

牛汝苗,杨光,高一帆,等.土壤铁对厌氧砷氧化耦合硝酸盐还原过程的影响[J].中国环境科学,2025,45(3):1456-1464.

Niu R M, Yang G, Gao Y F, et al. Effect of soil iron on anaerobic As(III) oxidation coupling nitrate reduction processes [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1456-1464.

## 土壤铁对厌氧砷氧化耦合硝酸盐还原过程的影响

牛汝苗<sup>1</sup>,杨光<sup>1</sup>,高一帆<sup>1</sup>,梁露予<sup>1</sup>,潘丹丹<sup>1,2</sup>,黄国勇<sup>1,2</sup>,李晓敏<sup>1\*</sup> (1.华南师范大学环境研究院,广东省化学品污染与环境安全重点实验室,环境理论化学教育部重点实验室,广东 广州 510006; 2.广东省科学院生态环境与土壤研究所,华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心,广东省农业环境综合治理重点实验室,广东 广州 510650)

**摘要:** 为探究土壤铁对厌氧砷氧化耦合硝酸盐还原过程的作用机制,选取土壤有机质含量相近但铁含量不同的两种稻田土壤,设置对照、+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、+As(III)和+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理开展厌氧培养实验,研究 As/N/Fe 及微生物群落的变化.结果表明,厌氧条件下硝酸盐还原驱动砷氧化过程,低铁和高铁土壤中砷氧化率分别为 35.3%和 43.0%,高铁土壤的磷酸提取态和草酸提取态砷占比显著高于低铁土壤;As(III)的存在减慢 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原,减少 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 N<sub>2</sub>O 的积累,促进 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的生成,高铁土壤的反硝化和异化硝酸盐还原产铵过程比低铁土壤快;硝酸盐和 As(III)的存在降低土壤溶解态和吸附态 Fe(II)的浓度,提高吸附态总铁的浓度,并改变微生物群落的组成和丰度,*Bacillus*、*Clostridium* 和 *Planococcaceae* 在硝酸盐还原及砷氧化过程中占主导.因此,当土壤吸附态铁高时,能加速砷氧化耦合反硝化/异化硝酸盐还原产铵过程,并促进土壤铁氢氧化物对 As(III)和 As(V)的固定.上述研究发现可为淹水期稻田土壤砷转化的铁氮元素调控提供科学依据.

**关键词:** 铁氧化还原; 反硝化; 异化硝酸盐还原产铵; 微生物群落; 砷氧化固定

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1456-09

**Effect of soil iron on anaerobic As(III) oxidation coupling nitrate reduction processes.** NIU Ru-miao<sup>1</sup>, YANG Guang<sup>1</sup>, GAO Yi-fan<sup>1</sup>, LIANG Lu-yu<sup>1</sup>, PAN Dan-dan<sup>1,2</sup>, HUANG Guo-yong<sup>1,2</sup>, LI Xiao-min<sup>1\*</sup> (1.Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2.Guangdong Provincial Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1456~1464

**Abstract:** In this study, two paddy soils with similar organic matter contents but different iron contents were used to conduct anaerobic microcosm incubation experiments with four treatments, including Control, +NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, +As(III), and +As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The transformation of arsenic, nitrogen, and iron species, as well as changes in microbial community structure and abundance were investigated in order to elucidate the effect of iron on the microbial As(III) oxidation coupling nitrate reduction processes in soils under anoxic conditions. The results revealed that As(III) oxidation was driven by nitrate reduction, and 35.3% and 43.0% of As(III) were oxidized in the soils with low iron and high iron content, respectively, at the end of incubation. The phosphate-extracted and oxalate-extracted arsenic contents were significantly higher in the soil with high iron content than those in the soil with low iron content. The presence of As(III) slowed down the nitrate reduction process, reduced the accumulation of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and N<sub>2</sub>O, and promoted the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> production. In addition, the denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) processes were faster in the soil with high iron content than those in the soil with low iron content. The presence of nitrate and As(III) decreased the concentrations of dissolved Fe(II) and adsorbed Fe(II) in soils, increased the concentrations of adsorbed total iron, and altered the composition and abundance of soil microbial community. *Bacillus*, *Clostridium*, and *Planococcaceae* were identified as the dominant bacteria during nitrate reduction and As(III) oxidation processes. This study demonstrates that soils with high content of adsorbed iron can facilitate anaerobic As(III) oxidation coupling denitrification/DNRA and enhance the immobilization of As(III) and As(V) by iron (oxyhydr)oxides in soils. These findings provide scientific basis for the regulation of arsenic transformation by iron and nitrogen elements in flooded paddy fields.

**Key words:** iron redox; denitrification; dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA); microbial community; arsenic oxidation and immobilization

收稿日期: 2024-08-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42377239,42207009);广东省重点实验室开放基金资助项目(2023B1212060044)

\* 责任作者, 研究员, xiaomin.li@m.scnu.edu.cn

近 20a 来,由于工业化和农业活动的飞速发展,我国华南地区的土壤砷(As)污染比其他地区严重<sup>[1-2]</sup>。农田土壤中的砷可以通过食物链进入人体,引发食品安全和人类健康问题<sup>[3]</sup>。由于长期淹水的水分管理模式,稻田土壤常处于厌氧状态,这有利于微生物驱动的砷铁矿物还原溶解和释放,导致土壤溶液中 As(III)和 Fe(II)浓度显著升高<sup>[4-5]</sup>。与 As(V)相比,As(III)具有更高的移动性和生物有效性,导致 As(III)更易于被水稻吸收和积累<sup>[6]</sup>。因此,迫切需要探究降低厌氧土壤环境 As(III)浓度的有效方法。

施加含硝酸盐的肥料或修复材料被认为是一种有效降低水稻植株/稻米砷积累的方法<sup>[7-9]</sup>,这是因为厌氧条件下存在介导 As(III)氧化耦合硝酸盐还原的微生物<sup>[10-11]</sup>,硝酸盐的加入能够促进上述过程的发生,进而降低土壤孔隙水中 As(III)的浓度<sup>[12-13]</sup>。硝酸盐还原主要通过两个途径产生不同的产物,即①反硝化途径:硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )→亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ )→一氧化氮( $\text{NO}$ )→氧化亚氮( $\text{N}_2\text{O}$ )→氮气( $\text{N}_2$ )和②异化硝酸盐还原产铵(DNRA): $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{铵}(\text{NH}_4^+)$ <sup>[14]</sup>。前人研究表明,在厌氧砷氧化耦合硝酸盐还原过程中,中间产物  $\text{NO}_2^-$  的积累量较高,而其他产物如  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4^+$  等占比较低<sup>[12-13,15]</sup>。

