

锑污染土壤微生物修复机制研究进展

许瑞¹, 南小龙², 蒋国清², 覃金宁², 何友宇², 熊作胜², 姜必广², 王宾海², 李骞^{1*}

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
2. 湖南省核工业地质局三〇六大队, 湖南 长沙 410083

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)04-0023-12
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.04.004

摘要 锑(Sb)是一种有毒的类金属, 由于Sb的广泛使用和采矿活动, 大量的Sb释放到土壤环境中, 对人类和生态系统健康构成了严重威胁。微生物修复作为一种环境友好且成本低廉的土壤修复技术, 在Sb污染土壤修复中的应用受到广泛关注。讨论了土壤系统特征对Sb行为的影响, 着重讨论了土壤理化性质对Sb迁移转化行为的影响。综述了近年来微生物修复Sb污染土壤机制的研究进展, 特别是微生物氧化、还原、吸附和甲基化等。重点分析了微生物作用与土壤系统中存在的铁锰(氢)氧化物吸附相关联的可行性, 这种以铁锰(氢)氧化物为基础的技术可能是一种修复Sb污染土壤的有效方法。

关键词 锑污染土壤; 微生物修复; 铁锰(氢)氧化物; 迁移转化; 吸附

引言

锑(Sb)广泛存在于土壤、水体和大气中。Sb在环境中可以以四种价态(-III、0、III和V)存在, 其中Sb(III)和Sb(V)是最普遍的。在好氧环境中, Sb(V)为优势种, 主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 的形式存在; 在缺氧条件下以Sb(III)为主, 主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 的形式存在^[1]。此外, Sb也以有机化合物(甲基化物种)形式存在^[2]。Sb是生物体内一种非必需的有毒微量类金属元素。长期暴露在高浓度的Sb污染环境中会产生一系列人类健康风险, 人体摄入过量Sb可能会导致呕吐、腹泻、皮疹、心脏和呼吸道等疾病^[3,4]。因此, Sb及其化合物已被美国环境保护署(EPA)和欧盟委员会(CEC)列为重点污染物^[5]。

环境中的Sb污染是由自然和人为活动造成的。自然来源包括火山活动和含Sb地壳岩石和矿物的风化^[6]; 人为活动来源主要是采矿和冶炼^[7]。此外, Sb也被广泛用于制造阻燃剂、轻武器弹药、半导体、二极管、电池、合金、颜料和催化剂等, 从而加速了Sb到环境中的释放^[3]。全球每年Sb产量超过 1.3×10^6 t, 主要生产国为中国、俄罗斯、塔吉克斯坦和玻利维亚等。

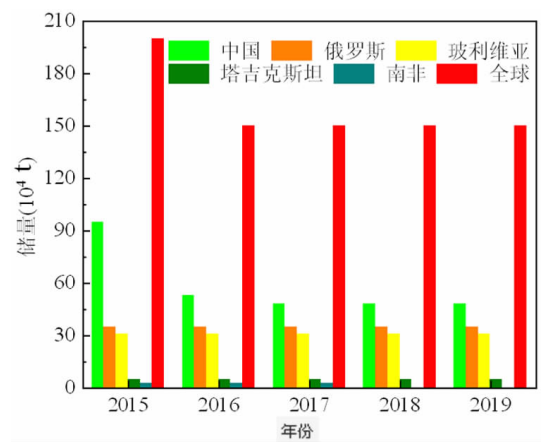


图1 世界各国Sb储量(数据来源: 美国地质调查局, USGS)
Fig. 1 Sb reserves of each country in the world

图1显示了近5年来世界各国Sb储量。中国作为全球最大的Sb生产国, 拥有世界上最丰富的Sb资源, 包括114个Sb矿^[8], 约占全球Sb总储量的52%。我国Sb资源储量最大的省份是湖南, 该省冷水江市锡矿山是全球最大的Sb矿, Sb年产量占全国的三分之一, 素有“世界锑都”之称。总体来说, 我国Sb污染土

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFE0110200); 湖南省自然资源科技计划项目(2020-21); 云南省科技计划项目(2018ZE001)

作者简介: 许瑞(1994-), 男, 甘肃武威人, 博士研究生, 研究方向: 生物法修复矿区重金属污染土壤, E-mail: ruixu1923@csu.edu.cn。

通信作者: 李骞(1975-), 男, 甘肃静宁人, 博士, 教授, 研究方向: 贵金属冶金及矿产资源综合利用。E-mail: csuliqian@126.com。

壤中主要集中在采矿和冶炼领域。例如,锡矿山已开采多年,大量的废水、矿渣和碱渣被排放到附近环境中,造成了严重的环境污染和生态破坏^[8]。因此,开发高效、环保的 Sb 污染土壤修复技术已成为近年来国内外研究者研究的热点。

目前,我国污染土壤修复技术体系主要由物理、化学和生物修复技术组成,主要包括化学法(土壤淋洗、固化/稳定化、氧化/还原、离子拮抗等)^[9-12],物理法(电动修复、热处理等)^[13,14]和生物法(植物修复,微生物修复等)^[15,16]。虽然物理化学法具有周期短、操作简单、适应范围广等优势,但也存在成本高、二次污染、对土壤扰动大等不足,故而不能广泛应用。生物技术由于其低成本、可持续、环境友好等特点,在 Sb 污染土壤修复中的应用越来越受到重视,尤其是微生物介导法^[17]。微生物群落是土壤生态系统中最具多样性和优势的生物类群。据报道,微生物的代谢活动负责周期表中大约 1/3 元素的转化^[18]。尽管 Sb 具有毒性,但许多微生物仍能在 Sb 污染的环境中生存和繁衍。Luo 等^[19]利用宏基因组学和 PCR 技术对 As 和 Sb 污染土壤中微生物基因的表达进行了表征。结果发现,与 As 和 Sb 循环相关的功能基因(如 *arsC*、*arrA*、*aioA* 和 *arsB*)的分布、多样性和丰度与 As 和 Sb 浓度呈正相关。Majzlan 等^[20]在富含 Sb 的尾矿中发现 *Sphingomonas*, *Caulobacter*, *Janthinobacterium*, *Geobacter*, *Rhodoferrax* 和 *Sulfuricurvum* 等多个菌属具有较高的丰度。此外,有些细菌可以通过微生物氧化还原 Sb 获得能量并支持其生长^[21]。上述结果表明,微生物对 Sb 具有耐受性,其可能在 Sb 的生物地球化学循环中起着关键作用。虽然 Sb 和 As 在毒理学、物理和化学性质上有一些相似之处,但对 Sb 生物转化的研究仍然非常有限。另外,目前还不清楚 Sb 污染环境中地球化学因素对 Sb 行为的影响。因此,了解土壤理化性质对 Sb 行为的影响以及微生物与 Sb 的相互作用机制,对于进一步开发 Sb 污染土壤的微生物修复策略具有重要意义。

近年来大多数综述文章都集中在环境中 Sb 的毒理性和生物利用度等方面,关于微生物与 Sb 相互作用的分子机制的综述较少。本综述的主要内容如下:(1)概述了土壤理化性质对 Sb 迁移转化行为的影响;(2)介绍了 Sb 对土壤生物的毒性效应;(3)讨论了微生物对 Sb 的抗性及其解毒机理;(4)分析了 Sb 污染土壤的微生物修复技术及机理。

1 土壤理化性质对 Sb 迁移转化行为的影响

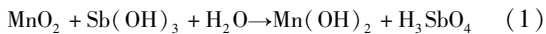
土壤重金属的行为(迁移、转化、生物利用度和毒性等)与土壤理化性质(如 pH、氧化还原电位及其他无

机或有机物等)密切相关^[22]。因此,了解土壤理化性质如何影响 Sb 的形态转化、吸附和迁移对于准确评估 Sb 污染土壤的风险及生物修复 Sb 污染土壤具有重要指导意义。

在含氧或轻度还原土壤系统中,Sb(III)热力学不稳定,Sb 主要以 Sb(V)的形式存在^[23]。这主要是由于 Sb 污染土壤系统中通常存在铁锰(氢)氧化物发生氧化作用或溶解态硫化物缓慢的还原动力学及络合作用^[24]。在缺氧土壤系统中,Sb(III)占主导地位^[25]。此时,微生物逐渐被迫选择能量较低的末端电子受体进行呼吸反应^[2]。Mitsunobu 等^[26]考察了日本某尾矿土壤中 Sb 的氧化形态。研究表明,Sb 以 Sb(V)的形式存在,其氧化电位范围分布广泛($E_h = 360 \sim 140 \text{ mV}$, pH 8);Sb 与土壤中含 Fe 物质丰度呈正相关,土壤中 Sb 的主相为 Fe(III)氢氧化物。综上,Sb(III)更容易在较低的 E_h 值下被氧化为 Sb(V),Sb(V)在好氧环境中比 Sb(III)更稳定。Steely 等^[27]研究了靶场土壤和被砷酸铅农药污染的苹果园土壤中 Sb(III)和 Sb(V)与腐殖酸(HA)之间的关系。结果发现,Sb 会与 HA 发生络合作用,HA 具有阻止 Sb 在土壤中迁移的能力,且有利于 Sb(III)转化为毒性较小的 Sb(V)。Karimian 等^[28]指出在有机物质存在的还原条件下,Fe(II)的生成可能导致初始亚稳态 $\text{HA} - \text{Sb(V)} - \text{Fe(III)}$ 相迅速转变为更稳定的相,从而降低了土壤中 Sb 的迁移率。此外,在土壤系统中,Sb(V)的迁移率在很大程度上受 pH 的影响^[29],即 Sb(V)的迁移率在较高的 pH 值下增加。这主要是由于土壤中的 Sb(OH)_6^- 阴离子与黏土、铁或铝的含水氧化物和有机质的表面负电荷基团之间存在静电排斥现象。

