

砷污染土壤生物挥发研究进展

吴 剑, 杨柳燕*, 肖 琳, 宋红波, 蒋丽娟, 陈 鹏, 万玉秋

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093)

摘 要: 本文综述了国内外 As 污染土壤生物挥发研究的最新进展。介绍了 As 的生物地球化学循环过程, 分析了微生物形成挥发性 As 化合物的机理以及影响因素, 探讨了采用生物挥发修复 As 污染土壤的可能性, 最后展望了 As 污染土壤生物挥发研究的未来。

关键词: 砷; 甲基化; 生物挥发; 土壤生物修复

中图分类号: X53

在许多行业中 As 化合物曾被广泛应用, 如用作杀虫剂、除草剂、防腐剂和添加剂等^[1-3]。在矿产的开采加工过程中也有大量的 As 残留到土壤中^[4], 因此, 世界范围内的土壤 As 污染普遍存在。由于 As 污染物在土壤中的残留及其毒副作用严重威胁着人类的健康^[5-7], 导致土壤 As 污染对环境的影响受到人们极大的关注。土壤 As 污染的检测和控制就一直是学术界研究的热点问题之一^[8-9]。

在金属污染土壤的生物修复技术中, 除了应用超积累植物吸收富集金属外, 利用植物、微生物将金属转化为沸点较低的有机化合物挥发到大气中从而去除土壤中的金属也逐渐引起了人们的重视。如 Terry^[10]等利用微生物和植物的作用, 将环境中的 Se 转化为生物毒性较低的气态形式 (二甲基硒和二甲基二硒), 直接或通过植物的组织挥发到大气中。Meagher^[11]等将细菌体内的 Hg 还原酶基因转入芥子科植物 *Arabidopsis* 后, 得到的转基因植物能耐受、吸收土壤环境中的 Hg, 并将 Hg²⁺ 还原成 Hg⁰ 后挥发进入大气。土壤中 As 也可以转变为气态的 As, 在多个圈层中迁移和转化, 因此, As 的生物挥发也成为潜在的土壤 As 污染修复技术之一。

1 砷生物地球化学循环中生物挥发的作用

自然界中存在着一个在土壤、水和大气中无机 As 和有机 As 之间的生物地球化学循环。土壤环境中 As 的循环主要包括: 大气 As 沉降, 火山海洋等地质活动及微生物对 As 的气化向大气释放 As, 植物对 As 的同化和回归, 雨水淋洗, 矿物风化, 工农业释放等^[12]。

Mackenzie 等^[13]估计因微生物作用而挥发到大气中的 As 每年有 2.1×10^7 kg。在土壤中 As 主要以无机 As 和有机 As 这两种形态存在。在氧化和碱性条件下, As 主要以 As(V) 的形式存在, 并强烈地吸附在腐殖质和铁锰氧化物或氢氧化物的表面上。在还原和酸性条件下, As 主要以 As(III) 的形式存在^[14]。土壤中 As(III) 与 As(V) 之间可以发生转化, 亚砷酸氧化成砷酸的过程也与土壤微生物有关系^[12, 15-16]。As 的生物挥发很早就为人们所认识, 早在 20 世纪 30 年代, 许多装饰了含 As 化合物墙纸的房间发生了系列中毒案件, Gosio^[17]首先发现并确定了在墙纸上生长的曲霉 (*Aspergillus*) 和青霉 (*Penicillium*) 能够将砷化物转化为一种剧毒的大蒜味道的气体 (Gosio 气体)。1945 年, Challenger 等^[17-18]证实了微生物可以通过一系列生物甲基化反应将无机 As 最终转化为挥发性的 Gosio 气体—三甲基砷 (trimethylarsine, TMA)。随着研究的不断深入, 越来越多的可以挥发 As 的微生物被发现, 包括甲烷杆菌 (*Methanobacterium*)、脱硫弧菌 (*Desulfovibrio*)、假丝酵母 (*Candida*)、曲霉 (*Aspergillus*)、镰刀霉 (*Fusarium*)、帚霉 (*Sxopulariopsis*)、拟青霉 (*Paecilomyces*)^[5, 6], 现代的研究主要涉及到 *Candida Humicola*, *Gliocladium roseum* 和 *Penicillium* sp. 这 3 种真菌^[19-20]。研究表明, As 甲基化不仅存在于土壤中, 也存在于底泥和水体中。同时土壤中还存在脱甲基的微生物^[21], 可以将甲基化的有机 As 脱甲基成为无机 As。

