

土壤中有有机碘的转化、挥发及其影响因素研究进展^①

孟璐瑶¹, 温彩媚¹, 段恩喆¹, 王 敏¹, 姚一杰¹, 王祥学^{1*}, 马宵颖¹, 金 洁²

(1 华北电力大学环境科学与工程系, 河北保定 071003; 2 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206)

摘 要: 土壤中有有机碘的形成、转化及挥发对自然界中碘的迁移转化、生态安全、人体健康具有重要意义。本文基于前人对土壤中碘的相关研究, 介绍了土壤中碘的形态和含量, 重点对碘与有机质结合生成有机碘的反应机理、土壤中碘有机化的影响因素和土壤中有有机碘的挥发进行了阐述。土壤中 IO_3^- 、 I^- 发生氧化还原反应, 形成中间物质 HIO 、 I_2 , 中间体通过化学转化和生物转化两种途径生成有机碘。土壤 pH、氧化还原电位、有机质含量、酶活性、Fe/Mn 氧化物及其氢氧化物浓度影响有机碘的形成和转化。有机碘的挥发在微生物和高等植物中主要通过体内生成挥发性甲基碘的过程实现。

关键词: 有机碘; 土壤; 迁移转化; 挥发性甲基碘

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Transformation, Volatilization and Influencing Factors of Organic Iodine in Soil: A Review

MENG Luyao¹, WEN Caimei¹, DUAN Enzhe¹, WANG Min¹, YAO Yijie¹, WANG Xiangxue^{1*}, MA Xiaoying¹, JIN Jie²

(1 Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding, Hebei 071003, China; 2 College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Formation, transformation and volatilization of organic iodine in soil are of great significance to iodine transport and transformation in nature, ecological safety and human health. Based on previous studies on iodine in soil, this paper presented the form and concent of iodine in the soil, focusing on the reaction mechanism between iodine and organic matter to produce organic iodine, the factors influencing the organization of iodine in soil and the volatilization of organic iodine in soil. IO_3^- and I^- in the soil undergo redox reactions to form intermediate substances HIO and I_2 , which are transformed chemically and biologically to produce organic iodine. Soil pH, redox potential, organic matter content, enzyme activity, and concentration of Fe/Mn oxides and their hydroxides affect the formation and transformation of organic iodine. The volatilization of organic iodine is mainly through the process of producing volatile methyl iodine in vivo by microorganisms and higher plants.

Key words: Organic iodine; Soil; Migration and transformation; Volatile methyl iodine

碘是人体合成甲状腺激素必不可少的微量元素, 在人体的新陈代谢与生长发育过程中有着举足轻重的作用。人体碘摄入不足会导致多种疾病, 甲状腺肿大、甲状腺功能亢进、生殖衰竭和智力迟钝等^[1]。环境中的碘主要以 5 种形式存在: 碘离子(I^-)、碘(I_2)、低碘酸(HIO)、碘酸根(IO_3^-)和有机碘^[2]。大气中的碘通过湿沉降和干沉降回到土壤。土壤中 Fe/Mn 氧化物或氢氧化物吸附氧化 I^- 使其成为碘有机化中间体(I_2 或 HIO)^[3], 中间体在土壤介质中通过化学途径和生物途径生成有机碘。土壤中生成的有机碘(甲基碘(CH_3I)、乙基碘($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$)、1-碘丙烷($1-\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$)、2-碘丙

烷($2-\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$)、1-碘丁烷($1-\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$)和 2-碘丁烷($2-\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$)等其他类型的烷基碘^[4])又挥发至大气圈, 完成碘在海洋、大气、土壤中的循环。其中, 一些具有羰基部分的土壤有机化合物可以增强挥发性碘化合物的形成, 而具有芳香环的化合物易与碘结合生成有机碘^[5]。

人体所摄取的碘主要来自碘盐和植物可食用部分, 而植物体内的碘主要来自土壤。因此, 有必要研究土壤中的碘循环从而对人体内碘进行调控。土壤中碘的存在形式分为无机碘和有机碘两大类, 无机碘利于人体的吸收, 有机碘可以储存在体内备用, 待需要时再进行分解吸收。目前, 关于土壤碘的研究工作主

①基金项目: 国家自然科学基金项目(U2067215)资助。

* 通讯作者(xxwang@ncepu.edu.cn)

作者简介: 孟璐瑶(1999—), 女, 河北邯郸人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染治理。E-mail: 15324218564@163.com

要集中在无机碘上,对无机碘在土壤中循环过程的认知已比较清楚。Humphrey 等^[6]用微渗析法提取含碘的土壤溶液,发现 IO_3^- 的瞬时吸附量大于 I^- 的吸附量,并且在短时间内,土壤中检测到可溶性有机结合碘的存在。通过向土壤中外加 I^- ,其研究还发现 I^- 吸附在土壤中的 Fe/Mn 氧化物上,被其氧化为 HIO 或 I_2 ,从而与有机质(如苯酚)发生反应,形成有机碘^[7]。但是,目前关于土壤有机碘形成和转化等过程的机制和影响因素尚缺乏系统、深入的论述。

基于此,本文在总结有机碘最新研究进展的基础上,对土壤中碘的形态和含量、有机碘的形成途径和影响因素(如土壤 pH、氧化还原电位、土壤有机质含量、酶活性和 Fe/Mn 氧化物或氢氧化物等)及有机碘的挥发途径等进行综述。

