

DOI: 10.11766/trxb202006150207

叶文玲, 周于杰, 晏士玮, 原红红, 何焜飞, 翟伟伟, 唐先进, 潘响亮. 微生物成矿技术在环境砷污染治理中的应用研究进展[J]. 土壤学报, 2021, 58(4): 862–875.

YE Wenling, ZHOU Yujie, YAN Shiwei, YUAN Honghong, HE Zhanfei, ZHAI Weiwei, TANG Xianjin, PAN Xiangliang. Advancement of Research on Application of Microbial Mineralization Technology in Remediation of Arsenic Contaminated Environment[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58(4): 862–875.

## 微生物成矿技术在环境砷污染治理中的应用研究进展\*

叶文玲<sup>1, 2</sup>, 周于杰<sup>2</sup>, 晏士玮<sup>1</sup>, 原红红<sup>2</sup>, 何焜飞<sup>3</sup>, 翟伟伟<sup>2, 3</sup>, 唐先进<sup>2†</sup>, 潘响亮<sup>3</sup>

(1. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2. 浙江大学环境与资源学院土水资源与环境研究所, 杭州 310058; 3. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014)

**摘要:**近年来, 微生物成矿技术成为环境污染治理领域研究热点之一。结合典型矿化菌与砷的成矿关联规律对微生物成矿作用固定砷的机制及环境污染治理中的应用进行归纳: (1) 环境中的碳酸盐矿化菌、铁锰氧化菌及硫酸盐还原菌可通过诱导成矿的方式, 直接促进含砷矿物的形成或生成其他矿物间接吸附砷, 通过对砷的成矿产物和成矿因素分析, 揭示微生物成矿机理、特征及形成条件; (2) 总结了国内外应用微生物成矿技术处理水体和土壤中砷污染的研究, 利用微生物成矿技术可降低水体及土壤中溶解性或可提取态砷浓度、减少砷的生物可利用性; (3) 微生物对重金属的成矿作用受环境因素影响, 环境中砷的初始浓度、共存金属离子、pH、温度、营养盐浓度等均会影响微生物成矿的效率。加强微生物成矿过程微界面反应机制研究, 并筛选重金属耐性和成矿能力强的微生物以提高成矿效率, 同时研究成矿作用固定的砷在环境中的溶出和迁移规律进而减少矿物中砷的再次溶出, 将成为未来该领域的重点研究方向之一。

**关键词:** 生物成矿; 微生物; 砷; 环境污染; 环境修复

中图分类号: X53 文献标志码: A

## Advancement of Research on Application of Microbial Mineralization Technology in Remediation of Arsenic Contaminated Environment

YE Wenling<sup>1, 2</sup>, ZHOU Yujie<sup>2</sup>, YAN Shiwei<sup>1</sup>, YUAN Honghong<sup>2</sup>, HE Zhanfei<sup>3</sup>, ZHAI Weiwei<sup>2, 3</sup>, TANG Xianjin<sup>2†</sup>, PAN Xiangliang<sup>3</sup>

(1. School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036 China; 2. Institute of Soil, Water Resources and Environmental Sciences, College of Environmental and Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** In recent years, application of the technology of microbial mineralization has become one of the research hotspots in

\* 国家自然科学基金项目(41877113, 41907101)、安徽省自然科学基金项目(2008085MD112)和中央高校基本科研业务费专项资金(2020QNA6016)共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41877113 and 41907101), the Natural Science Foundation of Anhui Province of China (No. 2008085MD112) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (No. 2020QNA6016)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xianjin@zju.edu.cn

作者简介: 叶文玲(1985—), 女, 安徽宣城人, 博士, 副教授, 主要研究环境生物学。E-mail: wlye@ahau.edu.cn

收稿日期: 2020-06-15; 收到修改稿日期: 2020-09-23; 网络首发日期(www.cnki.net): 2021-02-26

the field of environmental pollution control. Application of the technology of microbial mineralization has an excellent potential to remove arsenic from water and reduce arsenic bioavailability in soil. Here is a review to summarize mechanisms of the technology of microbial arsenic mineralization and applications of the technology in remediation of arsenic contaminated environments based on the relationship between typical mineralizing bacteria and arsenic mineralization: (1) Carbonate mineralizing bacteria, Fe/Mn oxidizing bacteria and sulfate reducing bacteria in the environment can directly promote formation of arsenic containing minerals or generation of some minerals capable of adsorbing arsenic. Mechanisms, characteristics and formation conditions of the microbial mineralization were explored, through analysis of products and factors of the arsenic mineralization. Microbial induced carbonate precipitation(MICP)can remove As from water or soil solution through adsorption or coprecipitation. Iron-oxidizing bacteria (FeOB) can oxidize Fe(II) into Fe(III)and induce formation of iron oxide and other minerals that adsorb As or reaction of arsenate with Fe(III) to form scorodite( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Manganese-oxidizing bacteria(MnOB)can remove As in a similar way as FeOB do. Under sulfate reducing conditions, arsenic can be removed from water through precipitating in orpiment-like phase ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar-like phase(AsS)or arsenopyrite-like phase ( $\text{FeAsS}$ ) with the presence of sulfate reducing bacteria(SRB). Alternatively, arsenic can be removed through being adsorbed in biogenic mackinawite-like phase( $\text{FeS}$ ), greigite-like phase( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) and pyrite-like phase( $\text{FeS}_2$ )in the presence of iron; (2)Researches at home and abroad on application of the microbial mineralization technology to treating arsenic contamination of water and soil are summarized. The technology can reduce solubility or concentration of extractable arsenic in water and soil and subsequently increase As concentration markedly in the mineral fractions therein after bioremediation; (3) Initial As concentration, coexisting metal ions, pH, temperature and nutrient concentration can affect efficiency of the microbial mineralization. Microbial mineralization is a potential technology to treat arsenic pollution in the environment. However, further studies need to be done as to how to effectively apply the technology to actual treatment of arsenic pollution. And further efforts need to be devoted to exploration of more stable methods to prevent arsenic dissolution from minerals, and development of theories of the application of the microbial mineralization technology to environmental pollution control in combination with practical problems.

**Key words:** Biomineralization; Microorganism; Arsenic; Environmental contamination; Environmental bioremediation

砷(As)是自然界广泛存在的一类高毒致癌物质,土壤中砷的自然背景值约为 $5\sim 10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [1]。近年来,含砷矿石开采冶炼、含砷工业“三废”排放及含砷农药产品使用等人类活动使大量砷排放至自然环境中,造成土壤和水体砷污染[2],中国约有1958万人生活在地下水砷超标的高风险地区[3]。土壤和水体砷污染会对人类健康产生极大威胁,因此开展砷污染修复研究具有重要的实际意义。传统的物理化学砷修复方法存在成本高、破坏土壤结构和功能、易产生二次污染等问题,而生物成矿技术因其成本低廉、适应性强、原位无污染等特点,逐渐在环境污染治理领域受到关注[4-5]。

微生物成矿是自然界普遍存在的一种现象,微生物代谢可直接间接地将可溶性的金属离子沉淀为金属矿物[6]。土壤中存在能够钝化金属离子的微生物[7],该微生物可直接氧化还原金属促使其钝化,或者通过分泌物与重金属离子发生吸附、沉淀等反应实现金属离子的钝化[8-9];微生物的适应能力较

强,在一些极端条件下仍具备成矿能力[10-12]。生物成矿分为生物诱导成矿和生物控制成矿[7]:生物诱导成矿是微生物固定重金属的主要方式,一方面微生物或胞外聚合物(Extracellular polymeric substances, EPS)具有吸附金属离子能力;另一方面细胞代谢产生 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等物质改变周围环境的物化性质,从而使得环境中金属离子在局部过饱和条件下形成晶核并生长,进一步改变这些元素在周围环境的存在形态[13-14]。例如,产脲酶菌通过分泌脲酶诱导尿素水解产生碳酸盐沉淀,铁锰氧化菌可诱导产生铁锰氧化物和砷铁矿物,硫酸盐还原菌可诱导生成硫砷矿物,或生成其他硫化物对砷吸附或共沉淀的方式达到去除砷的目的。生物控制成矿是主动成矿的过程,金属离子以细胞分泌的有机质作为模板进行自组装,矿物的生长、形貌和位置等均受上述有机物的调控。本文对近些年砷的生物成矿研究进行了整理,从生物诱导碳酸盐矿物、铁锰氧化物和硫化物三个方面分别进行阐述,同时概括了各