在微生物作用下, 无机 As 可以被转化为毒性较低的一甲基砷酸 (monomethylarsonic acid, MMAA)、二

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (20277019) 资助。

* 通讯作者 (yangly @nju.edu.cn)

作者简介: 吴剑 (1978—), 男, 江苏淮安人, 博士研究生, 主要从事环境微生物方面的研究。Email: wjsword@sohu.com

甲基砷酸(dimethylarsinic acid, DMAA)和三甲基砷氧(trimethylarsine oxide, TMAO)以及无毒的芳香族化合物 arsenocholine (AsC) 和 arsenobetaine (AsB)^[12,22-23]。甲基砷酸可以在某些微生物的作用下分别转化为砷化氢的甲基化衍生物一甲基砷(monomethylarsine, MMA)、二甲基砷(dimethylarsine, DMA)和三甲基砷(trimethylarsine, TMA)^[10,22,24]。甲基砷的沸点较低(表1)^[24], 很容易挥发进入大气中。在大气中, 甲基砷又被逐渐氧化成为甲基砷酸, 随着降水过程回到土壤中, 完成 As 在土壤和大气中的循环。同时, 某些微生物也可以直接将无机 As 转化为砷化氢挥发到大气中^[23], 然后氧化成为无机 As 而再次回到土壤, 但砷化氢

的挥发量极低, 一般认为挥发性 As 以 TMA 为主^[12]。As 在土壤与大气中的生物地球化学循环见图 1^[23]。

表 1 气态 As 的形态, 分子量及沸点^[24]

Table 1 Molecular formula, boiling point and Molecular weight of gaseous arsenic

砷化物	分子式	分子量 (g/mol)	沸点 (°C)
砷化氢	AsH ₃	77.95	-55
一甲基砷 (MMA)	AsH ₂ CH ₃	91.97	2
二甲基砷 (DMA)	AsH(CH ₃) ₂	106.00	36
三甲基砷 (TMA)	As(CH ₃) ₃	120.03	52

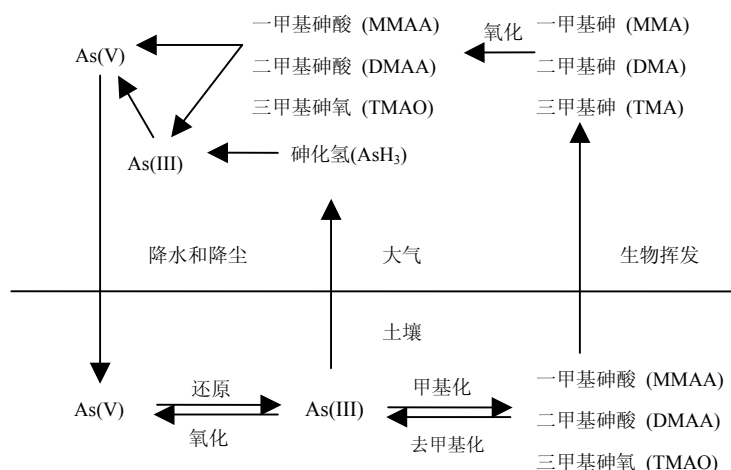


图 1 As 在自然界的生物地球化学循环^[23]