1 土壤中碘的形态和含量

1.1 土壤中碘的形态

土壤是地球系统大气圈、水圈、岩石圈及生物圈相互作用最复杂、最活跃的界面^[8]。土壤中碘以多种形态存在,目前研究学者主要关注的有:水溶性碘(IO_3^- 和 I^-)、 HIO 、 I_2 、可溶性有机碘复合物和挥发性碘(图 1)。 I^- 和 IO_3^- 能够吸附在矿物表面; I_2 既能吸附在天然基质上,也可以与有机物发生反应生成有机碘或形成 CH_3I 挥发到大气中。土壤的 pH 和氧化还原条件是影响碘形态的主要因素,在中性和酸性条件下, H_2O_2 将 HIO 还原为 I^- 的反应随着溶液 pH 的降低而减缓。增加水中的溶解氧会增加 IO_3^- 的产生,这表明高浓度溶解氧有利于氧化物质的形成,因为还原物质($\bullet\text{H}$)可以被溶解氧消耗,从而使更多 I^- 氧化成为 IO_3^- ^[9]。Yamaguchi 等^[10]向水中添加 KI 、 KIO_3 灌

溉淹水稻田,研究氧化还原条件对碘形态转化的影响,发现在氧化条件下,碘主要以 IO_3^- 形式存在;随着环境转变为还原条件,当土壤中含有足够多的有机质时,无机碘会转化为有机碘;直至极端还原条件下, I^- 成为碘的唯一优势形态^[11]。

土壤中富含由有机质和金属氧化物组成的胶体颗粒(尺寸为 $1 \sim 1\,000\text{ nm}$),比表面积大,与碘的结合能力较强,但是目前关于胶体态碘的形成、分布和迁移等过程仍不清楚,阻碍了对土壤碘循环的认识。

1.2 土壤中有有机碘的含量

目前,关于土壤中有有机碘含量的数据较少,主要研究的是土壤中各种碘形态的占比。Yamada 等^[12]利用连续萃取技术对两个土壤(SA-3 和 KU-7)中的碘进行分馏,采用高效液相色谱法测定碘含量,得到 KU-7 土壤中与胡敏酸结合的碘(HA-I)占比 19%,与富里酸结合的碘(FA-I)占比 17%;SA-3 土壤中 HA-I 占比 38%,FA-I 占比 14%。Alicke 等^[13]研究爱尔兰海沉积物中有有机碘含量,得出有机碘占比 40%~48%。Shimamoto 等^[14]分析 0~12 cm 土层土壤和孔隙水中的碘含量,测得土壤中有有机碘占比为 87%。Hou 等^[15]提取受放射性污染的切尔诺贝利土壤(MaB-3)和爱尔兰海沉积物中 ^{129}I 的各形态组分,通过分析测定,得到 MaB-3 中有有机碘占比 39.20%,沉积物中有有机碘占比 47.42%。Schwehr 等^[16]为了测试碘与土壤和含水层沉积物的相互作用,在萨凡纳河站点对 ^{129}I 污染的沉积物进行试验,测定得到有机碘占土壤总碘 67%。Hansen 等^[17]选取两种受放射性碘污染的土壤,采用连续萃取技术对碘组分进行分馏并测定,得到丹麦土壤中 HA-I 占比 39.8%,FA-I 的占比 16.5%;切尔诺贝利土壤 HA-I 占比 37.6%,FA-I 占比 0.9%。

Duborská 等^[18]从斯洛伐克采集 5 个表层土壤样品,包括薄层黑钙土(CH)、黑土(PH)、冲积土(FL)、表皮淋溶土(LV)、滞水形成土(CM)、浅成红层(CMro)和潜育性潮土(gIFLV),分析其 HA-I、FA-I 占比,发现 CH 中,HA-I 占比 35.3%,FA-I 占比 5.1%;PH 中,HA-I 占比 38.7%,FA-I 占比 3.7%;LV 中,HA-I 占比 12.2%,FA-I 占比 15.5%;CM 中,HA-I 占比 34.8%,FA-I 占比 15.5%;CMro 中,HA-I 占比 32.2%,FA-I 占比 11.3%;FL 中,HA-I 占比 28.9%,FA-I 占比 3.4%;gIFLV 中,HA-I 占比 4.2%,FA-I 占比 6.6%。

综上所述,土壤中有有机碘占比大多在 50% 左右,有些甚至高达 87%。目前,虽然没有得到关于土壤中有有机碘含量的确切数据,但是以上研究说明土壤中碘主要贮存在有机质中。关于土壤中总碘含量和有机质

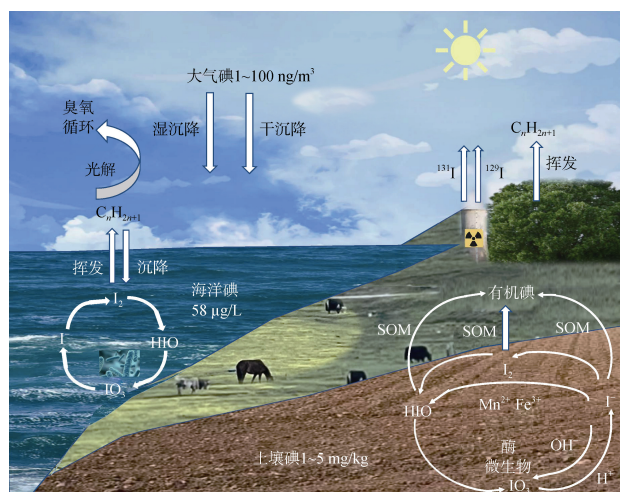


图 1 海洋-大气-陆地系统中的碘循环^[15]

Fig. 1 Iodine cycle in marine-atmosphere-land system

含量,虽然已有一定的数据以及相关性研究,但是由于连续萃取技术的不准确性和测定条件的特殊性等原因,导致土壤有机碘含量的测定受限,今后需要进一步探索有机碘含量的测定方法并逐步完善土壤碘数据库。

2 碘与土壤有机质的反应

土壤有机质(SOM)包括腐殖质类物质和非腐殖质类物质,腐殖质是指新鲜有机质经过微生物分解转化所形成的一类特殊、复杂、性质比较稳定的有机混合物,该过程称为腐殖化过程,即从一种有机碳转化为另一种有机碳的过程^[19-21]。根据溶解度将腐殖质分为:富里酸(FA)、胡敏酸(HA)和胡敏素(HM)。FA在酸性和碱性条件下均可溶解;HA不溶于酸;胡敏素(HM)不溶于酸也不溶于碱。FA和HA都是多元羧酸。

