

贺纪正, 郑表明, 曲久辉. 2009 土壤环境微界面过程与污染控制 [J]. 环境科学学报, 29(1): 21- 27

He J Z, Zheng Y M, Qu J H. 2009. Soil environmental micro-interfaces and pollution control [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(1): 21- 27

土壤环境微界面过程与污染控制

贺纪正^{*}, 郑表明, 曲久辉

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

收稿日期: 2008-10-09 录用日期: 2008-11-03

摘要: 土壤环境微界面是土壤组分(矿物和有机质)、植物根系、微生物等微界面的集合体和动态变化的连续体。土壤胶体微界面可理解为土壤固-液界面的双电层结构。这些动态变化的异质微界面, 按其表面结构特点可分为硅氧烷型表面、水合氧化物型表面和有机物表面。环境污染物在土壤胶体微界面的迁移转化是污染物在土壤固-液界面反应的动态平衡过程, 包括吸附/解吸、沉淀/溶解、络合/螯合、氧化/还原等反应。植物根际是植物与土壤组分和微生物相互作用的活跃区域, 根际微界面决定着污染物向植物根系的运输、植物吸收及转运, 为污染物经土壤向食物链传递的主要通道。根际微生物在重金属离子的吸附和氧化、还原、转化, 以及有机污染物的降解和转化中起重要作用。这些异质微界面相互关联、相互作用, 在土壤环境中构成微界面的连续体, 决定着污染物在土壤环境中的赋存形态、生物有效性和向其它环境介质(如水体和植物)的迁移, 因而在土壤污染控制和污染土壤修复中具有特别重要的意义。土壤环境微界面过程的研究已成为环境科学的研究前沿, 值得引起土壤环境科学工作者的重视, 并进行系统而深入的研究。

关键词: 环境微界面; 土壤胶体; 根际; 微生物; 污染物; 反应过程; 污染控制

文章编号: 0253-2468(2009)01-21-07 中图分类号: X131.3 文献标识码: A

Soil environmental micro-interfaces and pollution control

HE Jizheng^{*}, ZHENG Yuanming, QU Jihui

Research Centre for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 9 October 2008 accepted 3 November 2008

Abstract Soil environmental micro-interfaces are of a collection and a continuum of surfaces of soil clay minerals, oxides, organic matters, plant roots and microbes. The soil colloidal interfaces could be simply described as a diffuse electrical double-layer structure on the interface of soil particles and solutions. These heterogeneous micro-interfaces can be divided into three types based on their surface structure characterizations: siloxane, hydrous oxide and organic matter surfaces. The transport, transformation and degradation of pollutants in the soil are dynamic processes, including a series of reactions of sorption/desorption, precipitation/dissolution, complexation/delation and oxidation/reduction. Rhizosphere interface is the most active area in soil-plant ecosystem with intensive interactions among soil particles, organic compounds, plant roots and microorganisms. It is the channel of pollutant transporting to plants and linking with food chain. Microbial interface plays important roles not only in sorption and redox reactions of heavy metals, but also degradation and transformation of organic pollutants. As a dynamic continuum, different soil heterogeneous micro-interfaces interact with each other and control the forms, bioavailability, toxicity and transport of pollutants in soil-plant ecosystems. Therefore, they are of significance in soil pollution control and soil remediation and deserve intensive investigations.

Keywords environmental micro-interface; soil colloid; rhizosphere; microorganism; pollutants; reaction mechanism; pollution control

1 引言 (Introduction)

土壤是环境的重要组成部分, 其上界面直接与大气和生物圈相接, 下界面则主要与岩石圈及地下水相连; 对于生物圈的主要组成部分, 植物则植根于土壤中, 众多微生物和小型动物则居住于土壤。

土壤环境在整个陆地环境系统中占据着特殊的空间地位, 处于大气圈、水圈、岩石圈及生物圈的交接地带, 是连接无机环境和有机环境的纽带。人类活动产生的各种废物和其它化学产品, 均直接或间接通过大气、水体和生物排入土壤, 从而引起土壤污染。

