

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立 40 周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015 ~ 2020 年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTEX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建峰 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾立新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

水稻土中氮素对微生物固砷的扰动及效应机制

王锋¹, 张静², 周少余¹, 王鸿辉², 李建¹, 赵聪媛¹, 黄鹏¹, 陈铮^{1,2,*}

(1. 温州医科大学公共卫生与管理学院, 温州 325035; 2. 厦门大学嘉庚学院环境与工程学院, 漳州 363105)

摘要: 我国是世界上最大的水稻生产国, 水稻生产在粮食安全方面起着重要的作用。现阶段, 我国稻田土壤的砷污染问题表现突出。稻田长期处于淹水的缺氧环境下, 微生物在厌氧条件下介导的砷形态转化速率和程度均强于化学过程。理解和认知微生物对稻田土壤中砷固定的关键过程及作用机制将为开展稻田砷污染的有效治理提供理论依据。在综合分析了砷在稻田土壤中的迁移及其影响因素的基础上, 主要综述了涉及淹水稻田土壤中微生物参与As(Ⅲ)固定两条重要途径: Fe(Ⅱ)氧化成矿耦合As(Ⅲ)固定(间接过程)与As(Ⅲ)直接氧化固定(直接过程)。同时, 就氮素在土壤的形态及分配对微生物参与砷固定的响应过程也展开系统性论述。其中, 总结了参与微生物砷固定与氮素转化的关键基因表达及代谢机制; 最后, 归纳了砷污染稻田微生物修复技术的相关研究进展, 并提出了初步展望。

关键词: 稻田土壤; 砷固定; 微生物; 氮素; 修复

中图分类号: X172; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-4876-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205292

Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils

WANG Feng¹, ZHANG Jing², ZHOU Shao-yu¹, WANG Hong-hui², LI Jian¹, ZHAO Cong-yuan¹, HUANG Peng¹, CHEN Zheng^{1,2,*}

(1. School of Public Health & Management, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tan Kah Kee College, Xiamen University, Zhangzhou 363105, China)

Abstract: China is one of the largest rice producers in the world, and rice production plays an important role in food security. Currently, arsenic pollution in paddy soils is one of most serious soil pollutions in China. Since paddy soils are maintained in a flooding anoxic condition for long periods, the rate and extent of arsenic transformation processes governed by microbial activities are stronger than that of chemical processes. Thus, understanding the key processes and relating mechanisms of microbial arsenic fixation in paddy soils will provide a theoretical basis for controlling arsenic pollution in paddy soils. In this study, based on a comprehensive analysis of arsenic migration in paddy soils and relating influencing factors, two important pathways relating to As(Ⅲ) fixation through microbial activities were illustrated: microbial Fe(Ⅱ) oxidation coupled with As(Ⅲ) fixation (indirect process) and direct fixation through microbial As(Ⅲ) oxidation (direct process). Additionally, the influences of speciation and the distribution of nitrogen in paddy soils to the processes of microbial arsenic fixations were discussed and by extension, the expressions of key genes and metabolic mechanisms relating to microbial arsenic fixation and nitrogen transformation. Finally, the recent advances in microbial remediation used to control arsenic pollution in paddy soils were summarized, and relating future perspectives targeting microbial remediation were proposed.

Key words: paddy soils; arsenic immobilization; microorganism; nitrogen; remediation

我国是世界上土壤砷(As)污染受害最严重的国家之一^[1]。采矿和冶炼等人为密集活动造成了大量闲置含砷矿渣堆积及肆意排放加速了土壤砷污染的速度。据文献[2]显示, 全国土壤污染总超标率为16.1%, 而As超标点位土壤高达2.7%。其中, 受As等多种重金属污染的耕地面积约2 000万hm², 约占总耕地面积的1/5^[3], 其中稻田土壤的As污染表现尤为突出^[4]。我国是世界上最大的水稻生产国, 水稻作为国人的一种重要粮食作物, 其安全生产也直接关乎着我国粮食的供应安全。稻田长期处于淹水缺氧的环境下, 这使得土壤中原本吸附在Fe(Ⅲ)氧化物表面上的As(V)容易被还原释放出来, 多以As(Ⅲ)存在^[5], 仅有少部分通过微生物的甲基化过程以有机砷的形式存在(如MMA、DMA和TMA等)^[6]。由于As(Ⅲ)的毒性、活性及迁移能力都比As(V)更强^[7], 这也使得溶解在孔隙水中的As(Ⅲ)更容易被水生环境中的动植物所吸收, 从而增大了

环境风险。对此, 探究稻田土壤As(Ⅲ)的固定机制可以为实行有效可控的砷污染修复技术提供重要科学指导。

微生物是潜藏在土壤深处的“巨人”, 它们调控着土壤中的有机质、营养元素和金属元素等循环过程^[8]。在淹水稻田中, 微生物介导As形态的转化速率和程度均强于化学过程^[9], 是土壤As环境行为和风险研究不可忽视的重要环节。倘若通过微生物来调控对稻田土壤As的赋存状态, 从而改变其生物可利用性, 这将对土壤的As污染修复有极大推动作用。

为提升水稻的增产丰收, 在农耕活动中往往在稻田土壤中施加氮肥, 这一定程度上加剧了氮

收稿日期: 2022-05-26; 修订日期: 2022-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41807035); 浙江省公益技术应用研究项目(LGF22E080002)

作者简介: 王锋(1998~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤中砷的微生物转化机制, E-mail: wfl5283821655@163.com

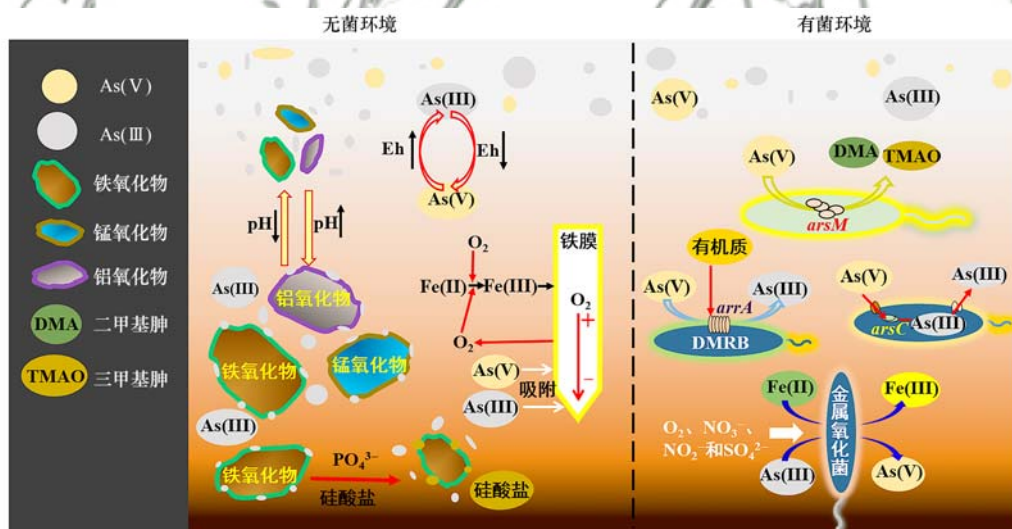
* 通信作者, E-mail: chenzheng_new@163.com

素在土壤的高残留^[10]. 在多数生境条件下, 微生物介导土壤中 As-Fe-N 之间的生物地球化学循环可高频率地耦合发生, 其耦合作用往往是伴随着多条途径同时开展的, 并且可参与的影响因素种类多. 因此, 要厘清稻田土壤中氮素的截留形态及其分配特征与微生物介导 As 转化迁移过程之间的响应关系仍然面临诸多困难. 这些困难也使得评估其中潜在的环境效应面临巨大挑战. 对此, 本文系统性地综述了微生物参与稻田土壤砷固定、氮转化和交互作用对砷固定的响应特征, 对其微生物调控机制进行了系统性的剖析, 并就提升微生物在土壤砷修复治理的可行路径进行了探讨, 以期开展稻田土壤砷污染的生物修复, 改善稻田土壤的生态环境功能提供新的科学视角.