腐殖酸与 I_2 反应形成各种有机碘化合物,从而限制 I_2 在土壤环境中氧化为 IO_3^- ^[22]。土壤有机质在氧化还原转化过程中既可以作为电子供体,将 IO_3^- 还原为 I_2 、HIO;也可以作为电子受体,将 HI 氧化为 I_2 、HIO, I_2 和 HIO 结合到有机质中,从而生成有机碘。HA 含有大量的芳香族物质,烷基链烃物质多且支链长;FA 以碳水化合物多糖为主,烷基链烃含量少,支链短,分支多,以大量的羧基为主要结构特征^[23]。Li 等^[3]使用碘 X 射线吸收近边结构谱(I K-edge XANES)和碳 X 射线吸收近边结构谱(C K-edge XANES)研究了 HA-I 体系中碘和碳的形态,发现样品 HA 中主要含有 4 种碳官能团(即苯醌、芳香碳、酚碳和羧基碳)。 I_2 或 HIO 主要与 HA 的芳香环结合,并对芳香环进行共价修饰^[24]。Moulin 等^[25]用电喷雾(ESI)耦合四极飞行时间质谱仪(Q-TOF)研究了碘与腐殖质中 FA 的反应,经串联质谱(MS/MS)分析表明碘在 FA 上发生芳香族取代,生成有机碘。

土壤 pH 在 5.0~5.5 时,碘主要与 HA 结合,而在 pH>6 时,碘主要与 FA 结合^[17]。Xu 等^[26]利用 1H - ^{13}C 异质核单量子相干(HSQC)核磁共振(NMR)光谱分析 HA 和 FA 结构得到,尽管从分子水平来看,HA 比 FA 有更多的芳香基团,会导致有更多的碘潜在结合位点,但非酶作用和酶作用可以促进 FA 都生成新的芳香 C-H,使 FA 与碘结合成有机碘的反应增强。碘有机化途径如图 2^[6]所示,有机质与碘结合的途径主要有两种:第一,能够将 I^- 和 IO_3^- 通过非酶的途径化学转化为反应中间体物质(HIO 或 I_2),然后与有机质结合形成 C-I 键,这个反应主要发生在芳香区域;第二, I^- 也可以通过酶途径(氧化酶或过氧化物酶)生

物转化为有机碘。并且低分子量腐殖质物质因较大比表面积及提供更多的芳香族结合位点更容易与碘反应。

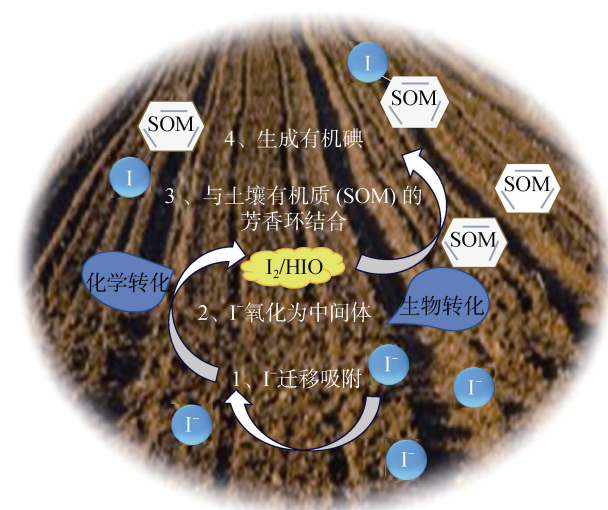


图2 碘有机化的两种途径^[6]
Fig. 2 Two ways of organic iodization

3 土壤中有有机碘形成的影响因素

3.1 有机质

有机质是土壤中影响无机碘转化为有机碘最为重要的因素。Xu 等^[27]在福岛第一核电站附近采集土壤样品,研究发现红壤 ^{127}I 含量与土壤有机质含量呈显著正相关。Yamaguchi 等^[28]研究了不同有机质含量的土壤中无机碘(I^- 和 IO_3^-)的转化,结果显示,反应 60 d 后,在有机质含量充足的表层土壤中, I^- 和 IO_3^- 均转化为有机碘,而在有机质含量较低土壤中,无机碘含量保持不变。Schwehr 等^[16]采集被放射性碘污染的表层土壤和沉积物,经证明,有机碳可能限制有机碘的形成。Kaplan 等^[29]采集萨凡纳河的 F 区四个土芯研究发现有机质促进可溶性有机碘的形成。Bowley 等^[30]通过向种植黑麦草的土壤中添加 IO_3^- ,建立碘与土壤有机质的动力学模型,得到碘含量与有机质含量之间存在显著的正相关关系。Pisarek 等^[31]研究落叶对土壤腐殖层以及其中碘含量和形态的影响,发现了类似的结果,即土壤中有有机碘含量与溶解有机碳含量呈正相关。Takeda 等^[32]在森林土壤中外源添加 I^- 和 IO_3^- ,采集不同深度(0~10、10~30、30~70 cm)土壤样品研究碘的形态和含量,结果显示, I^- 加入土壤 1 d 后,只在 10~30 cm 土层中发现少部分有机碘; IO_3^- 加入土壤 1 d 后,在 0~10 和 10~30 cm 土层均发现了有机碘,10~30 cm 土层相对于 0~10 cm 土层有机碘含量较少;加入两种形式的碘 14 d 后,

0 ~ 10 cm 土层和 10 ~ 30 cm 土层土壤样品中的大部分碘都以有机碘形式存在, 相比于 0 ~ 10 cm 土层, 在 10 ~ 30 cm 土层有机碘的含量更高, 而在 30 ~ 70 cm 土层几乎没有有机碘生成; 且随着土壤深度增加, 土壤中总碳含量降低(0 ~ 10、10 ~ 30 和 30 ~ 70 cm 土层土壤的总碳含量分别为 383、78 和 10 g/kg), 生成的有机碘含量随之减少。