基金项目: 国家创新研究群体科学基金 (No. 50621804); 国家自然科学基金项目 (No. 40571082)

Supported by the Funds of Creative Research Groups of China (No. 50621804) and the National Natural Science Foundation of China (No. 40571082)

作者简介: 贺纪正 (1965-), 男, 研究员 (博士), E-mail: jzh@rcees.ac.cn * 通讯作者 (责任作者)

Biography: HE Jizheng (1965-), male, professor (Ph. D.), E-mail: jzh@rcees.ac.cn * Corresponding author

土壤环境具有较强的自净能力、较大的环境容量,因而它在地球环境系统的污染净化过程中起着极为重要的作用;但土壤环境的这种稳定和缓冲作用是有限的,若进入土壤环境的污染物质的数量和速度超过了土壤的自净能力,或超过了土壤环境的容纳能力,不但会使土壤环境遭受污染,导致土壤生态系统平衡的破坏,而且可通过各种迁移途径,使大气、水和生物环境发生“次生污染”。

土壤环境是各种微界面的集合体。土壤微界面主要指土壤固相与土壤溶液交界处形成的界面,可理解为固/液界面双电层结构。组成土壤固相的各种粘土矿物(如蒙脱石、蛭石、伊利石、高岭石)、粘粒氧化物(铁、铝、锰、硅氧化物)、腐殖质和微生物细胞等,大多是微米、纳米级颗粒,具有巨大的比表面积和带有电荷,又被称为土壤胶体,它们与土壤溶液交界处形成的微界面是土壤中最活跃的点位,对土壤中污染物的迁移、转化、降解及其生态环境效应起决定性作用。有植物参与的植物根际微界面是植物与土壤相互作用的活跃区域,与污染物的吸收和转运等密切相关,是污染物进入食物链不可忽视的主要环节,可在土壤污染中发挥调控作用。

本文试图阐述土壤环境中几类典型微界面过程,重点是发生在土壤胶体微界面和根际微界面的污染物迁移转化的反应过程及机理,以揭示这些微界面过程在土壤污染治理和控制中的重要意义。

2 土壤胶体微界面 (Soil colloidal micro-interfaces)

2.1 土壤胶体微界面的类型

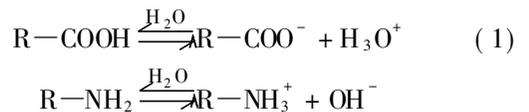
土壤胶体是土壤中最细小和最活跃的部分。土壤胶体包括无机胶体、有机胶体以及由无机胶体和有机胶体形成的复合胶体。土壤界面(表面)化学主要研究土壤胶体的界面结构、界面性质和界面上发生的化学及物理化学反应(李学垣, 2001)。土壤胶体的界面结构决定着其界面性质,是土壤界面化学研究的基础内容。土壤胶体按界面结构可分为硅氧烷型界面、水合氧化物型界面和有机物型界面;不同结构的界面具有不同的表面功能团和表面电荷特征(类型、数量和密度),而土壤胶体颗粒的大小及结构决定着界面的比表面积。这些界面性质决定了界面反应的类型及强度,从而决定着污染物在土壤中的行为。

1) 硅氧烷型界面。土壤 2:1 型粘土矿物的单位晶层是由铝氧八面体片或镁氧八面体片夹在 2 层硅

氧四面体片中间构成的,其所暴露的基面是氧离子层紧接硅离子层所组成的硅氧烷,故将其基面称为硅氧烷型表面。伊利石的基面是最典型的硅氧烷型表面。蒙脱石、蛭石及其它 2:1 型粘土矿物的基面都是硅氧烷型表面。高岭石和其它 1:1 型粘土矿物只有 1/2 的基面是硅氧烷型表面。硅氧烷型表面是非极性的疏水表面,其表面功能团是由 6 个硅氧四面体底面的 6 个氧围成的复三方孔穴,其表面电荷主要来自晶层内部的同晶置换,为永久电荷。