因素对成矿过程的影响,为微生物成矿技术在环境磷污染修复中的应用提供参考。

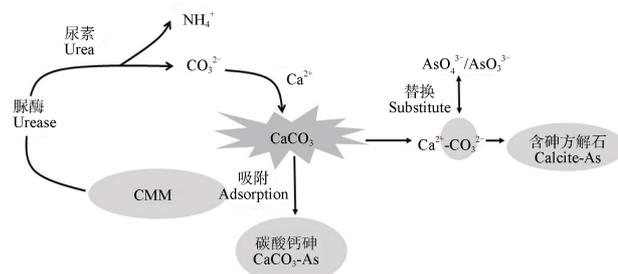
## 1 微生物对磷成矿的类型和机理

### 1.1 碳酸盐矿化菌对磷的成矿作用

微生物的新陈代谢活动可影响环境中碳酸钙的沉淀过程,这会对土壤和水体中磷的存在形态、可移动性等产生重要影响。促进碳酸盐矿物形成的微生物在土壤和水体中广泛分布,微生物代谢过程产生碳酸根和一些碱性产物(如  $\text{NH}_3$ ),当环境中存在大量  $\text{Ca}^{2+}$  时,可形成以方解石为主的碳酸盐晶体,这一过程称为微生物诱导碳酸钙沉淀(Microbial induced carbonate precipitation, MICP) [15-16]。碳酸根浓度可改变金属离子在土壤中的赋存形态,因此,碳酸根的产率和产量是优选碳酸盐矿化菌(Carbonate mineralization microorganism, CMM)的关键参数。产脲酶菌具有碳酸根产率高和产量大的特点,因而成为目前微生物成矿研究的热点[5, 17]。MICP 是高产脲酶菌的一系列生化反应结果,微生物的主要作用是提供脲酶和晶核[14]。微生物生长过程中产生的大量 EPS 可作为某些成矿产物成核的附着面,这些 EPS 具有大量带负电的官能团,如羧基(-COOH)、羟基(-OH)、羰基(C=O)等,可吸附溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子;此时,细菌和带有阳离子的 EPS 成为碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )沉淀的有效位点,  $\text{CaCO}_3$  在其表面形成晶核,并逐渐长大形成矿物结晶。

方解石作为一种碳酸盐矿物,可通过吸附和共沉淀两种方式去除土壤或水体中的 As [18]。对于吸附过程, Alexandratos 等 [19] 结合吸附样品的扩展 X 射线吸收精细光谱结构(Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)数据,发现 As 直接与方解石表面配位,表明方解石是 As 的有效吸附剂,方解石表面对砷酸根离子有很强的亲和力。Benedetto 等 [18] 认为由于方解石在较高 pH 时表面带正电荷,因此可在方解石上吸附砷氧阴离子, Sadiq [20] 发现在 pH 介于 7.5 和 9 之间时,碳酸盐可能对土壤中磷的吸附起重要作用。对于共沉淀过程,砷酸根可替代方解石矿物中的碳酸根离子,砷酸盐在方解石中的加入量很小,其四面体结构和氧化状态无明显变化 [19-21]。使

用初始 pH 约为 9.8 的  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  溶液研究亚砷酸盐和方解石表面之间的相互作用,结果表明,As 可通过  $\text{AsO}_3^{3-}$  基团取代  $\text{CO}_3^{2-}$  基团的形式与方解石结合 [22-23]。Costagliola 等 [24] 认为,相较于简单吸附于矿物表面的磷,结合在方解石结构中的磷可迁移性更弱,因此方解石去除的磷更加稳定。碳酸盐矿化菌对磷的成矿机制如图 1 所示。



注: CMM: 碳酸盐矿化菌。Note: CMM: Carbonate mineralization microorganism.

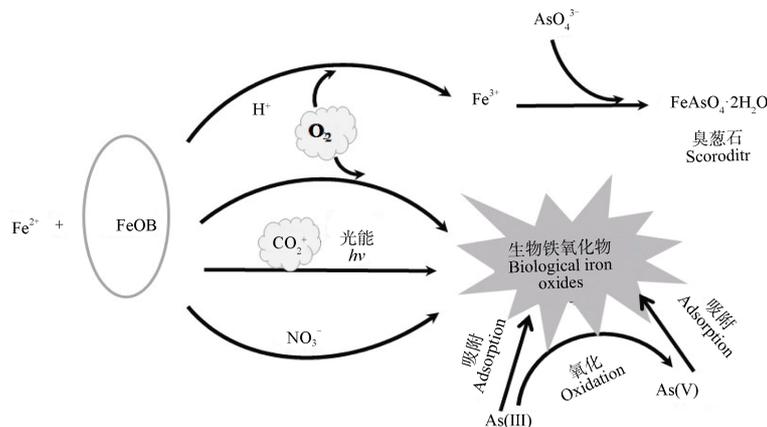
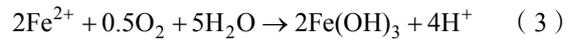
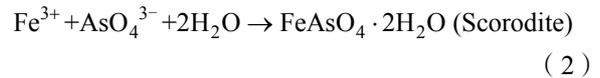
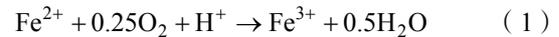
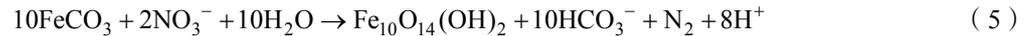
图 1 碳酸盐矿化菌对磷的成矿机制 [25]

Fig. 1 Mechanism of carbonate mineralizing microorganisms mineralizing arsenic [25]

### 1.2 铁锰氧化菌对磷的成矿作用

铁氧化菌(Iron-oxidizing bacteria, FeOB)是一类可将 Fe(II) 氧化为 Fe(III) 的微生物,通常存在于铁含量高的沟渠、湿地、根际土壤、沉积物以及海洋热液喷口中,主要有好氧嗜酸铁氧化菌、好氧嗜中性铁氧化菌、厌氧铁氧化光合细菌和厌氧硝酸盐还原铁氧化菌等 [26-28]。不同的 FeOB 对磷的生物成矿途径不同,形成的磷矿物类型亦不同,其对磷的成矿机理主要分为两类。第一类是微生物产物直接与磷形成矿物,某些好氧嗜酸 FeOB 以氧气作为电子受体将 Fe(II) 氧化为 Fe(III),砷酸盐再迅速与 Fe(III) 反应生成臭葱石( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (式(1)~式(2)),此过程中并不是微生物诱导了矿物的生成,而是氧化生成 Fe(III) 后促进了其与磷结合,此时磷直接参与了矿物形成 [29-30]。第二类是微生物氧化后的铁先跟氢氧根形成矿物,然后由新生成的矿物吸附去除磷。在这一过程中,FeOB 将 Fe(II) 氧化成 Fe(III),诱导生成赤铁矿、纤铁矿等铁(氢)氧化物沉淀吸附磷 [31]。如好氧嗜中性 FeOB 在中性条件下利用氧气作为电子受体,诱导生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{FeOOH}$  沉淀(式(3)) [32-33];

厌氧铁氧化光合细菌在 pH 为 6.5~7 条件下, 利用光能将游离的 Fe (II) 氧化为 Fe (III), 从而形成无定形铁的氧化物或氢氧化物 (式 (4))<sup>[34-35]</sup>; 厌氧硝酸盐还原铁氧化菌在中性条件下, 以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 作为电子受体, 氧化 Fe (II) 生成 Fe (III) 矿物沉淀 (式 (5))<sup>[36-38]</sup>。砷可被吸附或共沉淀在上述铁矿物表面, 从而达到去除效果。铁氧化菌对砷的成矿机制如图 2 所示。



注: FeOB: 铁氧化菌。Note: FeOB: Iron-oxidizing bacteria.

