

土壤中二苯砷酸的吸附解吸、结合形态与代谢转化研究进展

涂晨¹, 路露露^{1,2}, 朱濛³, 韦婧¹, 刘颖¹, 骆永明^{1,4*}

1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室/中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003;
2. 北京化工大学资源与环境研究中心, 北京 100029; 3. 安徽师范大学环境科学与工程学院, 安徽 芜湖 241002;
4. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室/中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008

摘要: 土壤是一个多介质、多界面、生命与非生命体系交叉的复杂系统, 决定着土壤中毒害污染物的界面反应、分配、传递、积累、转化和降解等过程。研究毒害污染物在土壤中多界面过程的耦合机制是国际环境科学与土壤修复研究领域的前沿课题。二苯砷酸 (Diphenylarsinic acid, DPAA) 是含砷化学武器的主要成分二苯氰砷和二苯氯砷在环境中氧化或水解后形成的一类稳定的有机砷化合物, 也是化学武器掩埋区土壤中最主要的有机砷污染物之一。文章综述了 DPAA 在不同类型土壤颗粒表面的吸附解吸动态特征及其影响因素、DPAA 在土壤颗粒及铁氧化物表面的结合形态与分子键合机制, 以及土壤中 DPAA 的好氧微生物降解与厌氧微生物代谢转化机制。DPAA 在土壤中的吸附等温线符合 Freundlich 方程和 Henry 方程, 土壤 pH、磷酸盐、盐度、氧化物和有机质等环境因子以及微生物在土壤中 DPAA 的吸附与释放等过程中发挥着关键作用。DPAA 主要通过静电引力吸附到土壤矿质胶体表面, 并可在土壤及铁氧化物表面生成内圈层双齿双核络合物和外圈层络合物。土壤中的好氧微生物对 DPAA 的好氧降解代谢产物包括单羟基化 DPAA、苯砷酸和无机砷酸盐; 而在厌氧环境下, DPAA 不仅可脱苯环形成苯砷酸和砷酸盐, 还可被土壤中的硫酸盐还原菌厌氧转化为二苯基硫代砷酸以及甲基化二苯砷酸。未来应加强有关微生物参与下 DPAA 在不同类型土壤-地下水环境中的赋存形态与生物有效性研究, 并结合多组学关联分析技术, 阐明硫酸盐还原菌介导的 DPAA 厌氧代谢转化过程与硫酸盐还原、铁还原等过程之间的分子耦合机理, 为中国日遗化学武器埋藏区有机砷污染土壤的生物修复提供理论依据与技术支持。

关键词: 二苯砷酸; 吸附解吸; 结合形态; 代谢转化; 铁还原; 硫酸盐还原

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2019.12.018

中图分类号: X131.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2019) 12-2447-07

引用格式: 涂晨, 路露露, 朱濛, 韦婧, 刘颖, 骆永明, 2019. 土壤中二苯砷酸的吸附解吸、结合形态与代谢转化研究进展[J]. 生态环境学报, 28(12): 2447-2453.

TU Chen, LU Lulu, ZHU Meng, WEI Jing, LIU Ying, LUO Yongming, 2019. Advances in the adsorption and desorption, binding mechanism and metabolic transformation of diphenylarsenic acid in the soil [J]. Ecology and Environmental Sciences, 28(12): 2447-2453.

在第一次和第二次世界大战期间, 苯砷类化学武器被大规模制造和使用。其中, 苯砷类化合物二苯氰砷 (Diphenylcyanoarsine, DA) 和二苯氯砷 (Diphenylchloroarsine, DC) 因具有强烈刺激性, 是毒气弹——“红剂”的主要成分 (何跃忠等, 2005), 并在战争中作为呕吐剂和糜烂剂使用。战后, 大批遗弃的化学武器仅通过陆地掩埋或海洋倾倒的方式进行了简单的处置。掩埋于土壤深处的化学武器经长期腐蚀, 其内部有毒有害物质发生泄漏。这些有机砷化物在土壤、地下水及沉积物中经水解或氧化, 形成结构更加稳定的二苯砷酸 (Dipenylarsinic acid, DPAA) 和苯砷酸 (Penylarsonic acid, PAA) 等物质, 并对周边环境造成污染 (Ochi et al., 2004)。DPAA 在环境中的存留时间较长, 且具有很强的细

胞毒性与基因毒性 (Yamaguchi et al., 2017)。2002年, 日本卡米苏地区首次在受化学武器泄漏所污染的地下水中发现砷的主要存在形态为 DPAA, 其最高浓度超过饮用水砷含量标准的 450 倍 (Nakamiya et al., 2007)。当地居民由于饮用受污染的井水导致了严重的中枢神经系统疾病, 表现为脑萎缩、行走困难、视觉障碍、失眠和记忆力下降 (Ishizaki et al., 2005; Ishii et al., 2004)。中国东北某受日遗化学武器污染的土壤检出总砷浓度最达 2 967 mg·kg⁻¹, 其中 2-氯乙烯砷酸和芳香砷化物 (包括 DPAA、PAA 和三苯砷等) 是该污染区土壤中最主要的两类砷化物 (周黎明等, 2008)。Baba et al. (2008) 从受芳香砷污染的土壤中检测到 DPAA、PAA、甲基化苯砷酸 (Methylphenylarsinic acid, MPAA) 等多种有机

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41501718; 41807117; 41977139); 国家重点研发计划项目 (2016YFE0106400; 2018YFC1801001)