金属氧化物是土壤中一类重要的矿物,通常具有纳米尺寸,对金属污染物的反应活性较高。针铁矿广泛存在于土壤和沉积物中,其对有毒金属(胶体)在环境的转化和迁移起着重要作用^[30]。Fan 等^[30]考察了溶液 pH、针铁矿含量、HA 等环境因素对光诱导亚铈酸盐氧化的影响。结果表明,在光照条件下,亚铈酸盐可被针铁矿吸附和氧化,从而降低了环境风险。Tighe 和 Lockwood^[31]报道了在 pH 值为 2.5 ~ 7 时,95% 的 Sb(V)会被非晶形氢氧化铁吸附,pH 值在 4 左右时达到最大吸附量。同样,赤铁矿的表面结合位点对 Sb(V)的吸附能力较强,在 pH 4 时吸附能力最强^[32]。此外,有机物可能通过竞争吸附位点、静电作用和形成络合物影响金属的迁移率^[33]。据报道,土壤中存在的金属(氢)氧化物对 Sb 具有很强的吸附能力,且吸附能力强弱依次为 $\text{MnOOH} > \text{Al(OH)}_3 > \text{FeOOH}$ 。吸附过程中,pH 对 Sb 吸附程度影响较大,在酸性条件下吸附效果较好。随着 pH 值增加到 6 以上,吸附量逐渐减少^[2]。

当 pH 值低于 6 时,超过 80% 的 Sb(III) 被上述三种物质固定^[34]。同时,阳离子和阴离子的存在可以通过影响金属浓度和 pH 等促进或抑制 Sb 吸附^[35,36]。利用光谱技术与 DFT 计算相结合已发现一些吸附体内部复合物的形成,如水合氧化铁对 Sb 的吸附主要以单齿单核与双齿双核两种构型存在^[37,38];Sb(V) 主要吸附于水钠锰矿边缘位点,形成单齿单核络合构型^[39];铝氢氧化物吸附 Sb 的构型为双齿双核^[40]。这些吸附复合体在环境中非常稳定,很难解吸^[41]。此外,缺氧环境下,锰的氧化物可以氧化 Sb(III),反应过程可以表示为^[42]:



Bagherifam 等^[43]发现,天然的锰氧化物能够降低农业土壤中 Sb 的流动性和生物利用度。Xu 等^[44]发现氧化锰的主要作用是将 Sb(III) 氧化为 Sb(V),而氧化铁的主要作用是吸附 Sb(V)。Fu 等^[45]利用 X 射线吸收精细结构(XAFS)研究了氧化锰(IV)在土壤中对 Sb(III) 的氧化作用,发现氧化锰(IV)在氧化 Sb(III) 过程中起着重要作用。Belzile 等^[42]发现无论是天然的还是合成的 Fe 氢氧化物,都可以在短时间内有效地将全部 Sb(III) 转化为 Sb(V)。然而,在氧化过程中,微生物并没有发挥重要的催化作用,而是在 Fe 氢氧化物表面进行了电子的非生物转移。总体反应可以表示为:

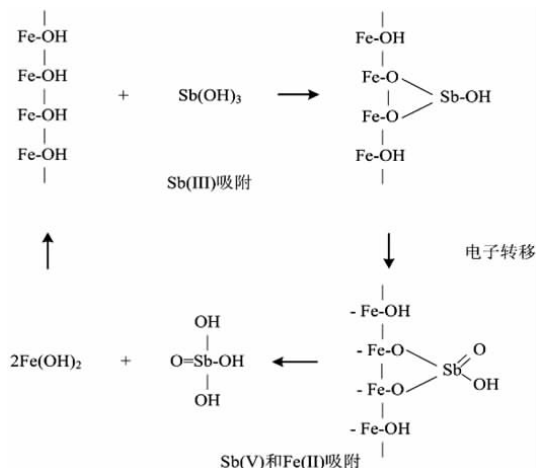
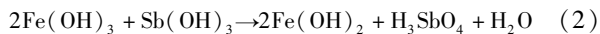


图2 Sb(III)吸附,电子转移及 Sb(V)和 Fe(II)吸附反应示意图^[41]

Fig. 2 Schematic representation of the surface reaction involving adsorption of Sb(III), electron transfer and release of Sb(V) and Fe(II) species^[41]

如图2所示,可能的反应机制可概括为:(1) Fe(III)氢氧化物吸附亚锑酸盐并在其表面形成一个复合物(一个 Sb(III) 占据两个 Fe(III) 位点);(2) Sb 的

两个电子转移到 Fe 原子上;(3) 氧化 Sb(V) 和还原 Fe(II) 的释放。因此,土壤中天然存在的铁锰等(氢)氧化物对 Sb 的吸附和氧化是一种天然的解毒过程。

综上所述,土壤氧化还原电位会影响 Sb 在土壤中的存在价态,进而影响 Sb 的毒性和溶解度;土壤有机质(腐殖质)和金属(氢)氧化物可以氧化或固定 Sb,从而在一定程度上降低了 Sb 的活性和迁移能力;土壤 pH 值可以促进金属(氢)氧化物对 Sb 的吸附固定。因此,研究不同地区、不同土壤类型中 Sb 及其化合物与土壤中矿物和有机物之间的平衡关系以及不同土壤条件(pH、氧化还原电位等)下 Sb 的迁移转化规律,可以为有效地选择和使用 Sb 污染土壤修复的方法提供理论依据和技术支持。

2 Sb 对土壤微生物的毒性效应

Sb 进入土壤生态系统后,会通过 Sb 自身的毒性作用或与土壤多介质组分的交互作用,对土壤生态系统构成污染胁迫。微生物过程在维持土壤功能和健康方面起着关键作用,但微生物过程对环境因子的变化极其敏感^[46]。Sb 的迁移率和毒性很大程度上取决于其氧化形态^[22]。因此,微生物转化 Sb 可以影响 Sb 在土壤环境中的毒性;同样,Sb 又会对微生物产生生态效应(如生物量、基本呼吸速率、酶活性、群落结构和生化过程等),而负面生态效应会导致土壤微生物多样性失衡,从而影响土壤功能^[47,48]。许多研究已经证明,土壤酶活性可以作为重金属污染物不利影响的敏感指标^[49,50]。例如,Sb 会影响土壤氮循环,主要表现为脲酶和脱氢酶活性的下降^[51]。研究表明,Sb(III) 会影响 *A. tumefaciens* GW4 的 Ars 抗性、Sb(III) 氧化酶 AnoA、磷酸盐代谢、碳水化合物运输和代谢以及脂类、嘌呤和氨基酸的代谢^[3]。此外,Sb(III) 对巯基有很强的亲和力,可以在生物反应中代替磷,说明 Sb 会抑制 DNA 复制和微生物代谢过程^[52],甚至会导致细菌 DNA 突变^[53]。Sb 及其化合物还会破坏细胞内离子平衡,引起细胞缺氧^[54]。Obiakor 等^[55]发现,在短期暴露(2 ~ 6 h)条件下,Sb(III) 对 *A. brasilense* Sp7 的毒性是 Sb(V) 的 10 倍左右。这可能与两种价态的 Sb 在细胞中的渗透能力和停留时间有关,Sb(III) 作为中间价态物质很容易通过自由扩散被水甘油通道转运而渗透细胞膜^[56]。尽管目前尚不清楚细胞对 Sb(V) 的转运机制^[57],但 Sb(III) 的易渗透性可以解释其比 Sb(V) 毒性相对更高的原因。An 和 Kim^[51]报道了在含 Sb(III) 的肉汤培养基中,*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* 和 *Streptococcus aureus* 的生长活性均受到了抑制。Murata 等^[58]也证明了在日本茨城县土壤中的 Sb(III) 会降低微生物的存活率。此外,不同价态的 Sb 对细菌和真菌

种群的影响不同,但不论 Sb(III) 和 Sb(V),其对土壤微生物种群抑制率的大小顺序为:细菌 > 真菌 > 放线菌^[59]。DiQuattro 等^[60]评估了锑酸盐对不同土壤中微生物群落和土壤生化功能的影响。结果发现,碱性土壤中,Sb(OH)₃在短期内严重抑制了土壤微生物丰度、多样性和功能,最终影响了土壤肥力。当 Sb 浓度过高时,Sb 氧化细菌细胞中 H₂O₂ 大量积累,H₂O₂ 可以通过多不饱和脂肪酸的过氧化作用对细胞膜的脂质层造成氧化损伤,并破坏细菌的代谢功能,从而抑制细菌的生长^[61]。

目前,有关 Sb 不同价态对土壤微生物的生态毒理效应的研究还相对较少。鉴于土壤微生物在维持生态系统整体服务功能方面发挥着重要作用,仍需进一步研究 Sb 对土壤微生物生长和代谢的毒性机理。