图 2 铁氧化菌对砷的成矿机制<sup>[39-40]</sup>

Fig. 2 Mechanism of iron-oxidizing bacteria mineralizing arsenic<sup>[39-40]</sup>

锰氧化菌 (Manganese-oxidizing bacteria, MnOB) 通常存在于淡水、土壤和海洋含锰沉积物中, 因其可氧化 Mn (II) 生成锰氧化物从而对环境中金属离子的固定起着重要作用。其中研究最多的主要为恶臭假单胞菌 (*Pseudomonas putida* MnB1)、芽孢杆菌 (*Bacillus* sp. SG-1) 和生盘纤发菌 (*Leptothrix discophora* SS-1) 3 种模式菌株, 这些微生物主要通过分泌多铜氧化酶 (MCOs)、过氧化物酶氧化 Mn (II)<sup>[41-42]</sup>。生物合成的锰氧化物具有结晶弱、粒径小、比表面积大以及八面体结构中中空穴多等特性, 因而对重金属离子具有很强的表面吸附和氧化能力<sup>[43]</sup>。MnOB 去除 As 的机理与 FeOB 成矿机理类似, MnOB 首先氧化 Mn (II) 生成氧化锰沉淀, 由于氧化锰具有强氧化性, As (III) 可被氧化成 As (V), 然后被氧化锰沉淀吸附去除。除了锰氧化细菌, 一些真菌也可实现 Mn (II) 的氧化, 常见的如枝顶孢菌属 (*Acremonium*)、盾壳霉属

(*Coniothyrium*) 和担子菌 (*Basidiomycetes*) 等。这些真菌分泌的锰过氧化物酶、木质素过氧化物酶或漆酶是重要的木质素分解酶, 可通过对锰的氧化促进木质素的降解过程<sup>[44]</sup>。真菌氧化 Mn (II) 与细菌的区别是, 真菌的活性物质对底物的专一性不强; 同时真菌氧化 Mn (II) 的速度要相对慢于细菌, 因而对 MnOB 的应用研究也更多<sup>[45]</sup>。

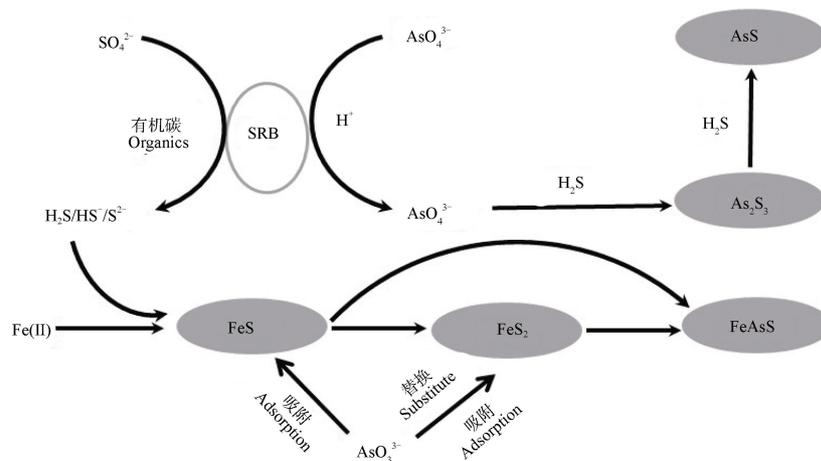
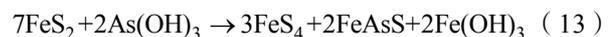
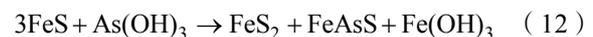
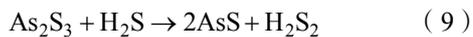
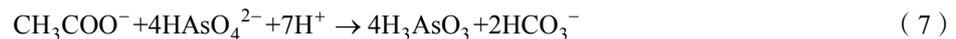
除了铁锰氧化物本身的氧化性, As (III) 氧化微生物 (As (III) -Oxidizing microorganism) 也对 As (III) 的氧化起着重要的作用, 这种微生物在 1918 年首次被发现<sup>[46]</sup>。As (III) 氧化微生物在自然界中分布极其广泛, 如在矿区、地下水、海洋、热泉以及各种极端环境等均有分布。从生物学分类上, 砷氧化微生物主要属于无色杆菌属 (*Achromobacter*)、土壤杆菌属 (*Agrobacterium*)、产碱菌属 (*Alcaligenes*)、芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、根瘤菌属 (*Rhizobium*)、栖热菌属

(*Thermus*)、硫单胞菌属 (*Thiomonas*) 和黄单胞菌属 (*Xanthomonas*) [47-48]。微生物砷氧化是指微生物通过砷氧化酶 AioAB 将毒性强的 As (III) 氧化为毒性较弱的 As (V) 的过程 [49]。土壤中的铁 (氢) 氧化物和锰氧化物对 As (V) 有较强的吸附能力, As (III) 被微生物氧化为 As (V) 后可被吸附或共沉淀在铁锰矿物表面, 从而降低砷活性 [50]。

### 1.3 硫酸盐还原菌对砷的成矿作用

硫酸盐还原菌 (Sulfate reducing bacteria, SRB) 是一类兼性厌氧菌, 广泛存在于缺氧环境中, 如沉积物、地下管道、油气井及土壤中 [51]。近十年来, 研究者发现 SRB 介导的硫酸盐还原过程间接参与了砷的生物地球化学循环, 认为这一类微生物在砷的生物成矿中起着重要作用 [51-54]。耐砷 SRB 可用于砷污染环境的修复, 已知的这些菌群主要有: 脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*)、脱硫肠菌属

(*Desulfotomaculum*)、脱硫微杆菌属 (*Desulfomicrobium*) 以及芽孢弯曲菌属 (*Desulfosporosinus*) 等 [55-57]。在厌氧还原条件下, SRB 对硫酸盐进行还原形成  $H_2S$ 、 $HS^-$  和  $S^{2-}$  的混合物; SRB 利用电子供体将 As (V) 还原为 As (III) (式 (6) ~ 式 (7)) [52, 58], 形成的 As (III) 进一步与  $H_2S$  反应生成硫砷矿物 (Arsenic-sulfide mineral, ASM) 沉淀 (式 (8)) [58-59]。除了  $As_2S_3$ , 其他形态 ASM 矿物也可能产生, 如  $AsS$  (式 (9)) [60]。最常见的 ASM 有雌黄 ( $As_2S_3$ )、雄黄 ( $AsS$ ) 和砷黄铁矿 ( $FeAsS$ ) [61]。在铁存在条件下, 亚砷酸会被吸附在  $FeS$  或者  $FeS_2$  上, 进一步反应形成  $FeAsS$  矿物 (式 (10) ~ 式 (13)) [57, 62-63]。在上述过程中, 环境中溶解态的砷一方面可被转化为稳定的 ASM [54, 64], 另一方面也可被吸附至生物成因的硫化铁矿物上, 从而降低砷的生态风险 [65]。硫酸盐还原菌对砷的成矿机制如图 3 所示。



注: SRB: 硫酸盐还原菌。Note: SRB: sulfate reducing bacteria.

图 3 硫酸盐还原菌对砷的成矿机制 [53-54]

Fig. 3 Mechanism of sulfate reducing bacteria mineralizing arsenic [53-54]

## 2 微生物成矿技术在环境砷污染治理中的应用

### 2.1 微生物成矿技术在水处理中的应用

表 1 列举了 MICP、FeOB/MnOB 和 SRB 对砷污染的废水的处理。He 等<sup>[66]</sup>在序批式反应器中首次使用好氧颗粒污泥 (AGS) 技术处理 As (III) 含量较高的底灰渗滤液, 结果发现 As (III) 的去除效率达到 83%, 其中约 60.2% 的砷是通过与碳酸盐结合而被去除。Catelani 等<sup>[67]</sup>从温泉里分离出地

衣芽孢杆菌 *Bacillus licheniformis* BD5, 将其分别在固体培养基和液体培养基中培养, 发现均对砷有去除效果, 并且在液体培养基中细菌方解石样品的砷富集系数是固体培养基的 50 倍, X 射线衍射 (XRD) 分析显示, 方解石晶体中碳酸根被尺寸更大的砷酸根取代。

微生物诱导的铁锰氧化物成矿作用在废水除砷方面也具有巨大潜力。Gonzalez-Contreras 等<sup>[30]</sup>在 pH 0.8 和温度 80℃ 条件下, 探究了嗜酸嗜热铁氧化菌 *Acidianus sulfidivorans* 利用空气中氧气作为氧化剂对砷的固定作用, 结果发现: 在含 750 mg·L<sup>-1</sup>