作者简介: 涂晨 (1982 年生), 男, 副研究员, 博士, 主要从事土壤污染与生物修复研究。E-mail: ctu@yic.ac.cn

*通信作者: 骆永明, E-mail: ymluo@issas.ac.cn

收稿日期: 2019-09-02

砷和无机砷化合物。Arao et al. (2009) 进一步通过室内水培和盆栽实验, 发现相较于二甲基苯砷、甲基二苯砷等芳香砷污染物, 土壤中 DPAA 和 MPAA 更容易被水稻根部吸收并迁移至籽粒。上述研究表明, DPAA 在土壤中具有较强的迁移性和生物有效性, 并可通过食物链富集传递, 进而引发人体健康风险 (Gorecki et al., 2017)。

土壤是包含多介质、多界面的生命与非生命复合系统, 作为土壤中的重要活性胶体组分, 微生物在很大程度上决定了土壤中无机和有机砷化物的环境行为、生物有效性与生物降解潜力。因此, 研究微生物介导下砷(有机砷与无机砷)在土壤中的氧化与还原、结合与释放以及转化与降解等化学与生物学过程的耦合机制, 探索砷污染土壤的生物修复技术, 不仅是国际环境科学与土壤修复领域的研究热点, 更是中国乃至全球所亟需解决的重大环境问题, 对保障粮食安全、人体健康和人居安全都具有十分重要的理论与现实意义。本文综述了土壤中 DPAA 的吸附与解吸特征、DPAA 在土壤铁氧化物和胶体颗粒表面的结合形态与分子键合机制, 以及微生物对 DPAA 的好氧降解与厌氧代谢转化途径与机制, 探讨了硫酸盐还原菌参与下土壤中 DPAA 的厌氧生物转化与硫酸盐还原、铁还原等化学过程之间的耦合机理, 旨在为中国化学武器埋藏区有机砷污染土壤的生物修复提供理论依据与技术支撑。

1 DPAA 在土壤中的吸附解吸特征及其影响因素

砷在土壤中的吸附较复杂, 主要吸附在土壤颗粒表面, 包括黏土、金属(铁、铝、锰)矿物、碳酸钙或有机质, 其吸附机制主要包括水解、阳离子配位、同晶置换等(胡立刚等, 2009; 谢正苗等, 1998)。土壤中的含铁矿物(如铁氧化物/氢氧化物)对砷的吸附与固持具有重要的作用, 铁的还原作用以及由铁还原导致的载砷矿物赋存形态与组成结构的变化都将严重影响砷在土壤中结合-释放的动态再分配过程(杨明等, 2013)。然而, 关于有机砷化合物在土壤中环境行为的研究非常有限, 主要集中在对兽药洛克沙砷吸附-解吸特征的研究(Brown et al., 2005; 张雨梅等, 2007), 鲜有关于 DPAA 在土壤中吸附-解吸特征及其影响因素的报道。Wang et al. (2013) 比较了 DPAA 在两种理化性质差异较大的典型土壤——黑土(Phaeozem)和红壤(Acrisol)中的吸附与解吸特征, 发现与无机砷酸盐及分子量较小的有机砷相比, 土壤对于 DPAA 的吸附能力相对较弱, 且解吸率也较高, 表明 DPAA 在土壤中具有极强的迁移性。DPAA 在红壤表面的吸附量要远高于在黑土中, 且二者吸附等温线均可用

Freundlich 方程和 Henry 方程拟合。DPAA 在两种土壤中解吸量与吸附量呈线性关系, 红壤对 DPAA 的固定能力要高于黑土。朱濛(2017)比较了 DPAA 在 13 种理化性质差异明显的土壤中的吸附特性, 发现铁氧化物含量高的土壤(如酸性硫酸盐土、水稻土、火山灰土、红壤和赤红壤)对 DPAA 的吸附能力强于铁氧化物含量低的土壤(如棕壤、潮土和黑土)。

已有研究表明, DPAA 在土壤中的吸附解吸特征受到土壤 pH、竞争离子如磷酸盐、盐度、氧化物及有机质等环境因子的影响。Wang et al. (2013) 比较了初始 pH、 PO_4^{3-} 及离子强度对土壤中 DPAA 吸附的影响, 发现 DPAA 在土壤中的吸附量随 pH 增加显著降低, 背景溶液的离子强度对 DPAA 吸附的影响较小, 而竞争离子 PO_4^{3-} 可显著抑制红壤中 DPAA 的吸附量, 但对黑土的抑制作用不显著。Zhu et al. (2016) 发现, 土壤对 DPAA 的吸附常数 K_f 整体上表现出随盐度增加而增加的趋势, 这可能与盐析效应有关。氧化物和有机质也是影响土壤中 DPAA 吸附的重要因素(Wang et al., 2013, 朱濛等, 2018)。朱濛(2017)比较了原土及分别去除晶质和非晶质氧化物以及有机质后的土壤对 DPAA 的吸附能力, 发现与原土相比, 去晶质和非晶质氧化物显著降低了土壤对 DPAA 的吸附能力, 说明晶质和非晶质氧化物提供了 DPAA 在土壤中的主要吸附位点。与去氧化物的处理相比, 去有机质对吸附常数 K_f 的影响最小, 且与土壤类型密切相关。这是因为 DPAA 在土壤中的吸附主要受氧化物的配位交换作用而非有机质的疏水作用控制, 这与无机砷、洛克沙砷和阿散酸的吸附机制类似。此外, 土壤中广泛存在的可溶性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)也可影响有机/无机砷化合物在土壤表面的吸附效果, 其作用机制包括:(1) DOM 可能同土壤中金属水合氧化物发生络合反应, 屏蔽有机砷的吸附位点(Bauer et al., 2006; Chen et al., 2012; Redman et al., 2002); (2) DOM 能增加土壤中金属氧化物矿物的溶解(Harvey et al., 2002)。