3.2 pH

Söderlund 等^[33]研究了不同 pH 对土壤吸附 Γ^- 和 IO_3^- 的影响, 发现在好氧土壤条件下, Γ^- 和 IO_3^- 的吸附系数(K_d)随 pH 的增加而下降, 对于 Γ^- , pH 为 4.1 时, K_d 值为 10 mL/g; pH 为 9.2 时, K_d 值降为 2.5 mL/g。Keppler 等^[4]在外加 HA 和 Fe(III) 的条件下, 研究 pH(1.2 ~ 8.8)对 3 种类型土壤(草原、原始森林和泥炭地)中挥发性有机碘化物生成的影响, 发现随着 pH 的增加, CH_3I 的释放量明显降低。Allard 等^[34]在天然有机物和氧化锰存在的水溶液中添加 Γ^- , 对比了 pH 为 5.0 和 7.0 时 CH_3I 的生成量, 发现当 pH 从 7.0 降到 5.0 时, CH_3I 生成率增加了 5 倍, 作为反应物的 I_2 也在低 pH 下迅速参与反应。

酸性条件下土壤对碘的吸附能力更强, 原因可能是: ①在酸性条件下, 矿物表面的羟基会质子化, 增加了土壤颗粒的正净电荷密度, Γ^- 和 IO_3^- 更容易吸附到土壤颗粒上^[35]; ② IO_3^- 通过置换羟基, 键合到土壤中的铁氧化物表面的能力变强^[36]。

3.3 氧化还原电位

氧化还原电位是反映氧化还原反应强度的指标。Xue 等^[37]在岩心深度 80 ~ 410 m 范围内采集 26 个沉积物样品, 对比研究发现氧化还原电位较高时, 碘呈氧化状态; 氧化还原电位较低时, 碘还原作用较强。

在好氧条件下碘的有机化明显强于厌氧条件, Keppler 等^[4]研究发现有机化作用强的主要原因是酶活性相对更强, 使 Γ^- 容易氧化为 I_2 或 HIO 与有机质结合, 促进有机碘的生成。

在厌氧条件下, 土壤和孔隙水中有机碘浓度随时间而降低, 其原因是 Γ^- 从有机碘中解离^[14]。Moriyasu 等^[38]通过在富碘和腐殖质的无氧海水中添加硫离子和硫代硫酸盐进行试验, 发现有机碘中大量碘丢失, 可能是 S^{2-} 取代了 Γ^- 。以上研究均证实 Γ^- 会从有机碘中解离, 将有机碘转化为无机碘。强还原条件促进 Γ^- 从有机物中解离, 可能是由于 S^{2-} 和 Γ^- 同样作为亲核试剂, S^{2-} 比 Γ^- 亲核性强, 所以有机物中的碘在缺氧条件下可以被亲核试剂(硫离子和硫代硫酸根离子)取代, 使 Γ^- 解离, 有机碘含量变少。

3.4 Fe/Mn 氧化物及其氢氧化物

Fe/Mn 氧化物及其氢氧化物在土壤中广泛存在, 在有机和无机化合物的转化以及生物地球化学循环中起着重要作用^[39]。以 Γ^- 吸附为例, 常见的吸附/氧化剂是 Mn 氧化物(例如, $\delta\text{-MnO}_2$), Γ^- 的氧化速率随 Mn 氧化物浓度的增加而增加^[22], 且 Γ^- 在 MnO_2 表面的吸附过程是 MnO_2 氧化 Γ^- 的限速步骤。 MnO_2 在 I_2 和有机化合物之间的亲电碘化反应中充当催化剂, 加速形成有机碘^[40]。自然环境中, Fe 主要以 Fe(II) 和 Fe(III) 形式存在^[41], Fe(III) 可以将 Γ^- 氧化为中间物质(I_2 或 HIO), 氧化产物易与有机质形成共价键, 生成有机碘。

如图 3 所示, 金属氧化物和氢氧化物(MnO_2 、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$)吸附 Γ^- , 将其氧化为 I_2 或 HIO , 进一步氧化为 IO_3^- ; 在酸性环境下, I_2 或 HIO 不会完全氧化为 IO_3^- , 而是与腐殖质反应生成有机碘^[42]。

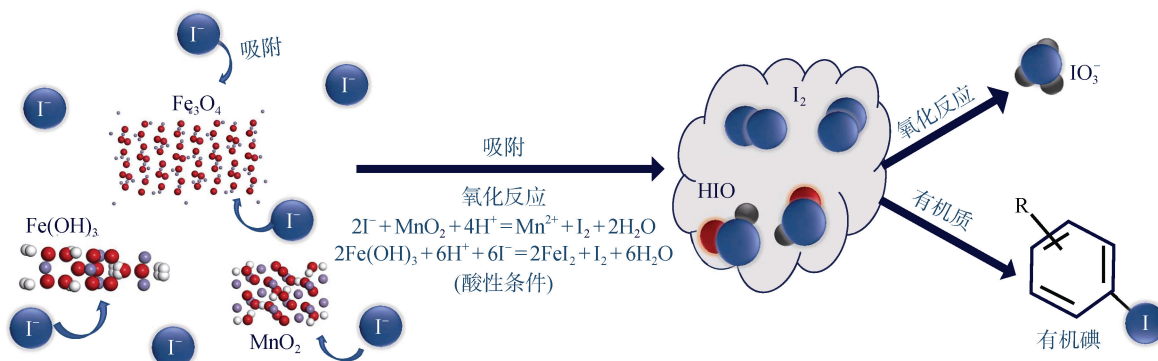


图 3 Γ^- 与 Fe/Mn 氧化物及其氢氧化物的反应^[42]