1 砷在稻田土壤中的迁移及其影响因素

稻田土壤中砷的存在形式主要受到非生物和生物因素等影响. 在无菌条件下, 砷的形态主要受土壤的 pH 和氧化还原电位 (Eh) 所决定 (如图 1). 通常情况下, As(V) 表现出较低的溶解度并且常与 Fe-Mn-Al 等氧化物通过吸附或共沉淀等形式稳定存

在^[11,12]; 然而稻田长期处于一个相对稳定的厌氧环境, 这使得原先吸附在 Fe(III) 氧化物表面的 As(V) 被轻易地还原成 As(III) 进而解离释放出来^[13]. 这也是造成水稻能比其他陆生植物富集更多砷的重要原因之一. 再有, 土壤的一些溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 含有的特殊官能团 (如羧基、酚和酸性基团等) 可竞争性地参与到与其他金属离子吸附以减少对 As 有效吸附的活性位点, 提升了 As 的可迁移性. 还有, 水稻发达根系表面可生成具有高比表面的“铁膜”也是很大程度制约着水稻对 As 的生物富集, 这些 As 多以 As(V) 的形式存在, 而“铁膜”对 As(V) 的吸附与包裹又极大程度地限制了 As(V) 的迁移^[14]. 从土壤孔隙水渗出来的 As(V) 又进一步在根系“铁膜”附近富集并通过不定型 Fe-As 共沉淀物的形式结合存在. 因此, 根系“铁膜”也成为了淹水稻田中 As(V) 转化迁移的一个重要“缓冲过渡”区域^[15]. 另外, 元素磷和硅也相应地影响到水稻根系对 As(III) 的吸收. 比如, 研究表明施磷于富砷的稻田土壤后, 一定程度上能有效抑制了水稻根系对 As 的吸收^[16]; 与之相似, 在稻田土壤中施加硅酸盐也可有效抑制 As 在水稻等作物中的富集^[17].



改自文献[17,18]

图 1 淹水稻田土壤中砷迁移的主要路径

Fig. 1 Main pathways of arsenic mobilization in flooding paddy soils

相比之下, 在有菌条件下 (如图 1), 稻田土壤中微生物的生命活动很大程度上影响着 As 的赋存转化与迁移, 主要包括微生物介导 As 的甲基化、As(V) 还原与 As(III) 氧化^[9]. 淹水稻田中砷的生物甲基化多数发生在藻类等真核生物过程中^[19]. 稻田长期的淹水环境为异化金属还原菌 (dissimilatory metal reducing bacteria, DMRB) 的生长提供了有利条件, 其可以通过 As(V) 的细胞质还原以及

As(V) 的异化还原来完成^[20]. 前者是当 As(V) 进入细胞后, 通过 *ars* 等基因操纵子调控下将 As(V) 还原成 As(III), 并通过膜蛋白将其泵出细胞外从而达到解毒的目的^[21]. 后者是砷酸盐异化还原菌通过摄取有机质作为电子供体来获取能量并将 As(V) 作为电子受体而将 As(V) 还原成 As(III)^[22]. 在稻田复杂的生境条件下, DMRB 甚至可以在外源性 DOM 介导下加速对 Fe(III) 氧化

物的还原从而促使原先吸附在 Fe(III) 氧化物表面的 As 发生解离释放,增加了土壤孔隙水中溶解 As 的浓度^[23]. 因此,淹水的稻田长期处于厌氧条件为金属还原微生物还原 Fe(III) 氧化物促进 As(III) 释放提供了有利环境. 这也是淹水土壤中 Fe(II) 与 As(III) 占据优势的关键原因. 尽管如此,淹水稻田中依然存在可以参与对 As(III) 氧化或者固定的微生物类群. 虽然 As(III) 在有氧条件下发生化学氧化生成 As(V),但是在淹水环境下较低浓度的溶解氧对 As(III) 的化学氧化速率极其有限,其氧化的半衰期将近 1 年^[24]. 相比之下,一些金属氧化微生物可以通过利用 As(III) 或者 Fe(II) 作为电子供体,以 O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 等作为电子受

体参与到对 Fe(II) 或 As(III) 的氧化过程,从而有效抑制稻田土壤孔隙水中 As(III) 的迁移释放^[25]. 因此,通过微生物对 Fe(II) 或 As(III) 的氧化或固定成为了近年来稻田砷污染原位生物修复与治理所关注的焦点.

2 微生物对稻田土壤砷的固定作用

目前,微生物参与 As(III) 固定的主要途径有两条(如图 2):一种是通过亚铁 [Fe(II)] 氧化微生物驱动 Fe(II) 氧化成矿[如 Fe(III) 结晶氧化物],进而耦合固定 As(III)(间接途径)^[26];另一种是通过 As(III) 氧化微生物直接将 As(III) 氧化成 As(V)(直接途径)^[27].

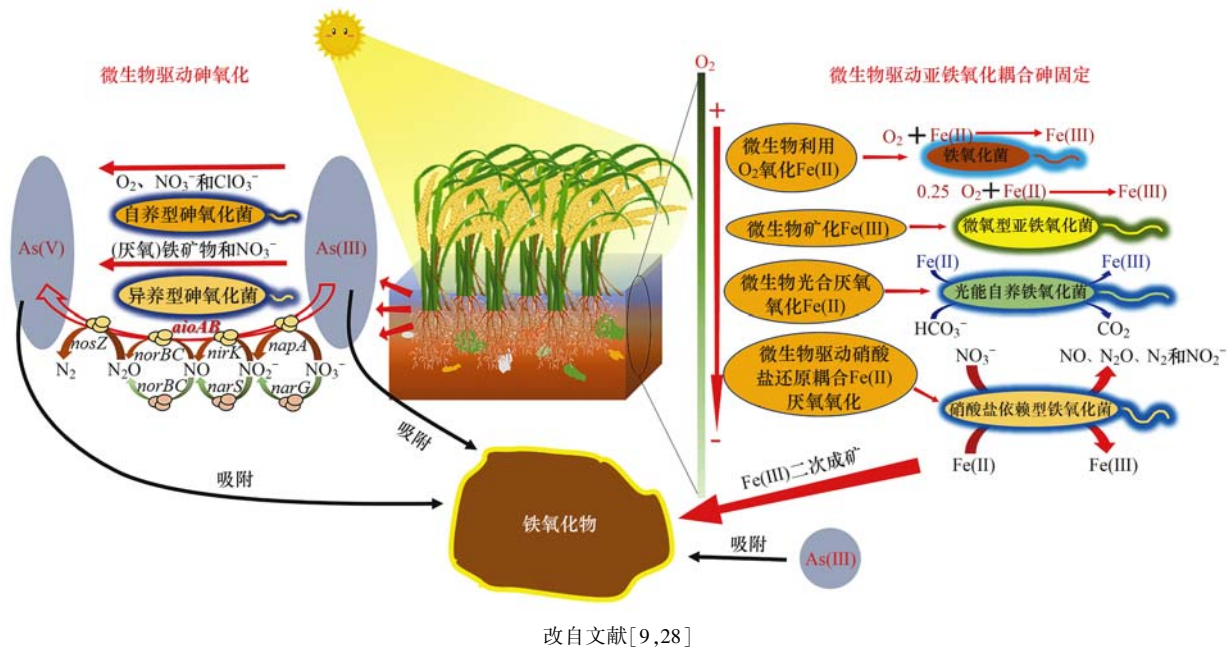


图 2 稻田土壤中金属氧化微生物参与 As(III)-Fe(II) 氧化固定的主要途径

Fig. 2 Main pathways involved in the oxidation and fixation of As(III)-Fe(II) by metal-oxidizing microorganisms in paddy soils

2.1 微生物介导 Fe(II) 氧化耦合砷固定

淹水稻田土壤中的 Fe(II) 氧化主要分为化学氧化和生物氧化. 当 pH 范围在 4~9 时, Fe(II) 可以被 O_2 化学氧化^[29]. 表 1 总结了参与 Fe(II) 氧化成矿的典型微生物类群、营养类型、成矿种类和微生物成矿位点等. 其中,微生物参与的 Fe(II) 氧化多发生在酸性或中性条件下,其过程主要包括(图 2):①在酸性或近中性环境中好氧菌利用 O_2 来直接氧化 Fe(II) ;②在微氧界面由微好氧菌氧化 Fe(II) 并生成 Fe(III) 的矿物;③在厌氧条件下,光能自养型铁氧化菌介导的光合 Fe(II) 氧化过程;④在厌氧条件下,硝酸盐还原菌耦合 Fe(II) 氧化等 4 个过程^[28]. 在淹水缺氧环境中, Fe(II) 的氧化更多是依靠光能自养型铁氧化菌和异养型硝酸盐依赖型铁氧化菌所驱动完成^[28]. 然而,随着土壤淹水深度

的增加,光强度也随之降低,这使得 Fe(II) 的微生物氧化多通过硝酸盐依赖型铁氧化菌所主导. 此类微生物氧化 Fe(II) 需要利用乙酸作为底物,同时将 NO_3^- 还原为 NO_2^- ,而反硝化的中间产物 NO_2^- 也参与 Fe(II) 的氧化过程,最后逐级脱氮生成 NO 、 N_2O 和 N_2 等^[30]. 该过程中 Fe(III) 容易生成 Fe(III) 次生矿物,从而与 As(III) 发生表面吸附、络合以及共沉淀^[31]. 值得关注的是:由于人类频繁使用化肥,这使得稻田土壤中铁迁移将伴随着与氮素截留转化的长期共存.