3 微生物对 Sb 的抗性机制

了解微生物对 Sb 的抗性机制是 Sb 污染土壤生物修复的关键。微生物会利用不同的途径来避免或减少细胞内 Sb 的毒性积累,其可以通过改变膜的组成或抑制摄取来增加耐受性。如首先抑制 Sb 进入细胞,若 Sb 进入细胞,则促使 Sb 主动从细胞中挤出,或在细胞内以无毒的形式将其隔离^[62]。生物外排是微生物为保护自身免受 Sb 的毒害而采取的最重要的措施之一。目前还没有发现微生物吸收 Sb 的专门通道,或许还没有进化出这样的通道,因为 Sb 不是微生物生长必需的微量元素^[63]。基于 As 和 Sb 之间相似的化学性质,通常认为它们具有相同的抗性机制。编码 As(III)/Sb(III)泵蛋白的 *arsB* 基因(*arsRDABC* 操纵子的成员)已被证明同时具有 As(III)和 Sb(III)抗性^[64,65]。*arsB* 编码一个 12 α 螺旋跨膜蛋白,该蛋白常与调节蛋白 ArsR、As(V)还原酶 ArsC、ATP 酶 ArsA 和转录抑制蛋白 ArsD 结合,将 As(III)和 Sb(III)挤出细胞^[66,67]。Butcher 等^[68]将 *T. ferrooxidans* 耐砷基因 *arsB* 和 *arsC* 克隆到缺失突变体 *ars* 的菌株 *Escherichia coli* 后,发现其对 Sb 的抗性增强。尽管 *ars* 基因源于专性嗜酸细菌,但其在大肠杆菌中同样具有抗性功能。Li 等^[66]从 Sb 矿区中分离除了 6 株 Sb(III)氧化菌,包括 *Acinetobacter* sp. JL7, *Comamonas* sp. JL25, *Comamonas* sp. JL40, *Comamonas* sp. S44, *Stenotrophomonas* sp. JL9 和 *Variovorax* sp. JL23。与其他 Sb(III)氧化菌相比, *Comamonas* sp. S44 对 As(III)的抗性较高,对 Sb(III)的抗性较低,分析该菌株的基因组发现了 4 个编码 As(V)还原酶蛋白的 *arsC* 基因,这可能与高 As(III)抗性有关。说明 *Comamonas* sp. S44 对 As 和 Sb 的抗性机制可能存在较大差异。据报道, Acr3p 及其同源物 YqcL 可以替代 ArsB 作为 Sb(III)的流出泵,且 Acr3p

主要存在于 *Actinobacteria* 和 *Alphaproteobacteria* 中^[69],但在古生菌和真核生物中也发现了 Acr3p,其中基因簇 *acr1*、*acr2* 和 *acr3* 负责 Sb(III)的抗性^[70]。Kang 等^[71]研究发现, *Agrobacterium tumefaciens* 5A 中 *acr3* 的缺失导致了 Sb(III)的敏感性增加。Ghosh 等^[72]发现 Sb(III)刺激了 *Saccharomyces cerevisiae* 中 *acr3* 的表达,其基因产物具有 Sb(III)的耐受性。

此外, Meng 等^[56]发现 As(III)和 Sb(III)可以通过水-甘油的跨膜输送蛋白通道 GlpF 进入大肠杆菌细胞,并通过 ArsB 载体蛋白催化 Sb(III)的外排。另外,在 *Saccharomyces cerevisiae* 中, GlpF 的同源物 Fps1p 也介导了 *Saccharomyces cerevisiae* 对 Sb(III)的吸收。 *fps1* 的缺失提高了 *Saccharomyces cerevisiae* 对 Sb(III)的耐受性,而该基因的组成性表达导致了超敏反应。当细胞暴露于 Sb(III)环境时, *fps1* 的表达被抑制,这表明一个协调的基因调控网络可以保护细胞免受 Sb(III)的毒性影响^[62]。ABC 超家族转运蛋白 Ycf1 也可以通过液泡隔离而获得 Sb(III)耐受性的性能^[73]。Kassa 等^[61]发现高浓度 Sb 会诱导 *Serratia marcescens* 抗氧化生物标志物如脯氨酸(PRO)、过氧化氢酶(CAT)、抗坏血酸过氧化物酶(APX)、过氧化物酶(POD)和超氧化物歧化酶(SOD)水平显著升高,使细菌适应环境压力。在 *Leishmania* 中, Sb(III)主要通过水-甘油通道蛋白 AQP1 进入细胞^[74]。一般来说, AQP1 的转录水平与 *Leishmania* 细胞中 Sb(III)的积累和敏感性水平相关^[75]。其中, ABC 转运蛋白 PGPR 和 ABCI4 参与了 Sb(III)-巯基外排,从而降低了细胞内 Sb(III)的积累^[72]。据报道, Sb(V)流入细胞的途径不同于 Sb(III)^[76]。然而,微生物对 Sb(V)的摄取机制仍不清楚。

4 微生物修复 Sb 污染土壤

近年来,微生物修复 Sb 污染土壤技术不断发展。整体而言,微生物修复机制与 Sb 形态、土壤理化性质和微生物种类及特性密切相关。其修复机理主要包括氧化、还原、吸附和甲基化等,各机理往往共同作用、相互影响。因此,对各机理及其相互作用进行定性定量解析仍然是目前研究的难点和热点。此外,由于微生物修复的复杂性,需要与多学科技术如代谢组学、转录组学、宏基因组学、基因工程等结合使用,以明确其修复机制,进而达到稳定修复效果。

4.1 生物氧化

Sb 在土壤中主要以 Sb(III)和 Sb(V)两种化学形态存在,虽然这两种价态的 Sb 都是有毒的,但 Sb(III)化合物的毒性是 Sb(V)化合物的 10 倍^[77]。因此,将

毒性较大的 Sb(III) 氧化为毒性较小的 Sb(V), 对 Sb 污染土壤修复具有重要意义。除了化学氧化剂 (H_2O_2 、碘酸盐、铁锰(氢)氧化物) 外, 微生物在 Sb(III) 氧化过程中也起着重要作用^[3,78]。

微生物对 Sb(III) 的氧化可以促进 Sb 污染物的沉淀和原位固定, 是一种很有潜力的污染土壤修复方法^[77]。到目前为止, 对介导 Sb(III) 氧化的细菌种类和分子机制的报道还较少。近年来, 已鉴定出 60 多种好氧 Sb(III) 氧化菌, 其中假单胞菌属、单胞菌属、农杆菌属和不动杆菌属占主导地位^[3,79]。Li 等^[80]发现了一种存在于 Sb(III) 氧化菌 *Agrobacterium tumefaciens* GW4 中的氧化还原酶 (AnoA)。敲除 *anoA* 基因会降低细菌对 Sb(III) 的抗性, 使其对 Sb(III) 氧化能力降低约 27%, 而 *anoA* 基因过表达的菌株可使 Sb(III) 氧化能力提高约 34%。此外, Li 等^[81]报道了 *aioAB* 是导致细胞周质中 Sb(III) 氧化的原因。若无 *aioAB*, 更多的 Sb(III) 进入细胞后, Sb(III) 氧化酶 AnoA 和参与细胞氧化应激反应的蛋白显著增加, 从而提高了 Sb(III) 的氧化效率。然而, 当这两个基因被破坏时, Sb(III) 氧化过程并没有完全停止, 这表明细菌氧化 Sb(III) 还有其他机制的存在^[82]。Nguyen 等^[77]从 Sb(III) 污染土壤中分离出 2 株 Sb(III) 氧化菌 (*Shinella* sp. NLS1 和 *Ensifer* sp. NLS4)。结果发现, 两种菌株均能在营养受限的条件下氧化 Sb(III)。其中, *Shinella* sp. NLS1 具有 *aioA* 基因, 可以充当亚锑酸盐氧化酶的功能, *Ensifer* sp. NLS4 不具有 *aioA* 基因, 但其能够在厌氧条件下以硝酸盐为电子受体对 Sb(III) 进行氧化, 说明 Sb(III) 生物氧化会通过不同的途径发生。Li 等^[66]报道了 6 种 Sb(III) 氧化细菌均未表现出 As(III) 氧化能力, 虽然 As 和 Sb 具有相似的理化性质。此外, *Comamonas* sp. S44 菌株的全基因组中未发现推测的 As(III) 氧化酶基因 *aioBA*。这与 Lehr 等^[83]报道的 *A. tumefaciens* 5A 的情况不同, 该菌株同时具有 As(III) 和 Sb(III) 氧化能力。这说明细菌氧化 Sb(III) 和 As(III) 存在不同的基因偶联。此外, Sb(III) 会诱导细菌的氧化应激反应, 会产生大量的 H_2O_2 , H_2O_2 可以作为氧化剂将 Sb(III) 氧化为 Sb(V)^[84]。一般来说, 生物有氧呼吸不可避免地伴随着活性氧 (ROS) 的产生。Wang 等^[82]提出了一种新的非酶介导的氧化机制, 即通过破坏 *Pseudomonas stutzeri* TS44 的 ROS-通路保护, 使 H_2O_2 积累并促进 Sb(III) 氧化为 Sb(V)。除过氧化氢酶外, 谷胱甘肽 (GSH) 也被认为是细菌氧化应激反应的重要组成部分^[85]。Liu 等^[85]发现 *Comamonas testosteroni* S44 对多种重金属具有抗性, 并且能够将有毒的亚锑酸盐 (Sb(III)) 氧化成毒性较小的锑酸盐 (Sb(V))。这可能是 Fe-S 组装转录因子 IscR 通过调节 IscS 介导的半胱氨