厌氧条件下硝酸盐的存在还可驱动亚铁氧化过程<sup>[16-18]</sup>,这是由于硝酸盐还原的中间产物  $\text{NO}_2^-$  可以与 Fe(II)发生化学反硝化反应,生成 Fe(III)氧化物和  $\text{N}_2\text{O}$  等产物<sup>[19]</sup>。与单独施加含硝酸盐或亚铁材料的处理组相比,在同时施加含硝酸盐和亚铁材料的处理组中,土壤草酸提取态砷(代表被铁氢氧化物固定的组分)和水稻根表铁膜砷浓度均显著提高,而土壤可利用态砷显著下降,因此水稻植株和稻米的砷积累量也显著降低<sup>[20-21]</sup>。最近研究发现,介导厌氧砷氧化耦合硝酸盐还原的微生物广泛存在于我国不同地区、不同母质发育的稻田土壤,包括:辽宁冲积沉积物、江苏湖泊沉积物、江西第四纪红色黏土、广西石灰岩、重庆紫色砂泥岩等发育的土壤<sup>[22]</sup>。与 Fe(II)浓度较低的稻田土壤相比,Fe(II)浓度较高的稻田土壤中硝酸盐还原速率更快,释放的  $\text{N}_2\text{O}$  更少<sup>[23]</sup>。然而,含不同铁浓度的土壤对厌氧砷氧化耦合硝酸盐还原过程的影响机制尚未明确。具体来说,含不同铁浓度的土壤对砷氧化和砷固定过程的影响,及对反硝化和异化硝酸盐还原产铵过程的影响,仍需深

入研究。

本研究以华南地区含低铁(16.7mg/kg)和高铁(35.2mg/kg)两种稻田土壤为研究对象,分别设置添加 As(III)、 $\text{NO}_3^-$  和 As(III)+ $\text{NO}_3^-$  等不同处理组,开展厌氧土壤微宇宙培养实验,研究体系中不同砷形态和砷组分、不同氮物种、溶解态和吸附态 Fe(II)的动态变化,并表征微生物群落结构与丰度的变化,明确土壤铁对厌氧砷氧化耦合硝酸盐还原过程的影响机制,以期为砷污染稻田土壤淹水状态下的砷转化调控提供科学依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 供试土样

含低铁(Soil L<sub>Fe</sub>)和高铁(Soil H<sub>Fe</sub>)两种供试稻田土壤分别采自于江西省鹰潭市红壤实验站(28°13'45"N,116°54'38"E)和广东省广州市华南植物园科研实验区(23°10'37.02"N,113°21'39.60"E)。采用对角线方式采集离土壤表面 10~20cm 深度的土壤样品,然后去除样品中的水稻根系、植物落叶和肉眼可见的动物残体等,混匀后过筛。先称取 200g 土壤置于厌氧袋,并保存在-80 °C 冰箱,用于原始土壤的总 DNA 提取和微生物群落分析;剩余的土壤样品置于干燥阴凉通风处自然风干后进行研磨、过 100 目筛,用于土壤理化性质分析和土壤微宇宙培养实验。土壤理化性质的具体测定方法参照《土壤农化分析》<sup>[24]</sup>,详细结果如表 1 所示。

表 1 低铁和高铁土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of Soil L<sub>Fe</sub> and Soil H<sub>Fe</sub>

指标	低铁土壤(Soil L <sub>Fe</sub> )	高铁土壤(Soil H <sub>Fe</sub> )
pH 值	4.39	5.63
总铁(g/kg)	16.7	35.2
总钾(g/kg)	9.04	10.7
总镉(mg/kg)	0.18	0.27
阳离子交换量(cmol/kg)	3.87	12.4
有机质(g/kg)	44.8	43.3
总氮(g/kg)	1.85	2.13
总磷(g/kg)	0.670	1.28
有效磷(mg/kg)	64.8	60.0
砂粒(%)	53.1	51.4
粉粒(%)	30.6	24.2
黏粒(%)	16.3	24.4
土壤类型	砂质壤土	砂质黏壤土

### 1.2 厌氧土壤微宇宙培养实验

如表 2 所示,每种土壤分别设置 4 个处理组,具体包括:对照组、+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、+As(III)和+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组.称取 7.0g 供试土壤加入 100mL 西林瓶中,其液体培养基包括 70mL 30mmol/L 的 PIPES (piperazine-*N,N'*-bis(2-ethanesulfonic acid), pH 7.0) 缓冲液、1.0mL 微量元素溶液和 1.0mL 维生素溶液<sup>[25]</sup>.向西林瓶反应体系中通入高纯 N<sub>2</sub> 气体 45min 以上,以去除液体培养基及西林瓶顶空的氧气,然后用橡胶塞封住瓶口并压紧铝盖,以保持厌氧状态.随后将西林瓶置于 30°C 培养箱中避光静置培养 16d.在培养第 1,3,6,9,12,16d 进行破坏性取样,每个处理组在每个取样时间点采集 3 个平行样,取样操作在厌氧手套箱(IGBS1800,北京艾谱瑞斯)内进行,测定土壤溶液和土壤提取态砷铁含量、硝酸盐及其还原产物浓度;然后根据砷、氮等结果选取第 1d 和 16d 的土壤样品提取总 DNA 进行微生物群落结构组成分析.