2) 水合氧化物型界面。水合氧化物型表面是由阳离子和羟基组成的表面,一般用 $M-OH$ 表示, M 为粘粒表面的配位金属离子或硅离子。如铝醇 ($Al-OH$, Alum inol)、铁醇 ($Fe-OH$, Ferrol) 和硅醇 ($Si-OH$, Silanol) 等构成的表面。1:1 型层状粘土矿物的羟基铝层基面、硅氧烷型基面上因断键而产生的硅氧醇表面、晶形和非晶形水合氧化物与氢氧化物表面等都是水合氧化物型表面。与硅氧烷型表面不同,水合氧化物型表面是极性的亲水表面,其羟基可以通过氢键与吸附水直接结合。水合氧化物型表面是一个可逆表面,通过其表面羟基功能团对质子的缔合或解离产生电荷。质子缔合和解离的程度取决于介质的 pH 值和电解质浓度,因此,水合氧化物型表面电荷的多少和符号是随介质 pH 值和电解质浓度而变化的,即为可变电荷。

3) 有机物型表面。土壤中的腐殖质、有机酸、碳水化合物等的表面属于有机物型表面,其表面含有羧基 ($-COOH$)、羟基 ($-OH$)、甲氧基 ($-OCH_3$)、氨基 ($-NH_2$) 等功能团。这些表面功能团可离解 H^+ 离子或缔合 H^+ 离子而使表面带电荷。例如:



电荷的产生取决于功能团的离解常数和介质的 pH 值。因此,有机物型表面的电荷也是可变电荷。

除根据胶体表面的结构特点对表面进行连续分类以外,还可以根据表面电荷特性和表面电化学行为对胶体表面进行分类(表 1)。硅氧烷型表面的电荷源于晶格内部的同晶置换,是永久电荷或称恒电荷,因此硅氧烷型表面又可称为永久电荷表面或恒电荷表面。水合氧化物型表面和有机物表面的电荷取决于体系的 pH 值,并受电解质浓度等因素的影响,是可变电荷;但其表面单位不受电解质浓度的影响,即在一定条件下其表面电位是恒定的,因

此, 这 2类表面又可称为可变电荷表面或恒电位表面 (李学垣, 2001).

表 1 土壤胶体表面的分类依据和名称

Table 1 Classifications of soil colloidal surfaces

分类依据	表面类型 I	表面类型 II
表面结构特点	硅氧烷型表面	水合氧化物型和有机物型表面
表面电荷特性	永久电荷表面	可变电荷表面
表面电化行为	恒电荷表面	恒电位表面

上述几种类型的表面, 在自然土壤中不是全部单独存在的, 而往往是相互交错、混杂在一起的. 例如, 在层状粘土矿物的表面上, 可能包被着一些水合铁、铝氧化物胶膜或腐殖质胶膜, 将粘土矿物的一部分表面掩蔽; 羟基铝、铁聚合物等还可以镶嵌

在蒙脱石、蛭石等膨胀型矿物层间, 从而使粘土矿物原来的表面性质有所改变. 同时, 自然土壤是一个多相开放体系, 其中的粘粒处于一定风化阶段, 有机质处于分解或合成的动态变化之中, 因此, 由它们所组合起来的自然土壤界面, 是一个连续变化的异质界面.

2.2 土壤胶体微界面过程

环境污染物在土壤胶体微界面的迁移转化是污染物在土壤固-液界面反应的动态平衡过程. 这些动态平衡过程包括吸附/解吸、沉淀/溶解、络合/螯合、氧化/还原等反应 (图 1). 这些微界面过程决定了不同性质的污染物在土壤中的赋存形态、生物有效性和归宿.

