

微生物修复砷污染的研究进展

龙中^{1,2}, 黄臣臣^{3*}

(1. 贵州绿兴清源环保有限责任公司, 贵州贵阳 550000; 2. 贵州省环境工程评估中心, 贵州贵阳 550000; 3. 贵州绿源清源环境监测有限公司, 贵州贵阳 550000)

摘要 微生物广泛参与了砷的地球化学循环, 对砷的迁移转化过程具有重要影响。利用微生物修复砷污染具有较大的潜力, 也是砷污染防治的研究热点。综述了微生物作用下砷的地球化学循环和微生物修复机制, 重点分析了各类微生物对砷污染的修复潜力, 最后对微生物修复砷污染存在的问题和今后的发展方向进行了展望。

关键词 砷污染; 微生物; 修复; 积累; 存在问题; 展望

中图分类号 X172 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2020)21-0016-05

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.21.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Progress of Microbial Remediation in Arsenic Pollution

LONG Zhong^{1,2}, **HUANG Chen-chen**³ (1. Guizhou Lixing Qingyuan Environmental Protection Co., Ltd., Guiyang, Guizhou 550000; 2. Guizhou Environmental Engineering Assessment Center, Guiyang, Guizhou 550000; 3. Guizhou Lixing Qingyuan Environmental Monitoring Co., Ltd., Guiyang, Guizhou 550000)

Abstract Microorganisms are widely involved in the geochemical cycle of arsenic, which has an important influence on the migration and transformation of arsenic. The use of microorganisms to repair arsenic pollution has great potential and is also a research hotspot in the prevention and control of arsenic pollution. The geochemical cycle of arsenic under the action of microorganisms and the mechanism of microbial remediation were reviewed, and the remediation potential of various microorganisms for arsenic pollution were analyzed. Finally, the existing problems and the future development of microbial remediation of arsenic pollution were prospected.

Key words Arsenic pollution; Microorganisms; Remediation; Accumulation; Existing problem; Prospect

砷(As)是一种全球关注的有毒非金属元素, 来源包括自然活动和人类活动。由于含砷杀虫剂、防腐剂等的使用以及矿产开采与冶炼、煤炭燃烧等人为因素的影响, 加剧了土壤砷污染^[1]。As 具有极强的毒性和致癌作用, 严重威胁到人类的身体健康^[2], 以致土壤砷污染问题受到广泛关注。

目前, 土壤砷污染修复方法有很多, 如玻璃化法、电动修复法、固化/稳定化技术、植物修复等, 但由于存在投资费用高、可能导致二次污染等问题, 其发展和应用受到了制约^[3]。由于微生物修复技术具有环境协调性、修复成本低且对砷污染土壤修复表现出较大的发展潜力等特点, 逐渐成为环境科学领域的研究热点^[4]。微生物可以通过对 As 的氧化/还原、吸附/解吸、甲基化/去甲基化、沉淀/溶解等作用影响其生物有效性, 通过自身细胞壁或代谢产物吸附砷, 对砷进行积累而将其固定; 或通过氧化或甲基化作用生成毒性较 As(Ⅲ)更低的 As(V) 或三甲基砷(TMA)、三甲基砷氧化物(TMAO); 或通过促进含砷化合物与土壤胶体等的络合、沉淀, 从而达到降低环境中的砷毒害、修复砷污染土壤的目的^[5]。笔者总结了近年来国内外砷污染微生物修复技术的研究进展, 并展望了今后的研究方向, 以期为微生物修复技术及砷污染的防治工作提供理论基础。

1 微生物作用下砷的地球化学循环

自然界中的 As 以砷酸盐[As(V)]、亚砷酸盐[As(Ⅲ)]、元素砷和砷化物 4 种形态存在, 其中 As(V) 和 As(Ⅲ) 在自然界中最常见。土壤中 As 的存在形态复杂, 包括无机砷和有机砷, 在自然条件下土壤 As 主要以无机形态存

在, 在氧化条件下其主要存在形态为 As(V), 而在还原条件下则主要以 As(Ⅲ) 形态存在^[6]。As 的毒性主要取决于其形态, 一般认为 As 的毒性顺序为无机 As(Ⅲ) > 有机 As(Ⅲ) > 有机 As(V) > 无机 As(V)^[7]。

微生物在自身代谢 As 的过程中伴随着价态与形态的转化, 通过氧化/还原、甲基化/去甲基化等作用对砷的地球化学循环产生重要影响^[8]。无机态 As 通过土壤微生物甲基化作用转变成有机态 As, 挥发到大气中, 从而将 As 以气态形式释放迁移^[9-10]。挥发性的含砷化合物在大气中能逐渐被氧化, 然后随雨水或大气干沉降进入到土壤或水体中, 最终完成 As 在土壤/水体与大气中的循环。