表 1 水体中微生物对砷的成矿

Table 1 Mineralization of arsenic by microorganisms in water

| 类别        | 典型菌属   | As 初始浓度 |   | As 去除率     | 含 As 矿物  | 参考文献      |
|-----------|--|---------|---|------------|--|-----------|
| Category  | Typical bacteria   | Initial | Initial arsenic   | As removal | As containing minerals   | Reference |
| MICP      | AGS  |         | NA  | 83%        | 霏石、方解石   | [66]      |
|           | <i>Bacillus licheniformis</i> BD5  |         | 10 mg·L <sup>-1</sup>   | NA         | NA   | [67]      |
|           | <i>Acidianus sulfidivorans</i>   |         | 1 000 mg·L <sup>-1</sup>  | 80%        | FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O  | [30]      |
|           | <i>Acidovorax</i> sp. strain BoFeN1  |         | 3.75~37.5 mg·L <sup>-1</sup> As                                 | 87%~98%    | 铁(氢)氧化物吸附和共沉淀 As   | [68]      |
| FeOB/MnOB | <i>Acinetobacter</i> sp.   |         | 1~5 mg·L <sup>-1</sup>  | 64.5%      | 锰氧化物吸附 As  | [70]      |
|           | <i>Leptothrix ochracea</i>   |         | 35 μg·L <sup>-1</sup> As (III),<br>42 μg·L <sup>-1</sup> As (V) | 80%        | 锰氧化物吸附 As  | [71]      |
|           | NA   |         | 0.06 mg·L <sup>-1</sup>   | NA         | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , FeS <sub>2</sub> 和 AsS | [52]      |
|           | <i>Desulfomicrobium baculatum</i> ,<br><i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ,<br><i>Desulfovibrio africanus</i> ,<br><i>Desulfovibrio magneticus</i> and<br><i>Desulfovibrio</i> sp. |         | 0.5~20 mg·L <sup>-1</sup>                                       | 85%        | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , FeS, FeS <sub>2</sub> 和 FeAsS                           | [55]      |
|           | <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ,<br><i>Desulfomicrobium baculatum</i>  |         | 10 mg·L <sup>-1</sup>   | 98-100%    | FeAsS  | [57]      |
| SRB       | NA   |         | 79.4 mg·L <sup>-1</sup>   | 几乎全部去除     | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 和 AsS   | [60]      |
|           | <i>Clostridium</i> sp.   |         | 5 mg·L <sup>-1</sup>  | 98.2%      | 与 FeS and Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 共沉淀   | [63]      |
|           | NA   |         | 0.015 mg·L <sup>-1</sup>  | 85%        | NA   | [73]      |
|           | NA   |         | 0.05~0.2 mg·L <sup>-1</sup>                                     | 随时间而变化     | Fe-S-As  |           |
|           | NA   |         | 1 和 5 mg·L <sup>-1</sup>  | 55%~77%    | 与 FeS 共沉淀  | [74]      |

注: AGS: 氧颗粒污泥; NA: 未提供。 Note: AGS: aerobic granular sludge; NA: not available.

的 Fe (II) 和  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 As (V) 水溶液中, 在 FeOB 的作用下砷去除率可达 80%; 并且经 XRD、热重分析 (TGA) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等分析表明, 生物成因的臭葱石在性质上与天然臭葱石相似, 均具有较高的稳定性。Hohmann 等<sup>[68-69]</sup>发现在 Fe (II) 存在下, 铁氧化菌 *Acidovorax* sp. strain BoFeN1 对 As (III) ( $1.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和 As (V) ( $3.75\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的去除率可达 96% 以上, EXAFS 数据表明砷不是被包含在晶体结构中, 而是在铁氧化物或氢氧化物表面形成了内层络合物。

Singh 等<sup>[70]</sup>从地下水中分离获得一株 MnOB (*Acinetobacter* sp.), 该菌在单独游离条件下仅能去除 20% 的 As (III), 而介导生成锰氧化物后, As (III) 的去除率可达 64.5%。Katsoyiannis 等<sup>[71]</sup>利用培养有 MnOB 菌的水过滤装置处理含砷地下水, 结果发现 As (III) 和 As (V) 的去除效果均可达 80% 左右; 此外, 相比于非生物成因的锰氧化物, 生物成因的锰氧化物氧化 As (III) 的速度更快。He 等<sup>[72]</sup>利用 Mn-AGS 技术可有效去除有机废水中的砷, As (III) 先是吸附至污泥表面, 然后 As (III) 在微生物、生物氧化锰和芬顿反应的共同作用下被氧化成 As (V), 最后结合至无定形铁水化合物和生物氧化锰上。由于铁锰氧化物常以结核或胶膜形式同时存在, 生物诱导铁锰氧化物原位修复地下水中的 Fe、Mn 和 As 污染具有良好应用前景。

大量研究表明 SRB 也可用于处理水体砷污染。大量学者对 SRB 去除地下水砷污染进行了相关研究。Keimowitz 等<sup>[73]</sup>通过向土著 SRB 提供乙酸盐 (作为碳源), 发现地下水砷浓度从最高值  $148\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  降低至  $22\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Teclu 等<sup>[74]</sup>研究发现利用 SRB 可将地下水中 As (III) 从  $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  降低至  $300\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , As (V) 从  $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  降低至  $130\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。SRB 对砷的成矿作用还可应用在酸性矿山废水治理中, 在极低的 pH (2.5~3.5) 条件下, SRB 能够通过自身代谢调节环境 pH, 从而去除水体中的重金属<sup>[75-76]</sup>。Le Pape 等<sup>[60]</sup>通过室内试验发现, 利用土著的 SRB 可高效去除 AMD 中高浓度的砷 ( $79.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 同时通过 SEM/TEM-EDXS 和 EXAFS 光谱分析发现 As 主要以  $\text{As}_2\text{S}_3$  和 AsS 沉淀形式去除。Altun 等<sup>[55]</sup>研究发现向 AMD 中添加 Fe (II) 可有效去除水体中的砷污染, 当 Fe (II) 浓度升高至  $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 酸性废水中 As 的去除率可达

85%; 砷主要以  $\text{As}_2\text{S}_3$  和 FeAsS 矿物形式或与 FeS 和  $\text{FeS}_2$  共沉淀形式从废水中去除。

## 2.2 微生物成矿技术在土壤修复中的应用

表 2 列举了 MICP、FeOB/MnOB 和 SRB 对砷污染土壤的修复。MICP 是一种生态友好的砷污染土壤修复技术。Achal 等<sup>[77]</sup>从砷污染土壤中分离出一株耐砷细菌 *Sporosarcina ginsengisoli* CR5, 此菌能产生大量脲酶, *Sporosarcina ginsengisoli* CR5 应用于 As 污染土壤治理时, 处理后的土壤中碳酸盐结合态的砷含量显著升高, 而可交换态砷含量降低了 96.6%, XRD 结果证实形成了方解石-砷共沉淀物。许燕波等<sup>[78]</sup>选取一株碳酸盐矿化菌进行污染土壤的实际修复, 将制备得到的大量碳酸盐矿化菌液与底物尿素混匀后喷洒于受污染土壤, 结果发现砷的钝化率达到 83%, 从而大大降低了作物的吸收风险。

FeOB、MnOB 和 As (III) 氧化菌也已被应用于土壤砷污染修复。王兆苏等<sup>[79]</sup>从砷污染稻田中分离出厌氧 FeOB, 通过模拟厌氧稻田环境, 发现该菌诱导的铁氧化沉淀对 As (III) 的去除效果显著; 沉淀中的砷主要以 As (V) 的形式存在, 说明 Fe (II) 氧化的过程中, As (III) 也被氧化。He 等<sup>[80]</sup>研究了模式锰氧化菌 *Pseudomonas putida* MnB1 在土壤砷污染方面的应用效果。污染土壤添加菌液和  $\text{MnCl}_2$  后, 可提取态总砷下降了 51%, 通过分析土壤中砷的赋存形态, 发现砷主要以稳定的铁锰氧化物结合态和有机态结合态形式存在。Xiao 等<sup>[81]</sup>从湖南郴州受砷污染的稻田土中分离获得了三株耐砷铁氧化菌, 分别为 *Bacillus* sp. T2、*Pseudomonas* sp. Yangling I4 和 *Bacillus* sp. TF1-3。将这三株菌接种至土壤中, 可增加水稻根表铁膜中的 Fe 浓度, 从而吸附更多的砷, 盆栽和田间试验表明稻米中的砷浓度分别降低了 3.7%~13.3% 和 4.6%~12.1%。

土壤中广泛存在 SRB<sup>[82-83]</sup>, SRB 在进行硫酸盐还原的同时, 还与 As (V) 和 Fe (III) 的还原密切相关<sup>[56, 64]</sup>。邹丽娜<sup>[84]</sup>通过盆栽和大田试验, 向砷污染土壤中添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  显著增加了硫酸盐还原基因 *dsrA* 的表达量, 证实硫酸盐的存在可促进 SRB 生长。微生物硫酸盐还原产生的硫化物可与砷和铁形成硫化物沉淀, 降低砷和铁的迁移性。Burton 等<sup>[64]</sup>对砷污染漫滩土进行了研究, 在前 10 周试验期内, 当土壤中仅有很少量的微生物进行硫酸盐还原时, 淹水会引起 Fe (III) 和 As (V) 的还原, 导致土壤溶液