Fig. 3 Reaction of iodide with iron manganese oxides and their hydroxides

3.5 酶

土壤酶主要是由微生物、植物细根、土壤动物分

泌或释放的具有催化活性的蛋白组成^[43]。而参与碘转化的酶主要是真菌和细菌产生的多铜氧化酶, 其可

以催化氧化 Γ 形成 I_2 和 HIO 中间体与有机质结合形成土壤有机碘。最为常见的漆酶是由植物、真菌和细菌产生的一种含铜氧化酶^[44]。2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸基(ABTS)是一种介体物质,在漆酶催化碘有机化过程中充当介体。漆酶催化下,ABTS 分子被氧化为相应的阳离子自由基($ABTS^+$), $ABTS^+$ 可以接受来自 Γ 的电子,形成 I_2 或 HIO,在反应中, I_2 或 HIO 结合到 HA 组分的芳香环中,甚至可以结合到酚氧化形成的苯醌中,形成有机碘^[45]。

近年来,国内外对于有机碘形成的影响因素研究较多,其中对土壤 pH、氧化还原电位、有机质含量、酶活性、Fe/Mn 氧化物及其氢氧化物浓度都进行了探究。腐殖质和 Fe/Mn 氧化物及其氢氧化物在土壤中广泛存在,因此, Γ 很容易转化为有机碘。腐殖质成分复杂,其结构未知,目前只有部分构建模块存在,下一步的研究方向应是探索有机质和有机碘的具体结构。此外,当土壤氧化还原电位充分降低时, Γ 从有机碘中解离而导致有机碘含量减少的机理尚不清楚,今后还须进行更加深入的研究和探索。

4 土壤中有机碘的挥发

4.1 烷基碘的生成途径

在有机碘的研究中,有关烷基碘的挥发过程占有十分重要的地位。Keppler 等^[4]研究得到土壤中烷基碘形成的两种途径。腐殖质的单元有 2-甲氧基苯酚和邻苯二酚,它们与 Fe(III)、 Γ 反应生成烷基碘:①在 Γ 、2-甲氧基苯酚和 Fe(III) 所发生的氧化还原反应中, Γ 形成了 CH_3I ;而当使用 2-乙氧基苯酚或 2-丙氧基苯酚作为有机质源时,可形成相应的 C_2H_5I 和 $1-C_3H_7I$;②Fe(III)催化邻苯二酚的环断裂,与 Γ 反应,通过带有电子捕获检测器的气相色谱(GC-ECD)分析发现,生成的烷基碘种类有: CH_3I 、 C_2H_5I 、 $1-C_3H_7I$ 、 $2-C_3H_7I$ 、 $1-C_4H_9I$ 和 $2-C_4H_9I$ 。

4.2 微生物、高等植物释放烷基碘

4.2.1 微生物释放烷基碘 当土壤中存在足够的

有机质时,微生物开始生长繁殖,微生物从土壤中捕获不同形态的碘进入体内进行迁移转化。真菌从土壤中捕获 IO_3^- 、 Γ 到体内,一部分累积并发生氧化还原反应: Γ 氧化为 I_2 或 HIO, IO_3^- 还原为 I_2 或 HIO,进而生成有机碘;另一部分则在体内转化为 CH_3I 挥发到大气中。此外,链格孢菌属和枝孢菌属的一些常见的土生丝状真菌物种也可通过在生物质中的积累而影响碘的迁移、转化和累积^[46]。

细菌对碘的转化也具有影响, Γ 在碘氧化细菌存在的情况下生成有机碘^[47];Lee 等^[2]从 Hanford 地下水中分离含 Γ 的细菌在培养基中培养,检测细菌是否能产生有机碘,结果表明许多革兰氏阳性细菌(DVZ2,芽孢杆菌,是一类能产生抗力内生孢子的革兰氏阳性菌;等等)和革兰氏阴性细菌(DVZ23,假单胞菌,专性需氧的革兰氏染色阴性无芽胞菌;等等)都能生成有机碘。Amachi 等^[48]从加 Γ 土壤中随机分离 40 株细菌,用 GC-MS 测定挥发性有机碘,研究表明 CH_3I 主要由好氧土壤细菌产生。

4.2.2 高等植物释放烷基碘 Saini 等^[49]研究发现,供试 118 种植物中有 87 种具有合成 CH_3I 的能力,其中,甘蓝显示出最高的 CH_3I 释放率。负责 CH_3I 生物合成的基因被命名为 *HOL* 基因,在植物、真菌和细菌中,*HOL* 基因的酶产物是 SAM(S-腺苷-L-甲硫氨酸)。 Γ 在卤化物甲基转移酶(HMT)/卤化物/硫醇甲基转移酶(HTMT)的催化下,产生 CH_3I 。Itoh 等^[50]用 35 种高等植物进行试验,研究发现,由于禾本科高等植物(小麦和水稻)以及十字花科植物(萝卜)体内 HMT/HTMT 活性较高,导致其具有较高的 CH_3I 排放量。

如图 4 所示, Γ 和 SAM 在甲基转移酶催化下,生成 S-腺苷-同型半胱氨酸(SAH)和 CH_3I ^[51]。甲基转移酶在高等植物中广泛存在,如木质素特异性 O-甲基转移酶、 γ -生育酚甲基转移酶和甾醇甲基转移酶等,由于这些酶催化 Γ 的甲基化, Γ 可以很容易地嵌入甲基转移酶的活性位点,从而生成 CH_3I ^[52]。

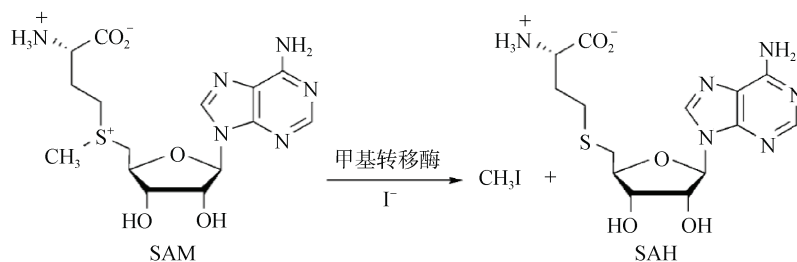


图 4 SAM(S-腺苷-L-甲硫氨酸)与 Γ 生成 CH_3I ^[51]