2 微生物修复砷污染

2.1 微生物固定作用 微生物对 As 的累积包括细胞壁及自身代谢产物对 As 的吸附, 同时也包括新陈代谢作用 As 在细胞体内的累积^[11]。其中微生物吸附砷是进入细胞、形态转化、固化砷的重要环节, 由于某些微生物细胞壁外含有氨基、咪唑、碳水化合物、去磷酸酯、肽聚糖等带电基团和胞外聚合类等物质, 可与环境中的金属元素发生电荷吸附或专性吸附^[12]。魏小凡等^[13]研究表明细菌细胞表面存在多种结合 As 的官能团, 如羟基、羧基、酰胺基和苯酚类, 能与 As 发生离子交换、配位结合或络合等化合反应而达到吸附 As 的目的。

大量研究表明真菌对 As(Ⅲ) 和 As(V) 具有良好的吸附效果, 其中紫青霉(*P. purpurogenum*) 对 As(Ⅲ) 的最大吸附量为 35.6 mg/g^[14]; 黄青霉(*P. chrysogenum*) 在添加表面活性剂或阳离子电解液后对 As(V) 的最大吸附能力为 56.1 mg/g^[15]; 改性拟青霉(*Paecilomyces* sp.) 对 1 mg/L As(Ⅲ) 的去除率为 64.5%^[16]; 黄曲霉(*Aspergillus flavus*)、拟

作者简介 龙中(1992—), 男, 贵州铜仁人, 硕士, 从事重金属污染与防治研究。* 通信作者, 硕士, 从事重金属污染与防治研究。

收稿日期 2020-04-19; **修回日期** 2020-05-12

青霉 (*Paecilomyces* sp.) 和烟曲霉 (*A. fumigatus*) 对 1 mg/L As(V) 的去除率分别可达 97.1%、89.0% 和 83.4%^[17]; 黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 对 As(V) 的吸附率达 95%, As(III) 的吸附率达 75%, DMA 的吸附率达 50%^[18-19]。此外, 细菌对砷也有较好的吸附效果, Haris 等^[20] 研究表明, 在羟基、酰胺和胺基的参与下, 耶尔森菌 (*Yersinia* sp.) 对 As(III) 吸附量可达 159 mg/g, 对 As(III) 的回收率高达 96%。

大多数微生物不仅已经形成了抗 As 机制, 而且还能利用 As 进行呼吸作用或作为电子供体^[21-22]。尽管 As 在细胞质中不发挥任何代谢或营养作用, 没有形成专门的 As 吸收系统, 但它可以通过其他分子的转运体进入细胞, 并在细胞中累积^[23]。多数研究表明, 部分细菌、真菌和藻类对 As 都具有一定的积累作用。吕常江等^[24] 研究发现在有光照的厌氧条件下, 沼泽红假单胞菌 (*Rhodopseudomonas palustris*) 在浓度 0.1 mmol/L As(V) 中培养, 细胞中积累 As 总量为 1.32 mg/g, 其中 9.8% 在细胞质中, 4.9% 与细胞膜的脂质相结合, 其余吸附在细胞表面; 海单胞菌 (*Marinomonas*) 在 As 浓度为 5 mg/L 的溶液中培养, 细胞中 As 的累积量为 2.2 mg/g, 其中 45% 在细胞质中, 10% 与膜的脂质结合, 其余吸附在细胞表面^[25]; 芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) 对 As 的最大积累量为 9.8 mg/g, 其中 80% 的砷积聚在细胞质中^[26]; 卤代碱性嗜盐细菌 (*Haloalkaliphilic Exiguobacterium* sp.) 可去除水中约 99% 的 As, 由于 As 在细胞内积累, 使细胞尺寸增加了 4 倍^[27]。Mallick 等^[28] 通过盆栽试验证实了抗砷短杆菌 (*Brevibacillus* sp.) 通过对土壤砷进行固定, 降低砷在植株体内的积累。青霉 (*Penicillium janthinellum*) 在 2.5 mg/L As(V) 浓度下培养, 对砷的积累量达 39.5 μ g, 木霉 (*Trichoderma asperellum*) 和尖孢木霉 (*Fusarium oxysporum*) 对胞外砷的吸收和胞内砷的积累能力分别可达到总 As 的 82.2% 和 63.4%^[29]。Singh 等^[30] 研究了 54 株真菌对 As 的累积能力, 结果发现, As 的生物累积量为 0.023~0.260 mg/g, 其中米曲霉 (*Aspergillus oryzae*)、镰刀菌 (*Fusarium* sp.)、巢状曲霉 (*Aspergillus nidulans*)、多变根毛霉 (*Rhizomucor variabilis* sp.) 对砷的积累量较高, 可作为污染农田土壤的修复剂。微囊藻属 (*PCC7806*)、诺斯托克菌属 (*PCC7120*) 和集囊藻属 (*PCC6803*) 对 As 的积累分别高达 0.39、0.45 和 0.38 mg/g^[31]; 小球藻 (*Chlorella vulgaris*) 能通过细胞壁吸附及新陈代谢作用累积大量的 As(III), 由小球藻形成的菌藻共生体对砷的积累量高达 7.47 mg/g^[32-33]。