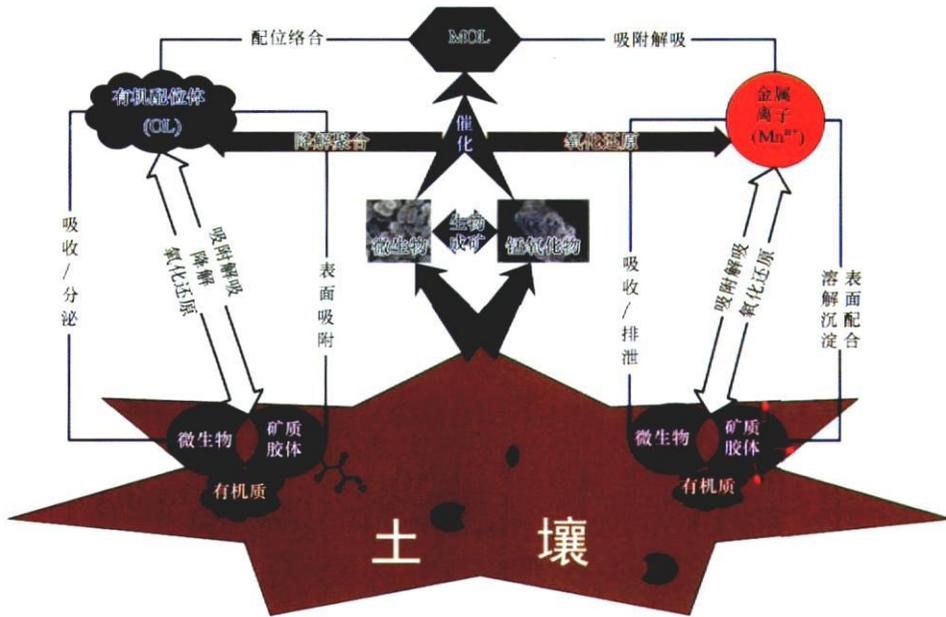


图 1 土壤胶体微界面过程示意图

Fig 1 Schematic processes on soil colloidal micro-interfaces

土壤界面对重金属和含氧酸根离子的吸附及其反应动力学是土壤环境科学领域长期以来的研究热点. 重金属在土壤中的移动性、活性及毒性主要受 Fe、Al、Mn 氧化物表面特性的制约. 土壤粘粒氧化物对重金属离子的吸附主要是专性吸附, 或称强选择吸附; 其机理大致有 4 种学说: 配位学说, 内层交换学说, 水解吸附学说和表面络合学说. 土壤中的不同组分对重金属离子选择吸附的顺序大致为: 氧化铁、埃洛石 > 羽毛石、水铝英石 > 高岭石、腐殖质 > 蒙脱石; 但不同金属离子的选择顺序略有差异. 同样, 同种矿物对重金属离子的选择系数随

重金属离子的本性而异, 二价重金属离子对土壤表面的亲和力大致为: $Pb^{2+} \geq Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$ 、 Cd^{2+} . 但不同矿物对重金属离子选择顺序略有不同. 金属离子对固相表面的亲和力, 除金属离子自身的特性外, 还取决于介质 pH、表面点位 Lewis 酸的强弱和表面点位的类型 (Schulthess and Huang, 1990).

通过长期的研究发现, 土壤对磷酸根的吸附机制大致有 3 种: 静电吸附、配位体交换和化学沉淀. 其中以配位体交换为机理的专性吸附在大多数土壤条件下可能占优势地位. 另外, 随着针铁矿表面

形态和表面点位位置的不同, 吸附磷的活化能及反应机理也有所不同 (Li *et al.*, 1995). 有研究者比较归纳了含氧酸根阴离子在针铁矿上吸附顺序为: As(V)、Se(VI) > Mo(VI) > (V) > Cr(VI), 而在三水铝石上的吸附顺序为: P(V) > Mo(VI) > As(V) > Se(VI)、Cr(VI).

农药与其它有机污染物在土壤界面的反应及其在土壤中的迁移决定着农药的有效性和安全性(如降解), 因而受到广泛的研究重视. 农药在土壤胶体微界面的吸附包括静电吸附、离子交换、分子吸附、有机物之间的疏水结合和氢键结合等. 多数情况下土壤对农药的吸附可用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温式描述.

近些年来, 随着同步辐射等光谱技术的应用, 对土壤界面反应机理和过程的认识取得了较大的进展 (Holan *et al.*, 2002; Bhatia *et al.*, 2003). 但是, 人们对土壤胶体微界面过程的认识还基本处于

描述阶段, 对污染物、特别是复合污染物在微界面反应机理和过程的研究仍将长期处于土壤环境科学的研究前沿.