表 2 土壤中微生物对砷的成矿

Table 2 Mineralization of arsenic by microorganisms in soil

| 类别        | 典型菌属                                  | 土壤类型      | 土壤 As 浓度                     | As 钝化率                   | 形成的 As 矿物               | 参考文献                           |
|-----------|---------------------------------------|-----------|------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Category  | Typical bacteria                      | Soil type | Soil As concentration        | Passivation rate         | Formed arsenic minerals | Reference                      |
| FeOB/MnOB | <i>Sporosarcina ginsengisoli</i> CR5  | 农场周边土壤    | 500 mg·kg <sup>-1</sup>      | 96.6% (可交换态 As 含量))      | 绿辉石、方解石、钛矿和霏石晶体         | [77]                           |
|           | NA                                    | 选矿厂周边土壤   | 14.01 mg·kg <sup>-1</sup>    | 83%(可交换态 As 含量)          | NA                      | [78]                           |
|           | <i>Pseudomonas putida</i> strain MnB1 | 蔬菜田土      | 5 mg·kg <sup>-1</sup>        | 51% (有效态 As 含量))         | 锰氧化物吸附 As               | [80]                           |
|           | <i>Bacillus</i> sp. T2                |           |                              | 26.7%~55.0%(土壤孔隙水 As 含量) | 根表铁膜                    | [81]                           |
|           | <i>Pseudomonas</i> sp. Yangling I4    | 稻田土       | 41 和 138 mg·kg <sup>-1</sup> |                          |                         |                                |
|           | <i>Bacillus</i> sp. TF1-3             | 漫滩土       | 1 420 mg·kg <sup>-1</sup>    |                          | 随时间而变化                  | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> |
| SRB       | NA                                    | 稻田土       | 69.6 mg·kg <sup>-1</sup>     | 23.5% (可溶态 As 含量)        | NA                      | [82]                           |
|           | <i>Desulfuromonadales</i>             | 稻田土       | 72.8~400 mg·kg <sup>-1</sup> | 33%~35% (土壤孔隙水 As 含量)    | FeS 矿物共沉淀               | [83]                           |

中 Fe( II )和 As( III )浓度升高;由于微生物对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>持续的还原作用,促进 FeS 的形成,从而土壤溶液中的 Fe( II )和 As( III )浓度又随之降低。通过 X-射线荧光光谱发现形成的 FeS 吸附了大量砷,砷主要是以 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>形式与四方黄铁矿结合。

### 3 微生物成矿作用固定砷的影响因素

#### 3.1 砷初始浓度

研究表明砷的浓度过高会影响成矿效果。当被污染的水中初始砷浓度为 1.5 mg·L<sup>-1</sup>时,添加铁氧化菌处理之后,溶液中砷浓度降低至 10 μg·L<sup>-1</sup>以下;当处理浓度升高至 3.75 mg·L<sup>-1</sup>时,溶液中的砷浓度则会高于饮用水限定值<sup>[69]</sup>。同样在锰氧化菌的处理下,当砷的初始浓度为 3.75 mg·L<sup>-1</sup>时,生物氧化锰的最大砷去除率为 83%;当浓度提高至 7.5 mg·L<sup>-1</sup>时,去除率下降至 67%<sup>[85]</sup>。Teclu 等<sup>[74]</sup>通过 14 d 的试验发现,当砷的初始浓度为 1 mg·L<sup>-1</sup>时,在 SRB 的作用下水溶液中砷的去除率为 70%;而当砷的初始浓度升高至 5 mg·L<sup>-1</sup>时,砷的去除率降低至 61%。

#### 3.2 pH

对于不同成矿类型,pH 对砷的成矿效率影响有所差异。许燕波等<sup>[78]</sup>分析了不同 pH 条件下 MICP 菌对底物的分解能力,结果发现,碱性条件较弱酸性条件下底物分解量增加 15%。而对 SRB 而言,碱性条件不适合形成砷矿物,因为在碱性条件下容易形成硫代砷酸盐,从而限制了砷的生物成矿作用<sup>[86]</sup>,但最佳 pH 尚未定论。Rodriguez-Freire 等<sup>[53]</sup>研究发现当 pH 从 7.2 降低至 6.1 时,砷的去除率提高了 17 倍,弱酸性环境下更容易形成硫化砷矿物。最优 pH 范围需要同时考虑微生物活性和成矿条件两个因素<sup>[73,87]</sup>。在实际生物成矿应用中,需考虑 FeOB/MnOB 适应 pH 的范围,从而获得更好的成矿效果。例如,好氧嗜酸铁氧化菌 *Acidovorax brierleyi* 的最佳生长 pH 为 1.5-2.0<sup>[88]</sup>。在不同的 pH 条件下,*Acidovorax* sp. BoFeN1 产生的次生矿物不同,当 pH 为 7.0 时生成纤铁矿和少量针铁矿;在 pH 为 6.3 时 Fe( II )氧化速率变慢,无针铁矿出现;而在 pH 为 7.7 时,Fe( II )氧化速率加快,生成的针铁矿丰度大于纤铁矿<sup>[89]</sup>。张琼<sup>[90]</sup>分析了 pH 5.0 到 pH 9.0 条件下 MnOB 生长和生成 MnO<sub>2</sub>的情况,发现当低 pH 时细胞密度较大,

随着 pH 升高, 细胞密度减小; pH 小于 8 时,  $\text{MnO}_2$  浓度逐渐增大, 当 pH 大于 8 时,  $\text{MnO}_2$  明显降低, 表明中性条件下有利于 Mn 的氧化。

### 3.3 温度

在微生物成矿过程中温度是关键的影响因素之一。一方面, 随着温度升高, 重金属溶解度增加, 溶液重金属浓度也随之升高。另一方面, 不同类型的微生物代谢活性对温度的需求不同, 野外环境中温度的变化会影响微生物代谢, 从而显著影响重金属成矿速率<sup>[91]</sup>。许燕波等<sup>[78]</sup>研究了 15℃ 和 30℃ 条件下 MICP 菌对底物尿素的分解速率, 反应 72 h 后, 尿素浓度从初始的 120  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  分别降至 60  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (15℃) 和 39  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (30℃), 15℃ 的底物分解量较 30℃ 时少 25%, 证明 30℃ 条件下脲酶的活性更高。Achal 等<sup>[92]</sup>分离获得一株产脲酶菌—*Kocuria flava* CR1, 该菌能通过诱导方解石沉淀从而固定重金属, 同时探究了在不同温度条件下其对 Cu 的去除能力, 结果表明最佳温度为 30℃, 此温度条件下去除率可接近 100%。硫酸盐还原菌大部分都是中温性, 其适宜生存温度在 30~40℃。

### 3.4 重金属离子

许燕波等<sup>[78]</sup>通过分析尿素浓度变化来研究重金属离子对脲酶的影响,  $\text{Pb}^{2+}$  含量在 5.17  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时对脲酶活性抑制作用并不明显, 在浓度为 10.35  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 底物浓度从 120  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  被分解至 87  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 对脲酶活性的抑制达到 50%, 进而影响重金属离子转变成碳酸盐矿物态。同样, 高浓度的重金属也会对 SRB 产生毒性作用, 进而影响砷的成矿过程。Kaksonen 和 Puhakka<sup>[87]</sup>研究发现, Cd (6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、Cr (23  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、Cu (4  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、Pb (25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、Ni (10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和 Zn (13  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 对 SRB 生长具有显著抑制作用。Labastida-Núñez 等<sup>[93]</sup>发现高浓度的 Pb 显著降低 SRB 对硫酸盐的还原能力。另一方面某些重金属的存在可能会有利于砷的去除, 如 Sahinkaya 等<sup>[57]</sup>研究发现当存在重金属 (Fe、Zn、Ni 和 Cu) 时, 砷的去除率有所升高, 一方面因为形成了砷黄铁矿 ( $\text{FeAsS}$ ), 另一方面因为砷被吸附至形成的重金属硫化物上。

对于铁锰氧化菌而言, 初始 Fe 和 Mn 浓度会影响砷的成矿效率。在 Okibe 等<sup>[94]</sup>试验中, 当 Fe (II) 浓度大于 1 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 黄钾铁矾成为主要的次生矿物, 仅有少量的砷被固定; Fe (II) 浓度小于

1 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 主要形成无定形磷酸铁沉淀; 而在 1 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Fe (II) 浓度下, As (III) 氧化速率最大, 形成的主要次生矿物为非晶态磷酸铁 (Scorodite)。土壤试验中, 随着  $\text{MnCl}_2$  用量从 0 提高至 40  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , As (III) 的去除率明显提高。相较于未添加 Mn 的空白组, 当  $\text{MnCl}_2$  用量为 40  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  时, As (III) 的去除率增加了 1.1 倍, As (V) 的生成率增加了 3.9 倍<sup>[80]</sup>。