酸脱硫作用, 促进了 GSH 的形成。另外, Sb(III) 诱导 *iscR* 表达, *iscR* 的缺失降低了细胞 GSH 含量。这些结果表明氧化细菌 Sb(III) 受到 IscR 的调控。IscR 调控 Sb(III) 氧化的假设模型可概括为: (1) Sb(III) 可诱导细菌氧化应激反应, 产生 H_2O_2 ; (2) 在碱性条件下 H_2O_2 将 Sb(III) 氧化为 Sb(V); (3) IscR 参与调控 GSH 的形成。然后, H_2O_2 被过氧化氢酶 KatA 和 GSH 消耗, 这也可能影响细菌氧化 Sb(III)^[3]。

然而, 对厌氧菌氧化 Sb(III) 的认识还很有限。目前仅分离出几株厌氧或兼性厌氧 Sb(III) 氧化细菌^[77,78,86], 这些菌株利用硝酸盐作为电子受体氧化 Sb(III), 而氧化机制仍不清楚。Li 等^[78]发现在以硝酸盐为电子受体的缺氧条件下, *Sinorhizobium* sp. GW3 在培养过程中能够同时氧化 Fe(II) 和 Sb(III); 然而, 在 Fe(II) 和硝酸盐同时存在的情况下, Sb(III) 氧化速率明显提高。除 Sb(III) 氧化菌外, 其他氧化性微生物也能间接促进 Sb(III) 在自然环境中的氧化。Bai 等^[87]报道了 Mn 氧化细菌 *Pseudomonas* sp. QJX-1 能够氧化 Mn(II) 形成生物源 Mn 氧化物 (BMO), BMO 可以将 Sb(III) 氧化为 Sb(V), 但只有 Sb(III) 氧化生成的 Sb(V) 离子能被进一步吸附到 BMO 表面。

综上所述, 不论在有氧和缺氧环境, Sb(III) 都可以被土壤中的微生物和铁锰(氢)氧化物等轻易氧化, 这也解释了土壤中 Sb(III) 浓度较低的原因。因此, 未来对 Sb(III) 生物地球化学氧化的研究可以集中在更为复杂的自然环境中。

4.2 生物还原

微生物对 Sb(V) 还原是 Sb 在生物地球化学循环中不可缺少的过程。这些微生物过程影响了 Sb 的环境形态和迁移能力。迄今为止, 大多数生物修复 Sb 污染土壤的研究主要集中于 Sb(III) 氧化^[25,66,88], 对生物还原法修复 Sb 污染土壤的研究相对较少。根据热力学平衡计算, Sb(V) 在水溶液中以 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (锑酸盐) 的形式存在, 且在含氧土壤系统中相对稳定, 而在还原条件下主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (亚锑酸盐) 的形式存在^[89]。土壤中 Sb(V) 还原为 Sb(III) 的过程已被证明可以与 Fe(II) 的氧化进行非生物耦合^[90,91], 但该过程也被证明是由微生物催化进行的^[92,93]。土壤环境中普遍存在 Sb 氧化还原物被铁锰(氢)氧化物吸附的现象^[2,94], 在淹水条件下会通过还原作用溶解释放 Sb。在还原条件下, Sb(V) 会被转化为 Sb(III), 而后者更容易与铁(氢)氧化物结合而被固定^[7]。因此, 生物还原 Sb(V) 是一种很有前途的生物修复策略。Hockmann 等^[95]研究表明, 在厌氧石灰性土壤中, 本地微生物可以迅速将 Sb(V) 还原为 Sb(III), 生成的 Sb(III)

随后与铁(氢)氧化物表面结合,使 Sb 固定。Lai 等^[96]证明了 *Rhizobium* 可以利用 H_2 作为唯一电子供体将 Sb(V) 还原生成 Sb(III) 沉淀(Sb_2O_3)。Wang 等^[97]首次论证了硫酸盐还原菌(SRB)可以将 Sb(V) 还原为 Sb(III),将硫酸盐离子转化为硫化物并与 Sb(III) 形成络合物作为沉淀的可行性。Kulp 等^[93]报道了在缺氧沉积物中 Sb(V) 的厌氧细菌还原作用。结果发现利用乙酸或乳酸作为电子供体可以将 Sb(V) 还原成 Sb(III) 并与硫化物络合析出沉淀。Nguyen 等^[98]从氧化锑生产工厂附近采集的沉积物样本中分离出一株 Sb 还原细菌 JUK-1,其在生长过程中会生成 $Sb(OH)_3$ 的沉淀。Abin 和 Hollibaugh^[99]利用转录组学在 *Desulfuribacillus stibiiarsenatis* MLFW-2T 中发现了第一个呼吸型 Sb(V) 还原酶。该酶属于二甲亚砷还原酶(DMSOR)家族,它包含多种能够还原硝酸盐、砷酸盐、硒酸盐、高氯酸盐以及氧化甲酸盐、亚砷酸盐和亚硝酸盐的蛋白^[100]。Shi 等^[101]采用宏基因组学和元转录组学的方法来揭示生物反应器中的 DMSOR 家族基因是否具有将 Sb(V) 还原的潜力。研究发现,一些 DMSOR 家族基因(*sbrA* 还原酶基因)高度转录,含有 *sbrA* 的假定操纵子包括编码 c 型细胞色素的基因、响应调节因子和铁氧化还原蛋白,它们共同实现 Sb(V) 还原。然而,目前关于细菌还原 Sb(V) 的分子机制尚不清楚,参与这一反应的酶也尚未确定。

此外,土壤环境中 Sb 的迁移率通常会受到与铁矿物吸附或共沉淀作用的影响^[1,102,103]。铁氧化物的形成和矿物相转化对 Sb 的迁移性起着重要作用^[104,105]。研究表明,除 Sb(V) 还原菌外,微生物对 Fe(III) 的还原也会对 Sb 的迁移率产生很大的影响^[7,106]。Li 等^[78]证实了由微生物(*Sinorhizobium* sp. GW3)介导产生的含 Fe(III) 的沉淀物可以有效地氧化和固定 Sb(III)。Burton 等^[107]发现异化的 Fe(III) 还原菌 *Shewanella putrefaciens* (CN-32) 介导的 Fe(III) 还原有助于在还原环境中固定 Sb(V)。Arsic 等^[25]也发现了微生物介导的 Fe(III) 还原似乎与污染沉积物中 Sb 流动性的降低有关。

在之前的研究中,微生物 Fe(III) 还原对 Sb 迁移率的影响很少被单独考虑(即在微生物还原的 Fe(III) 是唯一一终端电子的条件下)。这些影响主要是从微生物介导的复杂环境中(例如在天然土壤和沉积物中)的研究中推断出来的。在自然环境中,微生物对 Fe(III)、Mn(IV) 和 Sb(V) 还原通常同时发生,这可能会使得 Sb 与铁矿物组合发生变化,从而导致 Sb 的滞留^[107]。因此,研究 Fe(III)、Mn(IV) 微生物还原与 Sb(III) 的反应过程,并进一步研究其在特定条件下(好氧、缺氧、其他还原性金属离子存在)的反应机理,有助

于阐明 Sb 在土壤环境中的行为。这也可能是一种修复土壤中 Sb 污染的有效方法。

4.3 生物吸附

在微生物与 Sb 的相互作用过程中,生物吸附是第一步^[108]。研究表明,环境微生物(如细菌、真菌、藻类)可以吸附和固定多种重金属^[109,110]。Sb 的生物吸附机制主要是由于细胞壁上存在的羧基、羟基和氨基官能团通过静电吸引、离子交换和络合等方式吸附和固定 Sb^[17,111]。Gu 等^[112]从尾矿中分离到一种新型细菌(*Acinetobacter* sp. JH7),发现 *Acinetobacter* sp. JH7 可以吸附 Sb(III)。红外光谱分析表明,-OH, C-N 和 C-O 等官能团可能参与了 Sb(III) 的生物吸附。Zhang 等^[113]发现 *Synechocystis* sp. 可以通过细胞壁上的蛋白质和多糖吸附 Sb(III),吸附量可达 $4.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重)。Zhang 等^[114]使用激发-发射矩阵(EEM)荧光光谱法研究了 *Synechocystis* sp. 胞外聚合物物质(EPS)与 Sb(III) 的络合。结果发现,EPS 与 Sb(III) 之间的相互作用是自发的、吸热的。Sb(III) 与 EPS 的结合主要受氢键和范德华力的影响。红外光谱分析表明,EPS 中的多糖参与了 Sb(III) 与 EPS 的络合。Cai 等^[115]研究了 *Bacillus subtilis* 对 Sb(III) 的吸附特性。结果表明,*Bacillus subtilis* 在水溶液中对 Sb(III) 离子的生物吸附是可行的、吸热的、自发的,其可作为一种廉价的原生细菌材料,在低温条件下协助植物吸收弱酸性或中性 pH 污染土壤中的 Sb。Sun^[111]和 Wu 等^[116]研究了 *cyanobacteria Microcystis* 对 Sb(III) 和 Sb(V) 的生物吸附过程。结果表明,*cyanobacteria Microcystis* 对 Sb(III) 和 Sb(V) 有较大的吸附潜力。其中,当 pH 为 4 时,*cyanobacteria Microcystis* 对 Sb(III) 的最大生物吸附量为 $4.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重);当 pH 为 2.8 时,*cyanobacteria Microcystis* 对 Sb(V) 的最大生物吸附量为 $7\,340.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干重)。Sb(III) 的生物吸附符合 Freundlich 和 Langmuir 等温线模型,Sb(V) 的生物吸附符合 Freundlich 等温线模型。此外,绿色海藻(*Cladophora sericea* 和 *Ulva rigida*)和棕色海藻(*Sargassum muticum* 和 *Ascophyllum nodosum*)对 Sb(III) 和 Sb(V) 也有生物吸附能力^[117,118]。