微生物的氧化还原作用是调控土壤中无机砷固定与释放的重要因素(Islam et al., 2004; Campbell et al., 2006; 罗婷等, 2011; 王亚洁等, 2015), 然而, 微生物介导的氧化还原作用及 DPAA 在土壤(铁氧化物表面)的结合与释放研究罕见报道。Zhu et al. (2016) 率先研究发现, 向淹水土壤中添加乳酸钠可刺激土壤中土著微生物的活性, 促进土壤中的硫酸盐还原和铁还原, 进而促进了 DPAA 从土壤固相向土壤溶液的释放。涂晨等(2019)则进一步从该淹水土壤中分离纯化获得一株硫酸盐还原菌

Clostridium sp. SRB-2, 并比较研究了菌株 SRB-2 介导下 DPAA 在不同类型合成铁氧化物及不同类型土壤中的吸附-解吸特征, 但具体机制仍有待深入研究。

2 DPAA 在土壤颗粒及铁氧化物表面的结合形态与分子键合机制

大量研究表明, 砷在环境和生态系统中的效应并不仅取决于其总量, 而是取决于其赋存形态。真实客观地揭示砷在土壤颗粒中的结合形态及其结合机制, 有助于准确预测环境中砷的生物有效性、毒性及其环境迁移风险。目前, 研究砷在土壤中结合形态的方法主要是连续分级提取法 (Dousova et al., 2008), 该方法通过采用不同强度的化学试剂, 破坏特定的土壤组分从而进行元素形态的测定, 所获得的结果可以反映目标元素在土壤中的结合方式以及结合的强弱程度。本研究组前期采用连续分级提取法研究了 DPAA 在土壤矿质胶体中的结合形态与含量, 结果表明: 土壤矿质胶体中非专性吸附态 DPAA 的比例较高 (8.2%—46.7%), 这部分 DPAA 主要通过静电引力吸附到土壤矿质胶体表面, 仅生成外圈层络合物, 很容易被 SO_4^{2-} 等阴离子置换进入土壤溶液, 在砷的所有结合形态中迁移能力最强; 专性吸附态是 DPAA 在土壤矿质胶体中的另一种重要结合形态, 占 DPAA 吸附总量的 19.5%—47.4%, 这部分 DPAA 通过生成内圈层表面络合物吸附到土壤矿质胶体表面, 很容易通过施加磷酸盐释放出来; 与专性吸附态 (表面络合) 相比, 土壤矿质胶体上的无定形氧化物结合态、弱晶质氧化物结合态和晶质氧化物结合态 DPAA 可以嵌入到氧化物颗粒内部的孔隙中并发生络合和/或沉淀作用, 与土壤矿质胶体的结合能力更强, 通常情况下很难解吸进入土壤溶液。然而, 连续分级提取法仍存在很多缺陷, 包括: 提取步骤麻烦、试剂的选择性有限和已释放的重 (类) 金属在各形态间再分配等 (朱濛, 2017)。

基于同步辐射的 X-射线吸收光谱 (X-ray Absorption System, XAS) 技术是一种新型原位光谱分析手段, 包括 X 射线吸收近边结构 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) 和扩展边 X 射线吸收精细结构 (X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS) 分析, 能够满足原位测定、价态分析和结构表征等测定要求。近年来, 该技术在土壤科学中的应用发展十分迅速。Luo et al. (2006) 对砷在红壤表面吸附的微观配位结构进行了研究, 认为砷主要与土壤中的铁和铝形成内圈层双齿双核配合物, 其 As-Fe 间距为 3.28 Å, As-Al 间距为 3.17 Å。Thomasarrigo et al. (2014) 采用穆斯堡尔谱和 X 射线同步辐射技术揭示了来自河床的有机絮

体中, As(V) 和 As(III) 都是以单齿双核配合物的形式与絮体中的三价铁氧化物形成“桥”形连接, 其 As-Fe 间距为 3.31—3.34 Å。李士杏等 (2011) 运用 EXAFS 分析发现, 无机砷在红壤中吸附的微观机制为铁氧化物形成内圈层双齿双核配合物, As-Fe 键的原子间距为 3.09—3.25 Å。然而, 关于 DPAA 在土壤矿物或土壤颗粒表面结合形态与微观机制的研究仍非常有限。

Tanaka et al. (2014) 采用 EXAFS 技术揭示了 DPAA 和 PAA 在水铁矿表面的结合机制为双齿双核配合物与单齿配合物共存。本研究组前期利用上海同步辐射光源, 初步揭示了 DPAA 与多种铁氧化物以及土壤颗粒的结合形态与分子机制。XANES 结果表明, DPAA 在针铁矿、赤铁矿和菱铁矿表面可同时生成内圈层双齿双核络合物和外圈层络合物; 而在水铁矿和磁铁矿表面仅生成内圈层双齿双核络合物和少量外圈层络合物。DPAA 在不同铁矿物表面形成的 As-Fe 键原子间距为 3.19—3.33 Å (Zhu et al., 2019)。上述研究表明, DPAA 可通过静电吸引、氢键、表面络合、嵌入矿物颗粒内的络合作用等机制与铁矿物相互作用。

此外, 朱濛 (2017) 采用扫描透射 X 射线显微成像 (Scanning Transmission X-ray Microscope, STXM) 技术研究了土壤中的土著 SRB 富集混悬菌液对 DPAA 在针铁矿表面的吸附解吸与分子键合特征的影响。结果表明, 添加 SRB 富集混悬菌液可显著增加针铁矿表面 Fe(II) 和 As 元素的面密度, 提示 SRB 混悬菌液促进了针铁矿的还原性溶解和 DPAA 的释放。研究结果可为进一步揭示纯菌介导的铁还原条件下, DPAA 在土壤矿物表面的结合与释放动态机理提供科学依据与方法学基础。

3 土壤中 DPAA 的好氧微生物降解与厌氧微生物代谢转化机制

大量研究表明, 微生物对砷的代谢转化过程在砷的地球化学循环中起到了十分重要的作用, 国内也已有多名学者综述了微生物对无机砷的代谢转化作用机制 (Dhuldhaj et al., 2013; Hudson-Edwards et al., 2013; Jia et al., 2014; 陈倩等, 2011; 吴佳等, 2011; 王革娇等, 2014; 杨婧等, 2009; 朱永官, 2013)。Li et al. (2019) 通过厌氧培养实验发现, 加入硝酸盐可大幅提高微生物驱动的三价砷氧化速率, 而硝酸盐还原速率不受三价砷影响。但目前有关利用微生物降解转化有机砷污染物的研究仍非常有限。Köhler et al. (2001) 在 2001 年从受化学武器泄漏物而严重污染的土壤中筛选出具有降解三苯砷及其氧化物的 4 种微生物, 这些微生物均能将有机砷降解成无机砷, 这是国际上首次关于微

生物降解芳香砷的报道。随后, Nakamiya et al. (2007) 揭示了栖息微球菌 (*Kytococcus sedentarius*) NK0508 对 DPAA 的好氧降解代谢产物包括砷酸盐和甲基化二苯砷 (Diphenylmethylarsine oxide, DPMAO)。Harada et al. (2010) 发现剑菌属 *Ensifer adhaerens* 菌株可通过体内的单加氧酶实现对 DPAA 的好氧降解, 其降解代谢产物包括单羟基化 DPAA、PAA 和砷酸盐。最近, 宋芳等 (2017) 通过对一株重金属耐性菌紫金牛叶杆菌 RC6b 进行化学诱变, 显著提高了该菌对 DPAA 的好氧降解能力, 并鉴定出诱变菌对 DPAA 的好氧降解代谢产物为单羟基化 DPAA, 但 DPAA 的脱苯环产物 PAA 以及无机砷酸盐却未检出。

除了好氧微生物对 DPAA 的降解代谢, 许多厌氧微生物也参与了 DPAA 的代谢转化。Arao et al. (2009) 发现 DPAA 在厌氧环境下能被土壤微生物脱苯环代谢转化为 PAA, 并进一步形成无机砷酸盐。Guan et al. (2012) 研究发现, 向厌氧土壤中加入硫酸盐和碳源, 可显著提高土壤中 DPAA 的降解速率, 土壤中的 DPAA 可在 3—5 周内被彻底转化, 其转化产物中既包含在能好氧降解途径中产生的 PAA 和砷酸盐, 也包括 DPAA 的甲基化产物——

DPMAO, 以及一种尚不明确的新型含硫有机砷化合物。Hisatomi et al. (2013) 进一步采用液相色谱-飞行时间质谱将该未知化合物鉴定为二苯基硫代砷酸 (Diphenylthioarsinic acid, DPTAA)。朱濛 (2017) 采用三重四极杆-液质联用仪分析了淹水条件下 DPAA 在黑土中的消减动态和转化产物, 研究结果发现: 在外源添加碳、硫条件下, 土壤中的 DPAA 浓度随培养时间延长而显著降低, 同时在土壤浸提液中检出了 DPAA 的硫化产物 DPTAA。这一结果表明, 土壤中的厌氧微生物 (特别是硫酸盐还原菌) 对 DPAA 的厌氧代谢转化发挥着重要作用, 但具体机制尚不清楚。图 1 总结了土壤中 DPAA 的形成过程及其在好氧和厌氧环境下的微生物代谢转化路径。

近年来, 有关有机污染物的厌氧降解耦合铁循环及硫酸盐还原的机制正成为国际上的研究热点与难点 (Luo et al., 2013; Tian et al., 2015; 胡敏等, 2014)。Flynn et al. (2014), 首次报道了一株兼性厌氧铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 可在碱性条件下优先介导硫还原, 并进一步将 Fe(III) 直接还原为 Fe(II), 进而实现微生物介导的硫还原与非生物介导的铁还原过程相偶联。而汪明霞等 (2014) 的研究则表明, *Shewanella oneidensis* MR-1 在异化

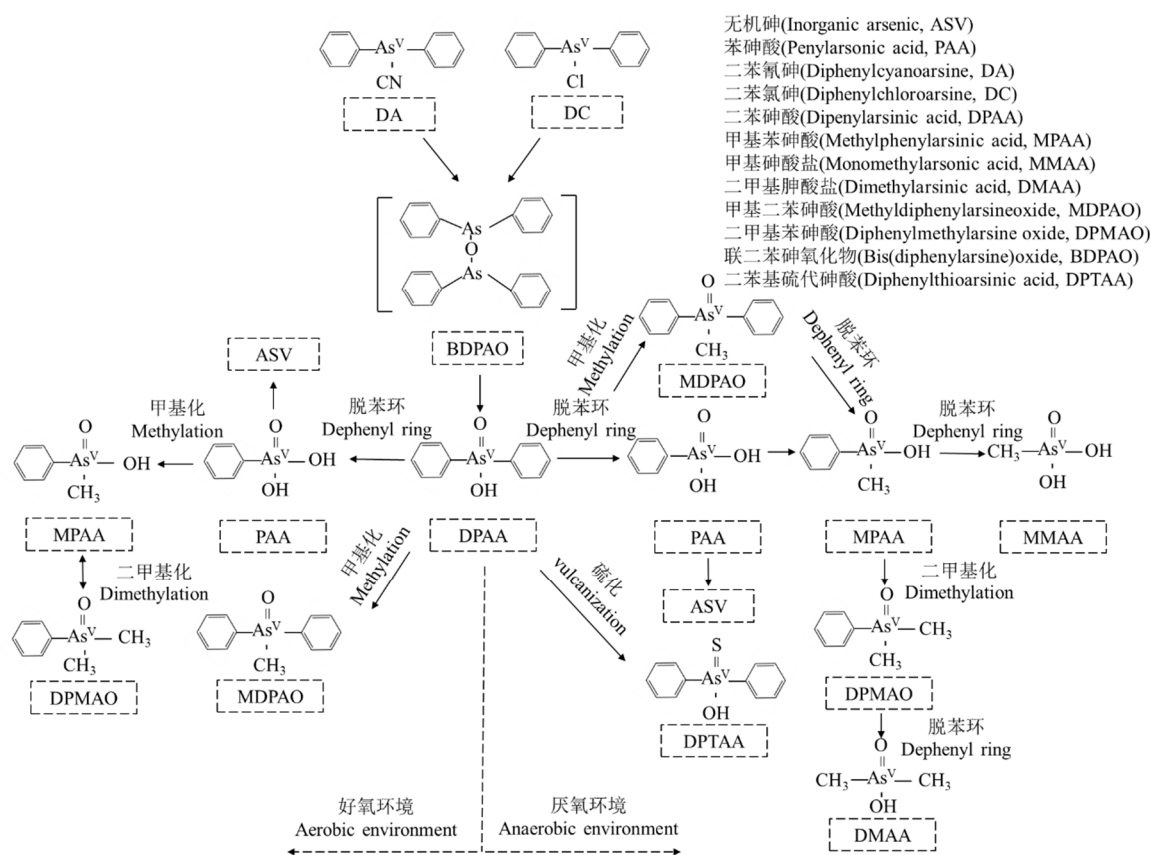


图 1 土壤中 DPAA 的形成过程及其在好氧和厌氧环境下的微生物代谢转化路径

Fig. 1 The formation process of DPAA in soil and its microbial metabolic transformation pathway in aerobic and anaerobic environments

还原 Fe(III)的同时, Fe(III)可将 As(III) 氧化为 As(V), 提高砷在铁矿物表面的吸附能力, 进而降低环境中砷的移动性和毒性。在厌氧条件下, 土壤中的硫酸盐还原菌可利用硫酸盐作为电子受体氧化小分子有机酸, 释放出硫化氢, 硫化氢与 DPAA 加成, 中间产物经进一步脱水生成 DPTAA (Guan et al., 2015, Zhu et al., 2016)。涂晨等 (2019) 从厌氧的 DPAA 污染土壤中分离纯化出的一株硫酸盐还原菌 *Clostridium* sp. SRB-2, 该菌具有较强的硫酸盐还原和铁还原能力, 同时还对土壤中的 DPAA 具有较强的耐受力 and 厌氧转化能力。在厌氧培养 2 周时, 菌株 SRB-2 对针铁矿溶液体系中 DPAA 的转化去除率可达 41.8%。在接种 SRB-2 菌株的 DPAA-针铁矿厌氧培养体系中, DPAA 的厌氧转化伴随着体系中 Eh 和硫酸盐的降低。进一步采用 STXM 技术分析发现, 接种 SRB-2 菌株的针铁矿表面 Fe(III)发生了还原性溶解, 生成的 Fe(II)浓度以及溶液中 DPAA 的浓度随着培养时间的延长而增加, 提示厌氧条件下, 硫酸盐还原菌 SRB-2 介导的硫酸盐还原、铁循环以及 DPAA 的代谢转化过程之间的确存在着紧密的联系, 但其化学与生物学耦合机制尚不明确, 仍有待作进一步深入研究。

4 未来研究展望

微生物介导的硫酸盐还原、铁还原与污染物在土壤颗粒表面释放与降解的耦合机制已成为土壤化学与土壤生物学研究领域的重要前沿课题。未来应该加强以下几个方面的研究:

(1) 阐明微生物参与下 DPAA 在不同类型土壤-地下水环境中的赋存形态与生物有效性; 揭示 DPAA 在土壤-地下水-微生物-植物系统中迁移转化过程及其影响因素; 服务于 DPAA 污染土壤-地下水的的环境风险评估。

(2) 结合宏基因组、转录组、蛋白质组和代谢组等多组学关联分析技术, 阐明硫酸盐还原菌介导的 DPAA 厌氧代谢转化过程与硫酸盐还原、铁还原等化学过程之间的分子耦合机理, 服务于化学武器埋藏区有机砷污染土壤和地下水环境的生物修复。

参考文献:

ARAO T, MAEJIMA Y, BABA K, 2009. Uptake of aromatic arsenicals from soil contaminated with diphenylarsinic acid by rice [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(4): 1097-1101.

BABA K, ARAO T, MAEJIMA Y, et al., 2008. Arsenic speciation in rice and soil containing related compounds of chemical warfare agents [J]. *Analytical Chemistry*, 80(15): 5768-5775.

BAUER M, BLODAU C, 2006. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 354(2-3): 179-190.

BROWN B L, SLAUGHTER A D, SCHREIBER M E, 2005. Controls on

roxarsone transport in agricultural watersheds [J]. *Applied Geochemistry*, 20(1): 123-133.

CAMPBELL K M, MALASARM D, SALTIKOV C W, et al., 2006. Simultaneous microbial reduction of iron(III) and arsenic(V) in suspensions of hydrous ferric oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(19): 5950-5955.

CHEN W R, HUANG C H, 2012. Surface adsorption of organoarsenic roxarsone and arsenic acid on iron and aluminum oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 227: 378-385.

DOUSOVA B, MARTAUS A, FILIPPI M, et al., 2008. Stability of arsenic species in soils contaminated naturally and in an anthropogenic manner [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 187(1-4): 233-241.

DHULDHAJ U P, YADAV I C, SINGH S, et al., 2013. Microbial interactions in the arsenic cycle: adoptive strategies and applications in environmental management [M]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. New York: Springer: 1-38.

FLYNN T M, O'LOUGHLIN E J, MISHRA B, et al., 2014. Sulfur-mediated electron shuttling during bacterial iron reduction [J]. *Science*, 344(6187): 1039-1042.

GOECKI S, NESSLANY F, HUBE D, et al., 2017. Human health risks related to the consumption of foodstuffs of plant and animal origin produced on a site polluted by chemical munitions of the First World War [J]. *Science of the Total Environment*, 599-600: 314-323.

GUAN L, SHIYA A, HISATOMI S, et al., 2015. Sulfate-reducing bacteria mediate thionation of diphenylarsinic acid under anaerobic conditions [J]. *Biodegradation*, 26(1): 29-38.

GUAN L, HISATOMI S, FUJII K, et al., 2012. Enhanced transformation of diphenylarsinic acid in soil under sulfate-reducing conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 241: 355-362.

HARVEY C F, SWARTZ C H, BADRUZZAMAN A B M, et al., 2002. Arsenic mobility and groundwater extraction in bangladesh [J]. *Science*, 298(5598): 1602-1606.

HUDSON-EDWARDS K, SANTINI J, 2013. Arsenic-microbe-mineral interactions in mining-affected environments [J]. *Minerals*, 3(4): 337-351.

HARADA N, TAKAGI K, BABA K, et al., 2010. Biodegradation of diphenylarsinic acid to arsenic acid by novel soil bacteria isolated from contaminated soil [J]. *Biodegradation*, 21(3): 491-499.

HISATOMI S, GUAN L, NAKAJIMA M, et al., 2013. Formation of diphenylthioarsinic acid from diphenylarsinic acid under anaerobic sulfate-reducing soil conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 25-30.

ISHIZAKI M, YANAOKA T, NAKAMURA M, et al., 2005. Detection of bis (diphenylarsine) oxide, diphenylarsinic acid and phenylarsonic acid, compounds probably derived from chemical warfare agents in drinking well water [J]. *Journal of Health Science*, 51(2): 130-137.

ISHII K, TAMAOKA A, OTSUKA F, et al., 2004. Diphenylarsinic acid poisoning from chemical weapons in Kamisu, Japan [J]. *Annals of Neurology*, 56(5): 741-745.

ISLAM F S, GAULT A G, BOOTHMAN C, et al., 2004. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from bengal delta sediments [J]. *Nature*, 430(6995): 68.

JIA Y, HUANG H, CHEN Z, et al., 2014. Arsenic uptake by rice is influenced by microbe-mediated arsenic redox changes in the rhizosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(2): 1001-1007.

JING C Y, MENG X G, LIU S Q, et al., 2005. Surface complexation of organic arsenic on nanocrystalline titanium oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1): 14-21.

LI X M, QIAO J T, LI S, et al., 2019. Bacterial communities and functional genes stimulated during anaerobic arsenite oxidation and nitrate reduction in a paddy soil [J]. *Environmental Science & Technology*, DOI: 10.1021/acs.est.9b04308.

- LUO L, ZHANG S Z, SHAN X Q, et al., 2006. Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated with macroscopic measurements and extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 25(12): 3118-3124.
- LUO T, TIAN H X, GUO Z, et al., 2013. Fate of arsenate adsorbed on nano-TiO₂ in the presence of sulfate reducing bacteria [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(19): 10939-10946.
- NAKAMIYA K, NAKAYAMA T, ITO H, et al., 2007. Degradation of arylarsenic compounds by microorganisms [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 274(2): 184-188.
- OCHI T, SUZUKI T, ISONO H, et al., 2004. In vitro cytotoxic and genotoxic effects of diphenylarsinic acid, degradation product of chemical warfare agents [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 200(1): 64-72.
- REDMAN A D, MACALADY D L, AHMANN D, 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite [J]. *Environmental Science & Technology*, 36(13): 2889-2896.
- THOMASARRIGO L K, MIKUTTA C, BYRNE J, et al., 2014. Iron and arsenic speciation and distribution in organic flocs from streambeds of an arsenic-enriched peatland [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(22): 13218-13228.
- TANAKA M, TOGO Y S, YAMAGUCHI N, et al., 2014. An EXAFS study on the adsorption structure of phenyl-substituted organoarsenic compounds on ferrihydrite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 415: 13-17.
- TIAN H X, SHI Q T, JING C Y, 2015. Arsenic biotransformation in solid waste residue: comparison of contributions from bacteria with arsenate and iron reducing pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(4): 2140-2146.
- WANG A N, LI S X, TENG Y, et al., 2013. Adsorption and desorption characteristics of diphenylarsenicals in two contrasting soils [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 25(6): 1172-1179.
- YAMAGUCHI T, GI M, YAMANO S, et al., 2017. A chronic toxicity study of diphenylarsinic acid in F344 rats in drinking water for 52 weeks [J]. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 69(1): 1-7.
- ZHU M, TU C, HU X F, et al., 2016. Solid-solution partitioning and thionation of diphenylarsinic acid in a flooded soil under the impact of sulfate and iron reduction [J]. *Science of the Total Environment*, 569-570: 1579-1586.
- ZHU M, TU C, HU X, et al., 2019. Sorption mechanisms of diphenylarsinic acid on ferrihydrite, goethite and hematite using sequential extraction, FTIR measurement and XAFS spectroscopy [J]. *Science of the Total Environment*, 669: 991-1000.
- 陈倩, 苏建强, 叶军, 等, 2011. 微生物砷还原机制的研究进展[J]. *生态毒理学报*, 6(3): 225-233.
- CHEN Q, SU J Q, YE J, et al., 2011. Advances in mechanisms of microbial arsenate reduction [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 6(3): 225-233.
- 何跃忠, 丁日高, 2005. 日本遗弃在华化学武器造成人员伤亡的有关问题(1)——化学武器与日本遗弃在华化学武器情况介绍[J]. *中国危重病急救医学*, 17(8): 452-453
- HE Y Z, DING R, 2005. Issues related to the injury caused by Japanese chemical weapons abandoned in China (1): Introduction to chemical weapons and Japanese abandoned chemical weapons in China [J]. *Chinese Critical Care Medicine*, 17(8): 452-453
- 胡立刚, 蔡勇, 2009. 砷的生物地球化学[J]. *化学进展*, 21(2-3): 458-466.
- HU L G, CAI Y, 2009. Biogeochemistry of arsenic [J]. *Chemical Progress*, 21(2-3): 458-466.
- 胡敏, 李芳柏, 2014. 土壤微生物铁循环及其环境意义[J]. *土壤学报*, 51(4): 683-698.
- HU M, LI F B, 2014. Soil microbial iron cycle and its environmental significance [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 51(4): 683-698.
- 罗婷, 景传勇, 2011. 地下水砷污染形成机制研究进展[J]. *环境化学*, 30(1): 77-83.
- LUO T, J C Y, 2011. Research progress on mechanisms of arsenic mobilization in groundwater arsenic pollution [J]. *Environmental Chemistry*, 30(1): 77-83.
- 李士杏, 骆永明, 章海波, 等, 2011. 红壤不同粒级组分中砷的形态——基于连续分级提取和 XANES 研究[J]. *环境科学学报*, 31(12): 2733-2739.
- LI S X, Luo Y M, Zhang H B, et al., 2011. Arsenic forms in various particle-size fractions of red soil—Chemical fractionation and speciation using xanes analysis [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(12): 2733-2739.
- 宋芳, 涂晨, 朱濛, 等, 2017. 紫金牛叶杆菌 RC6b 及其诱变菌株对二苯砷酸的降解特征[J]. *微生物学通报*, 44(11): 2557-2566.
- SONG F, TU C, ZHU M, et al., 2017. Diphenylarsinic acid degradation by *phylobacterium myrsinacearum* RC6b and its mutants [J]. *Microbiology China*, 44(11): 2557-2566.
- 涂晨, 刘颖, 韦婧, 等, 硫酸盐还原菌株的培养方法、硫酸盐还原菌株及应用: 中国, 201910108273.3 [P]. 2019-06-18.
- TU C, LIU Y, WEI J, et al., Culture method of a sulfate-reducing bacterial strain and its application: China, 201910108273.3 [P]. 2019-06-18.
- 王亚洁, 朱永官, 孙国新, 等, 2015. 铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 对根表铁膜中砷运移的影响[J]. *环境科学学报*, 35(7): 2240-2246.
- WANG Y J, ZHU Y G, SUN G X, et al., 2015. Effects of iron-reducing bacteria on arsenic releasing from iron plaque on rice root surface [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 35(7): 2240-2246.
- 吴佳, 谢明吉, 杨倩, 等, 2011. 砷污染微生物修复的进展研究[J]. *环境科学*, 32(3): 817-824.
- WU J, XIE M J, Yang Q, et al., 2011. Current researches in microbial remediation of arsenic pollution [J]. *Environmental Science*, 32(3): 817-824.
- 王革娇, 王倩, 陈芳, 等, 2014. 微生物砷氧化调控研究进展[J]. *微生物学杂志*, 34(5): 1-7.
- WANG G J, WANG Q, CHEN F, et al. 2014. Research progress of microbial arsenic oxidation regulation [J]. *Journal of Microbiology*, 34(5): 1-7.
- 汪明霞, 王娟, 司友斌, 2014. *Shewanella oneidensis* MR-1 异化还原 Fe(III)介导的 As(III)氧化转化[J]. *中国环境科学*, 34(9): 2368-2373.
- WANG M X, WANG J, SI Y B, 2014. As(III) oxidization coupled to Fe(III) reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *China Environmental Science*, 34(9): 2368-2373.
- 谢正苗, 黄昌勇, 1998. 土壤中砷的化学平衡[J]. *环境科学进展*, 6(1): 22-37.
- XIE Z M, HUANG C Y, 1998. Chemical equilibrium of arsenic in soil [J]. *Advances in Environmental Science*, 6(1): 22-37.
- 杨明, 许丽英, 宋雨, 等, 2013. 厌氧微生物作用下土壤中砷的形态转化及其分配[J]. *生态毒理学报*, 8(2): 178-185.
- YANG M, XU L Y, SONG Y, et al., 2013. Speciation transformation and distribution of arsenic in soils under action of anaerobic microbial activities [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 8(2): 178-185.
- 杨婧, 朱永官, 2009. 微生物砷代谢机制的研究进展[J]. *生态毒理学*, 4(6): 761-769.
- YANG J, ZHU Y G, 2009. Progress in study of mechanisms of microbial arsenic transformation in environment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 4(6): 761-769.
- 周黎明, 鲁胜利, 周建梅, 等, 2008. 日本遗弃化学武器污染土壤中砷的形态分析方法研究[J]. *分析实验室*, 27(B12): 84-88.