### 3.5 其他因素

尿素含量及  $\text{CaCl}_2$  含量均会影响脲酶的生产 and 砷的成矿效果。在 Govarthanam 等<sup>[95]</sup>的研究中, 当尿素含量为 18  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CaCl}_2$  含量为 8.3  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 9.0 时, 脲酶产量最高, 为 920  $\text{U}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 砷的去除率为 59%; 当尿素含量为 6  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CaCl}_2$  含量为 8.3  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 10.0 时, 脲酶产量最低, 为 390  $\text{U}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 砷的去除率为 29%。铁氧化菌试验中, 外源添加矿物晶种会对 FeOB 诱导矿物去除砷的效率产生影响。Okibe 等<sup>[94]</sup>发现, 在实验组中加入黄钾铁矾, 会抑制 *Acidianus brierleyi* 对于 As (III) 的氧化, 且无臭葱石晶体生成。对于硫酸盐还原菌而言, 硫酸盐的浓度对砷修复至关重要。Rodriguez-Freire 等<sup>[53]</sup>发现高硫酸盐浓度会产生过量的水溶态  $\text{H}_2\text{S}$ , 从而促进硫代砷酸盐的形成, 不利于形成砷的矿物。但是如果硫酸盐浓度太低, SRB 和产甲烷菌之间的竞争也会影响砷的成矿效率。Saunders 等<sup>[96]</sup>在孟加拉地区的含水土层中进行了原位修复试验, 通过向含水土层充入硫酸盐和碳源来提高 SRB 的活性, 从而形成含砷的黄铁矿, 使得砷的含量从 200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  降低至世界卫生组织 (WHO) 的限定值 (10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 以下。但是随着试验时间的延长,  $\text{SO}_4^{2-}$  还原过程结束后, 在铁还原菌 (Iron-reducing bacteria, FeRB) 的作用下水体中可溶性砷又上升至处理之前的浓度。

## 4 结论与展望

本文依据微生物成矿产物的类型将矿化菌进行分类, 并对不同类型矿化菌的成矿机制及钝化规律进行归纳: 一方面, 矿化菌可直接形成重金属沉淀, 如硫酸盐还原菌通过产生  $\text{S}^{2-}$  生成硫砷矿物, 从而降低砷的活性。铁氧化细菌 (FeOB) 可将 Fe (II) 氧化成 Fe (III), 促进砷形成晶型臭葱石, 从而固定砷。另一方面, 矿化菌的成产物能够有效吸附砷

或与砷形成共沉淀,如产脲酶菌产生  $\text{CO}_3^{2-}$ , 引发方解石-砷共沉淀。铁锰氧化菌生物成因的铁氧化物和锰氧化物具有结晶弱、粒径小和表面积大等特性,因而对于砷具有很强的表面吸附和氧化能力。

微生物成矿是一种具有应用潜力的环境砷污染治理技术,然而在实际污染治理过程中尚需更完善的研究。首先,由于微生物复杂的细胞结构和独特的生理特性,成矿过程中矿化菌对金属离子的成矿场所和胞内转运机制研究尚显不足,需要结合生物学、环境科学和矿物学等领域的先进技术进一步探索微生物对砷成矿过程及机理。其次,微生物生长和代谢需要适宜的条件,有必要筛选重金属耐性和成矿能力强的微生物,同时增加环境因素与矿化菌的适配性筛选以提高成矿效率。此外,微生物成矿在一定时间和条件下能起到很好的砷固定效果,但是随着时间延续和环境条件变化,可能会引起成矿作用固定砷的再活化,影响含砷矿物长期稳定存在。因此有必要研究含砷矿物在不同环境条件下的溶出和迁移规律,进而寻找更稳定的方法以减少矿物中砷的再次溶出。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] Tang B P. Effects of sulfur on the forms of iron, manganese, cadmium and arsenic in paddy soil under redox conditions[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2014. [唐冰培. 硫素对氧化还原条件下水稻土铁、锰、镉和砷形态的影响[D]. 郑州: 河南农业大学, 2014.]
- [ 2 ] Wu W F, Xu Y, Shi D Q, et al. The arsenic pollution status of the rivers and lakes in China and the research progress on arsenic removal techniques[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38 ( S1 ): 190-197. [吴万富, 徐艳, 史德强, 等. 我国河流湖泊砷污染现状及除砷技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2015, 38 ( S1 ): 190-197.]
- [ 3 ] An L H, Liu M C, Zhang J Q, et al. Sources of arsenic in soil and affecting factors of migration and release: A review[J]. Soils, 2020, 52 ( 2 ): 234-246. [安礼航, 刘敏超, 张建强, 等. 土壤中砷的来源及迁移释放影响因素研究进展[J]. 土壤, 2020, 52 ( 2 ): 234-246.]
- [ 4 ] Gadd G M. Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2000, 11 ( 3 ): 271-279.
- [ 5 ] Dang Z, Dai Q W, Zhao Y L, et al. Research progress of biomineralization in the treatment of heavy metal contamination[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31 ( 7 ): 1182-1192. [党政, 代群威, 赵玉连, 等. 生物矿化在重金属污染治理领域的研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31 ( 7 ): 1182-1192.]
- [ 6 ] He X H. Research progress of bioremediation and microbial mineralization in the treatment of heavy metal contaminated soil[J]. Science and Technology Innovation and Application, 2018 ( 23 ): 66-68. [贺旭红. 生物修复和微生物矿化在重金属污染土壤处理中的研究进展[J]. 科技创新与应用, 2018 ( 23 ): 66-68.]
- [ 7 ] Gadd G M. Metals, minerals and microbes: Geomicrobiology and bioremediation[J]. Microbiology, 2010, 156 ( 3 ): 609-643.
- [ 8 ] Keren R, Lavy A, Mayzel B, et al. Culturable associated-bacteria of the sponge *Theonella swinhoei* show tolerance to high arsenic concentrations[J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 154.
- [ 9 ] Nagajyoti P C, Lee K D, Sreekanth T V M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2010, 8 ( 3 ): 199-216.
- [ 10 ] Sitte J, Akob D M, Kaufmann C, et al. Microbial links between sulfate reduction and metal retention in uranium- and heavy metal-contaminated soil[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2010, 76 ( 10 ): 3143-3152.
- [ 11 ] Kiran M G, Pakshirajan K, Das G. Heavy metal removal from multicomponent system by sulfate reducing bacteria: Mechanism and cell surface characterization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324 ( A ): 62-70.
- [ 12 ] Martins M, Faleiro M L, Barros R J, et al. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166 ( 2/3 ): 706-713.
- [ 13 ] Benzerara K, Miot J, Morin G, et al. Significance, mechanisms and environmental implications of microbial biomineralization[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2011, 343 ( 2/3 ): 160-167.
- [ 14 ] Wang M L, Wu S J, Yang Y Q, et al. Microbial induced carbonate precipitation and its application for immobilization of heavy metals: A review[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31 ( 2 ): 206-214. [王茂林, 吴世军, 杨永强, 等. 微生物诱导碳酸盐沉淀及其在固定重金属领域的应用进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31 ( 2 ): 206-214.]
- [ 15 ] Zhu T T, Dittrich M. Carbonate precipitation through microbial activities in natural environment, and their potential in biotechnology: A review[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2016, 4: 4.
- [ 16 ] Ji B, Chen W, Fan J, et al. Research progress on microbial induced calcium precipitation by ureolytic microbes and its prospect in engineering application[J]. Journal of Nanjing University ( Natural Science Edition ), 2017 ( 1 ): 191-198. [季斌, 陈威, 樊杰, 等. 产脲酶