目前,虽然做了大量工作来探索微生物对 Sb 的吸附行为,但针对土壤细菌的研究相对较少。事实上,大多数微生物会附着在土壤细粒矿物上,从而形成微生物-矿物复合材料^[119],其是土壤重金属的重要吸附剂^[120],并表现出不同于纯矿物或微生物对金属离子的吸附特性^[121,122]。Lei 等^[108]研究了厌氧条件下耐锑土壤细菌 *Bacillus cereus* 和针铁矿组成二元复合材料对 Sb(III) 的吸附行为。结果表明,针铁矿、*Bacillus cereus*

和细菌-针铁矿复合材料对 Sb(III) 的吸附与 pH 无关。通过 XPS 光谱分析发现,该吸附行为主要与针铁矿的铁羟基官能团和细菌的羧基和氨基/酰胺基团有关。

4.4 生物甲基化

已有大量文献证实了金属有机化合物对生态系统和人类健康产生不利影响的可能性^[123]。然而,目前关于 Sb 甲基化化合物的生态毒理学研究还很少,但现有的文献均表明甲基化 Sb 化合物的毒性很低^[124]。Burrell 等^[125]测定了二苯基-、三苯基-、三甲基锑化合物的真菌毒性,发现只有二苯基锑化合物的 EC50 值低于 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另外,锑化氢和三甲基锑($(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$)被认为具有基因毒性^[126]。然而,引起 DNA 损伤所需的最低溶液浓度为 $200 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但该浓度比在发酵气体中发现的典型痕量三甲基锑浓度要高出许多数量级^[124]。此外,三甲基二氯化锑($(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$)细胞膜通透性较差,在正常暴露条件下不会引起细胞和基因毒性效应^[127]。综上,Sb 生物甲基化可以将 Sb(III) 转化为毒性较小的物质[一甲基锑(MMS)、二甲基锑(DMS)和三甲基锑(TMS)]^[128]。然而,一些研究者认为 Sb 的生物甲基化是一个偶然的过程^[129],而不是一种解毒机制。

目前,多种微生物已被证明具有锑甲基化的能力^[130,131],主要包括:好氧丝状真菌(*Scopulariopsis brevicaulis*、*Phaeolus schweinitzii*),严格厌氧原核生物(厌氧细菌:*Clostridium collagenovorans*、*Desulfovibrio vulgaris*;产甲烷古菌:*Methanobacterium formicicum*、*Methanobacterium thermoautotrophicum*、*Methanosarcina barkeri*)以及严格好氧细菌(*Flavobacterium* sp.)和好氧酵母菌(*Cryptococcus humicolus*),厌氧条件下生长的混合培养菌也显示出了 Sb 甲基化活性。因此,好氧和厌氧微生物似乎都能使 Sb 甲基化。最初的研究主要集中在 *Scopulariopsis brevicaulis* 上,结果发现只形成了一种挥发性物质,即 $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ 。其中,s-腺苷蛋氨酸的前体甲硫氨酸被认为是 *Scopulariopsis brevicaulis* 甲基化的甲基供体^[132]。在厌氧条件下生长的混合培养菌和好氧菌 *Pseudomonas fluorescens* 对 $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ 的转化产物中也发现了 $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ ^[131]。此外,好氧真菌 *Scopulariopsis brevicaulis* 和 *Phaeolus schweinitzii* 在生长过程中可以将无机 Sb 生物甲基化形成 SbH_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ 和一些非挥发性甲基锑^[133-135],且甲基化的过程是从 MMS 到 DMS,再到 TMS^[136],此反应过程如图 3 所示。在缺氧条件下,*Cryptococcus humicolus* 也可以与无机 Sb 生物甲基化形成 SbH_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$,且 Sb 甲基化程度与 Sb 的初始底物浓度呈正相关^[137]。据报道,Sb(III)比 Sb(V)更易于生物甲

基化。研究发现,*Scopulariopsis brevicaulis* 不能使 Sb(V) 甲基化^[138],或者 Sb(V) 甲基化效率低于 Sb(III)^[134]。Andrewes 等^[133]也发现了 *Phaeolus schweinitzii* 对 Sb(V) 生物甲基化效率较低的现象。也有研究表明 Sb(V) 可以被 *Cryptococcus humicolus*^[139] 和土壤及污泥细菌^[131,136] 生物甲基化。Duester 等^[140]发现土壤中甲基化锑的比例高于 As,这与其他关于微生物培养过程中 Sb 与 As 生物甲基化的研究情况相反。鉴于 Sb 甲基化化合物在 Sb 的生物地球化学循环中的重要性,未来仍需要从不同的生态系统中进行研究以更好地理解 Sb 生物甲基化对 Sb 污染环境修复的意义。

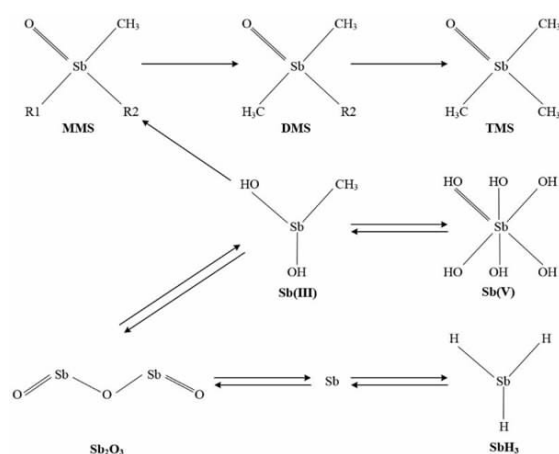


图3 不同 Sb 物种的甲基化途径^[3]

Fig. 3 The biomethylation pathways of different Sb species^[3]

5 展望

土壤 Sb 污染是一个全球性问题。微生物修复是目前最具发展和应用前景的技术,但其规模化应用性研究相对较少。这主要是由于微生物修复 Sb 污染土壤的反应过程和机理并未完全明确,以及对应的技术需求与管理支撑尚缺乏针对性研究。此外,由于土壤环境条件的复杂性,微生物修复 Sb 污染土壤需要综合考虑 Sb 的生物地球化学循环、迁移率、生物利用度,以及生物修复后的相关风险等因素。由于 Sb 与 As 具有相似的化学特性,土壤 Sb 污染修复可以借鉴 As 修复的生化途径。然而,Sb 的生物修复也会通过一些独特的生化机制进行。为了加速 Sb 污染土壤的生物修复进程,在今后的研究中,应进一步考虑以下几个方面:

(1) 有必要探索更多的具有较高 Sb(III) 氧化能力的 Sb 抗性菌株。另外,除了生物驱动的 Sb(III) 氧化外,一些非生物因素如土壤环境中的有机物、铁锰矿物、过氧化氢和碘酸盐等也已被证实可将 Sb(III) 氧化为 Sb(V)。在实际环境条件下,Sb(III) 氧化反应可能

是由化学和微生物协同作用引起的。因此,应综合考虑这两个因素的影响。

(2) 土壤环境中 Sb 氧化还原物可以被铁锰(氢)氧化物吸附,且 Sb(V)被还原为 Sb(III)时更容易与铁锰(氢)氧化物结合而被固定。然而,微生物介导的 Sb 和铁锰矿物的转化对 Sb 迁移率的影响关注较少。这是理解 Sb 生物地球化学和 Fe 循环之间相互作用方面的一个关键缺口。这也可能是一种修复 Sb 污染土壤的有效方法。

(3) 目前,虽然对 Sb(III)生物甲基化已进行了研究,但 Sb(III)甲基化的机制尚不清楚。此外,Sb(III)生物甲基化所产生的挥发性甲基和氢化物衍生物可能对环境造成危害。因此,关于 Sb(III)甲基化的机制和甲基化 Sb 与天然胶态配体(如天然有机质、黏土、铁锰(氢)氧化物等)的结合仍需进一步进行研究。

(4) 考虑到 Sb 污染环境条件的极端复杂性,有必要对 Sb 污染土壤生物修复后的可持续性进行研究。因此,可以利用其他学科发展技术和微生物法联合修复技术将 Sb 从土壤中提取出来,可减少生态系统和人类健康风险。

参考文献:

