

曹寒, 张月, 金洁, 等. 土壤中碘的赋存形态及迁移转化研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 521 - 530.

CAO Han, ZHANG Yue, JIN Jie, et al. Iodine Speciation, Transportation, and Transformation in Soils: A Critical Review[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 521 - 530.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202203170055】

土壤中碘的赋存形态及迁移转化研究进展

曹寒¹, 张月¹, 金洁², 王祥学^{1*}

(1. 华北电力大学环境科学与工程系, 河北 保定 071003;

2. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206)

摘要: 查明土壤中碘的赋存形态及土壤中碘的迁移转化规律, 对于评估碘的生物地球化学行为以及预防人类碘缺乏病具有重要意义。本文基于前人研究, 阐述了土壤中碘的来源, 并总结了土壤中碘的含量、形态及其影响因素。大气的干湿沉降、土壤母质岩石的风化作用以及植物的吸收与释放是土壤中碘的主要来源。国内外土壤中碘的平均含量约为 1~5mg/kg, 且主要以有机碘形态存在, 有机质则是影响土壤中碘的含量及形态变化的重要因素。吸附是土壤碘迁移转化的主要过程。酸性条件下土壤矿物表面的羟基基团以质子化形式存在, 有利于对碘的吸附。由于土壤中成分复杂, 建立一个完整的土壤碘数据库是探究土壤碘有关方面的基础; 需要进一步寻求更优的土壤碘的分析方法; 研究土壤对碘的吸附作用机理以及有机质与微生物对土壤中碘的产生的作用机理也是未来研究的重要方向。

关键词: 碘; 土壤; 赋存形态; 迁移转化

要点:

(1) 土壤深度越深, 有机质含量越低, 土壤中碘的含量越少。

(2) 微生物可以将无机碘转化为有机碘。

(3) 吸附是土壤中碘的主要迁移转化过程。

中图分类号: X53

文献标识码: A

长期以来, 碘都是人类和哺乳动物必需的微量元素, 对人体健康起着不可或缺的作用^[1-2]。因此, 了解土壤中碘的来源、含量、形态及迁移转化规律, 对评价一个地区碘含量水平以及防治碘疾病具有重要意义。

土壤中的碘主要来源于大气的干湿沉降、土壤母质的风化^[3]及植物的吸收与释放。大气的干湿沉降中, 碘元素最容易发生湿沉降的形态是气态和颗粒态^[4]; 而碘的干沉降主要发生在早春或晚秋, 此时土壤中植被覆盖率低, 大气中的碘不能被植被保留从而进入土壤。碘由植物进入土壤一般的过程为: 植物叶片的气孔和根部吸收碘→植物凋落或者

死亡→微生物作用释放碘到土壤中。了解土壤中碘的含量、形态以及迁移转化过程对于研究碘地球化学行为具有重要意义。碘在不同类型的土壤中含量不同, 土壤中碘的含量约为 0.7~25mg/kg, 平均含量为 1~5mg/kg^[5-6]。近年来国内外文献报道较多的测定碘含量和形态的方法为电感耦合等离子体质谱法^[7-9]。Duborska 等^[10]对斯伐洛克的农业和森林土壤样品中总碘的含量和浓度进行测定, 发现滞留在普通新生土型、淋溶土型和含有机质的新生土型中提取的碘含量均大于 2.5mg/kg, 而其他土壤的碘含量较低。相比于有机质含量少且质地较轻的土壤, 富含有机质的土壤其含碘量更高^[11], 这是因为

收稿日期: 2022-03-17; 修回日期: 2022-05-10; 接受日期: 2022-06-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2067215)

第一作者: 曹寒, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染处理。E-mail: ch20210502@163.com。

通信作者: 王祥学, 博士, 讲师, 主要从事土壤有机质的环境地球化学行为研究和环境污染物的迁移转换规律研究。

E-mail: xxwang@ncepu.edu.cn。

有机质对土壤碘的滞留起重要的作用。土壤中碘的迁移转化方式包括溶解、挥发以及吸附等,其中吸附是土壤碘迁移转化的主要过程。而铁铝氧化物、不同pH值下的土壤矿物是影响土壤对碘吸附的主要因素。在不同的土壤条件下,碘的吸附呈动态变化的趋势。因受地球化学性质以及环境条件影响,迁移转化的作用机理研究仍是一个难点。

目前大部分对碘的研究工作都是围绕人体健康展开的,直至近二十年才对环境中的碘进行调查研究^[12],国内外对土壤中碘的富集分布规律及迁移转化还有许多未知未解决的问题。厘清土壤中碘的分布规律以及迁移转化规律对研究碘的地球化学具有重要意义。本文对土壤中碘的来源、土壤中碘的含量、形态以及土壤中碘的迁移转化过程和主要影响因素进行分析总结,并针对如何更好地探究土壤中碘的迁移转化规律提出了未来的研究方向。

1 土壤中碘的来源

土壤中碘的来源途径较为复杂且受多种因素影响,其中碘的地球化学行为主要是其挥发性^[13-14]。大气中的碘是土壤中碘的主要来源,大多以游离气体碘的形式通过干湿沉降补给土壤;其次,母质也是土壤中碘的重要来源之一,在整个土壤形成和发展的过程中受岩石风化作用影响较多^[15];最后,植物中的碘也会释放到土壤中,成为重要的来源。