表 2 厌氧土壤微宇宙实验的处理设置

Table 2 Experimental setting for different anoxic soil microcosm treatments

处理组	亚砷酸钠 (mmol/L)	乳酸钠 (mmol/L)	硝酸钠 (mmol/L)
对照	—	5.0	—
+NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	5.0	5.0
+As(III)	0.10	5.0	—
+As(III)+NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.10	5.0	5.0

### 1.3 样品处理与分析方法

土壤溶液中溶解态砷的前处理:将土壤悬液经 8000g 离心 10min,取上清液过 0.22μm 滤膜,加入 1% 质量分数的盐酸酸化后待测.土壤磷酸提取态砷和草酸提取态砷的前处理:称取 1.0g 湿土置于 50mL 离心管中,加入 25mL 1.0mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.10mol/L 抗坏血酸(pH 5.0),置于 20°C 摇床避光 180r/min 振荡 4h 后,8000g 离心 10min 并收集上清液;往离心后的剩余沉淀中加入 0.20mol/L 草酸-草酸铵溶液(pH 值 3.0,用氨水调节),置于 20°C 摇床避光 180r/min 振荡 4h 后,8000g 离心 10min 并收集上清液<sup>[26]</sup>.所有上清液过 0.22μm 滤膜后,用高效液相色谱与原子荧光联用仪(HPLC-AFS,SA20,北京吉天)测定 As(III)、As(V) 和甲基砷的含量.选用土壤成分分析标准样品(GBW07403,中国国家标准物质中心)进行质控,其

实测值为 4.35~4.45μg/g,在标准值的±1.14%范围内.不同处理组的所有取样点溶解态、磷酸提取态和草酸提取态砷的总量回收率在 90%~110%.

土壤吸附态铁用 0.50mmol/L 的 HCl 溶液进行提取,土壤溶液中的溶解态 Fe(II)、盐酸提取态 Fe(II)和总铁用 1.00g/L 的邻菲罗啉溶液显色后,用紫外可见分光光度计于 510nm 处测其吸光度<sup>[25]</sup>.土壤溶液中硝酸根和亚硝酸根的浓度用离子色谱仪(IC-20,Prin-Cen)进行测定;铵根离子的浓度采用纳氏试剂显色法,用紫外可见分光光度计于 420nm 处测定吸光度(国标 HJ535-2009).培养过程中 N<sub>2</sub>O 气体浓度的测定:用 1mL 无菌注射器采集西林瓶顶空气体并保存在气袋中,用气相色谱仪(GC-7900,上海天美)进行测试<sup>[27]</sup>.

### 1.4 微生物群落组成与多样性分析

土壤样品的总 DNA 采用试剂盒(Soil DNA Kit,广州捷倍斯)依照厂家的使用说明进行提取,样品包括:原始土壤、四个处理组培养第 1d 和 16d 的土壤样品.提取后用 Nanodrop 超微量分光光度计(One/OneC,赛默飞世尔,美国)测定 DNA 浓度和纯度,并用 1%的琼脂糖凝胶电泳检测 DNA 是否被降解.通过质检的 DNA 样品针对 16S 基因 V3-V4 高变区进行扩增子测序.扩增过程通用引物为 338F(5'-ACTC-CTACGGGAGGCAGCAG-3')和 806R(5'-GGACT-ACHVGGGTWTCTAAT-3'),每个 DNA 样品设置 3 个平行样,扩增体积为 50μL,扩增条件为:95°C,5min;变性(94°C,0.5min);退火(50°C,1min);共 30 个循环;延伸(72°C,1min),最终延伸 72°C,7min,获得平均长度为 419bp 的目标片段.对扩增产物进行纯化后委托上海美吉生物医药科技有限公司采用 Illumina MiSeq 平台进行高通量测序,为保证测序结果的准确性,采用 fastqc 软件进行质量检验,采用 perl 脚本进行质量控制,筛选质量大于 20 的序列(即准确度大于 99%)进行下游分析.在多样性分析过程中采用 Qiime 软件(1.9.1 版)生成各分类学水平表,采用 Mothur 软件(1.30.2 版)分析微生物 α 多样性;采用 UPARSE 软件(7.1 版)对操作分类单元(Operational taxonomic units,OTU)进行聚类,相似度≥97%;然后用 Classifier 软件(2.13 版)依据 Ribosomal Database Project(RDP)数据库进行物种注释.

### 1.5 数据处理

本研究采用 Microsoft Excel 软件(2016 版)进行数据处理,结果均以平均值±标准差( $n=3$ )表示;采用 SPSS 软件(15.0 版)中的 Kruskal-Wallis 检验分析不同处理组间的显著性差异( $P<0.05$ );采用 Origin(2020 版)进行皮尔逊相关(Pearson correlation)分析;采用 Adobe Illustrator(2021 版)、Origin(2020 版)和 R(4.3.2 版)等软件进行绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同砷形态的转化

在两种土壤的+As(III)处理组中,培养第 1d 时溶解态 As(III)的含量迅速下降,磷酸提取态 As(III)和草酸提取态 As(III)的含量迅速上升(图 1(a)和图 1(b)).随着培养时间的推移,溶解态 As(III)的含量逐渐下降,而磷酸提取态 As(III)和草酸提取态 As(III)的含量逐渐上升.培养结束时(第 16d),在低铁土壤中溶解态 As(III)、磷酸提取态 As(III)和草酸提取态 As(III)的含量分别为 1.89,2.14 和 0.972 $\mu\text{mol}$ ;而在高铁土壤中三者的含量分别为 0.624,2.61 和 1.65 $\mu\text{mol}$ .整个厌氧培养期间未检测到 As(V)和甲基砷。

在+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中,培养第 1d 时均检测到溶解态 As(V)、磷酸提取态 As(V)和草酸提取态 As(V)(图 1(c)和图 1(d)).随着培养时间的推移,溶解态 As(III)和草酸提取态 As(III)的含量逐渐下降,而溶解态 As(V)、磷酸提取态 As(V)和草酸提取态 As(V)的含量逐渐上升.培养结束时,在低铁土壤中溶解态、磷酸提取态和草酸提取态 As(III)的含量分别为 1.34,1.34 和 0.309 $\mu\text{mol}$ (占总砷 64.7%),而三种形态 As(V)的含量分别为 0.730,0.515 和 0.390 $\mu\text{mol}$ (占总砷 35.3%);在高铁土壤中三种形态 As(III)的含量分别为 0.175,1.85 和 0.816 $\mu\text{mol}$ (占总砷 57.0%),三种形态 As(V)的含量分别为 0.376,0.967 和 0.802 $\mu\text{mol}$ (占总砷 43.0%).整个培养期间未检测到甲基砷。

