



陈川,高阿祥,王珮同,等.稻田砷的生物地球化学循环、效应与调控[J].南京农业大学学报,2026,49(5):1077-1088.

Chen C, Gao A X, Wang P T, et al. Arsenic in paddy soil: biogeochemical cycles, impacts and mitigation strategies[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2026, 49(5): 1077-1088.

特约综述

稻田砷的生物地球化学循环、效应与调控

陈川^{1*}, 高阿祥¹, 王珮同¹, 汪鹏^{1,2}, 赵方杰¹

(1.南京农业大学资源与环境科学学院,江苏 南京 211800;2.南京农业大学理学院,江苏 南京 210014)

摘要:砷是一种有毒的类金属元素,稻田砷超标会导致稻米砷超标,威胁人体健康。水稻过量积累二甲基砷(dimethylated arsenic, DMAs, 包含五价态 DMAs(V)和三价态 DMAs(III))可诱发生理病害“直穗病”,导致水稻减产。水稻中积累的砷来源于稻田土壤,因此,探究稻田土壤中砷的活化及转化过程至关重要。本文系统揭示了稻田土壤中微生物驱动砷的释放及其形态转化过程与机制,阐述了稻田砷生物地球化学循环引发的效应,综述了当前稻田砷污染修复及直穗病防控技术的研究进展,旨在深化对稻田砷生物地球化学循环的理论认知,为保障稻米安全生产提供科学依据。

关键词:砷;生物地球化学循环;稻田;直穗病;水稻;重金属污染修复

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1000-2030(2026)05-1077-12

Arsenic in paddy soil: biogeochemical cycles, impacts and mitigation strategies

CHEN Chuan^{1*}, GAO Axiang¹, WANG Peitong¹, WANG Peng^{1,2}, ZHAO Fangjie¹

(1.College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 211800, China;

2.College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210014, China)

Abstract: Arsenic, a toxic metalloid, contaminates in paddy soils and can elevate arsenic levels in rice grains, threatening human health. Excessive accumulation of dimethylated arsenic (DMA, encompassing both pentavalent DMAs(V) and trivalent DMAs(III) species) in rice can trigger a physiological disorder termed straighthead disease, culminating in substantial yield penalties. Given that grain arsenic burden is ultimately dictated by soil-derived inputs, elucidating the mechanisms underpinning arsenic mobilization and speciation transformation within paddy soils constitutes a research imperative. This review systematically delineates the microbially mediated pathways governing arsenic release and redox/methylation transformations in paddy soils, expounds on the ecological and agronomic ramifications precipitated by arsenic biogeochemical cycling within paddy ecosystems, and synthesizes recent advances in remediation strategies for arsenic-contaminated paddy soils alongside mitigation approaches for straighthead disease. Collectively, this work seeks to consolidate the theoretical framework of paddy-soil arsenic biogeochemistry and furnish a scientific underpinning for safeguarding rice grain safety.

Keywords: arsenic; biogeochemical cycle; paddy soils; straighthead disease; rice; heavy metal contamination remediation

砷(arsenic, As)素有“毒物之王”和“王之毒物”的恶名,是一种有毒的类金属元素。受采矿、冶炼及化石燃料燃烧等人类活动的剧烈干扰,砷污染已经成为一个全球性的环境问题,目前约有2亿人面临潜在的过量砷暴露风险。在各类受污染生境中,地下水与稻田系统的砷污染问题尤为突出,已成为全球性的公共卫生与农业安全焦点^[1]。环境中砷的生物毒性与其赋存形态密切相关,无机砷(inorganic arsenic, iAs)对人体具有极高的毒害作用,已被世界卫生组织列为I类致癌物;长期过量摄入iAs显著诱发皮肤癌及认知障碍等生理疾病。在以大米为主粮的地区,经由食物链蓄积的稻米iAs已成为人体砷暴露的核心途径^[2]。值得注意的是,稻米中iAs的占比具有明显的地域分异特征,导致不同产区的稻米砷致毒风险存在显著差异^[3-4]。除iAs外,二甲基砷(DMAs, 包含DMAs(V)和DMAs(III))是稻田系统及稻米中另一种主要的砷形态。尽管DMAs对人体的毒性相对较低,但其对高等植物表现出显著的强毒性^[5]。即使在土壤砷含量未超标的情况下,砷经微生物转化为DMAs,作物过量吸收和积累DMAs(无论是DMAs(V)还是DMAs(III))

收稿日期:2026-04-15

基金项目:国家自然科学基金项目(42377014, W2411035);中央高校基本科研业务费专项资金(KJYQ2026025)

作者简介:陈川,副教授,研究方向为环境微生物, E-mail: chenchuan@njau.edu.cn。*通信作者。

会影响其生长,降低作物产量,威胁农业生产。近年来,我国长江中下游地区频发一种水稻生理性病害——直穗病(又称早青立病或“炸壳”)。该病害并非由病原菌引发,而是由水稻过量吸收与积累 DMAs 所致,严重时导致稻米减产甚至绝产,对稻米安全生产构成重大威胁^[6]。稻米中积累的 iAs 与 DMAs 均源于稻田土壤复杂的生物地球化学转化过程。因此,深入探究稻田土壤砷的转化机制,对于阻控稻米砷积累及防治水稻直穗病具有重要的科学意义与应用价值。本文旨在系统阐述稻田土壤中微生物驱动的生物地球化学循环过程及环境效应,探讨调控土壤砷转化过程以降低稻米砷含量及防控直穗病的关键技术,并为深化土壤砷循环理论研究提供参考。

1 稻田砷污染现状

我国于 2005—2013 年开展了第 1 次全国土壤污染状况调查,重点聚焦农田土壤。《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤砷点位超标率为 2.7%,在所有无机污染物中位列第三,反映出较为严峻的污染形势。研究人员整合已发表的土壤砷含量数据,结合自然地理与社会经济变量,利用机器学习算法模拟 2000—2040 年我国表层土壤砷含量的演变趋势。预测结果表明,2000—2020 年我国表层土壤砷平均浓度从 $11.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 升至 $12.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,增长量为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[7]。预计至 2040 年表层土壤砷浓度将持续上升,增长量预计达 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。农田土壤尤其是南方稻田生境表现出同步的富集趋势。模型预测显示,到 2040 年我国砷污染稻田(土壤总砷含量 $>20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)比例将从 13.0% 增至 18.3%^[7]。稻田土壤砷积累的加剧显著提升了稻米砷超标风险,超标稻米比例预计由 2000 年的 4.2% 上升至 2020 年的 4.8%,预计到 2040 年将增长至 5.2%,对应生产的精米产量分别为 790、1 020 和 1 100 万吨^[7]。由此可见,我国面临着长期且严峻的土壤砷污染挑战,我国南方农田土壤尤其严重。因此,深入探究稻田砷污染的有效阻控与修复策略,对于保障土壤健康、农产品安全及人体健康具有重要战略意义。

2 稻田及稻米中砷的存在形态与毒性

环境中砷的赋存形态多样,根据化合价可分为三价态和五价态。稻田土壤及稻米中主要的砷形态包括无机三价砷(arsenite, As(III))、无机五价砷(arsenate, As(V))以及五价二甲基砷(dimethylated arsenate, DMAs(V)),此外还含有少量的五价单甲基砷(monomethylated arsenate, MMAs(V))和三甲砷氧化物(trimethylated arsenate, TMAs(V)O)。近年来,研究者在稻田系统及稻米中相继检测出甲基砷基砷化合物及三价二甲基砷(dimethylated arsenite, DMAs(III))。此外,稻田系统中还存在痕量的挥发性砷,如三甲基砷(trimethylated arsine, TMAs)和二甲基砷(dimethylated arsine, DMAsH)。各砷形态的缩写与化学结构详见图 1。