- [1] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters; I. Occurrence [J]. *Earth - Science Reviews*, 2002, 57(1-2): 125-176.
- [2] WILSON S C, LOCKWOOD P V, ASHLEY P M, et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1169-1181.
- [3] LI J X, WANG Q, OREMLAND R S, et al. Microbial antimony biogeochemistry: Enzymes, regulation, and related metabolic pathways [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, 82(18): 5482-5495.
- [4] MURCIEGO A M, SANCHEZ A G, GONZALEZ M A R, et al. Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *dittrichia viscosa*) from polluted sb-mining areas in extremadura (spain) [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1): 15-21.
- [5] J, WANG X, GUO X J, et al. A review of removal technology for antimony in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 90: 189-204.
- [6] SMICHOWSKI P. Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols [J]. *Talanta*, 2008, 75(1): 2-14.
- [7] HOCKMANN K, LENZ M, TANDY, et al. Release of antimony from contaminated soil induced by redox changes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275: 215-221.
- [8] HE M C, WANG X Q, WU F C, et al. Antimony pollution in china [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421: 41-50.
- [9] GUEMIZA K, MERCIER G, BLAIS J F. Pilot-scale decontamination of small-arms shooting range soil polluted with copper, lead, antimony, and zinc by acid and saline leaching [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, 141(1): 1-10.
- [10] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(1): 55-91.
- [11] BARKER A J, DOUGLAS T A, ILGEN A G, et al. Lead and antimony from bullet weathering in newly constructed target berms: Chemical speciation, mobilization, and remediation strategies [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 558-569.
- [12] HUANG Y Z, ZHANG W Q, ZHAO L J. Silicon enhances resistance to antimony toxicity in the low-silica rice mutant, *lsi1* [J]. *Chemistry & Ecology*, 2012, 28(4): 341-354.
- [13] PEDERSEN K B, JENSEN P E, OTTOSEN L M, et al. The relative influence of electrokinetic remediation design on the removal of As, Cu, Pb and Sb from shooting range soils [J]. *Engineering Geology*, 2018, 238: 52-61.
- [14] WANG X L, WANG M H, QUAN S X, et al. Influence of thermal treatment on fixation rate and leaching behavior of heavy metals in soils from a typical e-waste processing site [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 82-88.
- [15] FENG R, WEI C, TU S, et al. The uptake and detoxification of antimony by plants: A review [J]. *Environmental & Experimental Botany*, 2013, 96: 28-34.
- [16] NGUYEN V K, PARK Y, LEE T. Microbial antimonate reduction with a solid-state electrode as the sole electron donor: A novel approach for antimony bioremediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 377: 179-185.
- [17] UNGUREANU G, SANTOS S, BOAVENTURA R, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 326-342.
- [18] WANG N N, ZHANG S H, HE M C. Bacterial community profile of contaminated soils in a typical antimony mining site [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(1): 141-152.
- [19] LUO J M, BAI Y H, LIANG J S, et al. Metagenomic approach reveals variation of microbes with arsenic and antimony metabolism genes from highly contaminated soil [J]. *Plos One*, 2014, 9(10): 1-9.
- [20] MAJZLAN J, LALINSKA B, CHOVAN M, et al. A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near pezinok, slovakia [J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(1): 1-13.
- [21] XI J H, HE M C, LIN C Y. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition [J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1): 85-91.
- [22] KONG L H, HU X Y, HE M C. Mechanisms of Sb(III) oxidation by pyrite-induced hydroxyl radicals and hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(6): 3499-3505.
- [23] HERATH I, VITHANAGE M, BUNDSCHUH J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 545-559.
- [24] CHEN Y W, DENG T L, FILELLA M, et al. Distribution and early diagenesis of antimony species in sediments and porewaters of freshwater lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(6): 1163-1168.
- [25] ARSIC M, TEASDALE P R, WELSH D T, et al. Diffusive gradients in thin films reveals differences in antimony and arsenic mobility in a contaminated wetland sediment during an oxic-anoxic transition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1118-1127.
- [26] MITSUNOBU S, HARADA T, TAKAHASHI Y. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7270-7276.
- [27] STEELY S, AMARASIRIWARDENA D, XING B S. An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(2): 590-598.

- [28] KARIMIAN N, BURTON E D, JOHNSTON S G. Antimony speciation and mobility during Fe(II) – induced transformation of humic acid – antimony(V) – iron(III) coprecipitates [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 1 – 10.
- [29] NAKAMARU Y, TAGAMI K, UCHIDA S. Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(2): 321 – 326.
- [30] FAN J X, WANG Y J, FAN T T, et al. Photo – induced oxidation of Sb(III) on goethite [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 295 – 300.
- [31] TIGHE M, LOCKWOOD P. Importance of noncrystalline hydroxide phases in sequential extractions to fractionate antimony in acid soils [J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2007, 38(11 – 12): 1487 – 1501.
- [32] AMBE S. Adsorption – kinetics of antimony(V) ions onto alpha – Fe₂O₃ surfaces from an aqueous – solution [J]. *Langmuir*, 1987, 3(4): 489 – 493.
- [33] WANG S L, MULLIGAN C N. Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2 – 3): 721 – 726.
- [34] THANABALASINGAM P, PICKERING W F. Specific sorption of antimony(III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1990, 49(1 – 2): 175 – 185.
- [35] ZHOU S, SATO T, OTAKE T. Dissolved silica effects on adsorption and co – precipitation of Sb(III) and Sb(V) with ferrihydrite [J]. *Minerals*, 2018, 8(3): 1 – 12.
- [36] QI P F, PICHLER T. Competitive adsorption of As(III), As(V), Sb(III) and Sb(V) onto ferrihydrite in multi – component systems: Implications for mobility and distribution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 330: 142 – 148.
- [37] GUO X J, WU Z J, HE M C, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 339 – 345.
- [38] MITSUNOBU S, TAKAHASHI Y, TERADA Y, et al. Antimony(V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron oxyhydroxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10): 3712 – 3718.
- [39] SUN Q, LIU C, ALVES M E, et al. The oxidation and sorption mechanism of Sb on delta – MnO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 429 – 437.
- [40] ILGEN A G, TRAINOR T P. Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al – rich phases: Hydrous Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa – 1b and oxidized and reduced nontronite NAu – 1 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 843 – 851.
- [41] DU H H, TAO J, YANG R J, et al. Bacteria affect Sb(III, V) adsorption and oxidation on birnessite [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20: 2418 – 2425.
- [42] BELZILE N, CHEN Y W, WANG Z J. Oxidation of antimony(III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides [J]. *Chemical Geology*, 2001, 174(4): 379 – 387.
- [43] BAGHERIFAM S, LAKZIAN A, FOTOVAT A, et al. In situ stabilization of as and sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: Bioaccessibility, bioavailability and speciation studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273: 247 – 252.
- [44] XU W, WANG H, LIU R, et al. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe – Mn binary oxide [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, 363(1): 320 – 326.
- [45] FU L, SHOZUGAWA K, MATSUO M. Oxidation of antimony(III) in soil by manganese(IV) oxide using x – ray absorption fine structure [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 73: 31 – 37.
- [46] RABBI S M F, DANIEL H, LOCKWOOD P V, et al. Physical soil architectural traits are functionally linked to carbon decomposition and bacterial diversity [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 1 – 9.
- [47] XU Y L, SESHADRI B, BOLAN N, et al. Microbial functional diversity and carbon use feedback in soils as affected by heavy metals [J]. *Environment International*, 2019, 125: 478 – 488.
- [48] HE M C, WANG N N, LONG X J, et al. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 75: 14 – 39.
- [49] BROHON B, DELOLME C, GOURDON R. Complementarity of bioassays and microbial activity measurements for the evaluation of hydrocarbon – contaminated soils quality [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2001, 33(7 – 8): 883 – 891.
- [50] KARACA A, NASEBY D C, LYNCH J M. Effect of cadmium contamination with sewage sludge and phosphate fertiliser amendments on soil enzyme activities, microbial structure and available cadmium [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002, 35(6): 428 – 434.
- [51] AN Y J, KIM M. Effect of antimony on the microbial growth and the activities of soil enzymes [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(5): 654 – 659.
- [52] SHOTYK W, KRACHLER M, CHEN B. Anthropogenic impacts on the biogeochemistry and cycling of antimony [M]. Sigel A, Sigel H, Sigel RKO (eds). *Metal ions in biological systems*, vol 44: Biogeochemistry, availability, and transport of metals in the environment. London: Taylor & Francis Ltd, 2005: 171 – 203.
- [53] ASAKURA K, SATOH H, CHIBA M, et al. Genotoxicity studies of heavy metals: Lead, bismuth, indium, silver and antimony [J]. *Journal of Occupational Health*, 2009, 51(6): 498 – 512.
- [54] YANG X Z, SHI Z, YUAN M Y, et al. Adsorption of trivalent antimony from aqueous solution using graphene oxide: Kinetic and thermodynamic studies [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, 60(3): 806 – 813.
- [55] OBIKOR M O, WILSON S C, TIGHE M, et al. Antimony causes mortality and induces mutagenesis in the soil functional bacterium *Azospirillum brasilense* sp7 [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2019, 230(8): 1 – 14.
- [56] MENG Y L, LIU Z J, ROSEN B P. As(III) and Sb(III) uptake by GlpI and efflux by ArsB in *Escherichia coli* [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2004, 279(18): 18334 – 18341.
- [57] FILELLA M, BELZILE N, LETT M C. Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions [J]. *Earth – Science Reviews*, 2007, 80(3 – 4): 195 – 217.
- [58] MURATA T, KANAO – KOSHIKAWA M, TAKAMATSU T. Effects of Pb, Cu, Sb, in and ag contamination on the proliferation of soil bacterial colonies, soil dehydrogenase activity, and phospholipid fatty acid profiles of soil microbial communities [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2005, 164(1 – 4): 103 – 118.
- [59] WANG Q S, HE M C, WANG Y. Influence of combined pollution of antimony and arsenic on culturable soil microbial populations and enzyme activities [J]. *Ecotoxicology*, 2011, 20(1): 9 – 19.
- [60] DIQUATTRO S, GARAU G, MANGIA N P, et al. Mobility and potential bioavailability of antimony in contaminated soils: Short – term impact on microbial community and soil biochemical functioning [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 196: 1 – 10.
- [61] KASSA – LAOUAR M, MECHAKRA A, RODRIGUE A, et al. Antioxidative enzyme responses to antimony stress of *Serratia marcescens* – an endophytic bacteria of *Hedysarum pallidum* roots [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2020, 29(1): 141 – 152.
- [62] WYSOCKI R, CHERY C C, WAWRZYCKA D, et al. The glycerol channel FpsI_p mediates the uptake of arsenite and antimonite in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Molecular Microbiology*, 2001, 40(6): 1391 – 1401.
- [63] TOWNSHEND A. Metals and their compounds in the environment. Oc-