Fig. 4 SAM (S-adenosine-L-methionine) forms methyl iodine with iodide

土壤中生成挥发性有机碘的过程主要包括化学转化和生物转化,其中化学转化有两种途径生成烷基碘,其他化学途径尚待研究;而生物方式,主要利用土壤中的生物摄取无机碘转化为挥发性甲基碘。尽管土壤微生物在土壤环境中的生物量很大,但关于其产生 CH_3I 的研究却很少。因此,了解土壤微生物挥发碘的确切途径,对于认识有机碘的生物地球化学循环以及环境中放射性碘(^{129}I)的评价具有重要意义;高等植物中的 HTM/HTMT 参与有机碘生成的反应是理解自然界中生物转化为 CH_3I 的关键,控制 HMT 和 HTMT 的基因已经从拟南芥等高等植物中克隆出来,该基因生成的 CH_3I 具有增强植物耐盐性等功能,但是当前缺乏有关这些酶的信息,导致其在体内的确切作用尚不清楚,需要后续进行进一步的研究。

5 土壤中有机碘的测定方法

土壤中总碘含量通常采用分光光度法、X 射线荧光法、电化学法、中子活化分析法(NAA)和离子色谱法等方法测定。但是有机碘的测定较为困难,目前常用的方法分为以下 3 类。

第一类是单独分离出有机碘组分,随后对其碘含量进行分析测定,得到有机碘含量。这类方法的难点在于如何高效地提取有机碘组分。Schmitz 等^[53]使用一种连续萃取法,对含 ^{127}I 、 ^{129}I 土壤进行分馏,提取组分包括水溶性碘、与有机物结合的碘、残留的碘等,其中,有机碘是通过向土壤样品中加入 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液提取得到的。这种提取方法容易造成残留组分碘占比高,而有机碘组分提取的不够完全。Hou 等^[15]研究被 ^{129}I 污染的土壤,对 Schmitz 等^[53]的分馏程序进行了改进,其中有机碘部分用 30% 的 H_2O_2 和 HNO_3 的混合物提取,该方法提高了有机碘的萃取效率。提取出有机碘组分之后,采用 NAA 法对有机碘含量进行测定^[54]。

第二类是利用差减法得到有机碘含量,即有机碘含量等于总碘含量与无机碘含量的差值。采用 NAA 法可以直接测定提取出来的有机碘含量,且高度灵敏和准确,但需要核反应堆,相对成本高,对设备要求精准,无法普及和通用。目前常用的是差减法测定有机碘的含量。Yamada 等^[55]假设土壤中有 4 种形态碘: I^- 、 IO_3^- 、HA-I 和 FA-I,无机碘含量通过添加试剂转化为 I^- 进行测定,总碘通过消化、还原等方法转化为 I^- 间接测定,采用差减法得到有机碘含量;之后其课题组采用改进的连续萃取法^[12],用电感耦合等离子体质谱仪测得总碘含量 C_1 ,再向其中加入抗坏

血酸,沉淀 HA-I,得到溶液 A,测得 A 溶液中碘含量 C_2 ,HA-I 含量为 C_1 和 C_2 的差值;A 溶液中加入草酸铵,沉淀 FA-I,得到溶液 B,测得 B 溶液中碘含量 C_3 ,FA-I 含量为 C_2 和 C_3 的差值。胡梦娜等^[56]建立了一种有效分离检测土壤中不同形态无机碘(I^- 和 IO_3^-)的高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)。Smoleń 等^[57]使用 ICP-MS 测定植物中总碘含量,用 HPLC-ICP-MS/MS 测定植物中 I^- 、 IO_3^- 含量,使用液相色谱-质谱法(LC-MS/MS)对植物根系分泌物进行有机碘含量的测定,并将这种方法改善和应用到土壤中测定有机碘,为有机碘含量的测定提供了一种可靠的方法。而对于土壤中有机碘测定的最优方法,还需继续研究。

第三类是利用先进的表征技术对不同形态的碘进行鉴定分析。尺寸排除色谱(SEC)可以根据分子大小分离水样品中的化学物质,当 SEC 与 ICP-MS 联用时,可以识别有机碘种类^[58]。电喷雾电离(ESI)技术是一种低碎片“软”电离方法,与单质谱仪(MS)或串联质谱仪(MS/MS)结合使用时,可以分析有机碘分子量和结构组成^[59]。连续萃取过程中的交叉污染以及化学形式的转化都会引起测定结果的不准确性。为了避免这种现象,可以采用不需要萃取的方法进行碘的形态分析,X 射线吸收近边结构(XANES)法是用于直接测定有机碘的有力工具^[28]。Shimamoto 等^[14]用碘 K 边 X 射线吸收近边结构(K-edge XANES)和常用的连续萃取法分别测定土壤中的有机碘,前者测得有机碘占比为 87%,后者结果偏低,为 63%,原因可能是一部分碘结合到胡敏素上,而该组分不溶于酸碱提取液。由此可见,XANES 法是直接测定土壤样品中有机碘占比的较好方法。

综上,NAA 法测定所需条件特殊,由于核衰变及其计数的统计性,致使该法存在独特的分析误差。采用离子质谱法的顺序提取法,操作程序复杂,重现性较差,导致结果出现偏差。如果碘浓度 $<10 \text{ mg/kg}$,由于背景干扰,XANES 分析有机碘将会变得困难。因此,简单高效、费用合理的土壤有机碘的测定方法需要继续探索。