2.2 As(III) 氧化微生物介导的砷固定

与通过 Fe(II) 的微生物氧化实现砷固定不同的是,微生物介导的 As(III) 氧化是一种直接有效的砷固定方式. 该过程可以通过微生物直接将 As(III) 氧化成 As(V) 从而与 Fe(III) 氧化物发生吸附固

表 1 Fe(II) 氧化微生物驱动的Fe(II) 氧化成矿研究汇总

Table 1 Summary of ferrous oxide mineralization studies driven by ferrous oxide microorganisms				
营养类型	微生物种类	铁矿物种类	矿化部位	文献
混合营养型	<i>Pseudogulbenkiania</i> sp. 2002	蓝铁矿、水铁矿、磁铁矿和针铁矿	细胞外膜、细胞表面和周质	[32]
	<i>Hoeflea siderophila</i> Hfl	赤铁矿	细胞表面	[33]
	<i>Paracoccus ferrooxidans</i> SP-1	赤铁矿	细胞表面	[33]
	<i>Acidovorax</i> sp. BoFeN1	绿锈、针铁矿、磁铁矿和无定形氢氧化物	细胞外膜、细胞表面和周质	[32]
异养型	<i>Citrobacter freundii</i> PXL1	弱结晶性 Fe(III) 氧化物	细胞表面	[32]
	<i>Paracoccus ferrooxidans</i> ATCC 17741	针铁矿	细胞外膜、细胞表面和周质	[33]
	<i>Paracoccus ferrooxidans</i> Pd 1222	针铁矿		
	<i>Acidovorax</i> sp. 2AN	氢氧化铁	细胞表面	[32]
	<i>Acidovorax ebreus</i> TPSY	蓝铁矿	细胞外膜和周质	[33]
	<i>Dechlorosoma</i> sp. UWNR4	氢氧化铁	细胞表面	[32]
	<i>Rhodocyclaceae</i> sp. Paddy-1	无定形氢氧化物	细胞表面	[34]
	<i>Pseudomonas stutzeri</i> LS-2	纤铁矿	细胞表面和周质	[35]
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	施威特曼石和黄铁矾	细胞外膜	[36]
自养型	<i>Pseudomonas</i> sp. W1	褐铁矿	细胞表面和周质	[37]
	<i>Azospira bacterium</i> TR1	黄铁矿	细胞表面和周质	[32]

定. 表 2 总结了关于参与砷氧化的重要微生物类群、营养类型和生长代谢方式等, 主要分为化能自养型砷氧化菌与异养型砷氧化菌^[22]. 在好氧或者厌氧条件下, 化能自养型砷氧化菌可通过以 As(III) 作为电子供体及以 O₂、NO₃⁻ 和 ClO₃⁻ 等作为电子受体, 将 CO₂ 同化固定合成细胞物质以支持自身的细胞生长^[27,38]. 已报道的关于自养型砷氧化菌多数是以 *aio* 型基因家族所表达为主, 包括几种常见与亚砷酸氧化酶相关的编码基因 *aioA*、*aioB*、*aioAB* 和 *aioE* 等^[39]. 此外, 在少数自养型砷氧化菌(如

Alkalilimnicola ehrlichii) 中也发现存在一种新型的氧化酶 ArxA, 由基因 *arxA* 编码而成, 但该基因表达诱导的微生物砷氧化过程仅在厌氧条件下反应^[40]. 相比之下, 异养型砷氧化菌则必须依靠消耗有机底物作为能量供给来源来维持生长. 这类微生物多数是通过外周质的砷氧化酶表达将细胞外围的 As(III) 进行氧化以降低胞外环境砷的暴露水平. 位于异养型砷氧化菌外细胞周质上的砷氧化酶功能基因是由负责编码大亚基 AoxB 和小亚基 AoxA 亚砷酸氧化酶的基因组成^[41].

表 2 砷氧化微生物研究汇总

Table 2 Summary of arsenic-oxidizing bacterias			
营养类型	代谢类型	代表性物种	文献
自养型	厌氧反硝化型	<i>Paracoccus nüstensis</i> SY、 <i>Alkalilimnicola ehrlichii</i> strain MLHE- 1 和 <i>Sinorhizobium</i> sp. strain DAO10	[42]
	好氧型	<i>Pseudomonas taiwanensis</i> 、 <i>Thiomonas. arsenivorans</i> 和 <i>Rhizobium</i> strain NT-26	[43 ~ 45]
	光合型	<i>Ectothiorhodospira</i> sp. Strain PHS-1、 <i>Ectothiorhodospira</i> sp. Strain MLW-1 和 <i>Ectothiorhodospira</i> sp. Strain BSL-9	[25]
异养型	厌氧反硝化型	<i>Paracoccus</i> sp. SY、 <i>Alcaligenes</i> sp. strain RS- 19 和 <i>Hydrogenophaga</i> sp. strain NT-14	[42,43]
	好氧型	<i>Thermus</i> 3As、 <i>Agrobacterium tumefaciens</i> GW4 和 <i>Variovorax</i> sp. strain MM-1	[39,46,47]
	光合型	<i>Bacillus flexus</i> ASO-6	[41]

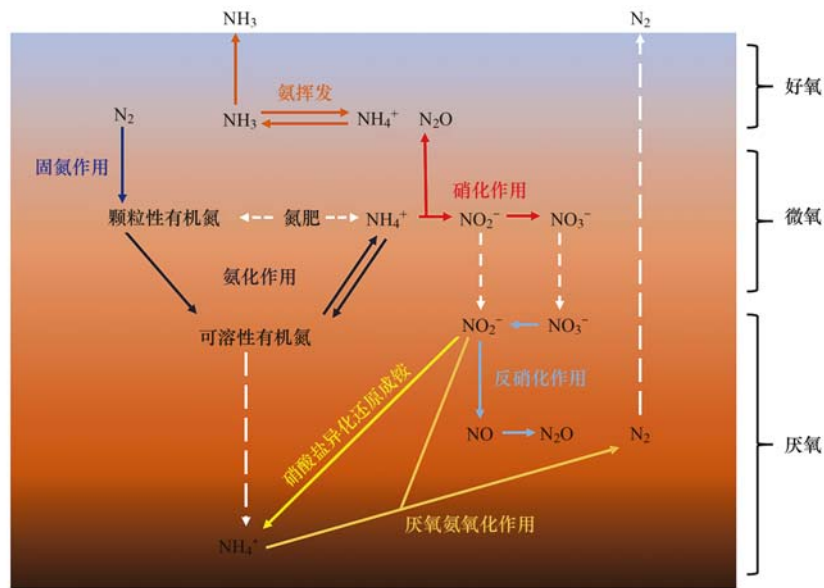
3 氮素对淹水稻田土壤中砷的迁移转化影响

氮素在土壤的截留形态及分配一直是农学、土壤学和植物营养学长期关注的重点^[48]. 这不仅影响到作物氮肥的利用率, 甚至可能影响到关键生境下其他微生物的代谢活性及功能^[49]. 酰胺态氮肥(如尿素)和铵态氮肥(如氯化铵)是水稻生产中最常用的氮素保肥剂^[50]. 当施用氮素保肥剂至稻田后容易被水解成铵态氮(NH₄⁺-N), 经过氨氧化微生物的作用最后多以硝态氮(NO₃⁻-N)的形式保留下来. 尽管

近年来科研人员通过对氮素各个转化过程的研究提升了对同一体系中同化-硝化-反硝化等过程的关联作用及其交互影响的认识(图 3), 但目前对稻田土壤氮素截留形态及其分配特征与微生物驱动的砷-铁转化迁移过程的响应关系及潜在的环境效应都尚不明确.

3.1 NH₄⁺-N对稻田土壤砷迁移的影响

氨氮是氮肥输入稻田后经水解后得到的最直接产物. 稻田复杂环境下物理与化学条件为土壤中 As-Fe 的释放创造了可能. 比如, 前期的研究发现稻



改自文献[51]

图3 淹水水稻土中微生物参与氮素循环的过程

Fig. 3 Microbial activities participating in the cycle process of nitrogen in flooding paddy soils

田中 Eh 与土壤孔隙水中 Fe(II)-As(III) 的释放水平呈负相关关系^[52]。首先,当氨氮浸入淹水稻田后一定程度上降低了土壤的 Eh 值^[53],这就意味着从土壤孔隙水中所释放出的 Fe(II)-As(III) 水平将得到显著提升。再有,土壤中砷释放不是由单一微生物所调控的,而有可能是多种微生物协同参与下完成的。尽管稻田在淹水期发生氨氧化作用的效率较低,但是由于淹水表层存在一定浓度的溶解氧为氨氧化微生物的活动代谢创造条件。这一定程度上促使了富集在表层土壤的 Fe(III) 氧化物接收了从氨氧化过程释放出的电子被还原成 Fe(II),从而促进了表层土壤 As(III) 的释放。同时,被还原释放出的 Fe(II) 在表层的水气交互界面上形成“铁膜”,从而又抑制住了 As(III) 的迁移^[54]。随着淹水深度的增加,Fe(III) 氧化物与 NH_4^+ 又参与到了微生物介导的厌氧铁氨氧化 (FeAMMOX) 过程当中^[55]。这使得溶解在土壤孔隙水中的 As(III) 浓度又进一步升高。因此,在氮素转化微生物的参与下,淹水稻田土壤中砷迁移的主要表现特征:在水气交界层的 As(III) 释放是先升高后降低,而 As(III) 的释放会随着淹水层加深则逐渐升高。