- currence, analysis and biological relevance [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 271(2): 331–332.
- [64] WANG G J, KENNEDY S P, FASILUDEEN S, et al. Arsenic resistance in halobacterium sp strain nrc – 1 examined by using an improved gene knockout system [J]. *Journal of Bacteriology*, 2004, 186(10): 3187–3194.
- [65] BRANCO R, CHUNG A P, MORAIS P V. Sequencing and expression of two arsenic resistance operons with different functions in the highly arsenic – resistant strain *Ochrobactrum tritici* SCII24T [J]. *Bmc Microbiology*, 2008, 8: 1–12.
- [66] LI J, WANG Q, ZHANG S Z, et al. Phylogenetic and genome analyses of antimony – oxidizing bacteria isolated from antimony mined soil [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 76: 76–80.
- [67] ROSEN B R, LIU Z J. Transport pathways for arsenic and selenium: A mini review [J]. *Environment International*, 2009, 35(3): 512–515.
- [68] BUTCHER B G, DEANE S M, RAWLINGS D E. The chromosomal arsenic resistance genes of *thiobacillus ferrooxidans* have an unusual arrangement and confer increased arsenic and antimony resistance to *escherichia coli* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(5): 1826–1833.
- [69] ACHOUR A R, BAUDA P, BILLARD P. Diversity of arsenite transporter genes from arsenic – resistant soil bacteria [J]. *Research in Microbiology*, 2007, 158(2): 128–137.
- [70] ROSEN B P. Families of arsenic transporters [J]. *Trends in Microbiology*, 1999, 7(5): 207–212.
- [71] KANG Y S, SHI Z J, BOTHNER B, et al. Involvement of the *acr3* and *dcta* anti – porters in arsenite oxidation in *Agrobacterium Tumefaciens* 5A [J]. *Environmental Microbiology*, 2015, 17(6): 1950–1962.
- [72] MANZANO J I, GARCIA – HERNANDEZ R, CASTANY S, et al. A new *abc* half – transporter in *leishmania major* is involved in resistance to antimony [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2013, 57(8): 3719–3730.
- [73] GHOSH M, SHEN J, ROSEN B P. Pathways of As(III) detoxification in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96(9): 5001–5006.
- [74] GOURBAL B, SONUC N, BHATTACHARJEE H, et al. Drug uptake and modulation of drug resistance in *Leishmania* by an aquaglyceroporin [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2004, 279(30): 31010–31017.
- [75] MARQUIS N, GOURBAL B, ROSEN B P, et al. Modulation in aquaglyceroporin AQP1 gene transcript levels in drug – resistant *Leishmania* [J]. *Molecular Microbiology*, 2005, 57(6): 1690–1699.
- [76] BROCHU C, WANG J Y, ROY G, et al. Antimony uptake systems in the protozoan parasite *Leishmania* and accumulation differences in antimony – resistant parasites [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2003, 47(10): 3073–3079.
- [77] NGUYEN V K, CHOI W, YU J, et al. Microbial oxidation of antimony and arsenite by bacteria isolated from antimony – contaminated soils [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(45): 27832–27842.
- [78] LI J X, ZHANG Y X, ZHENG S L, et al. Anaerobic bacterial immobilization and removal of toxic Sb(III) coupled with Fe(II)/Sb(III) oxidation and denitrification [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 1–11.
- [79] SHI Z J, CAO Z, QIN D, et al. Correlation models between environmental factors and bacterial resistance to antimony and copper [J]. *Plos One*, 2013, 8(10): 1–11.
- [80] LI P Z, LIN C Y, CHENG H G, et al. Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern china [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 113: 391–399.
- [81] LI J X, YANG B R, SHI M M, et al. Effects upon metabolic pathways and energy production by Sb(III) and As(III)/Sb(III) – oxidase gene *aioa* in *Agrobacterium tumefaciens* GW4 [J]. *Plos One*, 2017, 12(2): 1–19.
- [82] WANG D, ZHU F Q, WANG Q, et al. Disrupting ROS – protection mechanism allows hydrogen peroxide to accumulate and oxidize Sb(III) to Sb(V) in *Pseudomonas stutzeri* TS44 [J]. *Bmc Microbiology*, 2016, 16: 1–11.
- [83] LEHR C R, KASHYAP D R, MCDERMOTT T R. New insights into microbial oxidation of antimony and arsenic [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73(7): 2386–2389.
- [84] LI J X, YANG B R, SHI M M, et al. Abiotic and biotic factors responsible for antimony oxidation in *Agrobacterium tumefaciens* GW4 [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 1–11.
- [85] LIU H, ZHUANG W, ZHANG S, et al. Global regulator *iscR* positively contributes to antimony resistance and oxidation in *Comamonas testosteroni* S44 [J]. *Frontiers in molecular biosciences*, 2015, 2(70): 1–12.
- [86] TERRY L R, KULP T R, WIATROWSKI H, et al. Microbiological oxidation of antimony(III) with oxygen or nitrate by bacteria isolated from contaminated mine sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81(24): 8478–8488.
- [87] BAI Y H, JEFFERSON W A, LIANG J S, et al. Antimony oxidation and adsorption by in – situ formed biogenic Mn oxide and Fe – Mn oxides [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 54: 126–134.
- [88] LI J X, WANG Q, LI M S, et al. Proteomics and genetics for identification of a bacterial antimony oxidase in *Agrobacterium tumefaciens* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 5980–5989.
- [89] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry [J]. *Earth – Science Reviews*, 2002, 59(1–4): 265–285.
- [90] KIRSCH R, SCHEINOST A C, ROSSBERG A, et al. Reduction of antimony by nano – particulate magnetite and mackinawite [J]. *Mineralogical Magazine*, 2008, 72(1): 185–189.
- [91] MITSUNOBU S, TAKAHASHI Y, SAKAI Y. Abiotic reduction of antimony(V) by green rust (Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)₁₂SO₄ · 3H₂O) [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(5): 942–947.
- [92] ABIN C A, HOLLIBAUGH J T. Dissimilatory antimony reduction and production of antimony trioxide microcrystals by a novel microorganism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 681–688.
- [93] KULP T R, MILLER L G, BRAIOTTA F, et al. Microbiological reduction of Sb(V) in anoxic freshwater sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 218–226.
- [94] LEUZ A K, MONCH H, JOHNSON C A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite; Influence on Sb(III) oxidation and mobilization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7277–7282.
- [95] HOCKMANN K, LENZ M, TANDY S, et al. Release of antimony from contaminated soil induced by redox changes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275(30): 215–221.
- [96] LAI C Y, WEN L L, ZHANG Y, et al. Autotrophic antimony bio – reduction using hydrogen as the electron donor [J]. *Water Research*, 2016, 88: 467–474.
- [97] WANG H W, CHEN F L, MU S Y, et al. Removal of antimony (Sb(V)) from sb mine drainage: Biological sulfate reduction and sulfide oxidation – precipitation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 799–802.
- [98] NGUYEN V K, LEE J U. Isolation and characterization of antimony – reducing bacteria from sediments collected in the vicinity of an antimony factory [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2014, 31(10): 855–861.
- [99] ABIN C A, HOLLIBAUGH J T. Transcriptional response of the obligate