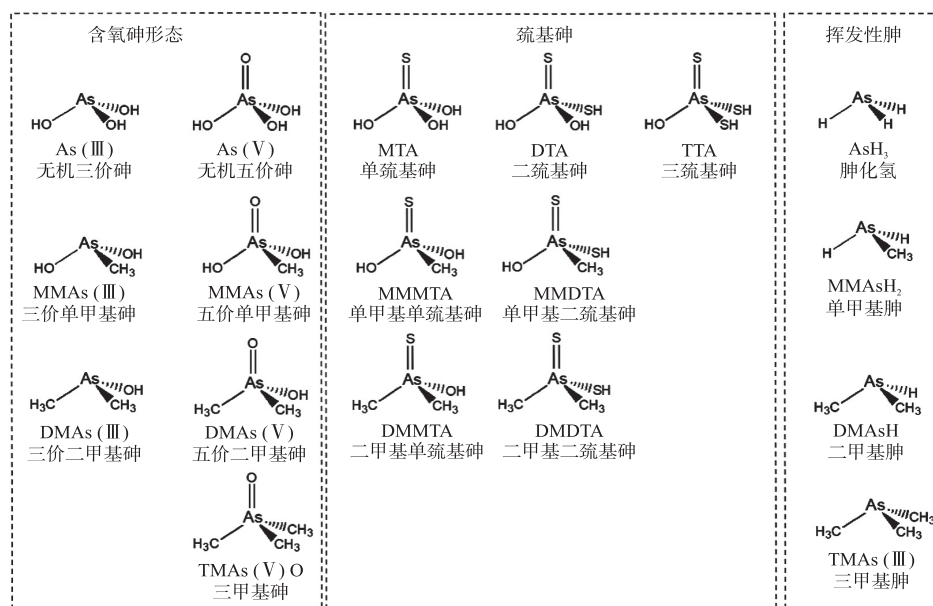


图 1 稻田土壤及稻米中的砷形态

Fig. 1 Arsenic species in paddy soils and rice grains

砷的赋存形态直接决定其生物毒性。对于人体及哺乳动物而言,As(Ⅲ)的毒性显著高于As(Ⅴ)及五价甲基砷,而三价甲基砷的毒性则强于As(Ⅲ)。不同形态砷的毒性排序从小到大依次为As(Ⅴ)、MMAs(Ⅴ)、DMAs(Ⅴ)、As(Ⅲ)、三价态单甲基砷(monomethylated arsenite, MMAs(Ⅲ))、DMAs(Ⅲ)^[8]。三价态砷的强致毒机制在于其能与细胞蛋白质中的巯基特异性结合,通过修饰作用导致蛋白失活;相比之下,五价砷与蛋白质的亲和力较弱,故细胞毒性较低^[9]。与其他五价态砷化合物不同,二甲基二巯基砷(dimethylated monothioarsenate, DMMTA)虽属五价砷,但仍能与蛋白巯基结合并干扰其功能,表现出与DMAs(Ⅲ)相近的高毒性^[10]。As(Ⅲ)对水稻亦具有较强的毒性,通过结合蛋白巯基干扰其生理功能。然而,与人体及哺乳动物的毒性响应显著不同,DMAs对高等植物表现出更强的特异性毒性,其致毒靶器官为生殖器官。DMAs对水稻的致毒机制主要包括:1)无论是三价态还是五价态DMAs进入水稻体内后,不易被植物螯合素(phytochelatins, PC)隔离至液泡,导致其快速向地上部转运并在生殖器官富集,进而引起花器官异位、数目异常及花分生组织确定性改变,并导致绒毡层细胞异常增大^[11]。此外,DMAs还可诱发DNA断裂并干扰胚囊发育,表现出明显的遗传毒性^[12]。2)DMAs(Ⅴ)进入水稻组织后可在OsGSTU50蛋白催化下部分还原为DMAs(Ⅲ)^[13],DMAs(Ⅲ)对水稻的毒性更强^[14-15]。另外,DMMTA对水稻也表现出强毒性,其毒性与DMAs(Ⅲ)相当^[16]。

DMAs对水稻的强毒性可诱发水稻直穗病。该病害已在全球多个国家(包括美国、澳大利亚、日本等)报道^[17],且频繁发生于我国长江中下游稻区^[6]。据不完全统计,该病害已在我国8个省的69个区县发生,并呈现逐年加剧的态势。水稻直穗病常发生于砷未超标的稻田土壤,即病害发生与土壤总砷含量无关,而取决于土壤中DMAs的产生能力^[6,18-19]。近期研究发现,DMAs(Ⅲ)及DMMTA较其他形态的砷更易诱发水稻直穗病^[15-16]。因此,即使土壤总砷含量未超过环境标准,砷一旦被转化为高毒性形态,仍可对水稻产生毒害,引发严重的农业生产问题。

3 稻田土壤中砷的生物地球化学行为

稻田土壤中不同形态的砷会相互转化,这些转化过程构成了稻田土壤中砷的生物地球化学循环,放大了砷的毒性效应(图2)。

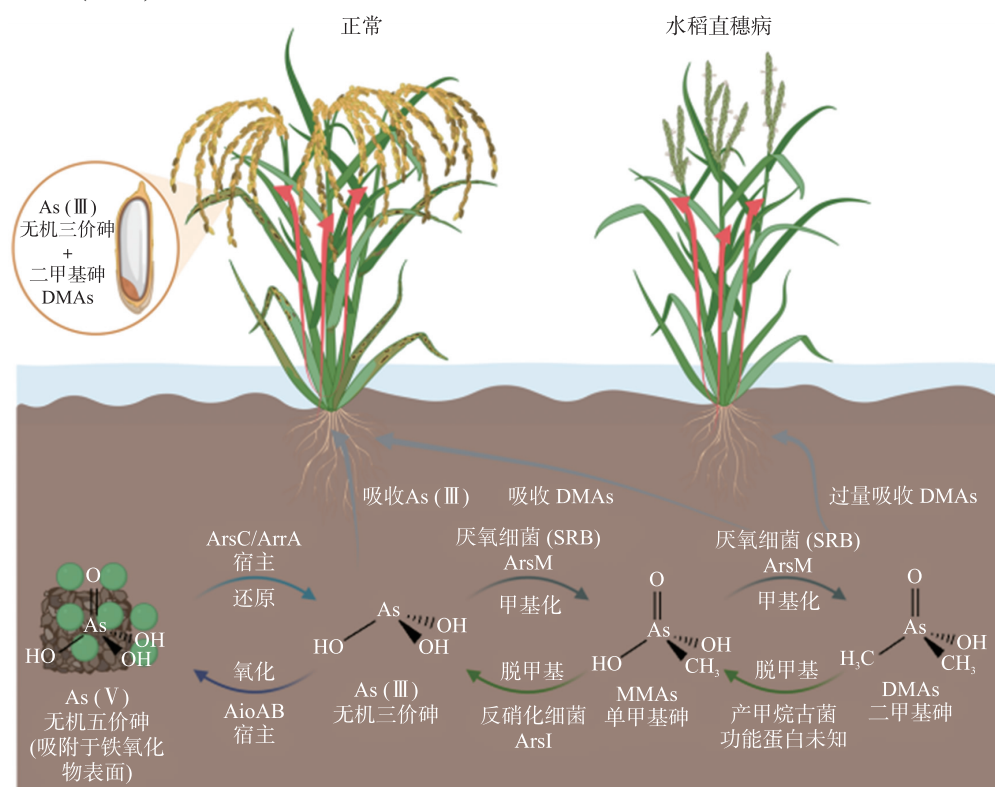


图2 稻田土壤中砷的生物地球化学循环及效应

Fig. 2 Biogeochemical cycle and impacts of arsenic in paddy soils

3.1 稻田土壤中砷的活化

好氧条件下,稻田土壤中的砷主要以 As(V) 形态存在。土壤中的铁(氢)氧化物对 As(V) 具有较强的吸附能力,大部分 As(V) 被固定于其表面,因此砷的有效性较低。当稻田淹水后,土壤氧化还原电位(redox potential, Eh)降低,逐渐形成厌氧环境。土壤中残留的氧气被快速消耗后,硝酸盐开始被还原,待硝酸盐大量消耗后,铁锰(氢)氧化物还原过程变得活跃。铁锰(氢)氧化物被还原而溶解,导致吸附于其表面的 As(V) 释放进入土壤溶液,这是稻田土壤中砷活化的主要途径之一^[20-21]。在淹水条件下,砷的释放与铁的还原释放具有同步性,但不同土壤中砷与铁释放比例差异较大,砷优先吸附于更易还原的铁矿物上^[22-23]。稻田土壤中铁(氢)氧化物的类型和性质会显著影响砷的还原释放。以水铁矿和针铁矿为例,二者表现出截然不同的作用机制。水铁矿是一种无定型铁矿物,相较于结晶态铁矿物更易被还原溶解,从而释放吸附的砷。但水铁矿还原溶解后常伴随次生矿物(如磁铁矿)的形成,新生成的次生矿物可重新吸附部分释放的砷,导致砷被再次固定。相比之下,针铁矿结晶度高,不易被还原溶解,因此对砷释放的贡献较小。同时,针铁矿还原溶解后难以形成次生矿物,对砷的重固定作用较为有限^[21-22]。

除铁还原驱动砷释放外,另一重要途径是 As(V) 还原过程。铁(氢)氧化物吸附的 As(V) 可直接被还原为 As(III),而铁(氢)氧化物对 As(III) 的吸附能力较弱,因此 As(III) 易被释放到土壤溶液中^[20-21,24]。固相砷形态分析表明,淹水前土壤固相砷以 As(V) 为主,As(III) 仅占约 15%;当淹水至氧化还原电位(Eh)为-100 mV 时,固相 As(III) 的比例升至 60%~80%,且土壤溶液中主要以 As(III) 存在,表明淹水后固相 As(V) 可直接被还原并释放^[21]。此外,当 pH 值从 5.5 升至 7.0 时,As(III) 的分配系数(液相浓度/固相浓度)显著提高;而土壤淹水后 pH 值通常维持在 7.0 左右,这使得还原生成的 As(III) 更倾向于向溶液相分配^[21]。上述铁还原与砷还原过程共同驱动稻田土壤中砷的活化,导致淹水后砷的有效性显著提高。

稻田土壤中砷的活化过程还受到土壤 Eh、pH 及可溶性有机质(dissolved organic matter, DOM)等环境因子的显著影响。Masscheleyn 等^[25]通过控制土壤 Eh 和 pH 的培养试验发现,当 Eh 下降至 200 mV 以下时,土壤可溶性砷含量快速增加,同时 As(V) 含量显著降低;当 Eh 维持在-200~100 mV 时,土壤溶液中 As(III) 的占比高达 87%~98%。相反,土壤排水或施用增氧剂会显著提高土壤 Eh,从而降低砷的有效性^[26-27]。pH 主要通过影响砷的存在形态及矿物对砷的吸附能力来影响砷的有效性。热力学计算表明,pH<9 时 As(III) 主要以中性分子存在,pH>9 时则以离子态存在;而 pH 值在 4~9 时,As(V) 均以 H_2AsO_4^- 、 HASO_4^{2-} 或 AsO_4^{3-} 等离子形态存在。在酸性条件下,土壤矿物表面带正电荷,增强了对砷阴离子的吸附。当 pH 升高时, OH^- 增多,与砷阴离子竞争吸附位点,导致砷被解吸^[26]。DOM 则通过多种机制影响砷的有效性:DOM 富含羧基、羟基和氨基等活性官能团,能与金属氧化物发生配位交换,置换出吸附的砷^[28];DOM 可与砷形成复杂的二齿或三齿络合物,将砷从矿物表面活化^[29];DOM 能刺激铁还原和砷还原微生物的活性,加速铁氧化物还原和砷还原,进一步提高砷的有效性^[30]。综合而言,添加 DOM 的最终效应是提高了水稻土中砷的有效性。

3.2 稻田土壤中砷的还原过程

As(V) 既可通过化学途径还原,也可通过微生物途径还原。在化学还原方面,土壤中的硫化物、亚铁离子(Fe^{2+} 、 H_2 及还原性有机酸等)均可将 As(V) 还原为 As(III)^[31]。然而,化学还原速率较慢,且受土壤环境条件的制约。例如,硫化物对 As(V) 的还原在酸性条件下较快,但在中性条件下极为缓慢,稻田淹水后 pH 值趋近 7.0,硫化物驱动的 As(V) 还原贡献很小^[32-33]。相比之下,微生物驱动的 As(V) 还原是稻田土壤中砷还原的主要途径。目前已从水稻土中分离出多种具有 As(V) 还原能力的细菌^[34-35]。

微生物 As(V) 还原的主要途径包括异化 As(V) 还原与解毒型 As(V) 还原。异化 As(V) 还原是指微生物以 As(V) 作为最终电子受体进行厌氧呼吸,同时消耗碳源(电子供体)^[32]。热力学计算表明,该过程可提供足够的还原力以维持微生物生长。异化 As(V) 还原严格发生于厌氧条件,由异化 As(V) 还原酶(arsenate respiratory reductase, Arr, 含 ArrA 和 ArrB 亚基)催化^[36-37],*arrA* 基因常作为 As(V) 呼吸还原的分子标记,已用于分析不同生境中异化 As(V) 还原微生物的丰度与组成^[38]。系统发育分析表明,Arr 起源于细菌,其出现晚于细菌与古菌的分化,随后通过水平基因转移在细菌域中传播,因此在环境中分布广泛^[1]。解毒型 As(V) 还原是为应对大气氧含量升高后产生的氧化性胁迫,许多微生物进化出该机制,其在功能上区别于异化 As(V) 还原^[39]。解毒型 As(V) 还原由砷还原酶(arsenate reductase, ArsC)催化,

ArsC 蛋白从硫氧还蛋白和磷酸酶等祖先蛋白多次独立进化而来。其中,一类以细菌质粒 R773 编码的 ArsC 酶为代表,该酶与谷氧还蛋白家族密切相关,利用 1 个半胱氨酸残基和 1 分子谷胱甘肽(GSH)将 As(V) 还原为 As(III),同时产生氧化型谷胱甘肽^[40-41];另一类以金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)体内的 ArsC 为代表,该酶与硫氧还蛋白密切相关,利用其内部的半胱氨酸残基还原 As(V),酶内形成二硫键后被硫氧还蛋白重新还原,而硫氧还蛋白则通过硫氧还蛋白还原酶和 NADPH 再生;该类蛋白属于低分子质量磷酸酶的 1 个分支,也具有磷酸酶活性^[42]。与异化还原不同,ArsC 驱动的 As(V) 还原既可发生于好氧条件,也可发生于厌氧条件。*arsC* 基因常作为解毒型 As(V) 还原的分子标记,广泛用于分析不同生境中该类微生物的丰度与多样性^[38]。该途径之所以被称为“解毒型”,是因为微生物能快速将 As(V) 还原并排出体外,从而降低 As(V) 对其产生的毒性。

异化与解毒型 As(V) 还原均在稻田土壤砷还原过程中发挥作用,但 2 类途径在不同环境条件下的相对贡献尚不明确,调控这 2 类途径的关键环境因子仍有待进一步揭示。值得注意的是,砷酸盐还原酶至少已独立起源 3 次,其中部分酶兼具还原酶与磷酸酶活性,或可在 2 种酶活性之间相互转换,表明砷酸盐还原酶的进化较为迅速^[1]。

3.3 稻田土壤中砷氧化过程

稻田淹水期间,砷主要以还原态 As(III) 形式存在。然而,当稻田排水后,土壤中的亚铁(Fe^{2+})和 As(III) 会重新被氧化,导致土壤溶液中 As(III) 浓度显著降低^[43]。即使在淹水还原条件下,土壤孔隙水中仍存在约 10% 的 As(V),这部分 As(V) 来源于厌氧微生物驱动的 As(III) 氧化^[43-44]。在厌氧条件下,硝酸盐可替代 O_2 作为电子受体将 As(III) 氧化,因此 As(III) 的氧化与反硝化过程相耦合^[45]。

As(III) 的氧化可通过化学途径和微生物途径实现。在化学氧化方面,尽管热力学上 As(III) 不稳定,但其在水溶液中被 O_2 氧化的速率极慢,半衰期长达 1 年^[31]。相比之下,锰氧化物(如水钠锰矿, $\delta\text{-MnO}_2$)对 As(III) 的氧化较为迅速^[46]。此外,As(III) 还可被芬顿反应产生的羟基自由基氧化,这类反应常发生于稻田上覆水中,上覆水在太阳光照射下发生光致芬顿反应,生成羟基自由基,进而将 As(III) 氧化^[31]。

相较于化学氧化,微生物驱动的 As(III) 氧化在稻田土壤中更为普遍,对 As(V) 生成的贡献更大^[35,47]。土壤中砷氧化微生物的多样性较高,其中部分属于化能自养型微生物,这类微生物在 As(III) 氧化过程中将释放的能量用于自身生长^[48]。而绝大多数化能异养型微生物仅将 As(III) 氧化为毒性较低的 As(V) 并排出体外,从而降低 As(III) 对自身的毒性^[49]。无论是化能自养还是化能异养砷氧化菌株,其体内的 As(III) 氧化均由 As(III) 氧化酶(arsenite oxidase, Aio, 含 AioA 和 AioB2 个亚基)催化^[50]。进化分析表明,*aio* 基因在细菌与古菌分化之前就已出现,说明该基因非常古老,其功能在大氧化事件之前就已进化出来,使得化能自养微生物能够利用硝酸盐或硫酸盐作为电子受体氧化 As(III),并合成 ATP 供给自身生长^[51]。另一种催化 As(III) 氧化的酶是 Arx(含 ArxA 和 ArxB2 个亚基)。尽管 Arx 的氨基酸序列与异化 As(V) 还原酶 Arr 高度相似,但其主要功能是催化 As(III) 氧化为 As(V)。ArxAB 最早从 1 株具有砷氧化能力的化能自养反硝化菌株——埃利希碱湖杆菌(*Alkalilimnicola ehrlichii* strain MLHE-1) 中被鉴定到^[50]。后续通过体外酶活研究证明,菌株 MLHE-1 的 ArxAB 是一个双功能蛋白,兼具 As(III) 氧化与 As(V) 还原能力,但该菌株不能直接利用 As(V) 进行呼吸生长^[52]。此外,Arx 蛋白还参与厌氧光合微生物体内的砷氧化过程^[53]。

3.4 稻田土壤中砷的甲基化

稻田土壤中活化的 As(III) 可在微生物作用下被甲基化,且淹水条件显著促进该过程^[54]。砷甲基化是指 As(III) 逐步甲基化为 MMAs、DMAs 和 TMAs 的过程,由砷甲基转移酶(arsenite S-adenosylmethionine methyltransferase, ArsM, 即 As(III) S-腺苷甲基转移酶)催化^[55]。第 1 个编码 ArsM 的基因从土壤菌株沼泽红假单胞菌(*Rhodopseudomonas palustris*) 中鉴定得到,将该基因表达于砷敏感的大肠杆菌(*Escherichia coli*) 并在好氧条件下培养,发现该基因赋予大肠杆菌甲基化 As(III) 的能力,同时缓解了 As(III) 的毒性,表明砷甲基化在该体系中是一个解毒过程^[55]。然而,从进化视角来看,ArsM 驱动的砷甲基化究竟是解毒还是增毒过程仍存在争议。甲基化中间产物 MMAs(III) 和 DMAs(III) 的毒性显著高于 As(III),因此该过程也被视为毒性增强机制。由于 MMAs(III) 和 DMAs(III) 极不稳定,易被 O_2 氧化,好氧微生物可将其快速排出体外并氧化为 MMAs(V) 和 DMAs(V),后两者的毒性低于 As(III),因此,对好氧微生物而言,砷甲基化仍可视作解毒过程^[56]。

1940年,Challenger首次提出了无机砷甲基化的化学途径模型,认为As(V)被还原为As(III)后,通过氧化甲基化依次生成MMAs(V)和DMAs(V),但该模型仅为化学推断,ArsM的实际催化机制尚不明确^[57]。随后,Styblo等^[58]发现哺乳动物肝脏中的砷甲基转移酶(arsenite methyltransferase, AS3MT)可将As(III)甲基化,并在人体尿液中检测到三价砷甲基化合物,提示甲基化产物为三价态而非五价态。为深入解析催化机制,研究人员纯化、结晶并解析了红藻(*Cyanidioschyzon merolae*) CmArsM的蛋白结构,发现其保守半胱氨酸残基提供了三价砷的结合位点,无法结合五价砷^[15,59]。序列比对显示,典型的ArsM包含4个保守半胱氨酸位点,其中前2个位点负责将As(III)甲基化为MMAs(III),后2个位点参与后续甲基化反应,点突变任一保守位点均会丧失As(III)甲基化能力^[59]。蛋白结构分析表明,靠近N端的2个保守半胱氨酸残基可形成二硫键,参与催化第1步甲基化反应:腺苷甲硫氨酸(*S*-adenosylmethionine, SAM)的S-甲基基团转移至As(III)上,生成与酶结合的五价MMAs(V)中间体;进入第2步反应前,砷需被重新还原为三价态,该还原过程由前2个保守半胱氨酸介导,同时形成二硫键;该二硫键需经硫氧还蛋白还原后方可进行后续甲基化^[60]。但后续也发现一些特殊的ArsM蛋白,其中部分ArsM仅含3个保守半胱氨酸位点,仍具备As(III)甲基化活性,该类蛋白催化As(III)甲基化过程,菌株体内的谷胱甘肽会替代缺失的半胱氨酸残基来结合As(III),进而维持As(III)的甲基化活性^[61]。蛋白结构分析还发现ArsM含有3个功能结构域:N端为SAM结合区,中间为As(III)结合区,C端功能尚不明确,近期研究发现C端缺失的ArsM反而具有更强的砷甲基化能力^[62]。此外,从硫酸盐还原菌*Solidesulfobrio* sp. TC1中鉴定到1个新的融合蛋白ArsSM,兼具将As(III)甲基化为DMAs(III)以及将DMAs(III)腺苷化为砷糖前体5'-脱氧-5'-二甲基砷腺苷(DDMAA)的功能,该蛋白广泛分布于厌氧菌中,提示其在厌氧砷甲基化中发挥重要作用^[63]。

截至目前,NCBI已收录10 000余条ArsM序列,主要分布于原核和真核微生物中。此外,也从不同生境中分离鉴定到多株具有砷甲基化功能的微生物,包括*Cyanidioschyzon* sp. 5508,古菌*Methanosarcina acetivorans* C2A,真菌*Aspergillus fumigatus* Af293,好氧细菌*Streptomyces* sp. GSRB54、*Bacillus* sp. CX-1、*Thermus thermophilus* HB27、*Pseudomonas alcaligenes* NBRC14159和*Noviherbaspirillum denitrificans* HC18,厌氧细菌*Clostridium* sp. BXM和*Solidesulfobrio* sp. TC1等。稻田特殊的淹水环境导致*arsM*基因主要分布于厌氧微生物^[19,64-65]。采用硫酸盐还原菌专性抑制剂后发现抑制硫酸盐还原的同时也显著抑制了稻田土壤砷甲基化^[18]。相反,添加硫酸盐则刺激硫酸盐还原菌并促进砷甲基化^[66]。Yang等^[63]从稻田土壤中分离到14株具有砷甲基化能力的厌氧菌,其中7株为硫酸盐还原菌,进一步证实硫酸盐还原菌参与稻田砷甲基化过程。此外,部分研究表明产甲烷古菌也参与了稻田土壤中砷甲基化过程^[67]。

稻田土壤砷甲基化过程还受多种环境因子调控,主要包括土壤Eh、DOM和温度等。研究表明,稻田排水后Eh升高,砷甲基化过程被显著抑制^[68]。Gao等^[19]发现在同一田块中,因整地不平导致Eh空间变异较大,Eh越低则DMAs产生越多,Eh与土壤孔隙水中DMAs含量呈显著负相关。作者通过坡度田间和微宇宙培养试验人为构建Eh梯度,发现随坡度降低,土壤Eh降低,*arsM*丰度显著升高,孔隙水中DMAs含量显著增加,表明Eh是影响稻田砷甲基化的关键因素^[69]。DOM是另一重要影响因素。在坡度试验中排水后再淹水,孔隙水中DOM含量显著降低,导致Eh下降缓慢,砷还原释放及甲基化微生物丰度均受抑制,DMAs产生显著减少。类似的,向土壤中添加活性炭会显著吸附土壤DOM,导致微生物的丰度显著降低^[69]。DOM还可作为电子穿梭体,DOM减少会阻断电子传递链,Fe还原被抑制,导致底物As(III)的释放也被抑制,进而砷甲基化底物减少,DMAs产生减少^[69-70]。而外源添加DOM则可恢复Eh下降、砷还原释放及甲基化过程,增加DMAs产生。添加有机物料对砷甲基化的影响取决于其组成,小分子或易降解物质可刺激砷甲基化微生物,反之则抑制或无显著影响^[71]。近期研究发现,高O/C值的DOM可显著促进砷甲基化,其机制在于参与甲硫氨酸和四氢叶酸合成通路,促进SAM生成,为砷甲基化提供更多甲基供体,进而刺激砷甲基化^[72]。木质素类和肽类有机物含量与土壤中*arsM*丰度、转录及多样性呈正相关,外源添加这2类物质同样显著促进砷甲基化^[73]。温度升高也可显著提高砷还原和甲基化微生物的丰度,进而刺激稻田土壤中砷活化和甲基化,产生更多DMAs^[66]。除上述环境因子外,生物因子如噬菌体也参与调控。研究表明,土壤中部分溶源噬菌体携带*arsM*基因,可特异性整合至宿主基因组,增强宿主菌株的砷甲基化能力^[74]。

3.5 稻田土壤中砷的巯基化过程

无论是无机砷还是甲基砷,其分子中的氧基团均可被还原性硫取代,形成巯基砷类化合物,包括无机

甲基砷和甲基二甲基砷(具体结构式见图1)。这类化合物已在地下水、矿渣、地热流体和湿地中被检测到^[75-77]。早期由于缺乏系统的样品保存方法,甲基砷在检测前常转化为其他形态,因此在稻田系统中长期未被检出。近年来,研究者建立了适用于土壤和稻米中甲基砷的提取、保存与分析方法,成功在土壤孔隙水和稻米中检测到该类化合物,主要形态为无机甲基砷和甲基二甲基砷。土壤 pH 值对甲基砷的形态分布具有重要影响,当 pH 值超过 6.5 时,土壤溶液中以无机甲基砷为主;当 pH 值低于 7 时,则以甲基二甲基砷为主。在形成机制上,无机甲基砷由三价砷与零价硫或硫化物反应生成,其生成依赖于零价硫的存在;而甲基二甲基砷则由甲基砷与硫化物反应生成,更依赖于其前体(甲基砷)的可用性^[78]。在所有甲基砷形态中,二甲基单甲基砷(DMTA)因其对人体和水稻的毒性更强而受到特别关注,其也是稻田土壤和稻米中主要的甲基砷存在形态。研究发现,土壤孔隙水中 DMTA 的浓度为 $0.2 \sim 36.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,占其前体 DMAs 浓度的 58%,最高可达土壤溶解性砷总量的 34%^[79]。孔隙水中的 DMTA 可被水稻根系吸收并转运至地上部,最终在稻米中积累。市场调查显示,稻米中 DMTA 浓度最高可达 $0.2 \sim 34.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,占籽粒总砷含量的 21%,约占稻米 DMAs 含量的 30%。全球稻米 DMTA 含量呈现明显的地域分布规律,表现为从赤道向高纬度地区逐渐升高的趋势^[80]。虽然 DMTA 被水稻吸收后大部分会转化为 DMAs,但水稻对 DMTA 的吸收能力显著强于 DMAs,因此 DMTA 表现出比 DMAs 更强的水稻毒性,更易诱发水稻直穗病^[16]。

3.6 稻田土壤中砷脱甲基过程

尽管稻田土壤中存在多种砷形态,但是甲基砷形态主要以 DMAs 为主。稻田土壤中产生的 DMAs 并非稳定存在,可被进一步脱甲基。1973 年,研究者就在土壤、污泥、沉积物和湖泊中观察到 DMAs 脱甲基现象^[1]。通过富集培养污泥微生物,发现仅在硫酸盐还原和产甲烷条件下才能将 DMAs 脱甲基,指示这两类微生物参与该过程^[81]。另有研究在好氧条件下分离到 1 株可将 DMAs 脱甲基的菌株 *Pelagibacter strain* HTCC7211,该菌能将 ^{14}C -DMAs 脱甲基为 $^{14}\text{CO}_2$ ^[82]。然而,稻田土壤中 DMAs 的脱甲基过程及其驱动微生物却未知。作者前期发现,不同土壤中均存在 DMAs 先产生后消亡的普遍规律,指示 DMAs 脱甲基过程广泛存在。鉴于 DMAs 产生由厌氧细菌(尤其是硫酸盐还原菌)驱动,DMAs 的脱甲基过程发生在其产生之后,结合稻田土壤的氧化还原梯度特征,推测 DMAs 脱甲基发生在产甲烷古菌活跃的区域。采用产甲烷古菌专性抑制剂发现,抑制产甲烷古菌的同时显著抑制了 DMAs 的消失。从土壤中富集培养产甲烷古菌证实其富集液可将 DMAs 脱甲基为 MMAs^[18]。另外,产甲烷古菌中有一类甲基营养型菌株,可利用甲醇、甲基硫、甲基铵等 C1 物质产甲烷。鉴于 DMAs 结构与上述物质类似,推测其亦可被该类菌株利用。同位素示踪试验证实, ^{13}C -DMAs 在稻田土壤中脱甲基后转化为 $^{13}\text{CH}_4$ 和 $^{13}\text{CO}_2$,直接证明甲基营养型产甲烷古菌驱动了 DMAs 的脱甲基过程^[18]。作者进一步从水稻土中分离鉴定到 1 株具有 DMAs(Ⅲ)脱甲基能力的产甲烷马赛球菌 *Methanomassiliicoccus luminyensis* CZDD1,该菌株属于特殊的甲基营养型产甲烷古菌,系首次从水稻土中分离^[83]。

稻田土壤中产甲烷马赛球菌需与细菌互作才能实现 DMAs 脱甲基,互作机制主要包括 3 个方面:1)生长底物互作:厌氧细菌发酵产生 H_2 ,为产甲烷马赛球菌提供生长底物。Li 等^[84]从水稻土中分离到 3 株具有产 H_2 能力的厌氧细菌,将其与产甲烷马赛球菌共培养,在外源未添加 H_2 的条件下,产甲烷马赛球菌仍可生长并产生 CH_4 ,证明 H_2 作为中间体介导了二者的生长互作;此外,厌氧细菌还可通过种间电子传递维持产甲烷马赛球菌的生长,提出了电产甲烷途径。2)脱甲基底物互作:DMAs(Ⅲ)是脱甲基的真正底物。产甲烷马赛球菌自身还原 DMAs(V)为 DMAs(Ⅲ)的能力较弱,而厌氧细菌具有较强的 DMAs(V)还原能力,二者共培养可提升 DMAs(Ⅲ)的生成效率,进而促进脱甲基。3)“接力”互作:产甲烷马赛球菌仅能将 DMAs 脱去 1 个甲基生成 MMAs,但水稻土中 MMAs 极少存在^[83]。Yoshinaga 等^[23]推测存在其他厌氧微生物负责将 MMAs 进一步脱甲基为 iAs,通过富集培养,分离到 1 株可在厌氧条件下将 MMAs 脱甲基的反硝化菌株,该过程与反硝化相耦合。在该菌株体内鉴定到催化 MMAs 脱甲基的功能蛋白 ArsI,该蛋白已被证明在好氧条件下催化了 MMAs 的脱甲基过程,因此从分子水平揭示了 MMAs 的厌氧脱甲基机制^[85]。

4 稻田砷污染修复

稻田砷污染引发的稻米砷含量超标问题备受关注,因此降低稻米砷含量是重要的战略目标。近年来,已研发出一些砷污染控制与修复方法,其中农业调控措施、钝化修复、植物修复以及微生物修复已成为主流技术。

在农艺调控方面,水分管理和肥料施用是低成本且易操作的降砷措施。稻田间歇排水可显著抑制砷的活化过程,降低土壤砷的有效性,进而减少水稻砷积累^[86]。施用硝态氮(nitrate, NO_3^-)肥(尤其是缓释氮肥)可促进反硝化耦合的砷氧化与铁氧化过程,使 As(Ⅲ)氧化为 As(V)并重新被铁氧化物固定,进一步降低砷的有效性^[50],但反硝化过程会导致氧化亚氮温室气体排放。施用硫肥也可降低土壤砷的有效性:硫酸盐被硫酸盐还原菌还原为硫化物后,可与砷或砷-铁形成 As-S 或 As-Fe-S 沉淀,但是不同土壤效果差异很大,在可还原铁含量较高的土壤施用硫肥的效果比较明显^[87]。此外,施硫可促进水稻体内非蛋白硫基物质(如半胱氨酸、谷胱甘肽和植物螯合素)的合成,这些物质可与无机砷螯合并被根部隔离,减少砷向地上部转运,从而降低水稻砷含量^[88]。施用硅肥也能显著降低水稻砷含量。尽管硅肥可使固相表面吸附的砷解吸,但硅可显著抑制水稻对 As(Ⅲ)的吸收,这是因为 As(Ⅲ)作为硅酸的结构类似物,主要通过硅酸转运通道进入水稻^[43,89]。

在钝化修复方面,添加环境友好型钝化剂(活性炭、铁锰氧化物、零价铁等)可降低土壤砷有效性。铁氧化物可通过特异性或非特异性配位交换高效吸附砷,尤其是 As(V),因此被广泛应用。不同铁氧化物的结晶度决定了其吸附能力,结晶度越低,提供的吸附位点越多。吸附能力排序从大到小依次为无定型铁氧化物、针铁矿、磁铁矿、赤铁矿^[90]。除直接吸附外,添加铁氧化物可促进水稻根表铁膜的形成,增强铁膜对砷的固定能力,降低水稻对砷的吸收^[91]。近期研究发现,铁基纳米材料(尤其是纳米零价铁)能显著降低土壤砷活性及水稻砷含量;其机制在于改变根表铁膜的孔隙结构和铁形态,增强砷在铁膜中的空间共定位与固定能力^[92]。锰氧化物同样可有效吸附土壤砷,同时抑制 Fe(Ⅲ)和 As(V)的还原,进而抑制砷的还原释放^[93]。生物炭因其比表面积大、孔隙结构丰富而被广泛用于重金属污染修复^[94]。然而,常规生物炭表面带负电,对阳离子重金属吸附能力强,但对阴离子砷的吸附能力较弱,因此固砷效果有限。改性生物炭(如负载硅或铁氧化物)可作为功能性材料,有效降低砷的有效性^[95]。

在生物修复方面,植物修复是土壤砷污染修复的重要技术,其核心在于利用砷超富集植物。目前已报道的砷超富集植物包括蜈蚣草(*Pteris vittata*)、粉叶蕨、钙根蕨、蚂蚁草等,其中蜈蚣草应用最为广泛。蜈蚣草能耐受高达 $1\,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤砷含量,其体内砷积累量可达干重的 2.3%,这得益于其高效的砷吸收与转运机制^[96]。田间试验表明,种植蜈蚣草 9 个月后土壤中 5.0%~11.4% 的砷被移除,土壤孔隙水砷含量降低 18%~77%^[97]。

5 水稻直穗病的阻控

前期研究发现,土壤 Eh 是影响稻田 DMA_s 产生及直穗病发病的关键因子^[19]。控制土壤 Eh 最有效的措施是水分管理。多年多点的田间水分管理试验发现,水稻分蘖后期排水 2 周后重新淹水,该措施可显著提高土壤 Eh,抑制砷甲基化微生物活性,从而抑制 DMA_s 的产生,降低土壤和水稻体内的 DMA_s 积累,缓解直穗病,水稻产量提高 25%~40%^[68]。此外,田间试验发现,添加过氧化钙(CaO_2)可显著提高土壤孔隙水溶解氧含量和土壤 Eh,进而抑制 DMA_s 产生,降低水稻体内 DMA_s 积累,缓解直穗病,水稻产量提高 22%^[98]。除调控 DMA_s 产生外,促进 DMA_s 的脱甲基过程同样显著影响土壤中 DMA_s 的净积累量。采用专性抑制剂抑制土壤中 DMA_s 的脱甲基过程,人为切断其降解途径,会导致土壤和水稻中 DMA_s 积累大幅增加,加剧直穗病^[99]。相反,在田间和盆栽试验中施加具有 DMA_s 脱甲基能力的产甲烷马赛球菌菌剂,可显著加速土壤中 DMA_s 的降解,降低土壤和水稻体内的 DMA_s 积累,直穗病发病率降低 65%,水稻产量提高 50%^[83]。水稻吸收 DMA_s 同样通过硅酸转运途径,因此施用硅肥可与 DMA_s 竞争吸收通道,降低水稻对 DMA_s 的吸收,进而缓解直穗病。多年田间试验发现,在水稻分蘖后期施用硅肥可显著降低水稻颖壳中 DMA_s 含量,直穗病发病率降低 69.8%,水稻产量提高 58.1%^[100]。综上所述,除抑制稻田土壤中 DMA_s 的产生和加速其消亡外,降低水稻对 DMA_s 的吸收也是有效阻控直穗病的重要策略。

6 展望

以往研究多集中于稻田及水稻砷污染问题,污染土壤中砷的释放过程与机制已较为明确,并已研发出多种防控稻田砷污染及降低水稻砷含量的措施与技术。然而,由于我国砷污染点位分布广泛、不同点位的土壤性质差异较大,现有技术难以应用于大多数场景。此外,部分技术成本较高,难以在真实稻田砷污染修复中推广应用。因此,未来仍需进一步研发低成本、绿色且具有普适性的水稻砷含量降低技术。

相比之下,由 DMA_s 诱发的水稻直穗病问题近年来才逐渐受到关注。目前,从发病诱因到发病机制、从 DMA_s 对水稻的致毒机制到土壤中 DMA_s 的生物地球化学循环过程与机制,均已初步解析。但仍有多方面机制亟须深入揭示,如稻田土壤中 DMA_s 产生的微生物互作机制、产甲烷古菌 DMA_s 脱甲基的分子机制等。此外,水稻直穗病在全球及我国范围内均呈现明显的地理分布特征,但导致该地理分布的土壤微生物学机制尚不明确,有待进一步研究。同时,稻田土壤中砷的生物地球化学循环是否与其他过程耦合,进而影响其他元素的生物地球化学循环,也需未来深入探索。

参考文献 References:

- [1] 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.
- [2] Williams P N, Price A H, Raab A, et al. Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(15): 5531–5540.
- [3] 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.
- [4] Meharg A A, Williams P N, Adomako E, et al. Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(5): 1612–1617.
- [5] Tang Z, Lv Y L, Chen F, et al. Arsenic methylation in *Arabidopsis thaliana* expressing an algal arsenite methyltransferase gene increases arsenic phytotoxicity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(13): 2674–2681.
- [6] Tang Z, Wang Y J, Gao A X, et al. Dimethylarsinic acid is the causal agent inducing rice straighthead disease[J]. Journal of Experimental Botany, 2020, 71(18): 5631–5644.
- [7] 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.
- [8] Naranmandura H, Carew M W, Xu S, et al. Comparative toxicity of arsenic metabolites in human bladder cancer EJ-1 cells[J]. Chemical Research in Toxicology, 2011, 24(9): 1586–1596.
- [9] Hughes M F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action[J]. Toxicology Letters, 2002, 133(1): 1–16.
- [10] Naranmandura H, Ibata K, Suzuki K T. Toxicity of dimethylmonothioarsinic acid toward human epidermoid carcinoma A431 cells[J]. Chemical Research in Toxicology, 2007, 20(8): 1120–1125.
- [11] Tang Z, Kang Y Y, Wang P T, et al. Phytotoxicity and detoxification mechanism differ among inorganic and methylated arsenic species in *Arabidopsis thaliana*[J]. Plant and Soil, 2016, 401(1): 243–257.
- [12] Yang Y, Tang Z, Chen C, et al. Dimethylarsinic acid induces rice straighthead disease by causing genotoxicity and abnormal floral development[J]. Plant and Soil, 2025, 511(1): 501–520.
- [13] Wang Y J, Liang C H, Zhang X Y, et al. The glutathione S-transferase OsGSTU50 is involved in dimethylarsenate reduction and straighthead disease susceptibility in rice[J]. Plant, Cell & Environment, 2026, 49(2): 1121–1137.
- [14] Chen C, Yu Y, Wang Y J, et al. Reduction of dimethylarsenate to highly toxic dimethylarsenite in paddy soil and rice plants[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(1): 822–830.
- [15] Yu Y, Chen C, Xue L, et al. Microbial arsenic methylation and microbial reduction of dimethylarsenate contribute to the production of highly toxic dimethylarsenite in paddy soil[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 59(46): 24806–24815.
- [16] Xu Z R, Liu W Y, Ye K, et al. Dimethylmonothioarsenate is a key arsenic species driving rice straighthead disease[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 59(26): 13352–13361.
- [17] Belefant-Miller H, Beaty T. Distribution of arsenic and other minerals in rice plants affected by natural straighthead[J]. Agronomy Journal, 2007, 99(6): 1675–1681.
- [18] 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.
- [19] Gao A X, Chen C, Gao Z Y, et al. Soil redox status governs within-field spatial variation in microbial arsenic methylation and rice straighthead disease[J]. The ISME Journal, 2024, 18(1): wrac057.
- [20] Takahashi Y, Minamikawa R, Hattori K H, et al. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(4): 1038–1044.
- [21] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. Chemosphere, 2011, 83(7): 925–932.
- [22] Stroud J L, Norton G J, Islam M R, et al. The dynamics of arsenic in four paddy fields in the Bengal delta[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(4): 947–953.
- [23] Yoshinaga M, Cai Y, Rosen B P. Demethylation of methylarsonic acid by a microbial community[J]. Environmental Microbiology, 2011, 13(5): 1205–1215.

- [24] Tufano K J, Fendorf S. Confounding impacts of iron reduction on arsenic retention[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4777–4783.
- [25] Masscheleyn P H, Delaune R D, Patrick W H Jr. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25(8): 1414–1419.
- [26] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, et al. Optimal soil eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4178–4185.
- [27] Kim H B, Kim J G, Park J, et al. Control of arsenic release from paddy soils using alginate encapsulated calcium peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128751.
- [28] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 2889–2896.
- [29] Sharma P, Ofner J, Kappler A. Formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4479–4485.
- [30] Mladenov N, Zheng Y, Miller M P, et al. Dissolved organic matter sources and consequences for iron and arsenic mobilization in Bangladesh aquifers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 123–128.
- [31] Frankenberger J W T. Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes[M]//*Environmental Chemistry of Arsenic*. Boca Raton: CRC Press, 2001: 203–236.
- [32] Newman D K, Kennedy E K, Coates J D, et al. Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. nov[J]. *Archives of Microbiology*, 1997, 168(5): 380–388.
- [33] Rochette E A, Bostick B C, Li G C, et al. Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(22): 4714–4720.
- [34] Jones C A, Langner H W, Anderson K, et al. Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(2): 600–608.
- [35] Macur R E, Jackson C R, Botero L M, et al. Bacterial populations associated with the oxidation and reduction of arsenic in an unsaturated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 104–111.
- [36] Afkar E, Lisak J, Saltikov C, et al. The respiratory arsenate reductase from *Bacillus selenitireducens* strain MLS10[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2003, 226(1): 107–112.
- [37] Saltikov C W, Newman D K. Genetic identification of a respiratory arsenate reductase[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100(19): 10983–10988.
- [38] Zhao X D, Gao Z Y, Peng J J, et al. Various microbial taxa couple arsenic transformation to nitrogen and carbon cycling in paddy soils[J]. *Microbiome*, 2024, 12(1): 238.
- [39] Mukhopadhyay R, Rosen B P. Arsenate reductases in prokaryotes and eukaryotes[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110(S5): 745–748.
- [40] Gladysheva T B, Oden K L, Rosen B P. Properties of the arsenate reductase of plasmid R773[J]. *Biochemistry*, 1994, 33(23): 7288–7293.
- [41] Oden K L, Gladysheva T B, Rosen B P. Arsenate reduction mediated by the plasmid-encoded ArsC protein is coupled to glutathione[J]. *Molecular Microbiology*, 1994, 12(2): 301–306.
- [42] Ji G, Garber E A, Ames L G, et al. Arsenate reductase of *Staphylococcus aureus* plasmid pI258[J]. *Biochemistry*, 1994, 33(23): 7294–7299.
- [43] Li R Y, Stroud J L, Ma J F, et al. Mitigation of arsenic accumulation in rice with water management and silicon fertilization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3778–3783.
- [44] Khan M A, Stroud J L, Zhu Y G, et al. Arsenic bioavailability to rice is elevated in Bangladeshi paddy soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(22): 8515–8521.
- [45] 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.
- [46] Oscarson D W, Huang P M, Liaw W K, et al. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47(4): 644–648.
- [47] Cai L, Liu G H, Rensing C, et al. Genes involved in arsenic transformation and resistance associated with different levels of arsenic-contaminated soils[J]. *BMC Microbiology*, 2009, 9(1): 4.
- [48] Santini J M, Sly L I, Schnagl R D, et al. A new chemolithoautotrophic arsenite-oxidizing bacterium isolated from a gold mine: phylogenetic, physiological, and preliminary biochemical studies[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(1): 92–97.
- [49] Anderson G L, Williams J, Hille R. The purification and characterization of arsenite oxidase from *Alcaligenes faecalis*, a molybdenum-containing hydroxylase[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1992, 267(33): 23674–23682.
- [50] Zargar K, Hoefft S, Oremland R, et al. Identification of a novel arsenite oxidase gene, *arxA*, in the haloalkaliphilic, arsenite-oxidizing bacterium *Alkalilimnicola ehrlichii* strain MLHE-1[J]. *Journal of Bacteriology*, 2010, 192(14): 3755–3762.
- [51] Lebrun E, Brugna M, Baymann F, et al. Arsenite oxidase, an ancient bioenergetic enzyme[J]. *Molecular Biology and Evolution*, 2003, 20(5): 686–693.
- [52] Zargar K, Conrad A, Bernick D L, et al. *ArxA*, a new clade of arsenite oxidase within the DMSO reductase family of molybdenum oxidoreductases

- [J]. *Environmental Microbiology*, 2012, 14(7): 1635–1645.
- [53] Kulp T R, Hoeft S E, Asao M, et al. Arsenic(III) fuels anoxygenic photosynthesis in hot spring biofilms from Mono Lake, California[J]. *Science*, 2008, 321(5891): 967–970.
- [54] Mestrot A, Feldmann J, Krupp E M, et al. Field fluxes and speciation of arsines emanating from soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1798–1804.
- [55] Qin J, Lehr C R, Yuan C G, et al. Biotransformation of arsenic by a Yellowstone thermoacidophilic eukaryotic *Alga*[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106(13): 5213–5217.
- [56] Chen J, Rosen B P. The arsenic methylation cycle; how microbial communities adapted methylarsenicals for use as weapons in the continuing war for dominance[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2020, 8: 1–8.
- [57] Challenger F. Biological methylation[J]. *Chemical Reviews*, 1945, 36(3): 315–361.
- [58] Styblo M, Drobná Z, Jaspers I, et al. The role of biomethylation in toxicity and carcinogenicity of arsenic; a research update[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110(S5): 767–771.
- [59] Dheeman D S, Packianathan C, Pillai J K, et al. Pathway of human AS3MT arsenic methylation[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2014, 27(11): 1979–1989.
- [60] Thomas D J, Waters S B, Styblo M. Elucidating the pathway for arsenic methylation[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2004, 198(3): 319–326.
- [61] Chen J, Li J J, Jiang X, et al. Conserved cysteine residues determine substrate specificity in a novel As(III)S-adenosylmethionine methyltransferase from *Aspergillus fumigatus*[J]. *Molecular Microbiology*, 2017, 104(2): 250–259.
- [62] Chen J, Galván A E, Viswanathan T, et al. Selective methylation by an ArsM S-adenosylmethionine methyltransferase from *Burkholderia gladioli* GSRB05 enhances antibiotic production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(19): 13858–13866.
- [63] Yang B Y, Chen C, Gao A X, et al. Arsenic methylation by a sulfate-reducing bacterium from paddy soil harboring a novel ArsSM fusion protein[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(43): 19266–19276.
- [64] Zhao F J, Harris E, Yan J, et al. Arsenic methylation in soils and its relationship with microbial arsM abundance and diversity, and as speciation in rice[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7147–7154.
- [65] Viacava K, Qiao J T, Janowczyk A, et al. Meta-omics-aided isolation of an elusive anaerobic arsenic-methylating soil bacterium[J]. *The ISME Journal*, 2022, 16(7): 1740–1749.
- [66] 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: 108129.
- [67] Zhai W W, Ma Y Y, Yang S, et al. Synchronous response of arsenic methylation and methanogenesis in paddy soils with rice straw amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130380.
- [68] Gao A X, Chen C, Tian Z G, et al. Midseason draining of paddy water suppresses microbial arsenic methylation in soil and alleviates rice straighthead disease[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 955: 177068.
- [69] Chen C, Qu W Y, Gao Z Y, et al. Soil redox status and dissolved organic matter control the biogeochemical transformations of arsenic in paddy soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2026, 501: 140737.
- [70] Si D F, Wu S, Wu H T, et al. Activated carbon application simultaneously alleviates paddy soil arsenic mobilization and carbon emission by decreasing porewater dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(18): 7880–7890.
- [71] Huang H, Jia Y, Sun G X, et al. Arsenic speciation and volatilization from flooded paddy soils amended with different organic matters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2163–2168.
- [72] Li L Y, Zhang N, Zhang Y, et al. Selective utilization of organic carbon molecules promotes arsenic methylation by increasing methyltransferase activity in arsM-harboring microbes of paddy soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2024, 190: 109305.
- [73] Zhang S Y, Liu Z T, Zhao X D, et al. Lignin and peptide promote the abundance and activity of arsenic methylation microbes in paddy soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(5): 2541–2553.
- [74] Tang X, Zhong L R, Tang L, et al. Lysogenic bacteriophages encoding arsenic resistance determinants promote bacterial community adaptation to arsenic toxicity[J]. *The ISME Journal*, 2023, 17(7): 1104–1115.
- [75] Planer-Friedrich B, London J, McCleskey R B, et al. Thioarsenates in geothermal waters of Yellowstone National Park: determination, preservation, and geochemical importance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5245–5251.
- [76] Maher W A, Foster S, Krikowa F, et al. Thioarsenic species measurements in marine organisms and geothermal waters[J]. *Microchemical Journal*, 2013, 111: 82–90.
- [77] Herath I, Vithanage M, Seneweera S, et al. Thiolated arsenic in natural systems; what is current, what is new and what needs to be known[J]. *Environment International*, 2018, 115: 370–386.
- [78] Wang J J, Halder D, Wegner L, et al. Redox dependence of thioarsenate occurrence in paddy soils and the rice rhizosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 3940–3950.
- [79] Dai J, Chen C, Gao A X, et al. Dynamics of dimethylated monothioarsenate (DMMTA) in paddy soils and its accumulation in rice grains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 8665–8674.
- [80] Dai J, Tang Z, Gao A X, et al. Widespread occurrence of the highly toxic dimethylated monothioarsenate (DMMTA) in rice globally[J].

- Environmental Science & Technology, 2022, 56(6): 3575–3586.
- [81] Sierra-Alvarez R, Yenal U, Field J A, et al. Anaerobic biotransformation of organo-arsenical pesticides monomethylarsonic acid and dimethylarsinic acid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(11): 3959–3966.
- [82] Giovannoni S J, Halsey K H, Saw J, et al. A parasitic arsenic cycle that shuttles energy from phytoplankton to heterotrophic bacterioplankton[J]. mBio, 2019, 10(2): e00246–e00219.
- [83] Chen C, Li L Y, Wang Y F, et al. Methylophilic methanogens and bacteria synergistically demethylate dimethylarsenate in paddy soil and alleviate rice straighthead disease[J]. The ISME Journal, 2023, 17(11): 1851–1861.
- [84] Li L Y, Tian X P, Wang X M, et al. Extracellular electron transfer based methylophilic methanogenesis in paddy soil and the prevalent *Methanomassiliicoccus*[J]. Communications Earth & Environment, 2025, 6: 297.
- [85] Chen C, Shen Y, Li Y H, et al. Demethylation of the antibiotic methylarsenite is coupled to denitrification in anoxic paddy soil[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(22): 15484–15494.
- [86] Ma R, Shen J L, Wu J S, et al. Impact of agronomic practices on arsenic accumulation and speciation in rice grain[J]. Environmental Pollution, 2014, 194: 217–223.
- [87] Xu X W, Wang P, Zhang J, et al. Microbial sulfate reduction decreases arsenic mobilization in flooded paddy soils with high potential for microbial Fe reduction[J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 952–960.
- [88] Zhao F J, Tang Z, Song J J, et al. Toxic metals and metalloids: uptake, transport, detoxification, phytoremediation, and crop improvement for safer food[J]. Molecular Plant, 2022, 15(1): 27–44.
- [89] Ma J F, Yamaji N, Mitani N, et al. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2008, 105(29): 9931–9935.
- [90] Yu H Y, Wang X Q, Li F B, 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.
- [91] Liu W J, Zhu Y G, Hu Y, et al. Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (*Oryza sativa* L.)[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(18): 5730–5736.
- [92] Tang M S, Lv Z Y, Wang J Y, et al. Iron-based nanomaterials enhance rice growth and limit grain arsenic accumulation via iron plaque formation and rhizosphere modulation[J]. Environmental Science & Technology, 2026, 60(13): 10263–10273.
- [93] Xu X W, Chen C, Wang P, et al. Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides[J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 37–47.
- [94] Qiu B B, Tao X D, Wang H, et al. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: a review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 155: 105081.
- [95] Zhang W, Cho Y, Vithanage M, et al. Arsenic removal from water and soils using pristine and modified biochars[J]. Biochar, 2022, 4(1): 55.
- [96] Ma L Q, Komar K M, Tu C, et al. A fern that hyperaccumulates arsenic[J]. Nature, 2001, 409(6820): 579.
- [97] Ye W L, Khan M A, McGrath S P, et al. Phytoremediation of arsenic contaminated paddy soils with *Pteris vittata* markedly reduces arsenic uptake by rice[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(12): 3739–3743.
- [98] Gao A X, Chen C, Tang Z, et al. Calcium peroxide applications suppress microbial arsenic methylation and straighthead disease in rice[J]. Plant and Soil, 2025, 515(1): 167–181.
- [99] Chen C, Yang B Y, Gao A X, et al. Suppression of methanogenesis in paddy soil increases dimethylarsenate accumulation and the incidence of straighthead disease in rice[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2022, 169: 108689.
- [100] Gao A X, Chen C, Zhang H H, et al. Multi-site field trials demonstrate the effectiveness of silicon fertilizer on suppressing dimethylarsenate accumulation and mitigating straighthead disease in rice[J]. Environmental Pollution, 2023, 316: 120515.

责任编辑: 刘怡辰



陈川, 南京农业大学副教授。主要从事稻田砷生物地球化学循环与调控研究, 采用微生物分子、生态学等方法, 阐明了稻田土壤砷甲基化和脱甲基的关键厌氧微生物类群及其驱动机制, 以第一或通信作者在 *PNAS*、*ISMEJ*、*Environ Sci Technol*、*Soil Biol Biochem* 等杂志发表 SCI 论文 14 篇。主持国家自然科学基金面上和青年项目。入选“中国科协青年人才托举工程”(2022 年), 获中国土壤学会优秀青年学者奖(2024 年)、江苏省科学技术一等奖(6/9, 2024 年)。担任中国土壤学会土壤修复专业委员会秘书长、江苏省土壤学会教育工作/专业委员会副主任、*Applied Sciences* 客座编辑等学术任职。