3.2 NO_3^- -N 对稻田土壤砷迁移的影响

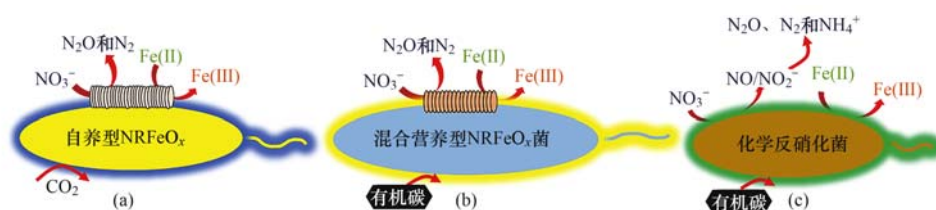
当氮素以保肥剂施入至稻田后容易被水解成 NH_4^+ -N,经过氨氧化化微生物的作用最后多以 NO_3^- -N 及部分 NO_2^- -N 的形式保留下来。硝酸盐进入稻田土壤后对砷迁移的影响主要可以通过物理化学过程与生物过程进行联合调控。首先,前期研究表明随着 NO_3^- -N 释放到稻田土壤后将显著提升

土壤 Eh,从而有效抑制了 As(III) 的释放。其次,溶解的 NO_3^- 又可作为电子受体更容易替代稻田土壤中难溶的 Fe(III) 氧化物,从而有效地抑制了 Fe(III) 的还原溶解释放。这一定程度上阻断了原本吸附或共沉淀在 Fe(III) 氧化物表面的 As(III) 的解离释放。

再有,金属氧化菌耦合硝酸盐还原是降低淹水稻田土壤中 As(III) 释放的最关键因素。微生物驱动硝酸盐还原耦合 As(III) 氧化的机制在 2.2 节已作详细阐述。现阶段,微生物驱动 NO_3^- 还原耦合 Fe(II) 氧化机制是稻田土壤 As(III) 固定氧化研究所关注的焦点。早前,Bryce 等^[32]报道了稻田土壤中的 Fe(II) 氧化菌(如 *Acidovorax* sp. strain BoFeN1 和 *Pseudogulbenkiania* sp. 2002 等)在中性 pH 条件下,Fe(II) 氧化菌能驱动 NO_3^- 还原成 NO_2^- 、 N_2O 与 N_2 并耦合 Fe(II) 氧化,而 Fe(II) 氧化的产物(蓝铁矿或菱铁矿等)又有效地抑制了 As(III) 迁移。已开展的微生物调查研究证实了微生物厌氧驱动硝酸盐还原耦合 Fe(II) 氧化 (nitrate-reducing Fe(II) oxidation, NRFeO_x) 存在 3 种不同的代谢途径(如图 4)^[32]。对于一些化能无机自养型 NRFeO_x 菌可分别将 Fe(II) 与 NO_3^- 作为唯一电子供体与电子受体,必须在特定酶促反应下同化 CO_2 来合成细胞物质,以促进细胞生长[图 4(a)]。此类微生物多分布在 Gallionellaceae 科。相比之下,混合营养型的 NRFeO_x 菌则必须依赖于有机碳源作为能量来源,在部分酶催化下实现对 NO_3^- 还原耦合 Fe(II) 氧化[图 4(b)]。值得关注的是:微生物驱动硝酸盐还原耦合

Fe(II)氧化的过程[图4(a)和4(b)]也常伴随着非生物作用[图4(c)]同时发生. 这种非生物作用被定义为化学反硝化过程(Chemodenitrification), 在无需依赖酶促的反应条件下, 通过反硝化过程中产生的中间产物 NO_2^- 将Fe(II)氧化并生成 N_2O . 甚至有些学者认为在有些微生物中发生化学反硝化驱动的Fe(II)氧化贡献甚至要高于酶促介导的生物氧化作用. 比如, Zhang等^[56]在2020报道了分别将

亚硝酸还原酶编码基因 *nirK* 敲除及过表达达到两株异养型As(III)氧化菌(*Ensifer* sp. ST2 和 *Paracoccus* sp. QY30)后发现: 缺陷株 ST2^{*nirK*} 培养体系中Fe(II)的氧化只能依靠累积的 NO_2^- 实现化学氧化, 而过表达株 QY30::*nirK* 体系却因 NO_2^- 完全消耗则无法实现自身对Fe(II)的微生物氧化. 这意味着 NO_2^- -N的累积了对某些金属氧化微生物驱动Fe(II)氧化是重要的先决条件.



(a) 化能自养型 NRFeO_x 菌驱动Fe(II)氧化, (b) 混合营养型 NRFeO_x 菌驱动Fe(II)氧化,

(c) 化学反硝化菌驱动Fe(II)氧化; 改自文献[32]

图4 微生物厌氧驱动硝酸盐还原耦合Fe(II)氧化的代谢途径

Fig. 4 Metabolic pathway of nitrate reduction coupled with Fe(II) oxidation driven by microorganisms

3.3 NO_x^- -N/ NH_4^+ -N对稻田土壤砷迁移的影响

由于受淹水条件及深度影响, 氮素在稻田土壤中的截留形态与分配是个动态的过程. 已开展的研究多集中关注单一形态的氮素对稻田土壤的砷迁移影响. 然而, 当氨氮与硝态氮占比在一个较有利的条件下, 相关氮素转化的微生物又是如何参与到As(III)-Fe(II)迁移及固定过程中呢? 现阶段关于此方面的研究报道还相对较少. 对此, 笔者就已开展的相关工作做了初步总结并就潜在机制作初步探讨.

首先, NO_2^- -N是硝化与反硝化过程中的中端产物, 其在稻田土壤含量较低且难以蓄积. 因此, NO_2^- 在稻田土壤中的含量一定程度上决定了氮的流向. 尽管 NO_2^- 多以中间产物的形式存在, 但其与 NH_4^+ 共存的缺氧条件下却为厌氧氨氧化菌的代谢提供了有利生长代谢来源. 在淹水缺氧条件下, 这些自养型厌氧氨氧化菌可将 CO_2 作为碳源, 以 NO_2^- 为电子受体及 NH_4^+ 作为电子供体反应生成 N_2 和 H_2O ^[57]. 其次, 厌氧氨氧化在海洋、河口和稻田等环境中都得到证实^[58~60]. 再者, 有研究发现我国南方稻田土壤中厌氧氨氧化菌的丰度(以基因拷贝数/干土计)高达 $1.2 \times 10^4 \sim 9.6 \times 10^4$ 个·g⁻¹, 并且*Kuenenia*和*Brocadia*在属水平上占比高^[61]. 由于As-Fe的固定/迁移受到土壤溶液中氮素底物的影响(如3.1节和3.2节所述), 而这其中 NO_x^- -N和 NH_4^+ -N又可作为厌氧氨氧化过程的前端反应物. 这一定程度上启发人们设想淹水稻田土壤中发生的厌氧氨氧化过程与微生物参与的As-Fe迁移或固定过

程之间的交互作用产生关联.

那么, 当氮素中 NO_x^- -N和 NH_4^+ -N的计量学占比在一个较有利的条件下, 厌氧氨氧化细菌又是如何与硝酸盐还原依赖型金属氧化菌驱动As(III)-Fe(II)固定产生响应机制的呢? 有研究证实了*Brocadia*、*Kuenenia*和*Anammoxoglobus*这3种厌氧氨氧化菌可通过异化硝酸盐还原耦合铵盐氧化生成低分子有机酸^[62~64]. 这就意味着在共培养体系中可能会为多数异养型金属氧化菌的生长提供了有利碳源. 再者, Strous等^[65]在Nature报道了1株厌氧氨氧化菌*Kuenenia stuttgartiensis*可以参与到厌氧铁锰氧化. 同时, Ding等^[66]研究发现: 特定水平Fe(II)(0.09~0.12 mmol·L⁻¹)对反应器中厌氧氨氧化菌的丰度及活性有促进作用. 但是, 厌氧氨氧化菌是如何参与Fe(II)氧化, 特别是能否有效参与到As(III)的固定过程中还鲜见报道. 以上发现一定程度上使笔者有理由去推测厌氧氨氧化细菌有可能参与到土壤中As-Fe固定中. 然而, 在淹水稻田土壤中厌氧氨氧化细菌与金属氧化菌所驱动As(III)-Fe(II)氧化固定的互作响应机制却鲜见报道. 当前, 稻田土壤厌氧氨氧化在氮素循环研究中已取得了新突破, 而稻田土壤中的厌氧氨氧化与金属氧化微生物驱动的砷固定响应过程也将是未来土壤污染防治工作的新内容及新方向. 这其中所发生的环境效应及机制更有待进一步验证.