- 微生物诱导钙沉淀及其工程应用研究进展[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2017(1): 191-198.]
- [ 17 ] Mugwar A J, Harbottle M J. Toxicity effects on metal sequestration by microbially-induced carbonate precipitation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314: 237-248.
- [ 18 ] Benedetto D F, Costagliola P, Benvenuti M, et al. Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 246 ( 3/4 ): 458-465.
- [ 19 ] Alexandratos V G, Elzinga E J, Reeder R J. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71 ( 17 ): 4172-4187.
- [ 20 ] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1997, 93 ( 1/2/3/4 ): 117-136.
- [ 21 ] Román-Ross G, Cuello G J, Turrillas X, et al. Arsenite sorption and co-precipitation with calcite[J]. Chemical Geology, 2006, 233 ( 3 ): 328-336.
- [ 22 ] Cheng L, Fenter P, Sturchio N C, et al. X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 ( 19/20 ): 3153-3157.
- [ 23 ] Kumari D, Qian X Y, Pan X L, et al. Microbially-induced carbonate precipitation for immobilization of toxic metals[J]. Advances in Applied Microbiology, 2016, 94: 79-108.
- [ 24 ] Costagliola P, Bardelli F, Benvenuti M, et al. Arsenic-bearing calcite in natural travertines: Evidence from sequential extraction,  $\mu$ XAS, and  $\mu$ XRF[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 ( 12 ): 6231-6238.
- [ 25 ] Li Q W, Csetenyi L, Gadd G M. Biomineralization of metal carbonates by *Neurospora crassa*[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 ( 24 ): 14409-14416.
- [ 26 ] Emerson D, Fleming E J, McBeth J M. Iron-oxidizing bacteria: An environmental and genomic perspective[J]. Annual Review of Microbiology, 2010, 64( 1 ): 561-583.
- [ 27 ] Hedrich S, Schlömann M, Johnson D B. The iron-oxidizing proteobacteria[J]. Microbiology( Reading, England ), 2011, 157 ( Pt 6 ): 1551-1564.
- [ 28 ] Xiu W. Research on arsenic removal characteristics and mechanism of arsenic-tolerant iron oxidizing bacteria[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016. [修伟. 耐砷铁氧化菌的除砷特征及其机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.]
- [ 29 ] Demopoulos G P, Droppert D J, van Weert G. Precipitation of crystalline scorodite (  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) from chloride solutions[J]. Hydrometallurgy, 1995, 38 ( 3 ): 245-261.
- [ 30 ] Gonzalez-Contreras P, Weijma J, van der Weijden R, et al. Biogenic scorodite crystallization by *Acidianus sulfidivorans* for arsenic removal[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 ( 2 ): 675-680.
- [ 31 ] Xie Y, Zhou L X. Thermodynamics and kinetics of adsorption of arsenite in acid mining drainage by biogenic secondary iron minerals[J]. Acta Pedologica Sinica, 2012, 49 ( 3 ): 481-490. [谢越, 周立祥. 生物成因次生铁矿物对酸性矿山废水中三价砷的吸附[J]. 土壤学报, 2012, 49 ( 3 ): 481-490.]
- [ 32 ] Emerson D, Moyer C. Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63 ( 12 ): 4784-4792.
- [ 33 ] Sobolev D, Roden E E. Characterization of a neutrophilic, chemolithoautotrophic Fe( II )-oxidizing  $\beta$ -proteobacterium from freshwater wetland sediments[J]. Geomicrobiology Journal, 2004, 21 ( 1 ): 1-10.
- [ 34 ] Ehrenreich A, Widdel F. Anaerobic oxidation of ferrous iron by purple bacteria, a new type of phototrophic metabolism[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1994, 60 ( 12 ): 4517-4526.
- [ 35 ] Kappler A, Newman D K. Formation of Fe( III )-minerals by Fe( II )-oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68 ( 6 ): 1217-1226.
- [ 36 ] Benz M, Brune A, Schink B. Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria[J]. Archives of Microbiology, 1998, 169 ( 2 ): 159-165.
- [ 37 ] Kappler A, Schink B, Newman D K. Fe( III ) mineral formation and cell encrustation by the nitrate - dependent Fe( II ) - oxidizer strain BoFeN<sub>1</sub>[J]. Geobiology, 2005, 3 ( 4 ): 235-245.
- [ 38 ] Straub K L, Benz M, Schink B, et al. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62( 4 ): 1458-1460.
- [ 39 ] Bai Y H, Yang T T, Liang J S, et al. The role of biogenic Fe-Mn oxides formed *in situ* for arsenic oxidation and adsorption in aquatic ecosystems[J]. Water Research, 2016, 98: 119-127.
- [ 40 ] Sharma V K, Sohn M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation[J]. Environment International, 2009, 35 ( 4 ): 743-759.
- [ 41 ] Miyata N, Tani Y, Sakata M, et al. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2007, 104 ( 1 ): 1-8.

- [ 42 ] Meng Y T, Zheng Y M, Zhang L M, et al. Formation and reactions of biogenic manganese oxides with heavy metals in environment[J]. *Environmental Science*, 2009, 30 ( 2 ): 574–582. [孟佑婷, 郑袁明, 张丽梅, 等. 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用[J]. *环境科学*, 2009, 30 ( 2 ): 574–582.]
- [ 43 ] Zhou D H, Kim D G, Ko S O. Heavy metal adsorption with biogenic manganese oxides generated by *Pseudomonas putida* strain MnB<sub>1</sub>[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 24: 132–139.
- [ 44 ] Zhou N N. Formation of biomanganese oxide and its adsorption and oxidation of arsenic and antimony[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014. [周娜娜. 生物氧化锰的形成及其对砷锑的吸附氧化作用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.]
- [ 45 ] Liang J S, Bai Y H, Hu C Z, et al. Research progress of biogenic manganese oxides and application potential in water treatment process[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2013, 19 ( 1 ): 11–19. [梁金松, 柏耀辉, 胡承志, 等. 锰生物氧化的研究进展及在水处理中的应用[J]. *应用与环境生物学报*, 2013, 19 ( 1 ): 11–19.]
- [ 46 ] Geen H H. Description of a bacterium which oxidizes arsenite to arsenate, and of one which reduces arsenate to arsenite, isolated from a cattle-dipping tank[J]. *South African Journal of Science*, 1918 ( 14 ): 465–467
- [ 47 ] Fan H, Su C, Wang Y, et al. Sedimentary arsenite-oxidizing and arsenate-reducing bacteria associated with high arsenic groundwater from Shanyin, Northwestern China[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2008, 105 ( 2 ): 529–539.
- [ 48 ] Quéméneur M, Heinrich-Salmeron A, Muller D, et al. Diversity surveys and evolutionary relationships of aoxB genes in aerobic arsenite-oxidizing bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74 ( 14 ): 4567–4573.
- [ 49 ] Wang G J, Wang Q, Chen F, et al. Research progress of microbial arsenite oxidation regulation [J]. *Journal of Microbiology*, 2014, 34 ( 5 ): 1–7. [王革娇, 王倩, 陈芳, 等. 微生物砷氧化调控研究进展[J]. *微生物学杂志*, 2014, 34 ( 5 ): 1–7.]
- [ 50 ] Andrianisa H A, Ito A, Sasaki A, et al. Biotransformation of arsenic species by activated sludge and removal of bio-oxidised arsenate from wastewater by coagulation with ferric chloride[J]. *Water Research*, 2008, 42 ( 19 ): 4809–4817.
- [ 51 ] Alam R, McPhedran K N. Applications of biological sulfate reduction for remediation of arsenic – A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 932–944.
- [ 52 ] Kirk M F, Roden E E, Crossey L J, et al. Experimental analysis of arsenic precipitation during microbial sulfate and iron reduction in model aquifer sediment reactors[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 ( 9 ): 2538–2555.
- [ 53 ] Rodriguez-Freire L, Sierra-Alvarez R, Root R, et al. Biomineralization of arsenate to arsenic sulfides is greatly enhanced at mildly acidic conditions[J]. *Water Research*, 2014, 66: 242–253.
- [ 54 ] Sun J, Quicksall A N, Chillrud S N, et al. Arsenic mobilization from sediments in microcosms under sulfate reduction[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 254–261.
- [ 55 ] Altun M, Sahinkaya E, Durukan I, et al. Arsenic removal in a sulfidogenic fixed-bed column bioreactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 269: 31–37.
- [ 56 ] Saalfeld S L, Bostick B C. Changes in iron, sulfur, and arsenic speciation associated with bacterial sulfate reduction in ferrihydrite-rich systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 ( 23 ): 8787–8793.
- [ 57 ] Sahinkaya E, Yurtsever A, Toker Y, et al. Biotreatment of As-containing simulated acid mine drainage using laboratory scale sulfate reducing upflow anaerobic sludge blanket reactor[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 75: 133–139.
- [ 58 ] Briones-Gallardo R, Escot-Espinoza V M, Cervantes-González E. Removing arsenic and hydrogen sulfide production using arsenic-tolerant sulfate-reducing bacteria[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14 ( 3 ): 609–622.
- [ 59 ] Kocar B D, Borch T, Fendorf S. Arsenic repartitioning during biogenic sulfidization and transformation of ferrihydrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 ( 3 ): 980–994.
- [ 60 ] Le Pape P, Battaglia-Brunet F, Parmentier M, et al. Complete removal of arsenic and zinc from a heavily contaminated acid mine drainage via an indigenous SRB consortium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321 ( 5 ): 764–772.
- [ 61 ] Rodriguez-Freire L, Moore S E, Sierra-Alvarez R, et al. Arsenic remediation by formation of arsenic sulfide minerals in a continuous anaerobic bioreactor[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2016, 113 ( 3 ): 522–530.
- [ 62 ] Bostick B C, Fendorf S. Arsenite sorption on troilite ( FeS ) and pyrite ( FeS<sub>2</sub> ) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 ( 5 ): 909–921.
- [ 63 ] Liu F J, Zhang G P, Liu S R, et al. Bioremoval of arsenic and antimony from wastewater by a mixed culture of sulfate-reducing bacteria using lactate and ethanol as carbon sources[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 126: 152–159.
- [ 64 ] Burton E D, Johnston S G, Kocar B D. Arsenic mobility during flooding of contaminated soil: The effect of microbial sulfate reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 ( 23 ): 13660–13667.