上述结果表明,厌氧条件下当硝酸盐不存在时 As(III)不发生氧化,As(III)主要被土壤铁氢氧化物吸附和固定,且高铁土壤对 As(III)的吸附固定程度比低铁土壤高.当硝酸盐存在时能够驱动厌氧砷氧化过程,且高铁土壤中砷氧化的程度比低铁土壤高;在低铁土壤中砷氧化生成的 As(V)主要以溶解态形式存在,而在高铁土壤中 As(V)则主要以铁氢氧化物吸

附和固定的形态存在。

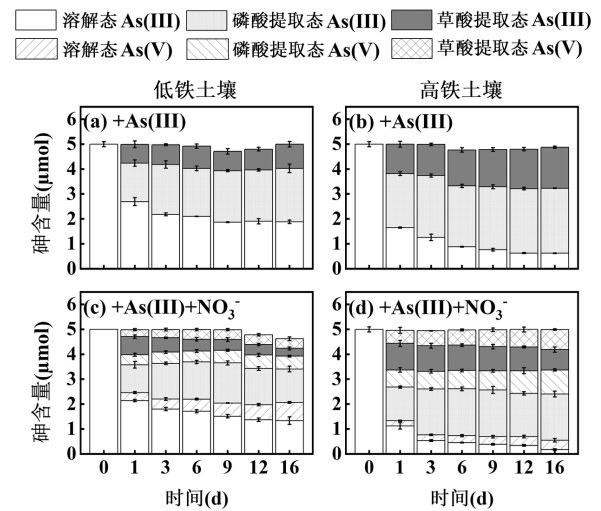


图 1 两种土壤不同处理组中各形态砷含量的动态变化  
Fig.1 Variations of different arsenic fractions in the treatments with two soils

### 2.2 硝酸盐还原及其产物的生成

在+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组和+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中,硝酸盐还原迅速,培养第 0~3d 内已彻底还原;在高铁土壤中硝酸盐还原比在低铁土壤中更快;在+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中硝酸盐还原比在+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中稍慢一些(图 2(a)和图 2(b)).中间产物 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度在第 1d 显著上升到 0.646~1.24mmol/L,随后在第 3d 迅速下降为接近零;培养第 1d 时+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度略低于+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组(图 2(c)和图 2(d)).N<sub>2</sub>O 的浓度变化也呈现类似于亚硝酸盐的现象,即 N<sub>2</sub>O 在第 1d 时浓度最高(18.0~29.1 $\mu\text{mol/L}$ ),此时+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中 N<sub>2</sub>O 的浓度低于+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组(图 2(e)和图 2(f)).不同的是,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的浓度在第 3~9d 显著上升;此时低铁土壤和高铁土壤中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的浓度分别为 1.87~2.59mmol/L 和 1.39~1.55mmol/L;+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的浓度高于+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组(图 2(g)和图 2(h)).

以上结果表明,两种土壤在厌氧条件下均能发生快速的硝酸盐还原,培养过程中反硝化途径的中间产物 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 N<sub>2</sub>O 等积累较少,而异化硝酸盐还原产铵途径的产物 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的生成量较高.与低铁土壤相比,高铁土壤中硝酸盐还原更快,产物积累浓度更低,表明含铁量高的土壤更有利于硝酸盐彻底还原成氮气.当 As(III)存在时,能够减慢硝酸盐的还原,降低

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 N<sub>2</sub>O 的积累,促进 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的生成.

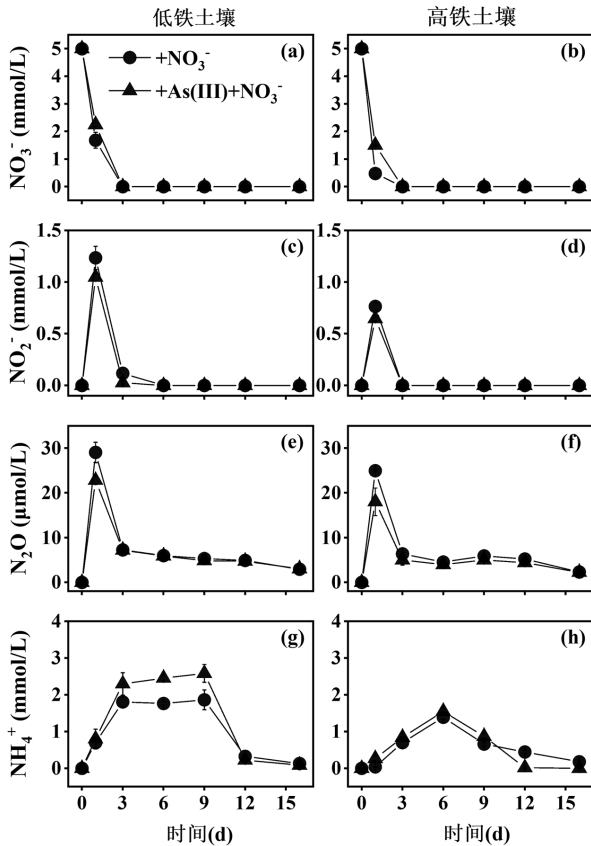


图2 两种土壤不同处理组中硝酸根、亚硝酸根、氧化亚氮和铵根浓度的动态变化

Fig.2 Changes in NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations in different treatments with two soils

### 2.3 溶解态与吸附态铁的变化

如图 3 所示,在两种土壤的四个处理组中,溶解态 Fe(II)和盐酸提取态 Fe(II)的浓度均随培养时间的推移而逐渐上升;而盐酸提取态总铁的浓度则随培养时间逐渐下降.总体来说,不同处理组中上述两种形态 Fe(II)浓度由高到低依次为:对照组>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组>+As(III)处理组>+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组;盐酸提取态总铁浓度由高到低依次为:+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组>+As(III)处理组>对照组.培养结束时,在低铁土壤中溶解态 Fe(II)、盐酸提取态 Fe(II)和盐酸提取态总铁的浓度分别为 0.089~0.126,1.50~1.92 和 3.15~3.19g/kg;而在高铁土壤中三者的浓度分别为 0.210~0.277,5.50~5.80 和 6.75~6.87g/kg;上述三种铁形态浓度在+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组与对照组之间均存在显著性差异(P<0.05).

由此可见,厌氧条件下土壤含铁矿物主要发生

Fe(III)的还原和释放;而 As(III)或硝酸盐的存在能够明显抑制铁还原过程;当 As(III)和硝酸盐同时存在时抑制效果最大.在高铁土壤中吸附态总铁、吸附态 Fe(II)和溶解态 Fe(II)浓度均显著高于低铁土壤,表明高铁土壤的活性铁矿物比低铁土壤多,更有利于厌氧铁还原释放.

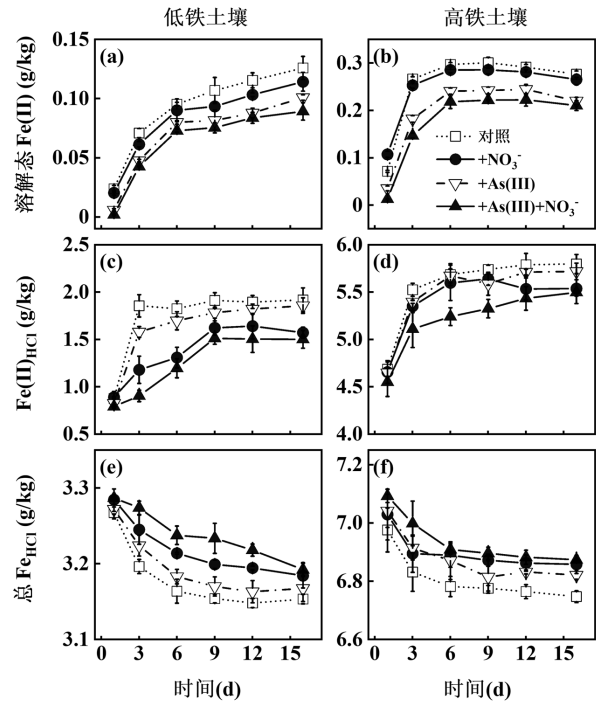


图3 两种土壤不同处理组中溶解态 Fe(II)、盐酸提取态 Fe(II)和盐酸提取态总铁浓度的动态变化

Fig.3 Changes in dissolved Fe(II),Fe(II)<sub>HCl</sub> and total Fe<sub>HCl</sub> concentrations in different treatments with two soils

### 2.4 微生物群落组成与丰度的变化

基于 16S rRNA 高通量测序的土壤微生物群落多样性 sobs 指数在不同处理组之间存在显著差异(图 4),sobs 为该样本实际包含的 OTU 数目,该指数反应了群落内物种的丰富程度.总体来说,与原始土壤或对照组相比,添加 As(III)和/或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的三个处理组在培养初期的微生物多样性均明显下降,培养后期微生物多样性有所上升,但显著低于原始土壤.在门(phylum)水平上,两种原始土壤中共注释出 16 个门,其中优势门包括:放线菌门(Actinobacteriota, 18.2%~54.6%)、绿弯菌门(Chloroflexi, 5.94%~25.2%)、变形菌门(Proteobacteria, 11.0%~20.5%)、厚壁菌门(Firmicutes, 2.35%~17.4%)、酸杆菌门(Acidobacteriota, 4.73%~13.3%)、硝化螺旋菌门

(Nitrospirota, 1.65%~4.36%)、粘球菌门(Myxococcota, 1.25%~3.49%)、脱硫杆菌门(Desulfobacterota, 0.647%~1.91%)和拟杆菌门(Bacteroidota, 0.284%~2.40%),上述优势门约占细菌总丰度的 97.8%~99.0%。与原始土壤相比,厌氧培养后四个处理组中 Firmicutes 的相对丰度显著升高,而 Actinobacteriota 和 Proteobacteria 的相对丰度显著下降。

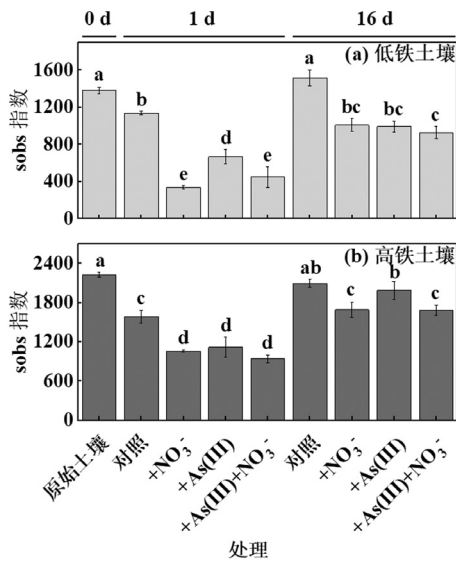


图4 两种土壤不同处理组中微生物群落 sobs 指数变化  
Fig.4 The sobs index variation of microbial community in different treatments with two soils

在属(genus)水平上,低铁原始土壤中的优势菌包括:*Oryzihumus*、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、北里孢菌属(*Kitasatospora*)和节杆菌属(*Arthrobacter*);而高铁原始土壤的细菌群落复杂,优势微生物不显著(图5)。经过厌氧培养1d后,两种土壤的4个处理中 *Bacillus* 属的相对丰度均显著提高,其相对丰度在+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组和+As(III)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中占绝对优势,达到69.7%~76.6%;而在对照组和+As(III)处理组中梭菌属(*Clostridium*, 14.5%~27.7%)和动球菌科(*Planococcaceae*, 3.69%~11.3%)的相对丰度也显著提高。厌氧培养16d后,两种土壤的四个处理中芽孢杆菌属的相对丰度显著下降,而 *Symbiobacteriaceae* 科(0.862%~46.4%)的相对丰度显著提高;在低铁土壤的四个处理中瘤胃梭菌属(*Ruminiclostridium*, 5.76%~9.39%)和产醋杆菌属(*Oxobacter*, 1.61%~7.09%)的相对丰度也显著提高;在高铁土壤的四个处理中 *Lentimicrobium*(1.90%~17.7%)的相对丰度也

显著提高。

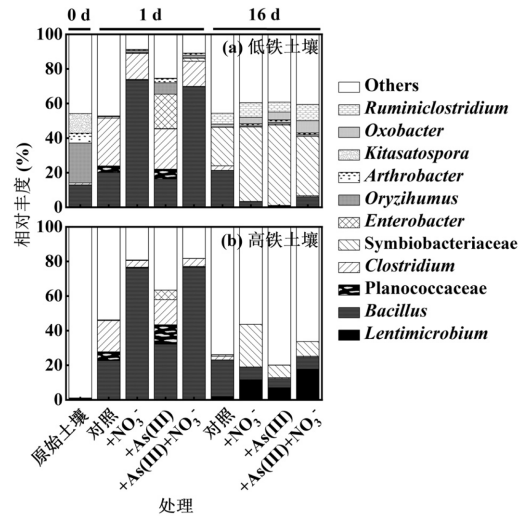


图5 两种土壤不同处理组中微生物群落在属水平上的组成与丰度的变化

Fig.5 Changes in composition and abundance of microbial community at genus level in different treatments with soils