4 稻田土壤中参与砷-氮素转化的关键微生物及功能基因

近年来, 随着生物信息学技术的迅猛发展, 对土

壤微生物的多样性认识也到达了一个新的高度,这也加快了解码土壤微生物组的环境功能新的进展.特别是,宏基因组测序技术的开发将更有利于挖掘土壤微生物组的代谢潜能,为深入理解土壤微生物组的环境生态功能提供重要技术支撑.表3列出了稻田土壤中参与As-Fe迁移及氮素转化的关键微生物类群及其功能基因,主要涉及到As-Fe的氧化还原,As的甲基化与氮素的硝化、反硝化及厌氧氨氧化等过程.这些工作很大程度提升了对土壤中As-Fe-N的微生物转化过程及其分子机制的认识,促进了对单一污染物的转化朝着交叉互补与协同转化方向过渡,有利于从多维度视角去揭示微生物组在土壤污染修复治理的协同作用机制.早前,Xiao等^[67]采用宏基因组测序技术揭示了几种参与稻田土壤中砷转化的重要微生物类群及砷转化基因丰度;Sul等^[68]利用宏基因组测序技术发现金属还原微生物*Geobacter*属也携带有固氮基因*nifA*,是稻田土壤中异化NO₃⁻还原成NH₄⁺的主要功能微生物.再有,Li

等^[69]通过宏基因组拼接技术发现在稻田土壤中*Azoarcus*和*Pseudogulbenkiania*可以通过将NO₃⁻还原成NO₂⁻、NO和N₂O从而参与As(Ⅲ)氧化过程中.最近,Li等^[70]通过扩增子测序和宏基因组分箱联合¹⁵N-DNA-SIP技术验证了高砷土壤中微生物*Serratia*参与砷氧化驱动生物固氮的代谢途径.以上生物多样性的发现也丰富了关于稻田土壤中参与砷转化固定过程中关键物种之间互作联系的认识,对深入理解氮素介入微生物参与砷转化的扰动效应过程及作用机制具有重要意义.以上关键微生物类群的发现一定程度上也可以用于作为评估土壤生态功能的重要特征指示参数.在未来的研究中可通过多组学技术的联用开展具有代谢协同性及功能互补性的土壤微生物组,解析土壤微生物组对氮素转化及砷固定的共代谢过程及分子机制,构建并设计修复型合成微生物组,以评估土壤合成微生物组修复过程的生态潜能,为土壤砷污染的可持续原位生物修复提供科学依据.

表3 稻田土壤中参与As-Fe迁移和氮素转化的关键微生物类群及其功能基因

Table 3 Key microbial members and relating functional genes participating in As-Fe mobilization and nitrogen transformation in flooding paddy soils				
元素	反应类型	功能基因	代表菌种	文献
砷转化	砷甲基化	<i>arsM</i> 、 <i>WaarsM</i> 和 <i>RiMT-11</i>	<i>Cephalothecium roseum</i> 、 <i>Sterigmatocystis ochracea</i> 、 <i>Westerdykella aurantiaca</i> 和 <i>Agrobacterium tumefaciens</i>	[71,72]
	砷氧化	<i>aioABE</i> 和 <i>arxA</i>	<i>Paracoccus niistensis</i> SY、 <i>Rhizobium</i> strain NT-26、 <i>Thermus</i> 3As和 <i>Bacillus flexus</i> ASO-6	[41,42,46]
	砷还原	<i>arrAB</i> 、 <i>arsABCDR</i> 、 <i>ACR3</i> 和 <i>cymA</i>	<i>Desulfosporosinus</i> sp. Strain Y5、 <i>Desulfuromonas</i> WB3、 <i>Geobacter</i> sp. OR-1和 <i>Bacillus selenitireducens</i> strain MLS10	[9,43,73]
铁转化	铁氧化	<i>feoAB</i> 、 <i>mtrA</i> 、 <i>omcB</i> 和 <i>fur</i>	<i>Acidovorax</i> sp. Strain BoFeN1、 <i>Pseudogulbenkiania</i> sp. strain 2002、 <i>hodopseudomonas palustris</i> TIE-1和 <i>Sideroxydans lithotrophicus</i> ES-1	[32,74]
	铁还原	<i>macA</i> 、 <i>afuABC</i> 、 <i>mtrABCF</i> 、 <i>cymA</i> 、 <i>omeBE</i> 和 <i>ppcA</i>	<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1、 <i>Acidiphilium</i> sp. SJH、 <i>Ferroglobus placidus</i> 和 <i>Geoglobus ahangari</i>	[32,75,76]
氮转化	硝化反应	<i>amoABC</i> 和 <i>nxrAB</i>	<i>Nitrosospira</i> 、 <i>Nitrosococcus mobilis</i> 和 <i>Thaumarchaeota</i>	[51,77]
	反硝化反应	<i>nap</i> 、 <i>nar</i> 、 <i>nir</i> 和 <i>norBC</i>	<i>Flavisolibacter ginsengisoli</i> 、 <i>Azoarcus</i> sp.、 <i>Caulobacter</i> sp.和 <i>Pseudogulbenkiania</i> sp.	[27]
	厌氧氨氧化	<i>hzo</i> 、 <i>hzsABC</i> 和 <i>hdh</i>	<i>Acidimicrobiaceae</i> sp. A6、 <i>Acidimicrobiaceae bacterium</i> A6、 <i>Geobacter</i> 和 <i>Kuenenia stuttgartiensis</i>	[78~81]

5 稻田砷污染的微生物修复技术

土壤微生物组是维持土壤安全与健康的核心,利用土壤微生物组来提高土壤健康水平对可持续农业发展及保护土壤生态环境具有重要意义.现阶段,稻田中氮素转化微生物与As(Ⅲ)-Fe(Ⅱ)氧化固定微生物之间的互作研究已经取得了一定的进展.因此,如何通过调控稻田土壤中微生物组之间的协调互作,提升微生物组在稻田土壤中的稳定性及适应能力并使其在生态系统中发挥更大的作用以提高固砷效率,从而改善土壤的健康质量将是未来稻田土壤中“砷-氮素-微生物”互作研究所需思考和关注的焦点.综合前期的研究结论不难发现利用微生物将

稻田土壤的砷氧化固定是一种有效、绿色且廉价可行的修复技术,可最大限度地降低修复时对环境扰动,对未来稻田土壤的砷污染治理有一定应用前景.需要指出的是:现阶段报道关于土壤中微生物固砷修复的工作多仍局限在实验室小型研究或田间实验阶段^[82~84],距离将该技术投入到实际治理中仍存在一定差距.

为进一步提升该项技术在土壤砷污染治理的应用,未来的工作可尝试从以下5个方面进行提升:①微生物是稻田土壤生态系统中元素循环的重要驱动者,通过优化土壤微生物组的多样性是保证土壤质量安全的重要前提,也是提升稻田土壤微生物固砷的关键环节.比如,可通过运用核心物种接种的微

生物组工程技术以直接调节土壤中微生物类群的关系,减少不利微生物的干扰,进而招募有利于砷固定的功能微生物集群,从而提升固砷效果^[85]。②应更大幅度地从天然水稻土壤中分离鉴定出具有固砷能力的微生物菌群,尤其是最大限度地挖掘土壤中可钝化金属离子的微生物类群,研究微生物成矿作用机制及钝化规律,特别是筛选出有利的外源环境因子(如添加铁基或者二氧化硅插层生物炭等)与内源性菌群的适配性将有望提升微生物成矿的效率^[86,87]。③砷在稻田土壤还可以通过特定的功能微生物(如特定的细菌、真菌、真核藻类和古菌等)或者藻类-真菌共生体发生甲基化作用从而生成毒性更低的有机砷化合物(如 MMA、DMA 和 TMA)^[88~92];同时,砷也可以通过微生物(如硫酸盐还原菌等)被转化为挥发性的气态 As(Ⅲ)化合物(如 AsH₃、MA₃H₃、DMA₃H₃ 和 TMA₃)从而在空气 中被稀释^[93,94],这使得稻田土壤中所累积的砷浓度大大降低。因此,通过微生物的转化作用实现从淹水稻田土壤的无机 As(Ⅲ)→甲基砷→挥发性气态砷可以大大地降低了稻田土壤中砷的生物有效性,这是一种微生物修复法来解决稻田土壤砷污染的有效途径。④在微生物个体层面上,可借助于基因编辑与合成生物学技术等对 As(Ⅲ)-Fe(Ⅱ)氧化微生物进行理性定向改造以提升微生物的耐砷能力^[95];可通过修饰调控微生物硝化-反硝化过程中的基因元件(如质粒与转座子)以减少稻田温室气体 N₂O 的产生^[96]。此外,⑤在微生物与矿物之间的生物-非生物转化过程层面上,可以分别从厌氧-好氧、光合-非光和有机-无机等交替界面着手开展关于微生物对砷转化及其固定的作用机制研究^[97,98]。⑥探究土壤中的活性生物组分(如微生物胞外聚合物)、植物根系分泌物和土壤有机物等有机质对 As-Fe-Mn 等元素发生成核-沉淀-重结晶的过程,提升微尺度上对砷的专性吸附,从而降低稻田土壤砷的生物有效性。

6 结论与展望

着眼于“十四五”,我国土壤污染防治逐渐导向改善土壤环境质量,推进土壤污染防治的各项任务。稻田砷污染问题已经得到关注并且极其迫切需要对其进行有效防控。稻田土壤中的氮素转化过程调控着功能微生物的群落结构及其代谢活性,并影响着相关功能基因的表达及土壤的物理和化学条件,对微生物的固砷产生扰动效应。另外,稻田施肥后氨转化生成的中间产物(NO₂⁻)和完全产物(NO₃⁻)在淹水缺氧条件下又继续被用于其他微生物所主导的氮转化途径中的反应底物,包括反硝化、硝酸盐还

原耦合 As(Ⅲ)-Fe(Ⅱ)氧化及厌氧氨氧化。如果能够 有效利用淹水稻田土厌氧氨氧化过程,这对于减少稻田中 CH₄ 和 N₂O 等温室气体排放并助力“碳减排”等有着重要的生态学意义。

鉴于现阶段已开展关于稻田土壤中微生物参与 的砷固定的机制研究,笔者在此提出未来工作可拓展 的 3 个方面内容。

(1) 在纯菌层面上,关于微生物如何调控 NO₃⁻ 还原与砷固定的分子机制仍有待进一步完善。尽管 现有少部分研究通过转录组学等技术已初步关联了 一些纯菌中可参与到 NO₃⁻ 还原耦合 Fe(Ⅱ)氧化可 能的功能基因,但仍尚未找到直接可参与 Fe(Ⅱ)氧 化的功能基因,其代谢机制仍有待明确。未来的工作 可通过基因敲除等分子技术构建缺陷株以进一步锚 定调控 NO₃⁻ 还原 Fe(Ⅱ)氧化菌中氮代谢和 Fe(Ⅱ) 氧化相关的功能基因。

(2) 在微生物的代谢层面上,鉴于稻田长期处 于碳-氮富集的生境环境中,现阶段的研究多数关注 于异养型微生物参与 NO₃⁻ 还原耦合 As(Ⅲ)氧化的 过程。建议未来的工作可通过结合碳同位素及宏基 因组等技术来探究自养条件下淹水稻田中硝酸盐还 原耦合砷氧化的微生物代谢机制,以期拓宽对参与 砷固定微生物类群的代谢模式认识。

(3) 在土壤安全质量上,可结合分子生物信息 学及 Fe(Ⅱ)-As(Ⅲ)转化动力学研究,联动评价氮 素转化耦合 Fe(Ⅱ)-As(Ⅲ)氧化固定的关联效应, 进一步完善微生物介导 Fe(Ⅱ)-As(Ⅲ)氧化固定的 电子传递机制。构建综合评估模型对温室气体排放 与氮素损耗及 Fe(Ⅱ)-As(Ⅲ)氧化固定进行关联分 析及关键指标评价,协同稻田生态功能绿色发展的 目标,以土壤质量的绿色环境与资源预制为约束,定 量设计绿色稻田农业发展解决方案,分析稻田砷污 染绿色治理的关键技术及途径。

参考文献:

- [1] 纪冬丽,孟凡生,薛浩,等. 国内外土壤砷污染及其修复技术现状与展望[J]. 环境工程技术学报, 2016, 6(1): 90-99.
Ji D L, Meng F S, Xue H, et al. Situation and prospect of soil arsenic pollution and its remediation techniques at home and abroad[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2016, 6(1): 90-99.
- [2] 王玉军,刘存,周东美,等. 客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状——关于《全国土壤污染状况调查公报》中有关问题的讨论和建议[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8): 1465-1473.
Wang Y J, Liu C, Zhou D M, et al. A Critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China: Discussion and suggestion of relevant issues on report on the national general survey of soil contamination [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(8): 1465-1473.
- [3] 张涛,李承健. 中国农业高质量发展面临的挑战和解决途径

- [J]. 重庆理工大学学报(社会科学), 2022, **36**(3): 11-21.
- Zhang T, Li C J. Challenges and solutions to high-quality development of agriculture in China[J]. Journal of Chongqing University of Technology (Social Science), 2022, **36**(3): 11-21.
- [4] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(2): 750-759.
- [5] Qiao J T, Li X M, Li F B, *et al.* Humic substances facilitate arsenic reduction and release in flooded paddy soil [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(9): 5034-5042.
- [6] Zhu Y G, Yoshinaga M, Zhao F J, *et al.* Earth abides arsenic biotransformations[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2014, **42**: 443-467.
- [7] Gorny J, Billon G, Lesven L, *et al.* Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: a review [J]. Science of the Total Environment, 2015, **505**: 423-434.
- [8] Hinson A L, Feagin R A, Eriksson M, *et al.* The spatial distribution of soil organic carbon in tidal wetland soils of the continental United States[J]. Global Change Biology, 2017, **23**(12): 5468-5480.
- [9] 黄思映, 杨旭, 钱久李, 等. 微生物影响稻田土壤中砷转化研究进展[J]. 土壤, 2021, **53**(5): 890-898.
- Huang S Y, Yang X, Qian J L, *et al.* Advances in transformation of arsenic in paddy fields mediated by microorganisms[J]. Soils, 2021, **53**(5): 890-898.
- [10] Wang Y, Zhu Y C, Zhang S X, *et al.* What could promote farmers to replace chemical fertilizers with organic fertilizers? [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **199**: 882-890.
- [11] Sarwar T, Khan S, Muhammad S, *et al.* Arsenic speciation, mechanisms, and factors affecting rice uptake and potential human health risk: a systematic review [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, **22**, doi: 10.1016/j.eti.2021.101392.
- [12] Souza T G F, Freitas E T F, Mohallem N D S, *et al.* Defects induced by Al substitution enhance As(V) adsorption on ferrihydrites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **420**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126544.
- [13] Majumdar A, Bose S. A Glimpse on uptake kinetics and molecular responses of arsenic tolerance in rice plants[A]. In: Hasanuzzaman M, Nahar K, Fujita M (Eds.). Mechanisms of Arsenic Toxicity and Tolerance in Plants [M]. Singapore: Springer, 2018. 299-315.
- [14] Majumdar A, Kumar J S, Sheena, *et al.* Agricultural water management practices and environmental influences on arsenic dynamics in rice field[A]. In: Srivastava S (Ed.). Arsenic in Drinking Water and Food[M]. Singapore: Springer, 2020. 425-443.
- [15] Hu M, Sun W M, Krumins V, *et al.* Arsenic contamination influences microbial community structure and putative arsenic metabolism gene abundance in iron plaque on paddy rice root [J]. Science of the Total Environment, 2019, **649**: 405-412.
- [16] Singh S B, Srivastava P K. Bioavailability of arsenic in agricultural soils under the influence of different soil properties [J]. SN Applied Sciences, 2020, **2**(2): 153.
- [17] 吴川, 安文慧, 薛生国, 等. 土壤-水稻系统砷的生物地球化学过程研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(7): 1429-1439.
- Wu C, An W H, Xue S G, *et al.* Arsenic biogeochemical processing in the soil-rice system [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(7): 1429-1439.
- [18] Hussain M M, Bibi I, Niazi N K, *et al.* Arsenic biogeochemical cycling in paddy soil-rice system: Interaction with various factors, amendments and mineral nutrients[J]. Science of the Total Environment, 2021, **773**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145040.
- [19] Reid M C, Maillard J, Bagnoud A, *et al.* Arsenic methylation dynamics in a rice paddy soil anaerobic enrichment culture[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(18): 10546-10554.
- [20] 钟松雄, 何宏飞, 陈志良, 等. 水淹条件下水稻土中砷的生物化学行为研究进展[J]. 土壤学报, 2018, **55**(1): 1-17.
- Zhong S X, He H F, Chen Z L, *et al.* Advancement in study on biochemical behavior of arsenic in flooded paddy soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, **55**(1): 1-17.
- [21] Zhang S Y, Williams P N, Luo J M, *et al.* Microbial mediated arsenic biotransformation in wetlands [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2017, **11**(1), doi: 10.1007/s11783-017-0893-y.
- [22] Kumari N, Jagadevan S. Genetic identification of arsenate reductase and arsenite oxidase in redox transformations carried out by arsenic metabolising prokaryotes - A comprehensive review [J]. Chemosphere, 2016, **163**: 400-412.
- [23] Qiao J T, Li X M, Li F B. Roles of different active metal-reducing bacteria in arsenic release from arsenic-contaminated paddy soil amended with biochar [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **344**: 958-967.
- [24] Eary L E, Schramke J A. Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen[M]. In: Melchior D C, Bassett R L (Eds.). Chemical Modeling of Aqueous Systems II [M]. Washington: American Chemical Society, 1990.
- [25] McCann S H, Boren A, Hernandez-Maldonado J, *et al.* Arsenite as an electron donor for anoxygenic photosynthesis: description of three strains of *Ectothiorhodospira* from mono lake, California and big soda lake, Nevada[J]. Life, 2017, **7**(1), doi: 10.3390/life7010001.
- [26] Tong H, Zheng C J, Li B, *et al.* Microaerophilic oxidation of Fe(II) coupled with simultaneous carbon fixation and As(III) oxidation and sequestration in karstic paddy soil [J]. Environmental Science & Technology, 2021, **55**(6): 3634-3644.
- [27] Wu Y F, Chai C W, Li Y N, *et al.* Anaerobic As(III) oxidation coupled with nitrate reduction and attenuation of dissolved arsenic by *Noviherbaspirillum* species [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2021, **5**(8): 2115-2123.
- [28] 陈蕾, 张洪霞, 李莹, 等. 微生物在地球化学铁循环过程中的作用[J]. 中国科学: 生命科学, 2016, **46**(9): 1069-1078.
- Chen L, Zhang H X, Li Y, *et al.* The role of microorganisms in the geochemical iron cycle[J]. Scientia Sinica Vitae, 2016, **46**(9): 1069-1078.
- [29] Fan Y R, Zheng C L, Liu H X, *et al.* Effect of pH on the adsorption of arsenic(V) and antimony(V) by the black soil in three systems: Performance and mechanism[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.110145.
- [30] Jamieson J, Prommer H, Kaksonen A H, *et al.* Identifying and quantifying the intermediate processes during nitrate-dependent iron(II) oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(10): 5771-5781.
- [31] Wang X Q, Liu T X, Li F B, *et al.* Effects of simultaneous