6 总结与展望

土壤中有机碘的形成、转化、挥发对自然界碘的迁移转化和生态安全具有重要意义。土壤中 IO_3^- 、 I^- 发生氧化还原反应,形成中间体(HIO 、 I_2),在酶存在的情况下,中间体掺入有机质的苯环结合形成有机碘,或者 I^- 在生物体内发生生物转化合成有机碘。

土壤 pH、有机质含量、酶活性等影响有机碘的形成和转化。由于有机碘的相关研究较少, 缺乏相关数据支持, 并且有机碘在土壤中的转化十分复杂, 因此有机碘研究面临着许多问题与挑战。主要为: ①土壤中有机碘的成分繁多, 确切的分子结构尚不清楚, 阻碍了对有机碘生物地球化学循环的认识, 因此下一步的工作需要明确有机碘的具体结构; ②HMT 和 HTMT 参与高等植物生成 CH_3I 的过程, 当前关于这些酶的信息不够全面, 导致其在体内的确切作用尚不清楚, 需要后续加强研究补充相关资料; ③目前关于胶体态碘的形成、分布和迁移等过程仍没有全面地进行研究, 限制了对土壤碘循环的系统认识, 了解胶体态碘的形成过程至关重要, 今后需要进一步加强该方面的研究。

参考文献:

- [1] Budke C, Straten S, Mühling K H, et al. Iodine biofortification of field-grown strawberries-Approaches and their limitations[J]. *Scientia Horticulturae*, 2020, 269: 109317.
- [2] Lee B D, Moser E L, Brooks S M, et al. Microbial contribution to iodine speciation in hanford's central plateau groundwater: Iodide oxidation[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2020, 7: 145.
- [3] Li D E, Xu C, Yeager C M, et al. Molecular interaction of aqueous iodine species with humic acid studied by I and C K-edge X-ray absorption spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12416-12424.
- [4] Keppler F, Borchers R, Elsner P, et al. Formation of volatile iodinated alkanes in soil: Results from laboratory studies[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(2): 477-483.
- [5] Zhang Y, Cao H, Wang M, et al. A review of iodine in plants with biofortification: Uptake, accumulation, transportation, function, and toxicity[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 878: 163203.
- [6] Humphrey O S, Young S D, Crout N M J, et al. Short-term iodine dynamics in soil solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1443-1450.
- [7] Humphrey O S, Young S D, Bailey E H, et al. Iodine soil dynamics and methods of measurement: A review[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018, 20(2): 288-310.
- [8] 史方颖, 张凤宝, 杨明义. 基于文献计量分析的土壤有机碳矿化研究进展与热点[J]. *土壤学报*, 2022, 59(2): 381-392.
- [9] Yang Y, Zhang Q, Chen B Y, et al. Toward better understanding vacuum ultraviolet-Iodide induced photolysis via hydrogen peroxide formation, iodine species change, and difluoroacetic acid degradation[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 16(5): 55.
- [10] Yamaguchi N, Nakano M, Tanida H, et al. Redox reaction of iodine in paddy soil investigated by field observation and the I K-Edge XANES fingerprinting method[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2006, 86(2): 212-226.
- [11] Li J X, Wang Y X, Guo W, et al. Iodine mobilization in groundwater system at Datong Basin, China: Evidence from hydrochemistry and fluorescence characteristics[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 738-745.
- [12] Yamada H, Kiriya T, Onagawa Y, et al. Speciation of iodine in soils[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1999, 45(3): 563-568.
- [13] Aliche B, Hebestreit K, Stutz J, et al. Iodine oxide in the marine boundary layer[J]. *Nature*, 1999, 397: 572-573.
- [14] Shimamoto Y S, Takahashi Y, Terada Y. Formation of organic iodine supplied as iodide in a soil-water system in Chiba, Japan[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2086-2092.
- [15] Hou X L, Fogh C L, Kucera J, et al. Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 308(1/2/3): 97-109.
- [16] Schwehr K A, Santschi P H, Kaplan D J, et al. Organo-iodine formation in soils and aquifer sediments at ambient concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7258-7264.
- [17] Hansen V, Roos P, Aldahan A, et al. Partition of iodine (^{129}I and ^{127}I) isotopes in soils and marine sediments[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, 102(12): 1096-1104.
- [18] Duborská E, Bujdoš M, Urik M, et al. Iodine fractionation in agricultural and forest soils using extraction methods[J]. *CATENA*, 2020, 195: 104749.
- [19] 武天云, Jeff J.Schoenau, 李凤民, 等. 土壤有机质概念和分组技术研究进展[J]. *应用生态学报*, 2004, 15(4): 717-722.
- [20] Roulier M, Carasco L, Orjollot D, et al. Iodine distribution and volatilization in contrasting forms of forest humus during a laboratory incubation experiment[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2022, 248: 106872.
- [21] 常琳溪, 梁新然, 王磊, 等. 中国稻田土壤有机碳汇特征与影响因素的研究进展[J]. *土壤*, 2023, 55(3): 487-493.
- [22] Duborská E, Matulová M, Vaculovič T, et al. Iodine fractions in soil and their determination[J]. *Forests*, 2021, 12(11): 1512.
- [23] 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较[J]. *土壤*, 2004, 36(1): 46-50.
- [24] Schlegel M L, Reiller P, Mercier-Bion F, et al. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy[J]. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 2006, 70(22): 5536-5551.

- [25] Moulin V, Reiller P, Amekraz B, et al. Direct characterization of iodine covalently bound to fulvic acids by electrospray mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, 2001, 15(24): 2488–2496.
- [26] Xu C, Lin P, Garimella R, et al. ^1H - ^{13}C heteronuclear single quantum coherence NMR evidence for iodination of natural organic matter influencing organo-iodine mobility in the environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 814: 152546.
- [27] Xu C, Zhang S, et al. Role of natural organic matter on iodine and 239,240 Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, 153: 156–166.
- [28] Yamaguchi N, Nakano M, Takamatsu R, et al. Inorganic iodine incorporation into soil organic matter: Evidence from iodine K-edge X-ray absorption near-edge structure[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101(6): 451–457.
- [29] Kaplan D I, Zhang S, et al. Radioiodine concentrated in a wetland[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, 131: 57–61.
- [30] Bowley H E, Young S D, Ander E L, et al. Iodine bioavailability in acidic soils of Northern Ireland[J]. *Geoderma*, 2019, 348: 97–106.
- [31] Pisarek P, Bueno M, Thiry Y, et al. Influence of tree species on selenium and iodine partitioning in an experimental forest ecosystem[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 809: 151174.
- [32] Takeda A, Tsukada H, Takahashi M, et al. Changes in the chemical form of exogenous iodine in forest soils and their extracts[J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 2015, 167(1/2/3): 181–186.
- [33] Söderlund M, Virkanen J, Aromaa H, et al. Sorption and speciation of iodine in boreal forest soil[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 311(1): 549–564.
- [34] Allard S, Gallard H, Fontaine C, et al. Formation of methyl iodide on a natural manganese oxide[J]. *Water Research*, 2010, 44(15): 4623–4629.
- [35] Duborská E, Urik M, Bujdoš M, et al. Influence of physicochemical properties of various soil types on iodide and iodate sorption[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 168–175.
- [36] Irshad M, Mohiuddin M, Hussain Z, et al. Leachability of iodine from soils of different land uses as affected by selected amendments[J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2019, 18(9): 2095–2103.
- [37] Xue X B, Li J X, Wang Y X. Implications of depositional environment on the iodine enrichment in the sedimentary system: Evidences from the N-alkane in sediments[J]. *E3S Web of Conferences*, 2019, 98: 09033.
- [38] Moriyasu R, Evans N, Bolster K M, et al. The distribution and redox speciation of iodine in the eastern tropical North Pacific Ocean[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2020, 34(2): e2019GB00630.
- [39] Gao Y, Jiang J, Zhou Y, et al. Does soluble Mn(III) oxidant formed *in situ* account for enhanced transformation of triclosan by Mn(VII) in the presence of ligands?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(8): 4785–4793.
- [40] Gallard H, Allard S, Nicolau R, et al. Formation of iodinated organic compounds by oxidation of iodide-containing waters with manganese dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18): 7003–7009.
- [41] 姚远, 余光辉, 滕辉. 土壤铁氧化物-亚铁的相互作用及其环境影响研究进展[J]. *土壤*, 2023, 55(4): 718–728.
- [42] Shetaya W H, Young S D, Watts M J, et al. Iodine dynamics in soils[J]. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 457–473.
- [43] 谭向平, 何金红, 郭志明, 等. 土壤酶对重金属污染的响应及指示研究进展[J]. *土壤学报*, 2023, 60(1): 50–62.
- [44] Anusaraporn S, Dolphen R, Thiravetyan P. Importance of laccase enzyme and triiodide for gold leaching from silicate ore by marine bacterium *Acinetobacter* sp[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 161: 788–800.
- [45] Sdahl M, Conrad J, Braunberger C, et al. Efficient and sustainable laccase-catalyzed iodination of *p*-substituted phenols using KI as iodine source and aerial O_2 as oxidant[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(34): 19549–19559.
- [46] Duborská E, Urik M, Bujdoš M. Comparison of iodide and iodate accumulation and volatilization by filamentous fungi during static cultivation[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, 228(6): 225.
- [47] 严爱兰. 碘生物地球化学行为的 ^{125}I 示踪与植物中生物碘的稳定性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [48] Amachi S, Kasahara M, Hanada S, et al. Microbial participation in iodine volatilization from soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(17): 3885–3890.
- [49] Saini H S, Attieh J M, Hanson A D. Biosynthesis of halomethanes and methanethiol by higher plants via a novel methyltransferase reaction[J]. *Plant, Cell & Environment*, 1995, 18(9): 1027–1033.
- [50] Itoh N, Toda H, Matsuda M, et al. Involvement of S-adenosylmethionine-dependent halide/thiol methyltransferase (HTMT) in methyl halide emissions from agricultural plants: Isolation and characterization of an HTMT-coding gene from *Raphanus sativus* (daikon radish)[J]. *BMC Plant Biology*, 2009, 9: 116.
- [51] Schmidberger J W, James A B, Edwards R, et al. Halomethane biosynthesis: Structure of a SAM-dependent halide methyltransferase from *Arabidopsis thaliana*[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2010, 49(21): 3646–3648.
- [52] Manley S L. Phytogenesis of halomethanes: A product of selection or a metabolic accident?[J]. *Biogeochemistry*, 2002, 60(2): 163–180.
- [53] Schmitz K, Aumann D C. A study on the association of two iodine isotopes, of natural ^{127}I and of the fission product ^{129}I , with soil components using a sequential extraction

- procedure[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, 198(1): 229–236.
- [54] 李雅琦. 黄土高原土壤中微量元素的中子活化分析[J]. *光谱实验室*, 2000, 17(3): 350–354.
- [55] Yamada H, Sugahara M, Kosaka H, et al. Determination of total and water soluble iodine in soil by high performance liquid chromatography[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1996, 42(2): 367–374.
- [56] 胡梦娜, 周启星, 陈翠红, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中不同形态的无机碘[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(11): 1389–1392.
- [57] Smoleń S, Czernicka M, Kowalska I, et al. New aspects of uptake and metabolism of non-organic and organic iodine compounds-the role of vanadium and plant-derived thyroid hormone analogs in lettuce[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2021, 12: 653168.
- [58] Bowley H E, Young S D, Ander E L, et al. Iodine binding to humic acid[J]. *Chemosphere*, 2016, 157: 208–214.
- [59] Moulin C, Amekraz B, Hubert S, et al. Study of thorium hydrolysis species by electrospray-ionization mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 441(2): 269–279.