2.2 氧化作用 无机砷中 As(III) 的毒性最强, 并且 As(III) 在多数环境下相比于 As(V) 更难被吸附, 因此具有更强的移动性^[34-35]。微生物 As 氧化一是能将 As(III) 氧化为毒性和移动性更低的 As(V)^[36], 降低环境中的砷污染毒性; 此外, As(III) 氧化菌还能通过 As 氧化反应过程中产生的能量完成自身的生长代谢^[37], 如硫单胞菌 (*Thiomonas*) 可以在没有任何有机化合物的情况下利用 As(III) 作为唯一的能源生长^[38]。

杨宇等^[39] 研究表明假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 对 As 有

极强的氧化作用, 在 20 h 内能将 As(III) 几乎完全氧化; 恶臭假单胞菌 (*Pseudomonas putida*) 在 35 h 内将 1 mmol/L 的 As(III) 完全氧化为 As(V)^[40]; 假单胞菌 (*Pseudomonas* sp.) 在有氧条件下, 对 0.25 μ mol/L 的亚砷酸盐氧化率达到 92%^[41]; Valenzuela 等^[36] 从高砷污染河流沉积物中分离得到的 9 种假单胞菌株, 对初始浓度为 0.5 mmol/L 的 As(III) 氧化率达 95.6%~100%。

硫单胞菌对 As(III) 也具有较强的氧化能力, 硫单胞菌 (*Thiomonas*) 能介导 As 和 Fe 氧化, 使 As 通过与 Fe(III) 共沉淀作用去除 20%~60%^[42]。硫单胞菌属 (*Thiomonas*) 对 As(III) 氧化速率可达 160 mg/(L·h)^[43]。Battaglia-Brunet 等^[44] 分离出的硫单胞菌属 (*Thiomonas*) 能在指数生长阶段氧化亚砷酸盐, 该菌若能以 As(III) 作为能量底物, 将会在砷的生物地球化学循环中发挥重要作用。

短杆菌属 (*Brevibacterium* sp.) 和北京芽孢杆菌 (*Bacillus beijingensis*) 对 As(III) 具有较强的耐受性, 在 72 h 内 YZ-1 和 YZ-2 分别氧化 73.5 和 66.0 mg/L As(III), 2 株菌对碱性砷污染土壤的生物修复具有较好的经济效益^[45]。YZ-1 在最佳培养条件下, 对土壤中水溶性 As(III) 和 NaHCO₃ 提取态 As(III) 去除率分别达 92.3% 和 84.4%, 若生物氧化再结合生物施韦特曼石固定作用, 对 As 污染土壤会有更好的处理效果, 对水溶性和 NaHCO₃ 提取态 As 的固定效率分别为 99.3% 和 82.6%^[46]。

根瘤菌 (*Rhizobium* sp.) 能以亚砷酸盐作为电子供体, 从亚砷酸盐氧化中获取能量^[47-48]; 周武先等^[49] 研究发现将中华根瘤菌属 (*Sinorhizobium* sp.) 菌株接种到淹水的 As 污染水稻土中, 土壤底泥中磷酸可提取态的 As(III) 含量降低了 80.0%。Paul 等^[50] 研究也证实根瘤菌属 (*Rhizobium*) 具有高的 As(III) 氧化活性, 且 As(III) 抗性与 As(III) 氧化之间呈正相关关系, 这种具有高度 As(III) 氧化活性且代谢良好的细菌菌株可用于对砷污染的生物修复。

其他细菌对 As(III) 也具有较强的氧化能力, 如产碱菌 (*Alcaligenes* sp.) 在 21 h 对 As(III) 氧化率近 100%^[51]; 嗜麦芽窄食单胞菌 (*Stenotrophomonas panacihumi*) 在 12 h 内将 500 μ mol/L 的 As(III) 完全氧化为 As(V)^[52]; Bosea sp. AS-1 可以完全氧化 2 mmol/L 的 As(III), AS-1 结合针铁矿体系能去除 99% 初始浓度为 500 μ g/L 的 As(III)^[53]; 黑链球菌 (*Paracoccus niistensis*) 接种到淹水土壤中, 能大大增强 As(III) 在土壤的溶液相和吸附相中氧化为 As(V) 的能力, 并从 As(III) 氧化为 As(V) 过程中获取能量^[54]; 侧孢短芽孢杆菌在最佳条件下培养在 10 h, 能将 200 mg/L 的 As(III) 氧化为 As(V), 对苗期水稻 As(III) 毒害具有显著修复效果^[55]。Ali-hoeflea sp. 能氧化亚砷酸盐, 可去除天然地下水中 64% 的砷^[56]。钩虫属 (*Ancylobacter*)、硫杆菌 (*Thiobacillus*)、嗜氢菌属 (*Hydrogenophaga*) 在有氧条件下, 将 10 mmol/L 的亚砷酸盐氧化为砷酸盐^[57]; 有一些细菌在厌氧条件下也能将 As(III) 氧化, 如嗜碱菌 (*Alkalilimnicola ehrlichii*) 能以 As(III) 作为电子供体, 以硝酸盐作为电子受体, 在加利福尼亚州莫