- application of ferrous iron and nitrate on arsenic accumulation in rice grown in contaminated paddy soil[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2018, **2**(2): 103-111.
- [32] Bryce C, Blackwell N, Schmidt C, *et al.* Microbial anaerobic Fe(II) oxidation – ecology, mechanisms and environmental implications[J]. Environmental Microbiology, 2018, **20**(10): 3462-3483.
- [33] Liu T X, Chen D D, Li X M, *et al.* Microbially mediated coupling of nitrate reduction and Fe(II) oxidation under anoxic conditions[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2019, **95**(4): 1-12.
- [34] Hu M, Chen P C, Sun W M, *et al.* A novel organotrophic nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing bacterium isolated from paddy soil and draft genome sequencing indicate its metabolic versatility [J]. RSC Advances, 2017, **7**(89): 56611-56620.
- [35] Li S, Li X M, Li F B. Fe(II) oxidation and nitrate reduction by a denitrifying bacterium, *Pseudomonas stutzeri* LS-2, isolated from paddy soil[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, **18**(4): 1668-1678.
- [36] Quatrini R, Johnson D B. Acidithiobacillus ferrooxidans [J]. Trends in Microbiology, 2019, **27**(3): 282-283.
- [37] Zhang H N, Wang H Y, Yang K, *et al.* Autotrophic denitrification with anaerobic Fe²⁺ oxidation by a novel *Pseudomonas* sp. W1[J]. Water Science & Technology, 2015, **71**(7): 1081-1087.
- [38] Li X F, Hou L J, Liu M, *et al.* Evidence of nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled with ferric iron reduction in an intertidal wetland [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(19): 11560-11568.
- [39] Wang Q, Han Y S, Shi K X, *et al.* An oxidoreductase AioE is responsible for bacterial arsenite oxidation and resistance [J]. Scientific Reports, 2017, **7**(1), doi: 10.1038/srep41536.
- [40] Mondal S, Pramanik K, Ghosh S K, *et al.* Unraveling the role of plant growth-promoting rhizobacteria in the alleviation of arsenic phytotoxicity: a review [J]. Microbiological Research, 2021, **250**, doi: 10.1016/j.micres.2021.126809.
- [41] Das S, Jean J S, Chou M L, *et al.* Arsenite-oxidizing bacteria exhibiting plant growth promoting traits isolated from the rhizosphere of *Oryza sativa* L.: implications for mitigation of arsenic contamination in paddies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **302**: 10-18.
- [42] Zhang J, Zhou W X, Liu B B, *et al.* Anaerobic arsenite oxidation by an autotrophic arsenite-oxidizing bacterium from an arsenic-contaminated paddy soil [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(10): 5956-5964.
- [43] Mehdi S E H, Amen R, Ali A, *et al.* Sources, chemistry, bioremediation and social aspects of arsenic-contaminated waters: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, **19**(5): 3859-3886.
- [44] 李明兰, 汪劲松, 潘继承. 一株砷氧化菌的筛选与鉴定[J]. 化学与生物工程, 2018, **35**(9): 45-48, 68.
Li M L, Wang J S, Pan J C. Screening and identification of an arsenic oxidizing strain[J]. Chemistry & Bioengineering, 2018, **35**(9): 45-48, 68.
- [45] Corsini P M, Walker K T, Santini J M. Expression of the arsenite oxidation regulatory operon in *Rhizobium* sp. str. NT-26 is under the control of two promoters that respond to different environmental cues[J]. MicrobiologyOpen, 2018, **7**(3), doi: 10.1002/mbo3.567.
- [46] Shi K X, Wang Q, Wang G J. Microbial oxidation of arsenite: regulation, chemotaxis, phosphate metabolism and energy generation[J]. Frontiers in Microbiology, 2020, **11**, doi: 10.3389/fmicb.2020.569282.
- [47] Lescure T, Joulain C, Charles C, *et al.* Simple or complex organic substrates inhibit arsenite oxidation and *aioA* gene expression in two β -*Proteobacteria* strains [J]. Research In Microbiology, 2020, **171**(1): 13-20.
- [48] 张亦涛, 王洪媛, 刘申, 等. 氮肥农学效应与环境效应国际研究发展态势[J]. 生态学报, 2016, **36**(15): 4594-4608.
Zhang Y T, Wang H Y, Liu S, *et al.* A bibliometrical analysis of status and trends of international researches on the agronomic and environmental effects of nitrogen application to farmland [J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, **36**(15): 4594-4608.
- [49] Wang C, Liu D W, Bai E. Decreasing soil microbial diversity is associated with decreasing microbial biomass under nitrogen addition[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2018, **120**: 126-133.
- [50] 薛金元, 朱紫娟, 赵佳秀, 等. 氮肥施用对水稻土氮素赋存形态和硝化作用的影响[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2021, **42**(1): 105-110, 118.
Xue J Y, Zhu Z J, Zhao J X, *et al.* Effects of nitrogen application on nitrogen forms and nitrification in paddy soil[J]. Journal of Yangzhou University (Agricultural and Life Science Edition), 2021, **42**(1): 105-110, 118.
- [51] Kuypers M M M, Marchant H K, Kartal B. The microbial nitrogen-cycling network [J]. Nature Reviews Microbiology, 2018, **16**(5): 263-276.
- [52] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2530-2537.
Zhong S X, Yin G C, Chen Z L, *et al.* Influencing mechanism of Eh, pH and iron on the release of arsenic in paddy soil[J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2530-2537.
- [53] Li D, Zhou Y H, Long Q, *et al.* Ammonia nitrogen adsorption by different aquifer media: an experimental trial for nitrogen removal from groundwater [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2020, **26**(9): 2434-2446.
- [54] Seyfferth A L, Webb S M, Andrews J C, *et al.* Arsenic localization, speciation, and co-occurrence with iron on rice (*Oryza sativa* L.) roots having variable Fe coatings [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(21): 8108-8113.
- [55] 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 & Technology, 2014, **48**(18): 10641-10647.
- [56] Zhang J, Chai C W, Thomas-Arrigo L K, *et al.* Nitrite accumulation is required for microbial anaerobic iron oxidation, but not for arsenite oxidation, in two heterotrophic denitrifiers [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(7): 4036-4045.
- [57] Han B, Mo L Y, Fang Y T, *et al.* Rates and microbial communities of denitrification and anammox across coastal tidal flat lands and inland paddy soils in East China[J]. Applied Soil Ecology, 2021, **157**, doi: 10.1016/j.apsoil.2020.103768.
- [58] Ding B J, Zhang H, Luo W Q, *et al.* Nitrogen loss through denitrification, anammox and Feammox in a paddy soil [J]. Science of the Total Environment, 2021, **773**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145601.
- [59] Zhou Z J, Ge L, Huang Y F, *et al.* Coupled relationships among anammox, denitrification, and dissimilatory nitrate reduction to ammonium along salinity gradients in a Chinese estuarine wetland