由此可见,厌氧培养可降低土壤微生物群落的多样性,而 As(III)和硝酸盐的存在可进一步降低其多样性,但在厌氧培养后期则可适当恢复。厌氧培养初期有利于提高土壤中 *Bacillus*、*Clostridium* 和 *Planococcaceae* 等细菌的丰度,而硝酸盐的存在可进一步提高 *Bacillus* 的丰度,且两种土壤中的优势菌组成相似;而厌氧培养后期有利于提高土壤中 *Symbiobacteriaceae*、*Lentimicrobium* 和 *Ruminiclostridium* 的丰度,但两种土壤中的优势菌组成存在差异。

### 3 讨论

#### 3.1 土壤铁对硝酸盐还原的影响

在两种土壤的+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>处理组中,硝酸盐在厌氧培养的0~3d已完全还原,且高铁土壤中硝酸盐的还原比低铁土壤中的快(图2)。前人采集了来自湖北咸宁和湖南岳阳的水稻土壤,两者的总铁含量相当但前者的盐酸提取态总铁比后者低;通过淹水培养后发现前者需约30d才能完全还原硝酸盐,而后者则在6d内可完全还原硝酸盐<sup>[23]</sup>。类似地,本文的高铁土壤盐酸提取态总铁浓度约为低铁土壤的两倍,而且溶解态Fe(II)和盐酸提取态Fe(II)的浓度也呈现类似的差异(图3)。这表明,当土壤中活性铁含量越高时,越

有利于厌氧硝酸盐还原;同时还可加速  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4^+$  等产物的进一步转化,从而减少其在厌氧培养期间的积累(图 2).这可能是由于亚铁不仅可以作为营养元素促进微生物生长代谢,还可与  $\text{NO}_2^-$  等中间产物发生化学反硝化作用,进而加速了反硝化和异化硝酸盐还原产铵两个过程<sup>[19,28]</sup>.此外, $\text{Fe(II)}$  的存在还可提高厌氧土壤中微生物的亚硝酸盐还原基因 *nirS* 和  $\text{N}_2\text{O}$  还原基因 *nosZ* 的拷贝数<sup>[27-28]</sup>.

在硝酸盐还原过程中,中间产物  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的积累量迅速提高,然后迅速下降;而  $\text{NH}_4^+$  的生成相对滞后,且浓度明显高于  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的积累量(图 2).本文前期研究结果显示,厌氧培养 8d 后土壤中硝酸盐还原的产物主要为  $\text{NO}_2^-$ ;而  $\text{N}_2\text{O}$  也有一定的积累<sup>[12,22]</sup>.这可能是由于本文研究体系的培养时间为 16d,比之前的研究体系培养时间长,有利于观察中间产物的进一步转化情况.在培养后期  $\text{NH}_4^+$  浓度逐渐降低可能是被土壤微生物吸收利用导致的结果<sup>[29]</sup>.

微生物群落结果显示,驱动硝酸盐还原的优势微生物可能是芽孢杆菌 *Bacillus*,该菌在两种土壤的 + $\text{NO}_3^-$  处理组中第 1d 的相对丰度高达 73.5%~76.0%;其次为梭菌 *Clostridium*(图 5).*Bacillus* 一般为兼性厌氧菌,而 *Clostridium* 则为严格厌氧菌,两者均属于厚壁菌门(Firmicutes),广泛存在于自然与人为环境中,具有硝酸盐还原功能<sup>[30-31]</sup>.前人研究表明,铁氧化物的存在还可促进 *Bacillus* 驱动的硝酸盐还原过程<sup>[32]</sup>;而 *Bacillus* 还可驱动硝酸盐还原- $\text{Fe(II)}$  氧化过程,即使亚铁氧化生成的次生矿物会导致细胞结壳,该菌也能在新鲜培养基中复苏和生长繁殖<sup>[33]</sup>.在培养后期,*Symbiobacteriaceae*、*Lentimicrobium* 和 *Ruminiclostridium* 等菌的相对丰度显著上升,由此推测这些微生物参与了反硝化中间产物的进一步转化,以及铵根离子的同化代谢.

### 3.2 土壤铁对砷氧化耦合硝酸盐还原的影响

与 + $\text{NO}_3^-$  处理组相比, $\text{As(III)}$  的存在减慢了硝酸盐的还原,减少了培养过程中  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的积累,但促进了  $\text{NH}_4^+$  的积累(图 2).而最近研究发现,对于不同地区、不同母质发育的稻田土壤来说, $\text{As(III)}$  的存在对硝酸盐还原的影响效果不尽相同,例如:对辽宁冲积沉积物、江苏湖泊沉积物和江西第四纪红色黏土发育的土壤来说, $\text{As(III)}$  的存在促进了硝酸盐还原过程;对广西石灰岩发育的土壤来说则显示抑

制效果;而对重庆紫色砂泥岩发育的土壤来说则无明显变化<sup>[22]</sup>.这可能与不同土壤中的优势微生物不同有关.本文研究体系中的优势微生物为 *Bacillus*、*Clostridium* 和 *Planococcaceae* 等(图 5);而前人研究体系中的优势微生物为 *Aromatoleum*、*Paenibacillus*、*Microvirga*、*Herbaspirillum*、*Bradyrhizobium* 和 *Azospirillum* 等<sup>[22]</sup>.