诺湖的富 As(Ⅲ)的缺氧水底中将 As(Ⅲ)氧化成 As(V)^[58]。 α -变形杆菌不仅对 As(Ⅲ)具有较强的氧化作用,还对 Li、Pb、Hg、Sb(Ⅲ)、Cd、Cr(VI)、Ni 等重金属有抵抗作用,可用于 As 与多种重金属复合污染的土壤修复^[59]。

2.3 挥发作用 砷的生物挥发在全球砷的生物地球化学循环中起着重要的作用,也是砷生物修复的潜在方法。因此,当环境中或生物体内的无机砷被转化为毒性较弱的有机砷或以气体形式挥发到大气中,一定程度上能够降低砷的环境风险和健康毒害。

砷的甲基化在自然界很普遍,很多微生物如部分真菌、酵母菌、细菌都具有砷甲基化功能。在微生物作用下,无机 As 可以被转化为毒性较低的一甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)、三甲基砷氧(TMAO)以及无毒的芳香族化合物 arsenocholine(AsC)和 arsenobetaine(AsB)^[9],甲基砷酸可以在某些微生物的作用下分别转化为一甲基砷(monomethylarsine, MMA)、二甲基砷(dimethylarsine, DMA)和三甲基砷(trimethylarsine, TMA)^[10]。甲基砷酸的毒性比砷酸盐小得多,其形态的转化降低了砷的毒性风险,最终形成的甲基砷沸点较低,很容易挥发进入到大气中,As 可以得到有效的去除。目前已发现多种微生物能通过甲基化过程将砷挥发到大气中,包括多种真菌、细菌、真核藻类等,他们挥发砷的能力各有不同^[60]。

真菌是首先被发现具有砷挥发能力的微生物, Gosio^[61]研究发现曲霉(*Aspergillus* sp.)和青霉(*Penicillium* sp.)能够将砷化物转化为一种剧毒的大蒜味道的气体(Gosio 气体),后来 Challenger 等^[62]证实了微生物可以通过一系列生物甲基化反应将无机 As 转化为挥发性的 Gosio 气体 TMA,而后越来越多具有砷挥发能力的真菌被报道出来,如黑曲霉和青霉在 500 mg/L 的 As(V)培养 15 d,细胞中分别积累 31.3%和 32.4%的 DMA, 8.3%和 2.3%的 MMA; Guimarães 等^[63]研究也表明青霉(*Penicillium* sp.)、曲霉(*Aspergillus* sp.)和黑曲霉(*A. niger*)分别能产生 57.8%、46.4%和 5.2%的挥发性砷,产生的挥发性砷主要为 TMAs,其次是 MMAs 和 DMAs; Edvartoro 等^[64]也证实了青霉的强化作用能够提高土壤中砷的释放速率;此外,链霉菌属(*Streptomyces*)也能将 As(Ⅲ)转化为 MMA 和 DMA^[65]。Srivastava 等^[66]研究发现根霉(*Rhizopus* sp.)、新宇宙孢子菌属(*Neocosmospora* sp.)、青霉(*Penicillium* sp.)、曲霉(*Aspergillus* sp.)等 10 种真菌对砷的去除率在 10.9%~65.8%,生物挥发砷的平均去除率为 3.71%~29.86%,这些真菌菌株可有效地用于砷污染农田土壤的生物修复。

具有甲基化 As 能力的微生物在细菌中也广泛分布。沼泽红假单胞菌(*Rhodopseudomonas palustris*)可以催化 As(Ⅲ)生成大量甲基化中间体,最终产物为三甲基砷^[67];水稻土中分离出的梭状芽孢杆菌(*Clostridium* sp.)也具有甲基化 As 的能力,其甲基转移酶(CsArsM)催化亚砷酸盐形成甲基化产物^[68]。枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)可将无机 As 在 48 h 内转化为二甲基砷和三甲基砷氧化物,并挥发大量的二

甲基砷和三甲基砷^[69]。噬纤维菌属(*Cytophagaceae*)具有较强的甲基化和挥发能力,将几乎所有的亚砷酸盐(10 μ m)转化为二甲基砷酸盐和三甲基砷气体,在砷污染水稻土修复方面显示出巨大的潜力^[70]。砷的甲基化还受其他因素的影响,Huang 等^[71]研究表明砷的甲基化和挥发随着有机质的添加量增加而显著增加。

藻类和一些原生动物也具有一定的甲基化砷能力。Yin 等^[31]研究发现微囊藻(*Microcystis* sp.)、诺斯托克藻(*Nostoc* sp.)和集囊藻(*synecocystis* sp.)在 As 浓度较高时,每种蓝细菌的细胞都会产生挥发性砷,最终产物为三甲基砷;红藻(*Cyanidioschyzon* sp.)能使 As(Ⅲ)甲基化形成三甲氧基砷氧化物(TMAO)和二甲基砷[DMAS(V)],这也说明真核微生物对地热系统中砷的生物地球化学循环具有重要的意义^[72];此外,原生动物梨形四膜虫(*Tetrahymena pyriformis*)也具有甲基化作用,其中转移酶 TpyArsM 起主要作用,能将无机甲基化合成了单、二甲基亚砷酸盐,并能生成三甲基亚砷酸盐[TMA(Ⅲ)]和二甲基亚砷酸盐(Me2AsH)气体^[73]。

目前的研究表明,具有砷挥发能力的微生物种类较多,但微生物挥发 As 的能力较弱,挥发率也较低,普遍在 10%以内。此外,土壤中 As 的挥发受环境条件的影响较大,如氧化还原条件、pH、含水率、温度和其他重金属离子等^[74-75]。

3 微生物修复存在的问题及展望

3.1 存在的问题 虽然生物修复作为环境友好型的治理技术广受关注,但其本身也存在一定的局限性:①许多微生物被分离并证实具有生物累积、氧化与挥发砷的能力,但这些微生物需要一定的生长条件,目前研究报道还主要集中在室内研究阶段,应用到修复场地中的微生物可能难以适应野外自然环境,可能导致实际作用与试验结果有较大出入,利用微生物来修复砷污染仍然面临较大的挑战;②单独采用砷污染微生物修复的效率往往不高,还需结合物理化学、植物等修复技术;③目前发现和筛选出来的砷修复微生物多属于专一型,但现实中的污染多为复合型污染,生物修复的效率和利用价值会受到限制;④微生物修复技术受环境因子影响很大,如土壤 pH、Eh、温度、湿度、养分状况等,这些环境因素在实际修复中难以控制或控制成本较高。

3.2 展望 微生物修复是生物修复技术的核心技术,今后的研究方向可着重于以下几点:①在微生物修复技术实验室研究的基础上,应注重与现场修复相结合,研究田间复杂、不稳定的条件下微生物对砷的生物累积、氧化与挥发,并进行砷污染的微生物修复试验与示范。②分离高效生物累积与挥发砷微生物;进一步研究分子水平上微生物固定、氧化、甲基化砷和脱甲基化砷的机理,探索制约微生物积累、脱甲基等过程的关键因素;此外,应深入探讨物理化学与植物、微生物联合修复机制和途径,以提高砷污染土壤的修复效率。③寻找、筛选、培育筛选对多种污染物具有较高耐性的微生物,能适用于复合型污染,以提高微生物修复的实用价值。④应用分子生物技术,将筛选、培育出的多功能“超级菌”的微生物基因导入易生长繁殖、适应性强的微生物中,使其适应各

种环境因素,此外,在更大的时间和空间尺度上研究各种环境因素与微生物砷修复之间的关系,降低环境因素对微生物修复效果的影响。

参考文献

- [1] 蒋成爱,吴启堂,陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展[J]. 土壤,2004,36(3):264-270.
- [2] SANTRA A,MAITI A,DAS S,et al. Hepatic damage caused by chronic arsenic toxicity in experimental animal[J]. Journal of toxicology: Clinical toxicology,2000,38(4):395-405.
- [3] 任春强,张云,杨明. 土壤砷污染修复技术研究进展[J]. 环境保护与循环经济,2014,34(6):30-33.
- [4] WANG S L,ZHAO X Y. On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater[J]. Journal of environmental management,2019,90(8):2367-2376.
- [5] TABAK H H,LENS P,VAN HULLEBUSCH E D,et al. Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides-I. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2005, 4(3):115-156.
- [6] TAMAKI S,FRANKENBERGER W T,JR. Environmental biochemistry of arsenic[J]. Reviews of environmental contamination & toxicology,1992,124(1):79-104.
- [7] MANDAL B K,SUZUKI K T. Arsenic round the world: A review[J]. Talanta,2002,58(1):201-235.
- [8] TSAI S L,SINGH S,CHEN W. Arsenic metabolism by microbes in nature and the impact on arsenic remediation[J]. Curr Opin Biotechnol,2009,20(6):659-667.
- [9] TURPEINEN R,PANTSAR-KALLIO M,KAIRESAALO T. Role of microbes in controlling the speciation of arsenic and production of arsines in contaminated soils[J]. Science of the total environment,2002,285(1/2/3):133-145.
- [10] BENTLEY R,CHASTEEN T G. Microbial methylation of metalloids: Arsenic, antimony, and bismuth[J]. Microbiology and molecular biology reviews,2002,66(2):250-271.
- [11] PÁEZ-ESPINO D,TAMAMES J,DE LORENZO V,et al. Microbial responses to environmental arsenic[J]. BioMetals,2009,22(1):117-130.
- [12] HASHIM M A,MUKHOPADHYAY S,SAHU J N,et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater[J]. Journal of environmental management,2011,92(10):2355-2388.
- [13] 魏小凡,谢作明,王晶,等. 土著细菌胞外聚合物对浅层地下水系统中砷增强的生物指示[J]. 安全与环境工程,2019,26(5):46-52.
- [14] SAY R,YILMAZ N,DENIZLI A. Biosorption of cadmium,lead,mercury, and arsenic ions by the fungus *Penicillium purpurogenum*[J]. Separation science & technology,2003,38(9):2039-2053.
- [15] LOUKIDOU M X,MATIS K A,ZOUBOULIS A I,et al. Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass[J]. Water research,2003,37(18):4544-4552.
- [16] RODRÍGUEZ I A,MARTÍNEZ-JUÁREZ V M,CÁRDENAS-GONZÁLEZ J F,et al. Biosorption of arsenic(III) from aqueous solutions by modified fungal biomass of *Paecilomyces* sp. [J]. Bioinorganic chemistry and applications,2013,2013(3):1-6.
- [17] CÁRDENAS-GONZÁLEZ J F,ACOSTA-RODRÍGUEZ I,TÉRAN-FIGUEROA Y,et al. Bioremoval of arsenic(V) from aqueous solutions by chemically modified fungal biomass[J]. Biotech,2017,7(3):226-231.
- [18] POKHREL D,VIRARAGHAVAN T. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass[J]. Water research,2006,40(3):549-552.
- [19] POKHREL D,VIRARAGHAVAN T. Organic arsenic removal from an aqueous solution by iron oxide-coated fungal biomass: An analysis of factors influencing adsorption[J]. Chemical engineering journal,2008,140(1/2/3):165-172.
- [20] HARIS S A,ALTOWAYTI W A,IBRAHIM Z,et al. Arsenic biosorption using pretreated biomass of psychrotolerant *Yersinia* sp. strain SOM-12D3 isolated from svalbard,Arctic[J]. Environmental science & pollution research,2018,25:27959-27970.
- [21] MACY J M,SANTINI J M,PAULING B V,et al. Two new arsenate/sulfate-reducing bacteria; Mechanisms of arsenate reduction[J]. Archives of microbiology,2000,173(1):49-57.
- [22] SILVER S,PHUNG L T. Genes and enzymes involved in bacterial oxidation and reduction of inorganic arsenic[J]. Applied & environmental microbiology,2005,71(2):599-608.
- [23] ROSEN B P,LIU Z J. Transport pathways for arsenic and selenium: A minireview[J]. Environment international,2009,35(3):512-515.
- [24] 吕常江,张永雨,赵春贵,等. 光照厌氧条件下沼泽红假单胞菌对砷的抗性及其机制[J]. 环境科学学报,2012,32(10):2375-2383.
- [25] TAKEUCHI M,KAWAHATA H,GUPTA L P,et al. Arsenic resistance and removal by marine and non-marine bacteria[J]. Journal of biotechnology,2007,127(3):434-442.
- [26] JOSHI D N,FLORA S J S,KALIA K. *Bacillus* sp. strain DJ-1, potent arsenic hypertolerant bacterium isolated from the industrial effluent of India[J]. Journal of hazardous materials,2009,166(2/3):1500-1505.
- [27] PANDEY N,BHATT R. Arsenic removal and biotransformation potential of exiguobacterium isolated from an arsenic-rich soil of Chhattisgarh, India[J]. Clean-soil air water,2016,44(2):211-218.
- [28] MALLICK I,MUKHERJEE S K. Bioremediation potential of an arsenic immobilizing strain *Brevibacillus* sp. KUMAs1 in the rhizosphere of chilli plant[J]. Environmental earth sciences,2015,74(9):6757-6765.
- [29] SU S M,ZENG X B,BAI L Y,et al. Bioaccumulation and biovolatilisation of pentavalent arsenic by *Penicillium janthinellum*, *Fusarium oxysporum* and *Trichoderma asperellum* under laboratory conditions[J]. Current microbiology,2010,61(4):261-266.
- [30] SINGH M,SRIVASTAVA P K,VERMA P C,et al. Soil fungi for mycoremediation of arsenic pollution in agriculture soils[J]. Journal of applied microbiology,2015,119(5):1278-1290.
- [31] YIN X X,CHEN J,QIN J,et al. Biotransformation and volatilization of arsenic by three photosynthetic cyanobacteria[J]. Plant physiology,2011,156(3):1631-1638.
- [32] TABOADA-DE LA CALZADA A,VILLA-LOJO M C,BECEIRO-GONZÁLEZ E,et al. Accumulation of arsenic(III) by *Chlorella vulgaris*[J]. Applied organometallic chemistry,1999,13(3):159-162.
- [33] 廖敏,谢正苗,王锐. 菌藻共生体去除废水中砷初探[J]. 环境污染与防治,1997(2):11-12.
- [34] DIXIT S,HERING J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility[J]. Environmental science & technology,2003,37(18):4182-4189.
- [35] WOLTERS M,CHARLET L,VAN DER WEIJDEN C H,et al. Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite[J]. Geochimica et cosmochimica acta,2005,69(14):3483-3492.
- [36] VALENZUELA C,CAMPOS V L,YAÑEZ J,et al. Isolation of arsenite-oxidizing bacteria from arsenic-enriched sediments from Camarones river, northern Chile[J]. Bulletin of environmental contamination & toxicology,2009,82(5):593-596.
- [37] 王革娇,黄银燕,李洁. “吃”砷霜的细菌——解析微生物的砷代谢[J]. 微生物学报,2011,51(2):154-160.
- [38] BATTAGLIA-BRUNET F,JOULIAN C,GARRIDO F,et al. Oxidation of arsenite by *Thiomonas* strains and characterization of *Thiomonas arsenivorans* sp. nov. [J]. Antonie van Leeuwenhoek,2006,89(1):99-108.
- [39] 杨宇,白飞,杨莉,等. 湖南石门雄黄矿区矿样中的砷氧化细菌的分离及鉴定[J]. 生态环境学报,2015,24(1):133-138.
- [40] CHANG J S,YOON I H,KIM K W. Isolation and ars detoxification of arsenite-oxidizing bacteria from abandoned arsenic-contaminated mines[J]. Journal of microbiology & biotechnology,2007,17(5):812-821.
- [41] ZHANG Z N,YIN N Y,CAI X L,et al. Arsenic redox transformation by *Pseudomonas* sp. HN-2 isolated from arsenic-contaminated soil in Hunan, China[J]. Journal of environmental sciences,2016,47:165-173.
- [42] CASIOT C,MORIN G,JUILLOT F,et al. Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage(Carnoules creek, France) [J]. Water research,2003,37(12):2929-2936.
- [43] BATTAGLIA-BRUNET F,DICTOR M C,GARRIDO F,et al. An arsenic(III)-oxidizing bacterial population; Selection, characterization, and performance in reactors[J]. Journal of applied microbiology,2002,93(4):656-667.
- [44] BATTAGLIA-BRUNET F,DUQUESNE K,DICTOR M C,et al. Arsenite oxidizing *Thiomonas* strains isolated from different mining sites [C]// EGS-AGU-EUG Joint Assembly. Nice, France; EGS-AGU-EUG Joint Assembly,2003:159.
- [45] YANG Z H,LIU Y,LIAO Y P,et al. Isolation and identification of two novel alkaligenous arsenic(III)-oxidizing bacteria from a realgar mine, Chi-

- na[J]. Clean-soil air water, 2017, 45(1): 1-7.
- [46] YANG Z H, WU Z J, LIAO Y P, et al. Combination of microbial oxidation and biogenic schwertmannite immobilization: A potential remediation for highly arsenic-contaminated soil[J]. Chemosphere, 2017, 181: 1-8.
- [47] 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]. Appl Environ Microbiol, 2000, 66(1): 92-97.
- [48] SANTINI J M, VANDEN HOVEN R N. Molybdenum-containing arsenite oxidase of the chemolithoautotrophic arsenite oxidizer NT-26[J]. Journal of bacteriology, 2004, 186(6): 1614-1619.
- [49] 周武先, 段媛媛, 游景茂, 等. 砷氧化菌 DWY-1 的分离鉴定及其修复砷污染水稻土的可能机理[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2746-2754.
- [50] PAUL D, PODDAR S, SAR P. Characterization of arsenite-oxidizing bacteria isolated from arsenic-contaminated groundwater of West Bengal[J]. Journal of environmental science and health: Part A, 2014, 49(13): 1481-1492.
- [51] SONG W F, DENG Q, BIN L Y, et al. Arsenite oxidation characteristics and molecular identification of arsenic-oxidizing bacteria isolated from soil[J]. Applied mechanics & materials, 2012, 188: 313-318.
- [52] BAHAR M M, MEGHARAJ M, NAIDU R. Arsenic bioremediation potential of a new arsenite-oxidizing bacterium *Stenotrophomonas* sp. MM-7 isolated from soil[J]. Biodegradation, 2012, 23(6): 803-812.
- [53] LIU X L, ZHANG Y N, LIU C Y, et al. Characterization of the antimonite- and arsenite-oxidizing bacterium *Bosea* sp. AS-1 and its potential application in arsenic removal[J]. Journal of hazardous materials, 2018, 359(5): 527-534.
- [54] 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.
- [55] 杨孝军, 黄怡, 邱宗清, 等. 农田高效砷氧化侧孢短芽孢杆菌的分离、鉴定及其对水稻砷毒害的修复作用[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2014, 43(2): 172-177.
- [56] CORSINI A, COLOMBO M, MUYZER G, et al. Characterization of the arsenite oxidizer *Aliihoeflea* sp. strain 2WW and its potential application in the removal of arsenic from groundwater in combination with *Pf*-ferritin[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 2015, 108(3): 673-684.
- [57] GARCIA-DOMINGUEZ E, MUMFORD A, RHINE E D, et al. Novel autotrophic arsenite-oxidizing bacteria isolated from soil and sediments[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2008, 66(2): 401-410.
- [58] OREMLAND R S, HOEFT S E, SANTINI J M, et al. Anaerobic oxidation of arsenite in mono lake water and by a facultative, arsenite-oxidizing chemolithotroph, strain MLHE-1[J]. Applied & environmental microbiology, 2002, 68(10): 4795-4802.
- [59] TAPASE S R, KODAM K M. Assessment of arsenic oxidation potential of *Microvirga indica* S-M11b sp. nov. in heavy metal polluted environment[J]. Chemosphere, 2017, 195: 1-10.
- [60] WANG P P, SUN G X, JIA Y, et al. A review on completing arsenic biogeochemical cycle: Microbial volatilization of arsines in environment[J]. Journal of environmental sciences, 2014, 26(2): 371-381.
- [61] GOSIO B. Action of microphytes on solid compounds of arsenic: A recapitulation[J]. Science, 1892, 19(472): 104-106.
- [62] CHALLENGER F, HIGGINBOTTOM C. The production of trimethylarsine by *Penicillium brevicaulis* (*Scopulariopsis brevicaulis*) [J]. Biochemical journal, 1935, 29(7): 1757-1778.
- [63] GUIMARÃES L H S, SEGURA F R, TONANI L, et al. Arsenic volatilization by *Aspergillus* sp. and *Penicillium* sp. isolated from rice rhizosphere as a promising eco-safe tool for arsenic mitigation[J]. Journal of environmental management, 2019, 237: 170-179.
- [64] EDVANTORO B B, NAIDU R, MEGHARAJ M, et al. Microbial formation of volatile arsenic in cattle dip site soils contaminated with arsenic and DDT[J]. Applied soil ecology, 2004, 25(3): 207-217.
- [65] KURAMATA M, SAKAKIBARA F, KATAOKA R, et al. Arsenic biotransformation by *Streptomyces* sp. isolated from rice rhizosphere[J]. Environmental microbiology, 2014, 17(6): 1897-1909.
- [66] SRIVASTAVA P K, VAISH A, DWIVEDI S, et al. Biological removal of arsenic pollution by soil fungi[J]. Science of the total environment, 2011, 409(12): 2430-2442.
- [67] QIN J, ROSEN B P, ZHANG Y, et al. Arsenic detoxification and evolution of trimethylarsine gas by a microbial arsenite S-adenosylmethionine methyltransferase[J]. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 2006, 103(7): 2075-2080.
- [68] WANG P P, BAO P, SUN G X. Identification and catalytic residues of the arsenite methyltransferase from a sulfate-reducing bacterium, *Clostridium* sp. BXM[J]. FEMS Microbiology Letters, 2015, 362(1): 1-8.
- [69] HUANG K, CHEN C, SHEN Q R, et al. Genetically engineering *Bacillus subtilis* with a heat-resistant arsenite methyltransferase for bioremediation of arsenic-contaminated organic waste[J]. Applied and environmental microbiology, 2015, 81(19): 6718-6724.
- [70] HUANG K, CHEN C, ZHANG J, et al. Efficient arsenic methylation and volatilization mediated by a novel bacterium from an arsenic-contaminated paddy soil[J]. Environmental science & technology, 2016, 50(12): 6389-6396.
- [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] QIN J, LEHR C R, YUAN C G, et al. Biotransformation of arsenic by a Yellowstone thermoacidophilic eukaryotic alga[J]. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 2009, 106(13): 5213-5217.
- [73] YE J, CHANG Y, YAN Y, et al. Identification and characterization of the arsenite methyltransferase from a protozoan, *Tetrahymena pyriformis* [J]. Aquatic toxicology, 2014, 149: 50-57.
- [74] 吴剑, 杨柳燕, 肖琳, 等. 微生物挥发砷影响因素研究[C]//中国化学会. 第三届全国环境化学学术大会论文集. 北京: 中国化学会, 2005: 11-13.
- [75] TESSEMA D A, WONDIMU T, KOSMUS W. Study of the trend in the release of purgeable arsenic compounds from soil sample[J]. Journal of trace and microprobe techniques, 2001, 19(2): 279-288.

(上接第 15 页)

- [38] 齐志国, 王俊, 王帅, 等. 亚硒酸钠和酵母硒对蛋鸡生产性能、蛋硒含量、蛋品质的影响[J]. 中国畜牧杂志, 2019, 55(7): 117-122.
- [39] 周建军, 胡先勤, 王学东, 等. 几种不同硒源对蛋鸡生产性能、产蛋品质以及蛋硒含量的影响[J]. 饲料工业, 2018, 39(11): 38-43.
- [40] 黄璇, 李闯, 蒋桂韬, 等. 饲料中硒添加水平对产蛋高峰期临武鸭产蛋性能、蛋品质、血清抗氧化指标和蛋硒含量动态变化的影响[J]. 动物营养学报, 2017, 29(12): 4334-4341.