3 根际微界面 (Rhizospheric micro-interfaces)

3.1 根际微界面的定义

植物根系与土壤之间的微界面可以称之为根际微界面或根土微界面, 其范围通常只有几微米到几毫米. 它是在植物根系的吸收和分泌 2 个动态过程作用下形成的、在物理、化学和生物学性质方面不同于本体的、复杂的、动态的微型生态系统. 根际微界面深受根系及其所关联的微生物活动的影响, 决定着污染物向植物根系的运输、植物吸收及运转, 为污染物经土壤向食物链延伸的主要通道, 在土壤污染控制和提高农产品安全品质中起着特别重要的作用 (朱永官, 2003) (图 2).

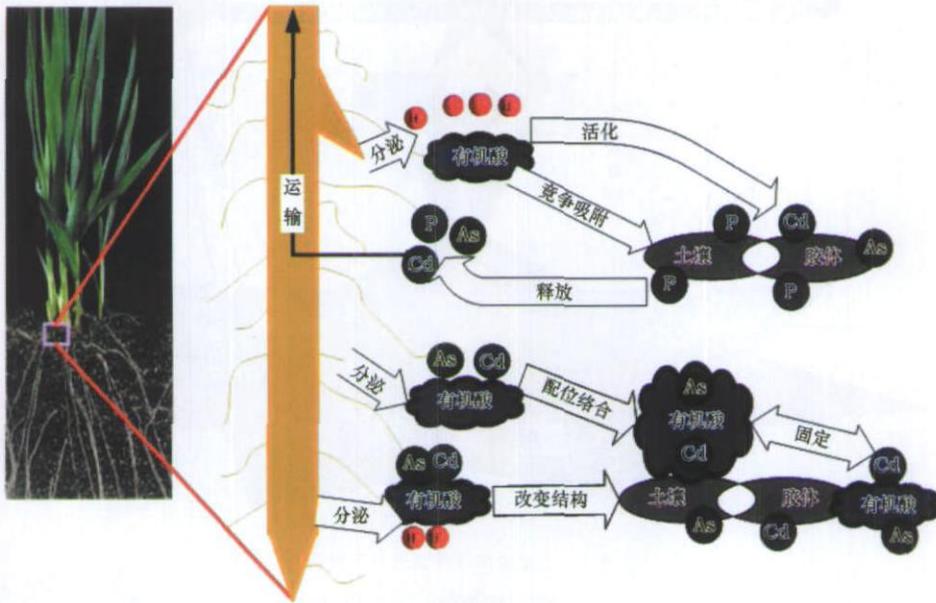


图 2 植物根际微界面过程示意图

Fig 2 Schematic processes in the plant rhizospheric micro-interfaces

3.2 植物根际

在不同环境条件下, 植物根系可以分泌有机阴离子、质子和酶等来改变根际微环境的生物与化学性质, 改变根际微环境中污染物的化学形态和生物有效性, 并最终影响植物对污染物的吸收与积累. 在植物根际检测出了许多低分子量有机酸, 它们可以多种作用方式使根际土壤胶体表面的重金属离子解吸或促进重金属离子在胶体表面的吸附, 这些作用包括: ①竞争或掩蔽矿物胶体表面的吸附位

点; ②在胶体表面形成吸附力强的重金属-配位体复合物; ③与溶液中重金属离子有较强的配合作用形成非吸附态的化合物, 使其在矿物胶体表面的吸附力降低; ④增加表面负电荷而使重金属离子的吸附增加; ⑤在矿物形成过程中, 有机酸可使矿物的结构改变, 比表面和电荷增加, 从而使重金属离子的吸附量增大; ⑥对粘土矿物具有溶解作用, 从而减少其对某些污染物质的吸附 (李学垣, 2001). 例如, 土壤低磷状况可以促进植物根系分泌有机酸, 并通

过有机酸的溶解或代换作用,使被铁铝氧化物固定的磷得以活化.烟草可以在叶片中积累较高的镉,其主要原因可能是烟草根系分泌的有机阴离子可以有效地活化土壤中的镉.植物根系分泌的质子可以置换土壤颗粒表面吸附态的重金属离子,从而提高土壤中重金属的生物有效性.