1.1 大气干湿沉降

土壤中碘的主要来源是大气的沉降^[3]。大气沉降作用可分为湿沉降和干沉降。湿沉降是土壤获取碘的主要途径^[4]。云层降水期间,碘可能以游离的元素碘、甲基碘、次碘酸盐、碘酸盐的状态存在,也可能与O₃、NO、NO₂、CO发生复杂的大气化学反应^[16],随着湿沉降进入土壤。Roulier等^[17]认为雨水中60%~90%的碘都不会被植物吸收,而是直接进入土壤。干沉降是指大气中碘与灰尘结合后被植被吸附或重力沉降到地面的非降水过程。在干沉降中,大气中碘物质的沉降速度是:元素碘>甲基碘>次碘酸盐^[5]。当土壤被植物密集覆盖时,干沉降产生的大部分碘不会直接到达地表面,而是被地表植被所滞留。在植物的生长期,通过植物的自然去污过程(雨水冲刷和植物枝叶掉落),碘才能进入土壤。

1.2 成土母质

土壤母质岩石的风化作用也是土壤中碘的重要来源之一。与变质岩和火成岩相比,沉积岩的碘含

量较高,因此由沉积岩发育的土壤中碘含量也较高。母质对土壤中碘的含量有重要影响,碘含量越高的母质发育的土壤碘浓度越高。母质中的碘通过风化作用挥发出来,从而提供了对土壤中碘的补给。

1.3 植物的吸收与释放

植物中的碘也是土壤中碘的来源之一,如图1所示。碘由植物进入土壤一般过程为:植物叶片的气孔和根部吸收碘→植物凋落或者死亡→微生物作用释放碘到土壤中。研究表明森林植物叶片中碘的平均浓度为0.35mg/kg^[18];其中的碘大部分都会进入土壤。Tsukada等^[19]研究发现水稻叶片中碘的平均浓度为0.72mg/kg,水稻根系可将吸收碘量的一半以上运转至地上部分。Weng等^[20]研究了土壤-植物这一体系中碘的迁移行为,在卷心菜对碘的吸收和土壤对碘的滞留研究中发现卷心菜吸收了10.1%的碘,其余大部分仍滞留在土壤中。Shinonaga等^[21]研究了奥地利的谷类作物,发现农业地区谷物中碘的平均浓度为0.0061mg/kg,不同品种谷物中碘的浓度没有太大差异。世界范围内一般粮食作物和蔬菜叶片的含碘量约为0.1~1.0mg/kg^[18]。虽然植物吸收的碘很少,但其是人类直接获取碘的重要途径,因此厘清碘在植物中的迁移转化规律对人类健康有重要的意义。

诸多因素都会影响碘的生物地球化学行为。与土壤相比,海洋中碘的含量较高^[22]。与大陆中央和山区腹地相比,沿海地区土壤中碘含量更高一些,海洋中的海底沉积物也含有大量的碘。因为碘具有很强的挥发性,所以海洋中的碘易挥发后进入大气,然后经过大气干湿沉降过程进入土壤。

2 土壤中碘的形态与迁移转化过程

吸附是土壤中碘主要的迁移转化过程并与土壤中碘的含量、形态密切相关。在不同的土壤条件下碘的吸附呈动态变化的趋势,影响吸附过程的因素很多,如温度、pH等。土壤中碘的迁移转化过程是一个非常复杂的体系。

2.1 土壤中碘的形态及其影响因素

土壤中碘的含量浓度范围变化很广,不同类型土壤中碘的含量不同^[23]。Johnson^[24]基于MS ACCESS数据库,统计了英国2151个土壤数据,得出土壤中碘的平均含量为5.1mg/kg。Shinonaga等^[21]统计了奥地利38个谷类作物农业地区土壤中碘的浓度,得到其平均值为3.1mg/kg。

土壤中碘的含量极低^[25],中国土壤中碘的含量

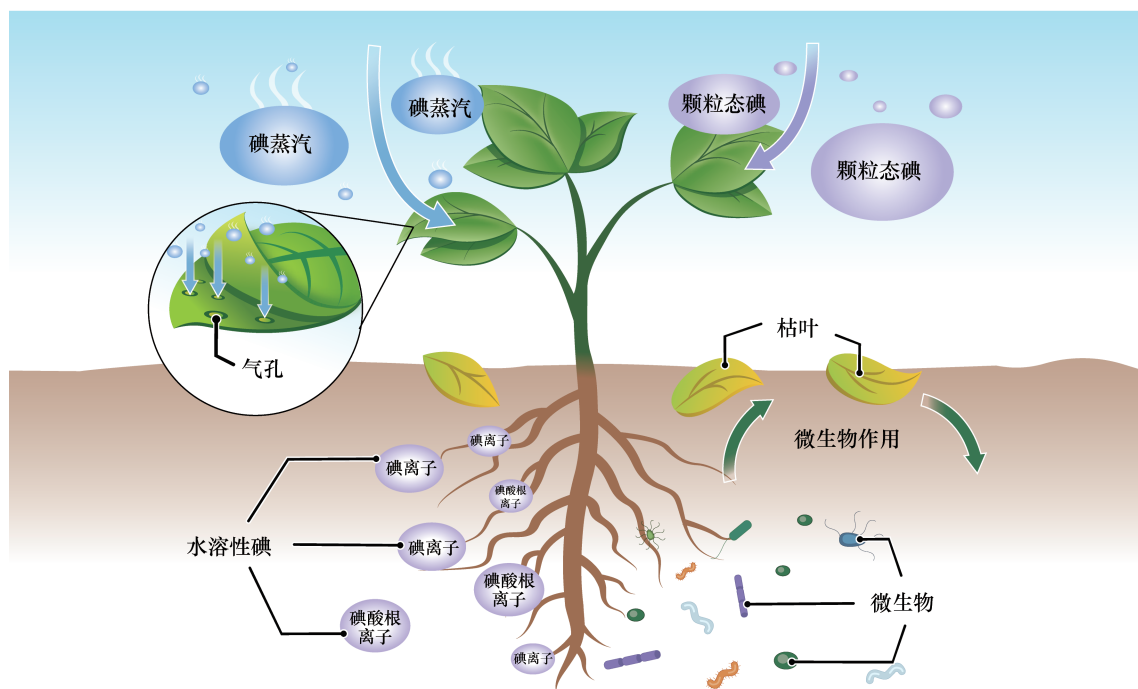


图1 碘在植物中的迁移示意图

Fig. 1 Schematic diagram of iodine migration in plants

约为 $0.7 \sim 25 \text{ mg/kg}$, 平均含量为 $1 \sim 5 \text{ mg/kg}$ ^[5]。表1总结了我国部分不同类型土壤中碘的含量^[26-27]。在样品前处理过程中碘易挥发且引入各种污染,使碘的化学分析具有一定难度。目前碘总量的测定方法很多,常用的有分光光度法^[28]、容量法^[29]、催化比色法^[30]、离子选择性电极法^[31]、离子色谱法^[32]、中子活化法^[33]和电感耦合等离子体质谱法^[34]等。李冰等^[35]采用电感耦合等离子体质谱法测定了北京地质样品中碘的含量为 0.028 mg/kg 。上官俊等^[36]对江西省某地区的土壤进行了采样,利用分光光度法进行测定表明碘含量为 1.4 mg/kg 。

通过表1可以发现不同土壤类型的碘含量有所差异。碘含量较高的土壤主要分布在常年高温多雨、化学风化强度高的热带及亚热带地区^[37]。

研究人员发现有机质含量越高的土壤中碘的含量越高,尤其是表层土壤,这是因为有机质具有富集碘的能力^[38-39]。表2^[5,40-41]列出国内外不同地区的表层土壤或同一剖面垂直方向测量碘的含量。通过对比发现随着土壤深度越深,有机质含量逐渐降低,土壤中碘的含量也随之降低。

在元素周期表中,碘虽然不如同族其他元素活泼,但在化学反应中它也有多种氧化态。土壤中的碘主要以无机碘和有机碘的形式存在,但目前土壤中无机碘和有机碘具体的含量还需要进一步探索。

表1 中国不同类型土壤中碘的含量^[26-27]Table 1 Iodine content in different types of soils in China^[26-27]

土壤类型	含碘量 (mg/kg)	土壤类型	含碘量 (mg/kg)
砖红壤	4.78	黑土	2.57
紫色土	1.15	红壤	7.06
绵土	1.33	黄壤	5.56
白浆土	1.62	暗棕壤	2.35
水稻土	1.56	黑钙土	3.05
灰漠土	3.59	灰钙土	1.80
黄褐土	1.11	黑垆土	1.67
棕漠土	1.20	潮土	1.99
褐土	1.63	枣红土	2.64
沼泽土	1.91	草甸土	2.14
栗钙土	2.08	盐土	2.46
碱土	1.17		

测定碘形态的常见方法有催化氧化-还原比色法^[42]、过氧化氢氧化法^[43]和碘-淀粉比色法^[44]等。李洪伟等^[45]利用碘-淀粉比色法测定了山东省黄河下游流域土壤中碘的形态,发现土壤中的碘主要以碘离子、碘酸根离子和元素态碘形态存在。刘葳^[46]对山西汾阳土壤中的碘形态初步研究表明碘的存在形态主要是无机碘。Korobova等^[47]将俄罗斯布良斯克地区提取的样品进行热力学模型分析后,同样发现土壤中的碘主要是以无机碘形态存在。

表2 土壤有机质和碘之间的关系^[5,40-41]

Table 2 Relationship between concentrations of soil organic matter and iodine^[5,40-41]

土壤来源	土壤深度 (cm)	有机质含量 (mg/kg)	碘含量 (mg/kg)
新疆和田	-	24.21	2.8
	0~16	39.3	3.5
四川峨眉山	16~60	20.5	2.4
	60~100	14.0	2.2
内蒙古扎兰屯	0~1	94.7	4.2
	1~9	27.2	3.0
	9~26	10.0	2.3
	26~34	7.6	2.1
内蒙古扎兰屯	0~20	24.3	3.6
	20~44	17.0	3.3
	44~77	15.0	3.0
	77~100	11.9	3.6
德比郡(北)	0~15	14.76	8.32
	15~31	8.50	9.40
	31~45	3.25	7.51
	45~61	3.47	5.82

土壤中的有机质会和微生物作用使无机碘转化为有机碘。根据以往学者的结论,总结了土壤中碘形态的影响因素(表3)。如图2所示。Keppler等^[48]研究确定了土壤中6种挥发性有机碘化物,分别是CH₃I, C₂H₅I, C₃H₇I(1-碘丙烷、2-碘丙烷), C₄H₉I(1-碘丁烷、2-碘丁烷),实验表明土壤有机物可以将无机碘转化为有机碘化物。土壤中的碘在化学作用下会形成单质碘和碘化氢形态释放到大气中,在微生物的作用下形成以甲基碘为主的挥发性烷基碘。这一发现为碘元素的生物地球化学循环提供了理论依据。

表3 土壤中碘形态的影响因素

Table 3 Influencing factors of iodine speciation in soil

影响因素	土壤中碘形态的转化过程	参考文献
有机质	无机碘→有机碘	[49-50]
有机质	元素态碘、碘化氢→有机碘	[51]
芳香碳	碘酸盐→有机碘	[52]
过氧化氢、土壤细菌	碘离子→元素态碘、碘化氢	[51]

图3阐释了土壤中的碘在不同Eh和pH下的形态转变规律^[53]。在酸性条件下,土壤中的碘主要以碘离子的形态存在。碘离子易被正三价铁离子和正四价锰离子氧化为元素态碘;但在碱性条件下,土壤(包括石灰性土壤)中碘酸根离子不易迁移,这也正是某些地区碘缺乏病高发的主要成因。在非淹水

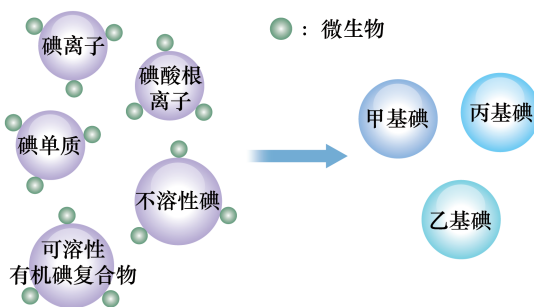


图2 微生物对土壤中碘的影响

Fig. 2 Effect of microorganisms on iodine in soil

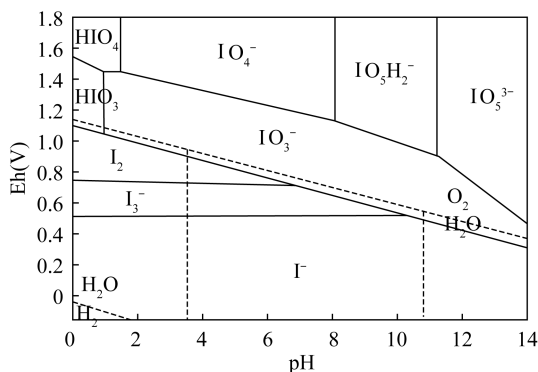


图3 土壤中碘的形态与土壤中pH和Eh的关系^[53]

Fig. 3 Relationship between the speciation of iodine in soil and pH and Eh values of soil^[53]

条件下,土壤中碘主要以碘酸根离子形态存在;在淹水条件下,由于土壤氧化还原电位的下降,还原性增强而发生还原反应,使得碘酸根离子或难溶性的碘转化为碘离子。

2.2 土壤中碘的吸附及其影响因素

吸附是土壤中碘的迁移转化的主要过程。在不同的土壤条件下,碘的吸附呈动态变化的趋势。因受地球化学性质以及环境条件影响,研究迁移转化的作用机理仍是个难点。

土壤矿物对碘的吸附能力取决于土壤pH值,这是因为土壤的pH值可以影响矿物表层羟基的质子化程度^[54]。在酸性条件下,土壤矿物表面的羟基基团以质子化形式存在,有利于碘的吸附^[55]。Lusa等^[56]通过黏土实验证实了碘化物及碘酸盐的吸附量随着pH值的增大而降低。当溶液pH值逐渐增大时,碘的吸附量随之降低。这是因为随着pH的增大,土壤矿物表面官能团进行了脱质子化过程,此时矿物表面带负电荷,与碘酸根离子、碘离子产生静电斥力从而抑制了土壤对碘的吸附(图4)。

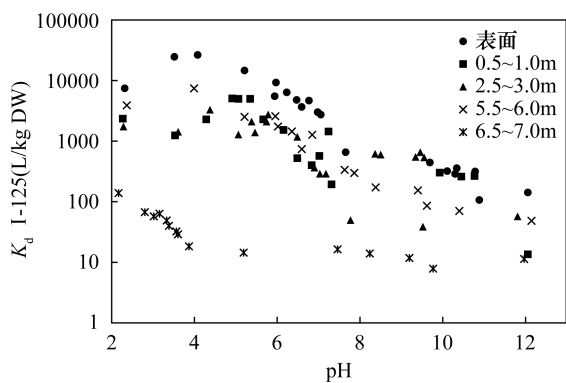


图4 一定温度下土壤 pH 值对碘化物及碘酸盐吸附的影响^[56]

Fig. 4 Effect of soil pH on iodide and iodate speciation at a certain temperature^[56]

当土壤的淋溶作用增强时,盐基离子减少,土壤逐渐酸化,脱硅富铝化作用增强,形成大量的铁铝氧化物。铁铝氧化物带有正电荷可以与碘离子和碘酸根离子相吸,从而有助于土壤对碘的吸附,如图5所示。Hong等^[57]通过建模得出了土壤对碘酸根离子吸附能力高于碘离子的结论。这可能是由于土壤中的水铝英石/铁铝(氢)氧化物对碘酸根离子吸附作用较强导致的,但对于其中的作用机理目前尚不清楚。

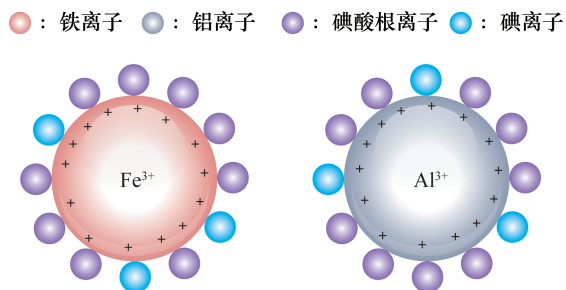


图5 土壤中的碘离子与碘酸根离子与铁铝氧化物的关系

Fig. 5 Relationship between iodide and iodate ions in soil and iron and aluminum oxides

Lusa等^[56]在泥炭实验中发现温度会影响土壤对碘的吸附,相比于4℃,在20℃条件下吸附碘的能力更强,这是由于分子动能变大使得酶的活性提高,进而促进了碘的吸附。研究表明,富含有机质和微生物的土壤对碘的吸附能力较强^[58]。有学者认为有机质从土壤表层向更深处不断迁移可以提供促进微生物活动的额外能量来源,微生物的活性的增强促进了土壤对碘的吸附^[59-60];也有学者认为有机质

和微生物可以将土壤中的无机碘转化为有机碘从而促进土壤对碘的吸附^[61]。

碘在环境中形态的变化主要受到迁移和转化影响,而吸附又是土壤碘迁移转化的主要过程。土壤碘随淋溶作用迁移扩散,这就使不同土壤中碘的含量不同^[62]。通过研究可知,土壤中碘的形态与有机质含量、微生物等因素有关。由于有机质对碘有着较强的吸附作用,有机质具有固碘能力从而阻碍淋溶作用。但目前微生物将无机碘转化为有机碘的机理作用不清楚,亟需学者开展深入研究。吸附过程与土壤中的pH、温度有关。当pH增大时,碘的吸附量随之降低。这是因为当土壤呈碱性时,土壤矿物进行脱质子化与土壤碘同性相斥,吸附量减少。而温度则是使土壤酶活性变强进而促进土壤对碘的吸附。但土壤中成分复杂且环境影响因素过多,深入研究吸附过程机理迫在眉睫,这对于研究碘的地球化学具有重要意义。

3 存在问题与研究展望

土壤中的碘直接影响着植物对碘的吸附过程,进一步通过食物链对人类健康产生影响,探究土壤中碘的行为具有重要意义。

由于土壤中成分复杂且外界影响因素过多,目前有关土壤中碘的研究仍面临巨多挑战。因此,未来的重点研究方向可以从以下几点展开:①对碘的研究需要其含量数据支持,因此需要建立国内外更完整的土壤碘数据库,以便为深入研究提供数据基础;②因为植物体内的碘可以通过食物链进入人体,需要进一步研究植物中碘的形态、迁移转化规律以及植物中的碘对土壤碘库的贡献;③由于土壤中成分复杂,探索微生物促进土壤对碘的吸附作用机理是目前的一个难点,需要今后工作加以补充和完善;④为了更好地了解和研究土壤碘与土壤有机质的关系,开展土壤深度和有机质之间的实验显得迫切且重要。

4 参考文献

- [1] Saha S, Abu B, Jamshidi N Y, et al. Is iodine deficiency still a problem in sub-Saharan Africa?: A review[J]. Proceedings of the Nutrition Society, 2019, 78 (4): 1-13.
- [2] Wang Z, Zhang Y L, Zhang J K, et al. Application of carbon dots and their composite materials for the detection and removal of radioactive ions: A review[J].

- Chemosphere,2022,287:132313.
- [3] Kadowaki M, Katata G, Terada H, et al. Impacts of anthropogenic source from the nuclear fuel reprocessing plants on global atmospheric iodine - 129 cycle: A model analysis [J]. Atmospheric Environment, 2018, 184: 278 - 291.
- [4] Ota M, Terada H, Hasegawa H, et al. Processes affecting land - surface dynamics of I - 129 impacted by atmospheric I - 129 releases from a spent nuclear fuel reprocessing plant [J]. Science of the Total Environment, 2019, 704: 135319.
- [5] 罗璐. 典型流域土壤水系沉积物碘的空间分布特征研究 [D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2019.
Luo L. Study on the spatial distribution characteristics of iodine in soil - water sediment of a typical watershed [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2019.
- [6] 任冬, 周小琳, 宗有银, 等. 封闭酸溶 - 盐酸羟胺还原 ICP - MS 法测定土壤沉积物岩石中的痕量碘 [J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 734 - 740.
Ren D, Zhou X L, Zong Y Y, et al. Determination of trace iodine in soils, sediments and rocks by ICP - MS after pressurized acid digestion hydroxylamine hydrochloride reduction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 734 - 740.
- [7] 袁燕平, 彭红星, 李悟庆, 等. 电感耦合等离子体质谱法准确测定多矿中碘的含量 [J]. 饲料研究, 2019, 42(12): 92 - 95.
Yuan Y P, Peng H X, Li W Q, et al. Accurate determination of iodine content in polyore by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Feed Research, 2019, 42(12): 92 - 95.
- [8] Silva J S, Diehl L O, Fröhlich A C, et al. Determination of bromine and iodine in edible flours by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave - induced combustion [J]. Microchemical Journal: Devoted to the Application of Microtechniques in all Branches of Science, 2017, 133: 246 - 250.
- [9] 胡梦娜, 周启星, 陈翠红, 等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中不同形态的无机碘 [J]. 分析测试学报, 2019, 38(11): 1389 - 1392.
Hu M N, Zhou Q X, Chen C H, et al. Determination of inorganic iodine in soil by high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(11): 1389 - 1392.
- [10] Duborska E, Bujdo M, Urik M, et al. Iodine fractionation in agricultural and forest soils using extraction methods [J]. Catena, 2020, 195: 104749.
- [11] Mohiuddin M, Irshad M, Ping A, et al. Bioavailability of iodine to mint from soil applied with selected amendments [J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2019, 31(1): 138 - 144.
- [12] 姜旭宏, 侯小琳, 陈宁, 等. 环境水样中 I - 129 分析及其在环境示踪中的应用 [J]. 地球环境学报, 2017, 8(3): 203 - 224.
Jiang X H, Hou X L, Chen N, et al. Analysis of I - 129 in environmental water samples and its application in environmental tracing [J]. Journal of Earth Environment, 2017, 8(3): 203 - 224.
- [13] Mohammadi M, Azizi F, Hedayati M. Iodine deficiency status in the WHO eastern Mediterranean Region: A systematic review [J]. Environmental Geochemistry & Health, 2018, 40(1): 1 - 11.
- [14] Duborska E, Urik M, Bujdos M, et al. Aging and substrate type effects on iodide and iodate accumulation by barley (*Hordeum vulgare* L.) [J]. Water Air and Soil Pollution, 2016, 227(11): 407.
- [15] 黄会前, 何腾兵, 牟力. 贵州母岩(母质)对土壤类型及分布的影响 [J]. 浙江农业科学, 2016, 57(11): 1816 - 1820.
Huang H Q, He T B, Mou L. Effects of parent rocks on soil types and distribution in Guizhou Province [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2016, 57(11): 1816 - 1820.
- [16] Legrand M, McConnell J R, Preunkert S, et al. Alpine ice evidence of a three - fold increase in atmospheric iodine deposition since 1950 in Europe due to increasing oceanic emissions [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115(48): 12136 - 12141.
- [17] Roulier M, Coppin F, Bueno M, et al. Iodine budget in forest soils: Influence of environmental conditions and soil physicochemical properties [J]. Chemosphere, 2019, 224: 20 - 28.
- [18] 周骏. 浙江省土壤中硒、碘的环境与生物地球化学特征研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Zhou J. Environmental and biogeochemical characterization of selenium and iodine in soils of Zhejiang Province [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [19] Tsukada H, Takeda A, Tagami K, et al. Uptake and distribution of iodine in rice plants [J]. Journal of Environmental Quality, 2008, 37(6): 2243 - 2247.
- [20] Weng H X, Yan A L, Hong C L, et al. Biogeochemical transfer and dynamics of iodine in a soil - plant system [J]. Environmental Geochemistry & Health, 2009, 31(3): 401 - 411.

- [21] Shinonaga T, Gerzabek M H, Strebl F, et al. Transfer of iodine from soil to cereal grains in agricultural areas of Austria[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 267(1-3): 33-40.
- [22] Carpenter L J, Chance R J, Sherwen T, et al. Marine iodine emissions in a changing world[J]. *Proceedings of Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2021, 477(2247): 20200824.
- [23] Junior E, Wadt L, Silva K, et al. Geochemistry of selenium, barium, and iodine in representative soils of the Brazilian Amazon rainforest[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 828: 154426.
- [24] Johnson C C. Database of iodine content of soils populated with data from published literature [M]. *British Geological Survey Commissioned Report*, 2003: 38.
- [25] 孙自军, 刘延霞. 碘的分析方法研究进展[J]. *化学工程师*, 2013, 27(4): 54-57.
- Sun Z J, Liu Y X. Advances in the analysis of iodine [J]. *Chemical Engineer*, 2013, 27(4): 54-57.
- [26] 谢恬, 陈建斌, 胡超, 等. 土壤中碘的来源和分布及影响因素[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(21): 11350-11351, 11354.
- Xie T, Chen J B, Hu C, et al. Study on the distribution of iodine in soil and its influencing factors[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(21): 11350-11351, 11354.
- [27] 洪春来. 土壤-蔬菜系统中碘的生物地球化学行为与蔬菜对外源碘的吸收机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- Hong C L. Biogeochemical behavior of iodine in soil-vegetable systems and the uptake mechanism of exogenous iodine by vegetables[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [28] 韦后明. 甲基橙氧化褪色光度法测定食盐中碘酸钾的改进[J]. *中国调味品*, 2018, 43(2): 139-141.
- Wei H M. Improvement of spectrophotometric determination of potassium iodate in salt by oxidation bleaching with methyl orange [J]. *Chinese Condiment*, 2018, 43(2): 139-141.
- [29] 于立娟, 李广义, 袁玉霞, 等. 容量法测定卤水中碘含量的不确定度评定[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(8): 84-87.
- Yu L J, Li G Y, Yuan Y X, et al. Evaluation of uncertainty in determination of iodine content in brine by volumetric method [J]. *Inorganic Chemical Industry*, 2020, 52(8): 84-87.
- [30] Pournaghi A, Keshvari F, Bahram M. Colorimetric determination of iodine based on highly selective and sensitive anti-aggregation assay [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2018, 16(1): 143-149.
- [31] 刘宝友, 李凤. 离子选择性电极法测定离子液体中的氟离子[J]. *广州化学*, 2019, 44(1): 41-46.
- Liu B Y, Li F. Determination of fluoride ions in ionic liquids by ion-selective electrode method [J]. *Guangzhou Chemistry*, 2019, 44(1): 41-46.
- [32] 计萍. 有机改进剂用于离子色谱法测碘化物的研究[J]. *环境与可持续发展*, 2017, 42(1): 170-171.
- Ji P. Determination of iodide by ion chromatography with organic improver [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2017, 42(1): 170-171.
- [33] 相萍萍, 徐书杭, 刘超. 食物中碘的测定方法[J]. *中国食物与营养*, 2017, 23(10): 34-37, 41.
- Xiang P P, Xu S H, Liu C. Determination of iodine in food [J]. *Food and Nutrition in China*, 2017, 23(10): 34-37, 41.
- [34] 双龙, 阿拉木斯, 金丹, 等. 四甲基氢氧化铵提取-电感耦合等离子体质谱法测定多种食品中的碘[J]. *分析科学学报*, 2022, 38(1): 125-128.
- Shuang L, Lamusi A, Jin D, et al. Determination of iodine in various foods by extraction of tetramethylammonium hydroxide and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Sciences*, 2022, 38(1): 125-128.
- [35] 李冰, 史世云, 何红蓼, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴砷的研究 II. 土壤及沉积物标准物质分析[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(4): 241-246.
- Li B, Shi S Y, He H L, et al. Simultaneous determination of trace iodine, bromine, selenium and arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry II. Analysis of soil and sediment standard materials [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2001, 20(4): 241-246.
- [36] 上官俊, 郑建刚, 李志宏. 江西省不同土壤和水中碘含量调查[J]. *现代预防医学*, 2016, 43(10): 1763-1765.
- Shang G J, Zheng J G, Li Z H. Investigation of iodine content in different soil and water in Jiangxi Province [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2016, 43(10): 1763-1765.
- [37] Yi P, Yu Z, Chen P, et al. Late Holocene pathway of Asian summer monsoons imprinted in soils and societal implications [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2019, 215: 35-44.
- [38] Mohiuddin M, Irshad M, Hussain Z, et al. Leachability of iodine from soils of different land uses as affected by

- selected amendments [J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2019, 18(9) : 2095 - 2103.
- [39] 薛江凯, 邓娅敏, 杜尧, 等. 长江中游沿岸地下水中有有机质分子组成特征及其对碘富集的指示 [J]. *地球科学*, 2021, 46(11) : 4140 - 4149.
- Xue J K, Deng Y M, Du Y, et al. Molecular composition of organic matter in groundwater along the middle reaches of the Yangtze River and its indication for iodine enrichment [J]. *Earth Science*, 2021, 46 (11) : 4140 - 4149.
- [40] 吴世汉, 邢光熹. 我国主要土壤类型中溴和碘的分布特性 [J]. *土壤学报*, 1996(1) : 21 - 23.
- Wu S H, Xing G X. Distribution characteristics of bromine and iodine in the main soil types in China [J]. *Journal of Soil Science*, 1996(1) : 21 - 23.
- [41] Dai J L, Zhang M, Zhu Y G. Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: I. Iodate [J]. *Environment International*, 2004, 30(4) : 525 - 530.
- [42] 王涵. 基于催化氧化还原反应的比色法的构建与应用 [D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2019.
- Wang H. Construction and application of colorimetric method based on catalytic REDOX reaction [D]. Yantai: University of Chinese Academy of Sciences (Yantai Coastal Zone Research Institute, Chinese Academy of Sciences), 2019.
- [43] 姚旭, 刘淑香. 过氧化氢体系苯酚光度法测定金红石样品中锡元素 [J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2018, 38(19) : 57 - 58.
- Yao X, Liu S X. Spectrophotometric determination of tin in rutile by benzfluorenone with hydrogen peroxide system [J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*, 2018, 38(19) : 57 - 58.
- [44] 仲惟. 碘化钾 - 淀粉光度法测定肉制品中亚硝酸钠含量 [J]. *中国食品添加剂*, 2021, 32(7) : 108 - 113.
- Zhong W. Determination of sodium nitrite in meat products by potassium iodide - starch spectrophotometry [J]. *China Food Additives*, 2021, 32(7) : 108 - 113.
- [45] 李洪伟, 刘晓端, 李保山. 地下水和土壤中不同形态碘的分离测定 [J]. *岩矿测试*, 2009, 28 (4) : 337 - 341.
- Li H W, Liu X D, Li B S. Separation and determination of different forms of iodine in groundwater and soil [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(4) : 337 - 341.
- [46] 刘崴. 碘元素形态分析及环境地球化学应用研究 [D]. 北京: 中国地质科学院, 2007.
- Liu W. Analysis of iodine speciation and its application in environmental geochemistry [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2007.
- [47] Korobova E, Kolmykova L, Ryzhenko B, et al. Distribution and speciation of iodine in drinking waters from geochemically different areas of Bryansk region contaminated after the Chernobyl Accident in relation to health and remediation aspects [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 184 : 311 - 317.
- [48] Keppler F, Borchers R, Elsner P, et al. Formation of volatile iodinated alkanes in soil: Results from laboratory studies [J]. *Chemosphere*, 2003, 52(2) : 477 - 483.
- [49] Ahmad S, Bailey E H, Arshad M, et al. Multiple geochemical factors may cause iodine and selenium deficiency in Gilgit - Baltistan, Pakistan [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, 43 : 4493 - 4513.
- [50] Yamaguchi N, Nakano M, Takamatsu R, et al. Inorganic iodine incorporation into soil organic matter: Evidence from iodine K - edge X - ray absorption near - edge structure [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101(6) : 451 - 457.
- [51] Li H P, Yeager C M, Brinkmeyer R, et al. Bacterial production of organic acids enhances H₂O₂ - dependent iodine oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9) : 4837 - 4844.
- [52] Mohiuddin M, Irshad M, Farig M, et al. Extractability of iodine from soils using different methods in relation to soil properties [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2021, 14(5) : 1 - 9.
- [53] Fuge R, Johnson C C. Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63 : 282 - 302.
- [54] Duborska E, Urik M, Bujdos M, et al. Influence of physicochemical properties of various soil types on iodide and iodate sorption [J]. *Chemosphere*, 2019, 214 : 168 - 175.
- [55] Soderlund M, Virkanen J, Aromaa H, et al. Sorption and speciation of iodine in boreal forest soil [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 311(1) : 549 - 564.
- [56] Lusa M, Bomberg M, Aromaa H, et al. Sorption of radioiodide in an acidic, nutrient - poor boreal bog: Insights into the microbial impact [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2015, 143(5) : 110 - 122.
- [57] Hong C L, Weng H X, Jilani G, et al. Evaluation of iodine and iodate for adsorption - desorption characteristics and bioavailability in three types of soil [J]. *Biological Trace Element Research*, 2012, 146(2) : 262 - 271.

- [58] Yeager C M, Amachi S, Grandbois R, et al. Microbial transformation of iodine: From radioisotopes to iodine deficiency[J]. *Advances in Applied Microbiology*, 2017, 101:83 – 136.
- [59] Qian K, Li J, Chi Z, et al. Natural organic matter – enhanced transportation of iodine in groundwater in the Datong Basin: Impact of irrigation activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 730:138460.
- [60] Yoshida Y M S. Effects of microorganisms on the fate of iodine in the soil environment [J]. *Geomicrobiology Journal*, 1999, 16(1):85 – 93.
- [61] Neeway J J, Kaplan D I, Bagwell C E, et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 691:466 – 475.
- [62] 严爱兰. 土壤碘的环境地球化学迁移研究[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(16):5056 – 5057.
- Yan A L. Environmental geochemical migration of iodine in soil [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2014, 42(16):5056 – 5057.

Iodine Speciation, Transportation, and Transformation in Soils: A Critical Review

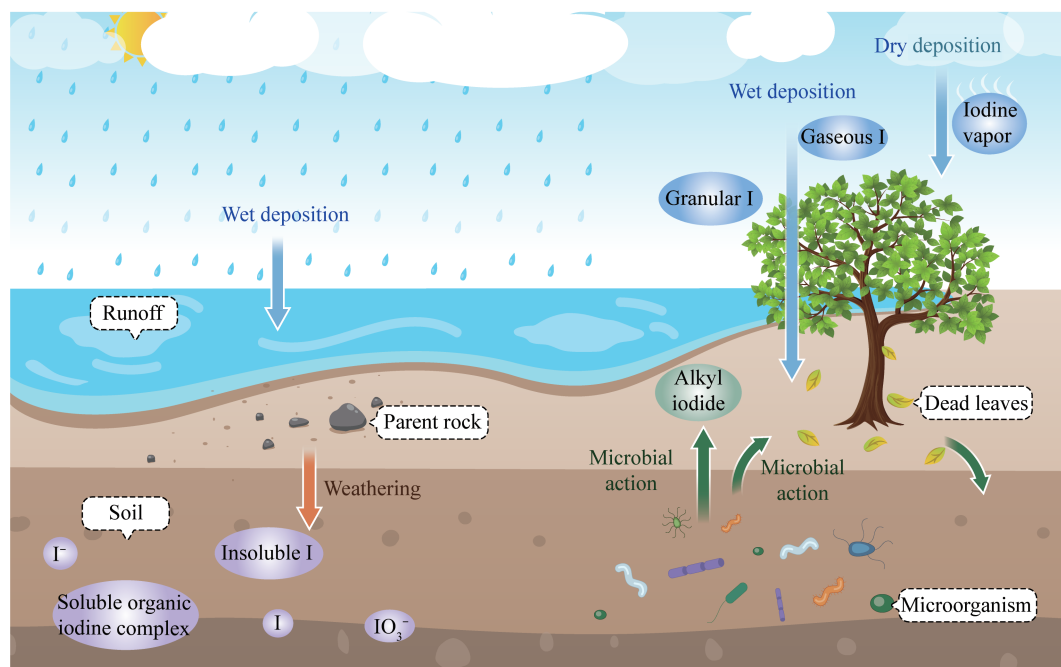
CAO Han¹, ZHANG Yue¹, JIN Jie², WANG Xiangxue^{1*}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The deeper the soil, the lower the organic matter content and the less iodine in the soil.
- (2) Microorganisms can convert inorganic iodine into organic iodine.
- (3) Adsorption is the main transportation and transformation mechanism of iodine in soil.



ABSTRACT

BACKGROUND: Identifying the occurrence form of iodine in soil and the law of iodine migration and transformation in soil is of great significance for evaluating the biogeochemical behavior of iodine and preventing human iodine deficiency diseases.

OBJECTIVES: To review the source, content, speciation, transportation, and transformation of iodine in soils; and briefly summarize the transportation of iodine between soil and plants.

METHODS: The source, content, speciation, transportation, and transformation characteristics of iodine in soils were reviewed. The influences of soil types, environmental factors, organic matter, microbial activity, pH, and Eh on iodine dynamics were summarized. Great emphasis was laid on the main factors affecting the sorption of iodine in soil, which is the key process regulating soil iodine mobility and bioavailability.

RESULTS: The dry and wet deposition of the atmosphere, the weathering of the soil parent rock, and the absorption and release of plants are the main sources of iodine in soil. Iodine contents in soil typically range from 1 to 5 mg/kg. Organic iodine is the dominant form of iodine in soil due to the close association of iodine with organic matter, which is the critical factor affecting soil iodine dynamics. Sorption is the key process regulating soil iodine mobility and bioavailability. Under acidic conditions, hydroxyl groups on soil mineral surface are protonated, and thus facilitating iodine sorption via electrostatic interaction.

CONCLUSIONS: Due to the complex composition of soil, establishing a complete soil iodine database is the basis for exploring soil iodine related aspects. It is necessary to further seek better soil iodine analysis methods. Studying the adsorption mechanism of soil iodine and the effect of organic matter and microorganisms on iodine in soil are also an important direction for future research.

KEY WORDS: iodine; soil; speciation; transportation and transformation