- ZHOU L M, LU S L, ZHOU J M, et al., 2008. Study on speciation analysis methods of arsenic in soils affected by chemical weapons in Japan [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 27(B12): 84-88.
- 朱永官, 2013. 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: 1-16.
- ZHU Y G, 2013. Arsenic in agricultural environment and its health risks to human body [M]. Beijing: Science Press: 1-16.
- 张雨梅, 陈冬梅, 陈军, 等, 2007. 洛克沙砷在土壤中的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 26(6): 2075-2079.
- ZHANG Y M, CHEN D M, CHEN J, et al., 2007. The sorption characteristics of roxarsone in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 26(6): 2075-2079.
- 朱濛, 骆永明, 杨如意, 等, 2018. 土壤—水环境中二苯砷酸污染及其修复研究进展[J]. 土壤学报, 56(2): 276-287.
- ZHU M, LUO Y M, YANG R Y, et al., 2018. Research progress on pollution and remediation of diphenylarsenate in soil-water environment [J]. Acta Soilica Sinica, 56(2): 276-287.
- 朱濛, 2017. 土壤中二苯砷酸的结合机制和生物及化学修复研究[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所.
- ZHU M, 2017. Binding mechanism and biological chemical remediation of diphenylarsinic acid in the soils [D]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Science.

Advances in the Adsorption and Desorption, Binding Mechanism and Metabolic Transformation of Diphenylarsenic Acid in the Soil

TU Chen¹, LU Lulu^{1,2}, ZHU Meng³, WEI Jing¹, LIU Ying¹, LUO Yongming^{1,4*}

1. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation/Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;

2. Research Center for Resources and Environment, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Wuhu 241002, China;

4. CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation/Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract: Soil is a complicated system with multiple media, multiple interfaces and the interactions of living organisms and non-living matters. Such system determines the interfacial reaction, distribution, transmission, accumulation, transformation and degradation of toxic pollutants. In the field of environmental science and soil remediation, it is an international frontier topic to study the coupling mechanism of multi-interface processes of toxic pollutants. Diphenylarsinic acid (DPAA) is a stable class of oxidized or hydrolyzed product of diphenylcyanoarsine and diphenylchloroarsine, which are the main components of arsenic-containing chemical weapons. DPAA is also one of the most important organoarsenic compounds detected in the soil of chemical weapons burial areas. Here, we reviewed the dynamic characteristics and influencing factors of DPAA adsorption-desorption on various types of soil particles, the binding species and molecular bonding mechanism of DPAA on the surface of soil particles and ferric oxides, and further the aerobic biodegradation and anaerobic metabolic transformation mechanism of DPAA. The adsorption isotherm of DPAA in soil conforms to the Freundlich equation and Henry equation. The key environmental factors for the adsorption and release of DPAA included soil pH, phosphate, salinity, oxide, organic matter and microorganisms. DPAA was adsorbed to the surface of soil mineral colloids mainly via electrostatic attraction, and could further form bidentate binuclear inner- and outer-sphere bonds on the surfaces of soil particles and ferric oxides. In aerobic soil environments, the degradation metabolites of DPAA included mono-hydroxylated DPAA, phenylarsinic acid, and inorganic arsenate. While in anaerobic environments, DPAA could not only form phenylarsinic acid, and arsenate via benzene removal, but also be anaerobically converted into diphenylthioarsinic acid and methylated diphenylarsone by sulfate-reducing bacteria. Future studies could focus on the speciation and bioavailability of DPAA in various types of soil-groundwater environments mediated by microorganisms. Furthermore, multi-omics correlation analysis technology could be jointly applied to disentangle the molecular coupling mechanisms among DPAA anaerobic metabolism, sulfate reduction, and iron reduction processes mediated by sulfate-reducing bacteria. Such mechanisms and knowledges could provide theoretical and technical supports for the bioremediation of organoarsenic-contaminated soils in China's chemical weapon buried areas.

Key words: diphenylarsenic acid; adsorption-desorption; binding species; metabolic transformation; iron reduction; sulfate reduction