在两种土壤的厌氧培养期间,当硝酸盐存在时才能驱动  $\text{As(III)}$  氧化过程(图 1),这与前人的研究结果一致,然而这些研究主要分析了溶解态  $\text{As(III)}$  和  $\text{As(V)}$  的浓度,对土壤吸附固定的砷组分尚未进行深入探究<sup>[12-13]</sup>.本研究结果初步显示,含铁量高的土壤中砷氧化程度更高,被土壤铁氢氧化物吸附和固定的  $\text{As(III)}$  和  $\text{As(V)}$  组分更多,且被土壤铁氢氧化物吸附和固定的  $\text{As(V)}$  含量显著高于溶解态  $\text{As(V)}$ (图 1).最近研究发现,在溶解态  $\text{Fe(II)}$  浓度较高的重庆紫色砂泥岩发育土壤中,砷氧化产物主要是磷酸提取态和草酸提取态  $\text{As(V)}$  存在;而在溶解态  $\text{Fe(II)}$  浓度较低的广西石灰岩发育土壤中,砷氧化产物则主要以溶解态  $\text{As(V)}$  存在;然而,在溶解态  $\text{Fe(II)}$  浓度相当的辽宁冲积沉积物和江苏湖泊沉积物发育的土壤中,砷氧化产物的存在形态差异较大<sup>[22]</sup>.本研究通过进一步分析不同处理组中溶解态  $\text{Fe(II)}$ 、盐酸提取态  $\text{Fe(II)}$ 、盐酸提取态总铁等结果(图 3),证实了当土壤中吸附态铁等活性铁含量越高时,越有利于土壤对  $\text{As(III)}$  和  $\text{As(V)}$  的吸附和固定.

在本研究的两种土壤中,单个土壤通过铁氢氧化物的吸附和固定作用结合的  $\text{As(V)}$  含量相当,但通过吸附作用结合的  $\text{As(III)}$  明显高于通过固定作用结合的  $\text{As(III)}$ .这可能是因为铁氢氧化物与  $\text{As(III)}$  的结合状态没有与  $\text{As(V)}$  的紧密<sup>[34-35]</sup>,导致吸附在土壤铁氢氧化物表面的  $\text{As(III)}$  更易于发生解吸作用,因此  $\text{As(III)}$  的稳定性更低,移动性更高<sup>[36-37]</sup>.当  $\text{As(III)}$  和/或硝酸盐存在时,土壤溶解态  $\text{Fe(II)}$  和吸附态  $\text{Fe(II)}$  的浓度均显著降低,这一方面是由于硝酸盐可以作为电子受体与  $\text{Fe(III)}$  竞争电子,抑制微生物  $\text{Fe(III)}$  还原过程;另一方面是由于硝酸盐还原中间产物  $\text{NO}_2^-$  能够与  $\text{Fe(II)}$  发生化学反硝化反应,促进  $\text{Fe(II)}$  氧化过程<sup>[28,38]</sup>.前人研究表明,*Bacillus* 和 *Clostridium* 广泛存在于厌氧土壤环境中,并可驱动  $\text{Fe(III)}$  还原过程<sup>[39]</sup>.与 + $\text{NO}_3^-$  处理组相比, $\text{As(III)}$  的存

在对厌氧培养过程中土壤微生物群落的组成和丰度影响不明显(图 5)。最近研究还发现,化学反硝化过程所生成的含铁矿物对 As(V)的固定/隔离发挥重要作用<sup>[40]</sup>,因此硝酸盐的存在不仅能降低 Fe(II)浓度,还能促进土壤对 As(V)的固定。需要注意的是,由于本文只选取了两种铁含量不同的土壤进行研究,所获得的主要发现仍比较初步,将来需选取更多的样品量开展更全面的研究加以验证。

## 4 结论

4.1 厌氧条件下硝酸盐的存在能够驱动土壤砷氧化过程;土壤吸附态铁含量越高,砷氧化程度越高,被土壤铁氢氧化物吸附固定的 As(III)和 As(V)比例更高, As(III)和 As(V)吸附固定的比例分别提高了 38.6%和 27.1%。

4.2 厌氧条件下 As(III)的存在能够减慢土壤硝酸盐还原过程,培养前期(1d)NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 N<sub>2</sub>O 的积累量分别减少了 0.120~0.188mmol/L 和 6.24~6.94 μmol/L,培养中期(3~9d)NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的生成量增加了 0.147~0.721mmol/L;土壤铁含量越高,反硝化和异化硝酸盐还原产铵过程越快。

4.3 厌氧条件下硝酸盐和 As(III)的存在显著降低了土壤溶解态 Fe(II)和吸附态 Fe(II)的浓度,同时吸附态总铁的浓度增幅为 0.002~0.104g/kg。

4.4 厌氧条件下硝酸盐和 As(III)的存在均能改变土壤微生物群落的组成与丰度,*Bacillus*、*Clostridium* 和 *Planococcaceae* 等是驱动硝酸盐还原和砷氧化耦合硝酸盐还原过程的优势微生物。

## 参考文献:

- [1] Zhang S Y, Zhang J J, Niu L L, et al. Escalating arsenic contamination throughout Chinese soils [J]. *Nature Sustainability*, 2024,7(6):766-775.
- [2] 朱永官. 农业环境中的砷及其对人体的健康风险 [M]. 北京: 科学出版社, 2013:12-13.  
Zhu Y G. Arsenic in the agricultural environment and its potential risk to humans [M]. Beijing: Science Press, 2013:12-13.
- [3] Clemens S. Safer food through plant science: reducing toxic element accumulation in crops [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2019,70(20):5537-5557.
- [4] Wang F, Zhang J, Zeng Y Q, et al. Arsenic mobilization and nitrous oxide emission modulation by different nitrogen management strategies in flooded ammonia-enriched paddy soils [J]. *Pedosphere*, DOI:10.1016/j.pedsph.2023.09.008.
- [5] Qiao J T, Chen M J, Zhong S X, et al. Soil humic acid stimulates potentially active dissimilatory arsenate-reducing bacteria in flooded paddy soil as revealed by metagenomic stable isotope probing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024,58(5):2303-2312.
- [6] Zhu Y G, Sun G X, Lei M, et al. High percentage inorganic arsenic content of mining impacted and nonimpacted Chinese rice [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(13):5008-5013.
- [7] Chen G N, Du Y H, Fang L P, et al. Distinct arsenic uptake feature in rice reveals the importance of N fertilization strategies [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,854:158801.
- [8] Chen X P, Zhu Y G, Hong M N, et al. Effects of different forms of nitrogen fertilizers on arsenic uptake by rice plants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008,27(4):881-887.
- [9] Lin Z J, Wang X, Wu X, et al. Nitrate reduced arsenic redox transformation and transfer in flooded paddy soil-rice system [J]. *Environmental Pollution*, 2018,243(Pt B):1015-1025.
- [10] 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.
- [11] Zhang M M, Li Z, Häggblom M M, et al. Characterization of nitrate-dependent As(III)-oxidizing communities in arsenic-contaminated soil and investigation of their metabolic potentials by the combination of DNA-stable isotope probing and metagenomics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(12):7366-7377.
- [12] 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.
- [13] Zhang J, Zhao S C, Xu Y, et al. Nitrate stimulates anaerobic microbial arsenite oxidation in paddy soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(8):4377-4386.
- [14] Durand S, Guillier M. Transcriptional and post-transcriptional control of the nitrate respiration in bacteria [J]. *Frontiers in Molecular Biosciences*, 2021,8:667758.
- [15] Sun W J, Sierra-Alvarez R, Hsu I, et al. Anoxic oxidation of arsenite linked to chemolithotrophic denitrification in continuous bioreactors [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010,105(5):909-917.
- [16] 陈鹏程, 李晓敏, 李芳柏. 水稻土 Fe(II)氧化耦合 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原的微生物变化 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(1):358-366.  
Chen P C, Li X M, Li F B. Shifts of microbial communities during Fe(II) oxidation coupled to nitrate reduction in paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(1):358-366.
- [17] 张伟, 刘同旭, 李芳柏, 等. 铁还原菌介导的氧化铁还原与硝酸盐还原的竞争效应研究 [J]. *生态环境学报*, 2013,(1):123-128.  
Zhang W, Liu T X, Li F B, et al. Competitive effects of iron reducing bacteria-mediated reductions of iron oxides and nitrate [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013,22(1):123-128.
- [18] 刘同旭, 程宽, 陈丹丹, 等. 微生物介导的硝酸盐还原耦合亚铁氧化成矿研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2019,28(3):620-628.  
Liu T X, Cheng K, Chen D D, et al. Formation of Fe(III)-minerals by microbially mediated coupling of nitrate reduction and Fe(II) oxidation: a Review [J]. *Ecology and Environmental Sciences*,

- 28(3):620-628.
- [19] Klueglein N, Zeitvogel F, Stierhof Y D, et al. Potential role of nitrite for abiotic Fe(II) oxidation and cell encrustation during nitrate reduction by denitrifying bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014,80(3):1051-1061.
- [20] Yu H Y, Wang X, Li F, et al. Arsenic mobility and bioavailability in paddy soil under iron compound amendments at different growth stages of rice [J]. *Environmental Pollution*, 2017,224:136-147.
- [21] 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.
- [22] Feng M, Du Y H, Li X M, et al. Insight into universality and characteristics of nitrate reduction coupled with arsenic oxidation in different paddy soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,866:161342.
- [23] Wang M L, Hu R G, Zhao J S, et al. Iron oxidation affects nitrous oxide emissions via donating electrons to denitrification in paddy soils [J]. *Geoderma*, 2016,271:173-180.
- [24] 鲍士旦.土壤农化分析.3 版 [M]. 北京:中国农业出版社, 2000:71-375.  
Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:71-375.
- [25] Chen D D, Liu T X, Li X M, et al. Biological and chemical processes of microbially mediated nitrate-reducing Fe(II) oxidation by *Pseudogulbenkiania* sp. strain 2002 [J]. *Chemical Geology*, 2018,476:59-69.
- [26] 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.
- [27] 李爽,李晓敏,李芳柏. Fe(II)对反硝化过程及其功能微生物群落的影响 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(1):263-274.  
Li S, Li X M, Li F B. Effect of Fe(II) on denitrification and associated functional microbial communities [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(1):263-274.
- [28] Pan D D, Chen P C, Yang G, et al. Fe(II) oxidation shaped functional genes and bacteria involved in denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium from different paddy soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(50):21156-21167.
- [29] 朱忆雯,尹丹,胡敏,等.稻田土壤氮循环与砷形态转化耦合的研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2023,32(7):1344-1354.  
Zhu Y W, Yin D, Hu M, et al. Research progress on coupling of nitrogen cycle and arsenic speciation transformation in paddy soil [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2023,32(7):1344-1354.
- [30] Li X M, Zhang W, Liu T X, et al. Changes in the composition and diversity of microbial communities during anaerobic nitrate reduction and Fe(II) oxidation at circumneutral pH in paddy soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016,94:70-79.
- [31] Zhang T, Cao J S, Liu W J, et al. Insights into integrated glycerol-driven partial denitrification-anaerobic ammonium oxidation system using bioinformatic analysis: The dominance of *Bacillus* spp. and the potential of nitrite producing via assimilatory nitrate reduction [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,858:160048.
- [32] Zhang W, Li X M, Liu T X, et al. Enhanced nitrate reduction and current generation by *Bacillus* sp. in the presence of iron oxides [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012,12(3):354-365.
- [33] Zhou G W, Yang X R, Ronn R, et al. Metabolic inactivity and re-awakening of a nitrate reduction dependent iron(II)-oxidizing bacterium *Bacillus ferrooxidans* [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019,10:1494.
- [34] Cai H M, Du X D, Lin Z T, et al. Enhanced arsenic(III) sequestration via sulfidated zero-valent iron in aerobic conditions: Adsorption and oxidation coupling processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,459:132190.
- [35] Morin G, Calas G. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites [J]. *Elements*, 2006,2(2):97-101.
- [36] Egal M, Casiot C, Morin G, et al. Kinetic control on the formation of tooeelite, schwertmannite and jarosite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* strains in an As(III)-rich acid mine water [J]. *Chemical Geology*, 2009,265:432-441.
- [37] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(18):4182-4189.
- [38] 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.
- [39] Qiao J T, Li X M, Hu M, et al. Transcriptional activity of arsenic-reducing bacteria and genes regulated by lactate and biochar during arsenic transformation in flooded paddy soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(1):61-70.
- [40] Hu S W, Liu T X, Zheng L R, et al. Arsenate sequestration by secondary minerals from chemodenitrification of Fe(II) and nitrite: pH effect and mechanistic insight [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022,336:62-77.

**作者简介:** 牛汝苗(1998-),女,山东潍坊人,华南师范大学硕士研究生,主要从事土壤砷氮元素转化研究.发表论文4篇.rumiaon@163.com.