长期生长于渍水土壤条件下的植物,如水稻,在其进化过程中获得了适应淹水环境的保护机制,其中根际表面形成的红棕色铁锰氧化物膜(铁膜)是一个重要的保护屏障,可显著影响铁锰元素和其它一些重金属元素的存在形态及其植物有效性,甚至对根际有机物质的降解和微生物的多样性也有一定的贡献(Chen *et al.*, 2008).铁膜在水稻根表具有普遍性,铁膜的存在对水稻吸收积累砷具有重要影响.研究证明,根表铁膜可以较强地吸附固定砷,铁膜的存在显著降低水稻根系对五价砷的吸收,在无铁膜的状态下水稻砷吸收动力学符合米氏方程,而铁膜存在的情况下吸收动力学偏离米氏方程(Liu *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2005).进一步的研究结果显示,低磷水平下水稻可形成更多的铁膜,故低磷条件下根表对砷的吸附固定作用增加,从而降低了砷在水稻体内的积累.这些有关砷在水稻根表铁膜中的固定及磷对铁膜形成的影响的发现,为培育水稻新品种以应对东南亚地区水稻土砷污染提供了希望(Stone, 2008).

3.3 根际微生物

在根际,微生物同样可以通过吸附、吸收、氧化还原、分泌有机物等方式积累或活化重金属离子,因此,很难对根际微生物与根系的活动在影响污染

物转化中的作用进行区分.根际微生物,特别是细菌,数量巨大,且有较大的比表面积并带有表面电荷,因而在重金属离子的吸附和氧化还原转化中起着重要作用.在pH为5~8的范围内,格兰氏阳性和阴性细菌均带净负电荷,金属离子可以与细胞壁上的磷酸基、羧基等牢固结合.在相同数量的情况下,细菌细胞吸附重金属离子的能力大于蒙脱石、高岭石等粘土矿物和针铁矿(李学垣, 2001).除了直接的吸附、吸收作用外,细菌还可以通过分泌的酶和有机酸的氧化还原以及沉淀溶解等作用影响根际土壤中的重金属离子活性及其向植物体的转移.例如,土壤中存在多种锰氧化菌,它们可通过分泌多铜氧化酶来氧化Mn(II)而形成锰氧化物(He *et al.*, 2008).氧化锰是环境中重要的吸附剂、氧化剂和催化剂;通过吸附、氧化作用,氧化锰影响着重金属离子在环境中的迁移转化,在重金属元素生物地球化学循环中起重要作用.同时,锰氧化物也可通过吸附、氧化耦合或氧化分解等方式与多种有机物如酚及取代酚、芳香胺、腐殖酸、氨基酸,甚至多环芳烃、多氯联苯、内分泌干扰物等相互作用,因而在土壤有机物污染控制和修复中起着重要作用.

菌根是自然界中最为广泛存在的共生体系,陆地生态系统中80%以上的植物可以形成菌根.菌根的形成一方面可以提高植物对土壤中难溶性元素(如磷和锌等)的吸收,提高植物对土壤重金属污染的抗性;同时也可以通过菌丝和菌丝所分泌的一种特殊糖蛋白(Glomalin)包蔽在土壤颗粒表面,增加土壤的团聚作用和抗侵蚀能力(图3).菌根对于植



图 3 菌根微界面作用示意图

Fig. 3 Schematic processes in the mycorrhizal micro-interfaces

物吸收 Cu、Zn 和 Pb 等重金属有着调控的作用,这可能与菌根对重金属的生物吸附和富集有关,也可能是由于菌根促进了磷酸根离子的吸收,使重金属与磷酸根离子形成多聚磷酸盐,并在根部累积。在长期撂荒的土壤中接种 VA 菌根,可以促进亚麻对磷、锌的吸收;而没有接种真菌孢子的亚麻长势极差,需补施 P、Zn。将白三叶草与黑麦草单独或混合种植于铜尾矿砂时接种丛枝菌根真菌,显著提高了白三叶草地上部的干物重和磷含量,同时降低了其铜含量;丛枝菌根真菌对于豆科植物适应铜尾矿复合逆境(养分贫瘠和重金属污染),以及在尾矿上重建具有物种多样性的植被具有重要潜力(肖雪毅等, 2006)。

4 结语 (Perspectives and conclusions)

土壤环境微界面是土壤组分(矿物和有机质)、植物根系、微生物等微界面的集合体和动态变化的连续体。土壤胶体微界面可理解为土壤固-液界面的双电层结构,会因固相矿物表面性质的变化(如专性吸附导致的表面功能团和电荷的变化)和土壤溶液性质的变化(如水分含量变化导致的电解质浓度的变化)而改变,因此,它们是动态变化的异质微界面。这些动态变化的异质微界面有许多共同之处,按其胶体表面的结构特点可分为硅氧烷型表面、水合氧化物型表面和有机物表面。环境污染物在土壤胶体微界面的迁移转化是污染物在土壤固-液界面反应的动态平衡过程,包括吸附/解吸、沉淀/溶解、络合/螯合、氧化/还原等反应。植物根际是植物与土壤组分和微生物相互作用的活跃区域,根际微界面决定着污染物向植物根系的运输、植物吸收及运转,为污染物经土壤向食物链延伸的主要通道。根际微生物,特别是细菌,数量巨大,且有较大的比表面积和带有表面电荷,在重金属离子的吸附和氧化还原转化及有机污染物降解及转化中起重要作用。这些不同组分和不同类型的微界面相互关联、相互作用,在土壤环境中构成微界面的连续体,决定着污染物在土壤环境中的赋存形态、生物有效性和向其它环境介质(如水体和植物)的迁移,因而决定着污染物的生态环境效应。

土壤环境微界面的动态变化和连续体的特征,在土壤污染控制和污染土壤修复中具有特别重要的意义。通过对微界面性质的调控,例如,在蒙脱石层间层充填羟基铝聚合物,可以改变蒙脱石的表

面性质(He *et al.*, 1994-1999),增加对重金属的专性吸附;而土壤中磷肥的施用,可使高铅污染土壤中和植物根表形成磷酸铅沉淀,降低铅的植物有效性(Zhu *et al.*, 2004)。在土壤环境微界面连续体中,植物和微生物联合作用在土壤污染控制和污染土壤修复中的应用日益受到重视。持久性有机污染物可以通过根际微生物降解、根表面吸附、植物吸收和代谢等途径得到削减与修复。充分利用根际修复和微生物修复手段,同时结合其它物理化学方法,可以显著提高污染物的修复效果。Huang 等(2004)以杂酚油为目标污染物,考察了包括根际修复、微生物修复和物理化学修复在内的多进程根际修复系统对多环芳烃的去除效果。结果显示与只依靠通风和光照处理的物理化学修复方法相比,种植高酥油草的多进程根际修复系统对 16 种优先控制多环芳烃的平均去除率提高了 2 倍;根际综合系统是单一接种降解细菌的微生物修复效率的 1.5 倍,是单独依靠根际修复效率的 1.45 倍;高酥油草对杂酚油表现出了较强的耐性,而接种细菌进一步提高了植物对污染物的耐性,并且促进了植物的生长,此综合系统促使多环芳烃去除速度显著提高,对与土壤亲和力强且高度憎水的多环芳烃表现出很强的去除能力。

由此可见,土壤环境微界面特征、反应过程及机理的研究方兴未艾,随着研究手段的改进和研究工作的深入,今后有望在环境微界面反应过程模型和表征、反应机理阐述等方面取得突破,并将之用于指导土壤污染控制与污染土壤修复,为土壤环境的有效管理和环境质量的改善作出贡献。



责任作者简介:贺纪正(1965—),男,教授、研究员、博士生导师,中国科学院引进国外杰出人才“百人计划”入选者,中国科学院生态环境研究中心中澳联合土壤环境实验室副主任,研究方向:在分子水平上研究微生物主导的、五大化学平衡(质子或酸碱平衡、电子或氧化还原平衡、吸附解吸平衡、沉淀溶解平衡、络合螯合平衡)制约的土壤生物化学过程,尤其是 C、N、S、Mn 等元素的生物地球化学循环。在 *The ISME Journal*, *Environmental Microbiology Journal*, *Journal of Soils & Sediments*, *Soil Biology & Biochemistry* 等国际刊物及国内核心期刊上发表论文百余

篇,任SCI杂志 *Journal of Soils & Sediments* 和 *FEMS Microbiology Ecology* 编委. 电话: 010-6284 9788 E-mail: jzhe@cees.ac.cn

致谢: 郭学军和胡行伟帮助收集和整理部分资料, 特此致谢.

参考文献 (References):

- Bhatia N P, Orlík J, Siegel R, *et al.* 2003. Elemental mapping using PKE shows the main pathway of nickel movement is principally symplastic within the fruit of the hyperaccumulator *Stackhousea tryonii* [J]. *New Phytologist* 160: 479—488
- Chen X P, Zhu Y G, Xia Y, *et al.* 2008. Ammonia-oxidizing archaea: important players in paddy rhizosphere soil? [J]. *Environmental Microbiology* 10 (8): 1978—1987
- Chen Z, Zhu Y G, Liu W J, *et al.* 2005. Direct evidence showing the effect of root surface iron plaque on arsenite and arsenate uptake into rice (*Oryza sativa*) roots [J]. *New Phytologist* 165: 91—97
- He J Z, De Cristofaro A, Violante A. 1999. Comparison of adsorption of phosphate, tartrate and oxalate on hydroxy aluminum monooxide complexes [J]. *Clays Clay Minerals* 47(2): 226—233
- He J Z, Li X Y, Xu F L, *et al.* 1994. 14-nm intergrade mineral derived from smectite in soils [J]. *Chinese Sci Bull* 39(8): 676—680
- He J Z, Zhang L M, Jin S S, *et al.* 2008. Bacterial communities inside and surrounding soil iron-manganese nodules [J]. *Geomicrobiology Journal* 25: 14—24
- Hohnan H N, Nieman K, Sorensen D L, *et al.* 2002. Catalysis of PAH biodegradation by humic acid shown in synchrotron infrared studies [J]. *Environ Sci Technol* 36: 1276—1280
- Huang X, E+Alwiy, Penrose D M, *et al.* 2004. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils [J]. *Environmental Pollution* 130: 465—476
- 李学垣. 2001. 土壤化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1—406
- Li X Y. 2001. Soil Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press 1—406 (in Chinese)
- Liu F, He J Z, Li X Y, *et al.* 1995. Chemical states of phosphorus adsorbed on goethite surfaces at various phosphate concentrations [J]. *Chinese Sci Bull* 40(6): 506—511
- Liu W J, Zhu Y G, Smith F A, *et al.* 2004. Do phosphorus nutrition and iron plaque alter arsenate (As) uptake by rice seedlings in hydroponic culture? [J]. *New Phytologist* 162: 481—488
- Schulthess C P, Huang C P. 1990. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxides on clay minerals [J]. *Soil Sci Soc Am J* 54: 679—688
- Stone R. 2008. Arsenic and paddy rice: A neglected cancer risk? [J]. *Science* 321: 184—185
- 肖雪毅, 陈保冬, 朱永官. 2006. 丛枝菌根真菌对铜尾矿上植物生长和矿质营养的影响 [J]. *环境科学学报*, 26(2): 312—317
- Xiao X Y, Chen B D, Zhu Y G. 2006. The influences of arbuscular mycorrhizal fungi on growth and mineral nutrition of plants grown in copper tailing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 26(2): 312—317 (in Chinese)
- 朱永官. 2003. 土壤-植物系统中的微界面过程及其生态环境效应 [J]. *环境科学学报*, 23(2): 205—210
- Zhu Y G. 2003. Micro-interfacial processes in soil-plant systems and their environmental impacts [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 23(2): 205—210 (in Chinese)
- Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. 2004. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China [J]. *Environment International* 30(3): 351—356