- anaerobe *Desulfuribacillus stibiiarsenatis* MLFW-2T to growth on antimonate and other terminal electron acceptors [J]. *Environmental Microbiology*, 2019, 21(2): 618–630.
- [100] LV L V P L, SHI L D, WANG Z, et al. Methane oxidation coupled to perchlorate reduction in a membrane biofilm batch reactor [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 667: 9–15.
- [101] SHI L D, WANG M, HAN Y L, et al. Multi-omics reveal various potential antimonate reductases from phylogenetically diverse microorganisms [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 103(21–22): 9119–9129.
- [102] SCHEINOST A C, ROSSBERG A, VANTELON D, et al. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by exafs spectroscopy [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(13): 3299–3312.
- [103] CUI X D, WANG Y J, HOCKRNANN K, et al. Effect of iron plaque on antimony uptake by rice (*oryza sativa* L.) [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 204: 133–140.
- [104] KARIMIAN N, JOHNSTON S G, BURTON E D. Antimony and arsenic behavior during Fe(II)-induced transformation of jarosite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4259–4268.
- [105] KARIMIAN N, JOHNSTON S G, BURTON E D. Antimony and arsenic partitioning during Fe₂+ -induced transformation of jarosite under acidic conditions [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 515–523.
- [106] HOCKMANN K, TANDY S, LENZ M, ET AL., et al. Antimony leaching from contaminated soil under manganese- and iron-reducing conditions: Column experiments [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 11(6): 624–631.
- [107] BURTON E D, HOCKMANN K, KARIMIAN N, et al. Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron(III)-reduction and associated secondary mineralization [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 278–289.
- [108] LEI M, TAO J, YANG R J, et al. Binding of Sb(III) by Sb-tolerant *Bacillus cereus* cell and cell-goethite composite: Implications for sb mobility and fate in soils and sediments [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(6): 2850–2858.
- [109] ANAYURT R A, SARI A, TUZEN M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Vd(II) from aqueous solution by macrofungus (*lactarius scrobiculatus*) biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1–3): 255–261.
- [110] DAS S K, DAS A R, GUHA A K. A study on the adsorption mechanism of mercury on *aspergillus versicolor* biomass [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24): 8281–8287.
- [111] SUN F H, WU F C, LIAO H Q, et al. Biosorption of antimony(V) by freshwater cyanobacteria *microcystis* biomass: Chemical modification and biosorption mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1082–1090.
- [112] GU J H, SUNAHARA G, DURAN R, et al. Sb(III)-resistance mechanisms of a novel bacterium from non-ferrous metal tailings [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 186: 1–9.
- [113] ZHANG D Y, PAN X L, ZHAO L, et al. Biosorption of antimony (Sb) by the *Cyanobacterium synechocystis* sp [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2011, 20(5): 1353–1358.
- [114] ZHANG D Y, PAN X L, MU G J. Biosorption of Sb(III) to exopolymers from *Cyanobacterium synechocystis* sp.: A fluorescence and ftir study [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2012, 21(5): 1497–1503.
- [115] CAI Y, LI X P, LIU D Y, et al. A novel Pb-resistant *bacillus subtilis* bacterium isolate for co-biosorption of hazardous Sb(III) and Pb(II): Thermodynamics and application strategy [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(4): 1–18.
- [116] WU F C, SUN F H, WU S, et al. Removal of antimony(III) from aqueous solution by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183: 172–179.
- [117] UNGUREANU G, FILOTE C, SANTOS S C R, et al. Antimony oxyanions uptake by green marine macroalgae [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(3): 3441–3450.
- [118] UNGUREANU G, SANTOS S C R, VOLF I, et al. Biosorption of antimony oxyanions by brown seaweeds: Batch and column studies [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3463–3471.
- [119] WU H Y, CHEN W L, RONG X M, et al. Adhesion of *Pseudomonas putida* onto kaolinite at different growth phases [J]. *Chemical Geology*, 2014, 390: 1–8.
- [120] MOON E M, PEACOCK C L. Adsorption of Cu(II) to ferrihydrite and ferrihydrite-bacteria composites: Importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2012, 92: 203–219.
- [121] DU H H, LIN Y P, CHEN W L, et al. Copper adsorption on composites of goethite, cells of *Pseudomonas putida* and humic acid [J]. *European Journal of Soil Science*, 2017, 68(4): 514–523.
- [122] FRANZBLAU R E, DAUGHNEY C J, SWEDLUND P J, et al. Cu(II) removal by *anoxybacillus flavithermus*-iron oxide composites during the addition of Fe(II)(aq) [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2016, 172: 139–158.
- [123] DOPP E, HARTMANN L M, FLOREA A M, et al. Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal(loid) compounds [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2004, 34(3): 301–333.
- [124] FILELLA M. Alkyl derivatives of antimony in the environment [J]. *Metal ions in life sciences*, 2010, 7: 267–301.
- [125] BURRELL R E, CORKE C T, GOEL R G. Fungitoxicity of organoantimony and organobismuth compounds [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1983, 31(1): 85–88.
- [126] ANDREWES P, KITCHIN K T, WALLACE K. Dimethylarsine and trimethylarsine are potent genotoxins in vitro [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2003, 16(8): 994–1003.
- [127] DOPP E, HARTMANN L M, FLOREA A M, et al. Trimethylantimony dichloride causes genotoxic effects in chinese hamster ovary cells after forced uptake [J]. *Toxicology in Vitro*, 2006, 20(6): 1060–1065.
- [128] GEBEL T. Arsenic and antimony: Comparative approach on mechanistic toxicology [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 1997, 107(3): 131–144.
- [129] JENKINS R O, FORSTER S N, CRAIG P J. Formation of methylantimony species by an aerobic prokaryote: *Flavobacterium* sp [J]. *Archives of Microbiology*, 2002, 178(4): 274–278.
- [130] MICHALKE K, SCHMIDT A, HUBER B, et al. Role of intestinal microbiota in transformation of bismuth and other metals and metalloids into volatile methyl and hydride derivatives in humans and mice [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(10): 3069–3075.
- [131] GURLEYUK H, VANFLEETSTALDER V, CHASTEEN T G. Confirmation of the biomethylation of antimony compounds [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1997, 11(6): 471–483.
- [132] ANDREWES P, CULLEN W R, POLISHCHUK E. Antimony biomethylation by *Scopulariopsis brevicaulis*: Characterization of intermediates and the methyl donor [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(11): 1717–1725.
- [133] ANDREWES P, CULLEN W R, POLISHCHUK E, et al. Antimony biomethylation by the wood rotting fungus *Phaeolus schweinitzii* [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2001, 15(6): 473–480.
- [134] JENKINS R O, CRAIG P J, GOESSLER W, et al. Biomethylation of

- inorganic antimony compounds by an aerobic fungus: *Scopulariopsis brevicaulis* [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(7): 882 – 885.
- [135] CRAIG P J, JENKINS R O, DEWICK R, et al. Trimethylantimony generation by *Scopulariopsis brevicaulis* during aerobic growth [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 229(1 – 2): 83 – 88.
- [136] WEHMEIER S, FELDMANN J. Investigation into antimony mobility in sewage sludge fermentation [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(12): 1194 – 1199.
- [137] HARTMANN L M, CRAIG P J, JENKINS R O. Influence of arsenic on antimony methylation by the aerobic yeast *Cryptococcus humicola* [J]. *Archives of Microbiology*, 2003, 180(5): 347 – 352.
- [138] ANDREWES P, CULLEN W R, FELDMANN J, et al. The production of methylated organoantimony compounds by *Scopulariopsis brevicaulis* [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1998, 12(12): 827 – 842.
- [139] SMITH L M, MAHER W A, CRAIG P J, et al. Speciation of volatile antimony compounds in culture headspace gases of *Cryptococcus humicola* using solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2002, 16(6): 287 – 293.
- [140] DUESTER L, DIAZ – BONE R A, KOSTERS J, et al. Methylated arsenic, antimony and tin species in soils [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(12): 1186 – 1193.

Research Progress on Bioremediation Mechanism of Antimony Contaminated Soil

XU Rui¹, NAN Xiaolong², JIANG Guoqing², QIN Jinning², HE Youyu², XIONG Zuosheng², JIANG Biguang², WANG Binhai², LI Qian^{1*}

1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. 306 Bridge of Hunan Nuclear Geology, Changsha 410083, China

Abstract: Antimony (Sb) is a toxic metalloid. A large amount of Sb has been released into the soil environment as a result of its extensive use and Sb – mining activities, which causes a serious threat to the health of human beings and ecosystems. The microbial technology remediating Sb contaminated soil has been garnered considerable attention due to its environmentally friendly and low – cost. The influence of soil system characteristics on Sb behavior was discussed, especially focusing on the influence of soil physical and chemical properties on Sb migration? and? conversion. Meanwhile, the research progress of the mechanism of microbial remediation of Sb contaminated soil in recent years was reviewed, especially focusing on the microbial oxidation, reduction, adsorption and methylation. In addition, the feasibility of microbial interactions associated with the adsorption of Fe and Mn (hydr) oxides in soil system was analyzed. It can be inferred that such a technology based on Fe and Mn (hydr) oxides may be an effective method for remediation of Sb contaminated soil.

Key words: antimony contaminated soil; bioremediation; iron – manganese (hydr) oxides; migration and conversion; adsorption

引用格式: 许瑞, 南小龙, 蒋国清, 覃金宁, 何友宇, 熊作胜, 姜必广, 王宾海, 李骞. 锑污染土壤微生物修复机制研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 23 – 34.

Xu R, Nan XL, Jiang GQ, Qin JN, He YY, Xiong ZS, Jiang BG, Wang BH and Li Q. Research progress on bioremediation mechanism of antimony contaminated soil[J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2020, 40(4): 23 – 34.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn