体	微生物介导下,可将铁()还原 ^[59] ;SO ₄ ²⁻ 作为电子接受体,耦合铁()的氧化 ^[60]

3.5 土壤固相中铁矿物的类型

土壤铁矿物的负载量通常强烈地影响着土壤的电荷密度、孔隙分布和颗粒凝聚^[61]。氧化铁的形态按矿物学区分有水铁矿、纤铁矿、针铁矿、赤铁矿等,其结晶度从小到大依次为:水铁矿<针铁矿<赤铁矿<纤铁矿,其中水铁矿为无定形。无定形态的铁氧化物比表面积大、羟基释放量高,具有很好的活性^[62]。低结晶态铁(氢)氧化物由于它的较大的活性比表面积和表面正电荷而对于砷具有更大的吸附容量^[53,63]。相反,结晶度越高的铁矿物能提供的吸附砷的位点就越少^[64]。薛培英等^[65]研究指出根表铁膜对于砷的截留作用并不完全取决于铁膜数量,还与铁膜的组成形态有关。同样,砷在铁矿物上的吸附程度与还原程度

依具体环境的不同而异。Kludze 等^[66]认为 FeRB 偏爱聚集在结晶度较低的铁氧化物,其活动是引起土壤铁矿物中砷还原释放的主要原因。而 Huang 等^[34]指出铁矿物的添加可以大幅度降低砷()的还原速度,水溶液中砷还原速率远大于铁矿物表面砷的直接还原速率,且结晶度越低铁矿物表面砷()的直接还原越不容易。因此,铁()的氧化物或水化物的还原导致的吸附其上的砷()的还原释放是砷移动性增加的最为主要原因^[64]。

在水稻土中,铁是砷的最大的吸附运载体。铁参与的生物化学过程与附着于其上的微量元素息息相关^[67]。实际上,水铁矿、纤铁矿、针铁矿、赤铁矿等对砷的吸收与解离有不同的影响^[68]。

表 3 土壤铁矿物类型对于铁砷耦合的影响及机理
Table 3 Influences of iron mineral types on iron arsenic coupling and the mechanism

类别	吸附(砷)机理	特点
赤铁矿	结晶度比水铁矿高,专用反应区域面积比水铁矿小;砷吸附于其表面上 ^[68]	对砷有较强的吸附能力,主要为非专性吸附和专性吸附;升高温度可促进其对砷()的吸附、氧化 ^[68]
针铁矿	结晶度比水铁矿稍高,无定型;专用反应区域面积稍小于水铁矿;砷吸附于其上 ^[68]	针铁矿在植物根部上的铁膜的组分中占了一小部分;其能吸附砷(),减弱其游离性,减少植物吸收的砷的量 ^[68-69]
水铁矿	有大面积的专用反应区域与对吸附元素的高度亲和性,但其为弱结晶铁矿物 ^[68] ,更易被细菌还原,使得吸附在其上的砷释放 ^[69]	有强大的吸附能力 ^[69] 吸收砷()的主要机理为形成多种多样的内层螯合物;吸收砷()时既形成内层螯合物也形成外层螯合物 ^[70]
纤铁矿	专用反应区域面积比水铁矿小;砷吸附于这些区域 ^[68]	高效去除水中的砷。好氧或厌氧条件下,含纤铁矿系统中的砷()被氧化成砷(),铁()被还原;中性条件下,砷被大量吸附;缺氧条件下砷()或通过 Fenton 反应被铁()氧化 ^[71]

4 展望

水淹厌氧条件下,界面微环境土壤颗粒物中铁的还原溶解与根表铁膜的形成伴随着砷的释放还原和被吸附,铁的还原和再氧化的循环过程影响着土壤孔隙水中的砷浓度,从而改变水稻对于砷的吸收量。因此,砷在水稻土壤中的迁移转化机制、识别影响砷活性的机制,是降低水稻富集砷含量、保障农产品安全

的一个亟待解决的基础性科学问题。目前,针对微生物介导铁的还原对于砷的影响作用和铁膜的生成对于砷的吸附方面已有大量的研究,而未来将会集中在以下几个方面进行深入的研究。

1) 水稻土中富含铁元素,而目前研究只指出低结晶度的铁矿物聚集更加丰富的铁还原菌(FeRB),而铁矿物不同,砷的还原释放机制尚未完整识别,此外,铁矿物还原的同时也会有二次铁矿物的生成,同时砷

也会再次被吸附。水淹缺氧环境下,有效抑制铁矿物的还原或者促进二次铁矿物的生成将是钝化砷的有效性的方法。

2) 厌氧条件下,水稻土中阴离子的氧化/还原耦合铁矿物的还原/铁()的氧化还原鲜有研究报道,阴离子作为氧化还原的启动子对于铁矿物中砷的释放具有推动作用。因此,识别阴离子对于铁的氧化还原是降低铁矿物溶解和铁矿物有效生成的关键因子。如微氧条件下导致根表铁膜还原溶解而脱落的动力因子,减少因铁的还原而引起砷的再次释放。

3) 有机质的氧化通常耦合铁矿物的还原而引起砷的释放的同时,有机质可以同砷发生配位结合而形成螯合物,是否因此可以降低微生物利用率而钝化水稻土中砷,降低砷的可利用性。

参考文献:

- [1] 曾希柏,徐建明,黄巧云,等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报, 2013, 50(1): 186-194
- [2] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49: 750-759
- [3] Islam F S, Gault A G, Boothman C, et al. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments[J]. Nature, 2004, 430: 68-71
- [4] Stroud J L, Norton G J, Islam M R, et al. The dynamics of arsenic in four paddy fields in the Bengal delta[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(4): 947-953
- [5] Agusa T, Trang K P T, Lan V M, et al. Human exposure to arsenic from drinking water in Vietnam[J]. Science of the Total Environment, 2014, 488/489: 562-569
- [6] Zhao F J, Zhu Y G, Meharg A A. Methylated arsenic species in rice: Geographical variation, origin, and uptake mechanisms[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47: 3 957-3 966
- [7] Arao T, Maejima Y J, Baba K J. Uptake of aromatic arsenicals from soil contaminated with diphenylarsinic acid by rice[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 1 097-1 101
- [8] Su Y H, McGrath S P, Zhao F J. Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley[J]. Plant and Soil, 2010, 328 (1/2): 27-34
- [9] Somenahally A C, Hollister E B, Yan W G, et al. Water management impacts on arsenic speciation and iron-reducing bacteria in contrasting rice-rhizosphere compartments[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45: 8 328-8 335
- [10] Arao T, Kawasaki A, Baba K, et al. Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation and dimethylarsinic acid concentrations in Japanese rice[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 9 361-9 367
- [11] Spanu A, Daga L, Orlandoni A M, et al. The role of irrigation techniques in arsenic bioaccumulation in Rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46: 8 333-8 340
- [12] Mei X Q, Wong M H, Yang Y, et al. The effects of radial oxygen loss on arsenic tolerance and uptake in rice and on its rhizosphere[J]. Environmental Pollution, 2012, 165: 109-117
- [13] Li Y L, Wang X X. Root-induced changes in radial oxygen loss, rhizosphere oxygen profile, and nitrification of two rice cultivars in Chinese red soil regions[J]. Plant and Soil, 2013, 365: 115-126
- [14] Oremland R S, Stolz J F. Arsenic, microbes and contaminated aquifers[J]. Trends in Microbiology, 2015, 13(2): 45-49
- [15] Weber F A, Hofacker A F, Voegelin A, et al. Temperature dependence and coupling of iron and arsenic reduction and release during flooding of a contaminated soil[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 44: 116-122
- [16] Parsons C T, Couture R M, Omeregie E O, et al. The impact of oscillating redox conditions: Arsenic immobilization in contaminated calcareous floodplain soils[J]. Environmental Pollution, 2013, 178: 254-263
- [17] Bennett W W, Teasdale P R, Panther J G, et al. Investigating arsenic speciation and mobilization in sediments with DGT and DET: A mesocosm evaluation of oxic-anoxic transitions[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46: 3 981-3 989
- [18] Liu M C, Li H F, Xia L J, et al. Effect of Fe, Mn coating formed on roots on Cd uptake by rice varieties[J]. Acta Ecologica Sinica, 2001, 21(4): 598-602
- [19] Jiang F Y, Chen X, Luo A C. Iron plaque formation on wetland plants and its influence on phosphorus, calcium and metal uptake[J]. Aquatic Ecology, 2009, 43(4): 879-890
- [20] 陈倩, 苏建强, 叶军. 土壤中耐砷细菌的筛选和砷还原基因多样性分析[J]. 生态环境学报, 2011, 20(12): 1 919-1 926
- [21] Silver S, Phung L T. Genes and enzymes involved in bacterial oxidation and reduction of inorganic arsenic[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2005, 71(2): 599-608
- [22] Chang J S, Ren X H, Kyoung-Woong K. Biogeochemical cyclic activity of bacterial arsB in arsenic-contaminated mines[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(11): 1 348-1 355
- [23] Zhang S Y, Zhao F J, Sun G X, et al. Diversity and abundance of arsenic biotransformation genes in paddy soils from Southern China[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49: 4 138-4 146
- [24] Zhang S Y, Rensing C, Zhu Y G. Cyanobacteria-mediated arsenic redox dynamics is regulated by phosphate in aquatic environments[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 994-1 000
- [25] Yamamura S, Yamamoto N, Ike M, et al. Arsenic extraction from solid phase using a dissimilatory arsenate-reducing

- bacterium[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 100(2): 219–222
- [26] Babechuk M G, Weisener C G, Fryer B J, et al. Microbial reduction of ferrous arsenate: Biogeochemical implications for arsenic mobilization[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24 (12): 2 332–2 341
- [27] Zobrist J, Dowdle P R, Davis J A, et al. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 4 747–4 753
- [28] Akter K F, Owens G, Davey D E, et al. Arsenic speciation and toxicity in biological systems[J]. Reviews of Environmental Contamination & Toxicology, 2005, 184: 97–149
- [29] Hohmann C, Winkler E, Morin G, et al. Anaerobic Fe(II) oxidizing bacteria show As resistance and immobilize As during Fe (III) mineral precipitation[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 44(1): 94–101
- [30] Jia Y, Huang H, Chen Z, et al. Arsenic uptake by rice is influenced by microbe-mediated arsenic redox changes in the rhizosphere[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 1 001–1 007
- [31] Michel C, Jean M, Coulon S, et al. Biofilms of As(III)-oxidising bacteria: Formation and activity studies for bioremediation process development[J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2007, 77: 457–467
- [32] Roberts L C, Hug S J, Ruettimann T, et al. Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 307–315
- [33] Ohtsuka T, Yamaguchi N, Makino T, et al. Arsenic dissolution from Japanese paddy soil by a dissimilatory arsenate-reducing bacterium *Geobacter* sp. OR1[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47: 6 263–6 271
- [34] Huang J H, Voegelin A, Pombo S A, et al. Influence of arsenate adsorption to ferrihydrite, goethite, and boehmite on the kinetics of arsenate reduction by shewanella putrefaciens strain CN-32[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45: 7 701–7 709
- [35] Liu W J, Zhu Y G, Smith F A, et al. Do iron plaque and genotypes affect arsenate uptake and translocation by rice seedlings (*Oryza sativa*.) grown in solution culture[J]? Journal of Experimental Botany, 2004, 55: 1 707–1 713
- [36] Williams P N, Santner J, Larsen M, et al. Localized flux maxima of arsenic, lead, and iron around root apices in flooded lowland rice[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 8 498–8 506
- [37] Ona-Nguema G, Morin G, Wang Y, et al. XANES evidence for rapid arsenic(III) oxidation at magnetite and ferrihydrite surfaces by dissolved O₂ via Fe²⁺-mediated reactions[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 5 416–5 422
- [38] 郭伟, 林咸永, 程旺大. 不同地区土壤中分蘖期水稻根表铁氧化物的形成及其对砷吸收的影响[J]. 环境科学, 2010, 31: 497–502
- [39] Seyfferth A L, Webb S M, Andrews J C, et al. Defining the distribution of arsenic species and plant nutrients in rice (*Oryza sativa* L.) from the root to the grain[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 6 655–6 671
- [40] Noriko Y, Ohkura T, Takahashi Y, et al. Arsenic distribution and speciation near rice roots influenced by iron plaques and redox conditions of the soil matrix[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 1 549–1 556
- [41] Daniel S, Stephan S, Ralf C. Identification of rice root associated nitrate, sulfate and ferric iron reducing bacteria during root decomposition[J]. Fems Microbiology Ecology, 2004, 50(2): 101–110
- [42] Vaxevanidou S K, Papassiopi G N. Microbial arsenic reduction in polluted and unpolluted soils from Attica, Greece[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 241/242: 307–315
- [43] Ding L J, An X L, Li S, et al. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 10 641–10 647
- [44] Colmer T D. Long-distance transport of gases in plants: A perspective on internal aeration and radial oxygen loss from roots[J]. Plant, Cell and Environment, 2003, 26(1): 17–36
- [45] Wu C, Ye Z H, Shu W S, et al. Arsenic accumulation and speciation in rice are affected by root aeration and variation of genotypes[J]. Journal of Experimental Botany, 2011, 62(8): 2 889–2 898
- [46] Wu C, Ye Z H, Li H, et al. Do radial oxygen loss and external aeration affect iron plaque formation and arsenic accumulation and speciation in rice[J]? Journal of Experimental Botany, 2012, 63(8): 2 961–2 970
- [47] 樊明寿, 张福锁. 植物通气组织的形成过程和生理生态学意义[J]. 植物生理学通讯, 2002, 38(6): 615–618
- [48] Mei X Q, Ye Z H, Wong M H. The relationship of root porosity and radial oxygen loss on arsenic tolerance and uptake in rice grains and straw[J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 2 550–2 557
- [49] Pan W S, Wu C, Xue S G, et al. Arsenic dynamics in the rhizosphere and its sequestration on rice roots affected by root oxidation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26: 892–899
- [50] Norton G J, Adomako E E, Deacon C M, et al. Effect of organic matter amendment, arsenic amendment and water management regime on rice grain arsenic species[J]. Environmental Pollution, 2013, 177: 38–47
- [51] Okkenhaug G, Zhu Y G, He J, et al. Antimony (Sb) and arsenic (As) in Sb mining impacted paddy soil from Xikuangshan, China: Differences in mechanisms controlling soil sequestration and uptake in rice[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46: 3 155–3 162
- [52] 吴云当, 李芳柏, 刘同旭. 土壤微生物-腐殖质-矿物间的胞外电子传递机制研究进展[J]. 土壤学报, 2016, 53(2): 1–15

- [53] Sodano M, Daniel S P, Fiori A F, et al. Sorption of paddy soil-derived dissolved organic matter on hydrous iron oxide vermiculite mineral phases[J]. *Geoderma*, 2016, 261: 169–177
- [54] Kleber M, Mikutta R, Torn M S, et al. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons[J]. *European Journal of Soil Science*, 2005, 56: 717–725
- [55] Ciardelli M C, Xu H, Sahai N. Role of Fe(II), phosphate, silicate, sulfate, and carbonate in arsenic uptake by coprecipitation in synthetic and natural groundwater[J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 615–624
- [56] Carabante I, Grahn M, Holmgren A, et al. In situ ATR-FTIR studies on the competitive adsorption of arsenate and phosphate on ferrihydrite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351: 523–531
- [57] Julia T L, Hind A A. Kinetic ATR-FTIR studies on phosphate adsorption on iron (oxyhydr)oxides in the absence and presence of surface arsenic: Molecular-level insights into the ligand exchange mechanism[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116: 10 143–10 149
- [58] Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89: 856–862
- [59] Burton E D, Johnston S G, Planer F B. Coupling of arsenic mobility to sulfur transformations during microbial sulfate reduction in the presence and absence of humic acid[J]. *Chemical Geology*, 2013, 343: 12–24
- [60] Burton E D, Johnston S G, Kraal P, et al. Sulfate availability drives divergent evolution of arsenic speciation during microbially-mediated reductive transformation of schwertmannite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47: 2 221–2 229
- [61] Burton E D, Johnston S G, Kocar B D. Arsenic mobility during flooding of contaminated soil: The effect of microbial sulfate reduction[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48: 13 660–13 667
- [62] Suvasis D, Janet G H. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37 (18): 4 182–4 189
- [63] Takahashi Y, Minamikawa R, Hattori K H, et al. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 1 038–1 044
- [64] Yu B, Jia S Y, Liu Y, et al. Mobilization and re-adsorption of arsenate on ferrihydrite and hematite in the presence of oxalate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 701–708
- [65] 薛培英, 刘文菊, 刘会玲, 等. 中轻度砷污染土壤水稻体系中砷迁移行为研究[J]. *土壤学报*, 2010, 47(5): 872–879
- [66] Kludze H K, DeLaune R D, Patrick W H. Aerenchyma formation and methane and oxygen exchange in rice[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57: 368–391
- [67] Amstaetter K, Borch T, Larese C P, et al. Redox transformation of arsenic by Fe(II)-activated goethite (α -FeOOH) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(1): 102–108
- [68] 王强, 卜锦春, 魏世强, 等. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(8): 1 612–1 617
- [69] Das S, Dugan J E, Hendr M J. Fate of adsorbed arsenate during phase transformation of ferrihydrite in the presence of gypsum and alkaline conditions[J]. *Chemical Geology*, 2015, 411: 69–80
- [70] Hohmann C, Morin G, Nguema G O, et al. Molecular-level modes of As binding to Fe(III) (oxyhydr)oxides precipitated by the anaerobic nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing acidovorax sp. strain BoFeN1[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(17): 4 699–4 712
- [71] Marie M E, Scheer L, Daus B, et al. Fate of arsenic during microbial reduction of biogenic versus a biogenic As-Fe(III)-mineral coprecipitates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47: 8 297–8 307

Iron Induced Effects on Arsenic's Environmental Chemical Behavior in Paddy Soil: A Review

ZHONG Songxiong^{1,2}, YIN Guangcai², CHEN Zhiliang^{1*}, LIN Qintie²,
PENG Huanlong¹, LI Fanghong¹, HE Hongfei²

(1 *South China Institute of Environmental Science, MEP, Guangzhou 510655, China*; 2 *School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: Under flooded and anoxic condition, reduction of iron minerals in paddy soil and formation of iron plaque on root surface in interface microenvironment cause arsenic to release and contribute to arsenic absorption. Characterizing mechanisms of how iron affect arsenic is an effective method for reducing absorption of soil arsenic into rice. This paper reviewed the advances at home and abroad in iron's effects on arsenic. The effects are discussed from five aspects, including rice aerenchyma, redox potential of soil solution, species of iron mineral, organic matter and species of anions, and research prospects are also discussed in order to provide references for remediation of arsenic contamination in paddy soil and inhibition of arsenic absorption into rice.

Key words: Arsenic; Iron; Paddy soil; Redox; Interface microenvironment