- [ 65 ] Yan L, Lin Z J, Wang X, et al. Effects of organic manure fertilizers and its amendment of sulfates on availability of arsenic and cadmium in soil-rice system[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 ( 3 ): 667–679. [严露, 林朝君, 王欣, 等. 有机肥及复配硫酸盐对土壤-水稻系统砷镉有效性的调控[J]. *土壤学报*, 2020, 57 ( 3 ): 667–679.]
- [ 66 ] He Z F, Zhang Q Y, Wei Z, et al. Simultaneous removal of As ( III ) and Cu ( II ) from real bottom ash leachates by manganese-oxidizing aerobic granular sludge : Performance and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134510.
- [ 67 ] Catelani T, Perito B, Bellucci F, et al. Arsenic uptake in bacterial calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 222: 642–654.
- [ 68 ] Hohmann C, Morin G, Ona-Nguema G, et al. Molecular-level modes of As binding to Fe ( III ) ( oxyhydr ) oxides precipitated by the anaerobic nitrate-reducing Fe ( II ) -oxidizing *Acidovorax* sp. strain BoFeN<sub>1</sub>[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 ( 17 ): 4699–4712.
- [ 69 ] Hohmann C, Winkler E, Morin G, et al. Anaerobic Fe ( II ) -oxidizing bacteria show as resistance and immobilize as during Fe ( III ) mineral precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 ( 1 ): 94–101.
- [ 70 ] Singh A L, Singh V K, Yadav A. Arsenic sequestration by manganese-oxidizing acinetobacter sp[J]. *Indian Journal of Biotechnology*, 2016, 15 ( 4 ): 525–530
- [ 71 ] Katsoyiannis I A, Zouboulis A I, Jekel M. Kinetics of bacterial as ( III ) oxidation and subsequent as ( V ) removal by sorption onto biogenic manganese oxides during groundwater treatment[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 ( 2 ): 486–493.
- [ 72 ] He Z F, Zhang Q Y, Wei Z, et al. Multiple-pathway arsenic oxidation and removal from wastewater by a novel manganese-oxidizing aerobic granular sludge[J]. *Water Research*, 2019, 157: 83–93.
- [ 73 ] Keimowitz A R, Mailloux B J, Cole P, et al. Laboratory investigations of enhanced sulfate reduction as a groundwater arsenic remediation strategy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 ( 19 ): 6718–6724.
- [ 74 ] Teclu D, Tivchev G, Laing M, et al. Bioremoval of arsenic species from contaminated waters by sulphate-reducing bacteria[J]. *Water Research*, 2008, 42 ( 19 ): 4885–4893.
- [ 75 ] Lin H, Li Z, He Y H, et al. Advances in treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria[J]. *Environmental Protection Science*, 2019, 45 ( 5 ): 25–31. [林海, 李真, 贺银海, 等. 硫酸盐还原菌治理酸性矿山废水研究进展[J]. *环境保护科学*, 2019, 45 ( 5 ): 25–31.]
- [ 76 ] Xu S, Zhang D C, Wu M, et al. Application of sulfate-reducing bacteria in treating acid mine wastewater[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2018, 9 ( 1 ): 92–97. [徐师, 张大超, 吴梦, 等. 硫酸盐还原菌在处理酸性矿山废水中的应用[J]. *有色金属科学与工程*, 2018, 9 ( 1 ): 92–97.]
- [ 77 ] Achal V, Pan X L, Fu Q L, et al. Biomineralization based remediation of As ( III ) contaminated soil by *Sporosarcina ginsengisoli*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201/202: 178–184.
- [ 78 ] Xu Y B, Qian C X, Lu Z W. Remediation of heavy metal contaminated soils by bacteria biomineralization[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7 ( 7 ): 2763–2768. [许燕波, 钱春香, 陆兆文. 微生物矿化修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2013, 7 ( 7 ): 2763–2768.]
- [ 79 ] Wang Z S, Wang X J, Chen X P, et al. The effect of microbial iron oxidation on arsenic mobility and transformation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31 ( 2 ): 328–333. [王兆苏, 王新军, 陈学萍, 等. 微生物铁氧化作用对砷迁移转化的影响[J]. *环境科学学报*, 2011, 31 ( 2 ): 328–333.]
- [ 80 ] He Z F, Li Z Y, Zhang Q Y, et al. Simultaneous remediation of As ( III ) and dibutyl phthalate ( DBP ) in soil by a manganese-oxidizing bacterium and its mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 837–844.
- [ 81 ] Xiao A W, Li W C, Ye Z H. Effects of Fe-oxidizing bacteria ( FeOB ) on iron plaque formation, As concentrations and speciation in rice ( *Oryza sativa* L. ) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 190: 110136.
- [ 82 ] Jia Y, Bao P, Zhu Y G. Arsenic bioavailability to rice plant in paddy soil : Influence of microbial sulfate reduction[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15 ( 9 ): 1960–1967.
- [ 83 ] 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.
- [ 84 ] Zou L N. Effect of sulfur fertilizer and pig manure on the migration and transformation of arsenic in soil-rice system and microbial mechanism[D]. Hangzhou : Zhejiang University, 2018. [邹丽娜. 硫肥和猪粪肥对土壤-水稻系统砷迁移转化的影响及微生物作用机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.]
- [ 85 ] Zhou J X. Research on the characteristics of manganese oxide and oxidative detoxification of arsenic in deep sea bacteria[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011. [周静晓. 深海细菌锰氧化物特性和对砷的氧化解毒研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.]
- [ 86 ] Wilkin R T, Wallschläger D, Ford R G. Speciation of arsenic in sulfidic waters[J]. *Geochemical Transactions*, 2003, 4: 1.

- [ 87 ] Kaksonen A H, Puhakka J A. Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2007, 7 ( 6 ): 541–564.
- [ 88 ] Okibe N, Koga M, Morishita S, et al. Microbial formation of crystalline scorodite for treatment of As ( III ) -bearing copper refinery process solution using *Acidianus brierleyi*[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 143: 34–41.
- [ 89 ] Larese-Casanova P, Haderlein S B, Kappler A. Biomineralization of lepidocrocite and goethite by nitrate-reducing Fe( II )-oxidizing bacteria: Effect of pH, bicarbonate, phosphate, and humic acids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 ( 13 ): 3721–3734.
- [ 90 ] Zhang Q. Formation of biomanganese oxide and its interaction with arsenic[D]. Linfen, Shanxi: Shanxi Normal University, 2013. [张琼. 生物氧化锰的形成及其与砷的交互作用[D]. 山西临汾: 山西师范大学, 2013.]
- [ 91 ] Jiang L H, Liu X D, Yin H Q, et al. The utilization of biomineralization technique based on microbial induced phosphate precipitation in remediation of potentially toxic ions contaminated soil : A mini review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 191: 110009.
- [ 92 ] Achal V, Pan X, Zhang D Y. Remediation of copper-contaminated soil by *Kocuria flava* CR1, based on microbially induced calcite precipitation[J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37 ( 10 ): 1601–1605.
- [ 93 ] Labastida-Núñez I, Lázaro I, Celis L B, et al. Kinetic of biogenic sulfide production for microbial consortia isolated from soils with different bioaccessible concentrations of lead[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013, 10 ( 4 ): 827–836.
- [ 94 ] Okibe N, Koga M, Sasaki K, et al. Simultaneous oxidation and immobilization of arsenite from refinery waste water by thermoacidophilic iron-oxidizing archaeon, *Acidianus brierleyi*[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 48: 126–134.
- [ 95 ] Govarthanan M, Mythili R, Kamala-Kannan S, et al. In-vitro bio-mineralization of arsenic and lead from aqueous solution and soil by wood rot fungus, *trichoderma* sp[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 699–705.
- [ 96 ] Saunders J A, Lee M K, Shamsudduha M, et al. Geochemistry and mineralogy of arsenic in ( natural ) anaerobic groundwaters[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23 ( 11 ): 3205–3214.

( 责任编辑：陈荣府 )