- [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, **106**: 39-46.
- [60] Qian G, Wang J, Kan J J, *et al.* Diversity and distribution of anammox bacteria in water column and sediments of the Eastern Indian Ocean [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, **133**: 52-62.
- [61] Sun G, Sun M, Luo Z C, *et al.* Effects of different fertilization practices on anammox activity, abundance, and community compositions in a paddy soil [J]. Soil Ecology Letters, 2022, **4** (3): 254-263.
- [62] Khanal A, Lee J H. Functional diversity and abundance of nitrogen cycle-related genes in paddy soil [J]. Applied Biological Chemistry, 2020, **63**(1), doi: 10.1186/s13765-020-00500-6.
- [63] Zhang L Q, Lv W, Li S G, *et al.* Nitrogen removal characteristics and comparison of the microbial community structure in different anaerobic ammonia oxidation reactors [J]. Water, 2019, **11**(2), doi: 10.3390/w11020230.
- [64] Okabe S, Kamigaito A, Kobayashi K. Maintenance power requirements of anammox bacteria "*Candidatus Brocadia sinica*" and "*Candidatus Scalindua* sp." [J]. The ISME Journal, 2021, **15**(12): 3566-3575.
- [65] Strous M, Pelletier E, Mangenot S, *et al.* Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome [J]. Nature, 2006, **440**(7085): 790-794.
- [66] Ding J, Seow W, Zhou J Z, *et al.* Effects of Fe(II) on anammox community activity and physiologic response [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020, **15** (1), doi: 10.1007/s11783-020-1299-9.
- [67] Xiao K Q, Li L G, Ma L P, *et al.* Metagenomic analysis revealed highly diverse microbial arsenic metabolism genes in paddy soils with low-arsenic contents [J]. Environmental Pollution, 2016, **211**, doi: 10.1016/j.envpol.2015.12.023.
- [68] Sul W J, Kim I S, Ekpeghere K I, *et al.* Metagenomic insight of nitrogen metabolism in a tannery wastewater treatment plant bioaugmented with the microbial consortium BM-S-1 [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2016, **51** (13): 1164-1172.
- [69] Li X M, Qiao J T, Li S, *et al.* Bacterial communities and functional genes stimulated during anaerobic arsenite oxidation and nitrate reduction in a paddy soil [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(4): 2172-2181.
- [70] Li Y B, Guo L F, Häggblom M M, *et al.* *Serratia* spp. are responsible for nitrogen fixation fueled by As(III) oxidation, a novel biogeochemical process identified in mine tailings [J]. Environmental Science & Technology, 2022, **56** (3): 2033-2043.
- [71] Wang P P, Sun G X, Jia Y, *et al.* A review on completing arsenic biogeochemical cycle: Microbial volatilization of arsines in environment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26** (2): 371-381.
- [72] Verma S, Verma P K, Meher A K, *et al.* A novel fungal arsenic methyltransferase, *WaarsM* reduces grain arsenic accumulation in transgenic rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **344**: 626-634.
- [73] Mazumder P, Sharma S K, Taki K, *et al.* Microbes involved in arsenic mobilization and respiration: a review on isolation, identification, isolates and implications [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, **42**(10): 3443-3469.
- [74] Zhao L D, Dong H L, Edelmann R E, *et al.* Coupling of Fe(II) oxidation in illite with nitrate reduction and its role in clay mineral transformation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, **200**: 353-366.
- [75] Malik L, Hedrich S. Ferric iron reduction in extreme acidophiles [J]. Frontiers in Microbiology, 2022, **12**, doi: 10.3389/fmicb.2021.818414.
- [76] Kashyap S, Holden J F. Microbe-mineral interaction and novel proteins for iron oxide mineral reduction in the hyperthermophilic crenarchaeon *Pyrodictum delaneyi* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2021, **87** (6), doi: 10.1128/AEM.02330-20.
- [77] Paśmionka I B, Bulski K, Boligłowa E. The participation of microbiota in the transformation of nitrogen compounds in the soil—a review [J]. Agronomy, 2021, **11**(5), doi: 10.3390/agronomy11050977.
- [78] Huang S, Jaffé P R. Characterization of incubation experiments and development of an enrichment culture capable of ammonium oxidation under iron-reducing conditions [J]. Biogeosciences, 2015, **12**(3): 769-779.
- [79] Huang S, Jaffé P R. Isolation and characterization of an ammonium-oxidizing iron reducer: *Acidimicrobiaceae* sp. A6 [J]. PLoS One, 2018, **13** (4), doi: 10.1371/journal.pone.0194007.
- [80] Yang Y F, Jin Z, Quan X, *et al.* Transformation of nitrogen and iron species during nitrogen removal from wastewater via Feammox by adding ferrihydrite [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, **6**(11): 14394-14402.
- [81] Hu Z Y, Wessels H J C T, Van Alen T, *et al.* Nitric oxide-dependent anaerobic ammonium oxidation [J]. Nature Communications, 2019, **10** (1), doi: 10.1038/s41467-019-09268-w.
- [82] Awasthi S, Chauhan R, Dwivedi S, *et al.* A consortium of alga (*Chlorella vulgaris*) and bacterium (*Pseudomonas putida*) for amelioration of arsenic toxicity in rice: a promising and feasible approach [J]. Environmental and Experimental Botany, 2018, **150**: 115-126.
- [83] Guimarães L H S, Segura F R, Tonani L, *et al.* Arsenic volatilization by *Aspergillus* sp. and *Penicillium* sp. isolated from rice rhizosphere as a promising eco-safe tool for arsenic mitigation [J]. Journal of Environmental Management, 2019, **237**: 170-179.
- [84] Li B Y, Zhou S, Wei D N, *et al.* Mitigating arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) from typical arsenic contaminated paddy soil of southern China using nanostructured α -MnO₂: Pot experiment and field application [J]. Science of the Total Environment, 2019, **650**: 546-556.
- [85] Singh M, Srivastava P K, Verma P C, *et al.* Soil fungi for mycoremediation of arsenic pollution in agriculture soils [J]. Journal of Applied Microbiology, 2015, **119** (5): 1278-1290.
- [86] 段靖禹, 李华, 马学文, 等. 青霉菌与生物炭复合修复土壤砷污染的研究 [J]. 环境科学学报, 2019, **39** (6): 1999-2005.
- [87] Duan J Y, Li H, Ma X W, *et al.* Study on the remediation of arsenic pollution in soil by the combination of penicillium and biochar [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39** (6): 1999-2005.
- [88] Herath I, Zhao F J, Bundschuh J, *et al.* Microbe mediated immobilization of arsenic in the rice rhizosphere after incorporation of silica impregnated biochar composites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **398**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123096.
- [88] Mao Q, Xie Z M, Irshad S, *et al.* Effect of arsenic accumulation on growth and antioxidant defense system of *Chlorella thermophila*

- SM01 and *Leptolyngbya* sp. XZMQ[J]. Algal Research, 2022, **66**, doi: 10.1016/j.algal.2022.102762.
- [89] Hussain M M, Wang J X, Bibi I, *et al.* Arsenic speciation and biotransformation pathways in the aquatic ecosystem: the significance of algae[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124027.
- [90] Di X R, Beesley L, Zhang Z L, *et al.* Microbial arsenic methylation in soil and uptake and metabolism of methylated arsenic in plants: a review [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, **16** (24), doi: 10.3390/ijerph16245012.
- [91] Li B, Zhang T, Yang Z G. Immobilizing unicellular microalga on pellet-forming filamentous fungus: can this provide new insights into the remediation of arsenic from contaminated water? [J]. Bioresource Technology, 2019, **284**: 231-239.
- [92] Li L J, Zeng X B, Williams P N, *et al.* Arsenic resistance in fungi conferred by extracellular bonding and vacuole-septa compartmentalization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **401**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123370.
- [93] Chen C, Yang B Y, Shen Y, *et al.* Sulfate addition and rising temperature promote arsenic methylation and the formation of methylated thioarsenates in paddy soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, **154**, doi: 10.1016/j.soilbio.2021.108129.
- [94] Chen C, Li L Y, Huang K, *et al.* Sulfate-reducing bacteria and methanogens are involved in arsenic methylation and demethylation in paddy soils[J]. The ISME Journal, 2019, **13** (10): 2523-2535.
- [95] Wu J, Cheng Z H, Min D, *et al.* CRISPRi system as an efficient, simple platform for rapid identification of genes involved in pollutant transformation by *Aeromonas hydrophila* [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54** (6): 3306-3315.
- [96] Shen Q L, Redmile-Gordon M, Song J W, *et al.* Amendment with biodiesel co-product modifies genes for N cycling (*nirK*, *nirS*, *nosZ*) and greenhouse gas emissions (N_2O , CH_4 , CO_2) from an acid soil[J]. Biology and Fertility of Soils, 2021, **57** (5): 629-642.
- [97] 胡世文, 刘同旭, 李芳柏, 等. 土壤铁矿物的生物-非生物转化过程及其界面重金属反应机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2022, **59**(1): 54-65.
- Hu S W, Liu T X, Li F B, *et al.* The abiotic and biotic transformation processes of soil iron-bearing minerals and its interfacial reaction mechanisms of heavy metals: a review[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, **59**(1): 54-65.
- [98] Kappler A, Bryce C, Mansor M, *et al.* An evolving view on biogeochemical cycling of iron [J]. Nature Reviews Microbiology, 2021, **19**(6): 360-374.



CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)