Fig. 1 Biogeochemical recycle of arsenic in nature

2 微生物挥发砷的机理

As 的毒性主要取决于其形态, 一般认为 As 的毒性顺序为^[12,22]: 砷化氢及其衍生物 > 无机亚砷酸盐 (As(III)) > 无机砷酸盐 (As(V)) > 有机 3 价 As 化合物 > 有机 5 价 As 化合物 > As 元素。甲基砷酸的毒性比砷酸盐或三氧化二砷小得多^[25], 三甲基砷氧的 LD₅₀ 为 8000 mg/kg, 而砷酸钠和三氧化二砷的 LC₅₀ 分别为 14~18 mg/kg 和 34.5 mg/kg。在自然界中, As 的甲基化是生命体在长期演化中形成的一种去毒机制。微生物, 植物, 动物乃至人体内, 普遍存在着将无机 As 转化为甲基砷的过程。所不同的是, 哺乳动物甲基化 As 的终产物是 DMAA^[12, 26], 而微生物甲基化 As 的产物以三甲基砷为主。

真菌和细菌都能使无机 As 转化为挥发性有机 As,

Cox 和 Alexander^[19]推测真菌挥发有机 As 的机理如下: 一甲基砷酸 (MMAA) 转化为二甲基砷酸 (DMAA), 然后转为三甲基砷氧 (TMAO), 最后转化为三甲基砷 (TMA)。Cullen 等^[27]认为二甲基砷 (DMA) 也是真菌挥发 As 的产物之一, 但由于 DMA 在空气中的寿命很短, 在好氧条件下会很快被氧化为 DMAA, 进而被微生物转化为 TMA 挥发出来。

长期以来, 人们一直认为细菌无法实现 As 的甲基化。直到 1971 年, 甲烷杆菌 (*Methanobacterium* sp.) 才被发现可以在厌氧的条件下将 As 转化为 DMA^[28]。随后, 陆续发现很多细菌都可以挥发 As, 包括假单胞菌 (*Pseudomonas* sp.)、黄杆菌 (*Flavobacterium* sp.)、变形杆菌 (*Proteus* sp.)、大肠杆菌 (*E. Coli*)、无色菌 (*Achromobacter* sp.) 和气单孢菌 (*Aeromonas* sp.) 等^[29-31]。这些菌种可以在好氧条件下将无机 As 或有机

As 转化为 DMA 和 TMA 挥发到大气中去。细菌甲基化 As 的能力不如真菌强,但人们注意到很多种细菌可以将三甲基砷氧 (TMAO) 还原为 TMA^[32],这一反应不涉及甲基化,所以速度极快。

细菌和真菌对 As 甲基化的机理没有大的区别,都需要甲基供体或前体^[12, 19, 33],一般认为 S-腺苷甲硫氨酸(SAM)和甲基钴氨素 (methylcobalamin) 在 As 的甲基化过程中起着关键作用^[33]。SAM 是甲硫氨酸的生物活性形态,它在原核和真核细胞甲基化 As 的过程中,起到将甲硫氨酸中的甲基传递给 As 的作用^[12]。在细胞体内,As (V) 被谷胱甘肽 (Glutathione, GSH) 还原为 As (III),而 As (III) 在转甲基酶的调控下,接受 SAM 的甲基生成 MMAA, SAM 则去甲基生成 S-腺苷高半胱氨酸 (S-adenosylhomocysteine)。MMAA 则可以继续接受 SAM 的甲基而生成 DMAA 和 TMAO。而甲基钴氨素则是甲硫氨酸合成酶的辅酶^[34],甲硫氨酸合成酶的作用使高半胱氨酸与甲基四氢叶酸反应生成甲硫氨酸和四氢叶酸^[28]。近期的研究发现甲基钴氨素可以在还原性条件如 GSH 存在时,直接将 As (III) 甲基化为 MMAA 和少量的 DMAA,这一过程无需酶促^[35]。

3 影响土壤中砷生物挥发的因素

许多环境条件都影响土壤中 As 的挥发,如氧化还原电位、pH、含水率、温度和重金属离子等等。甲基砷酸盐在好氧条件下可以被微生物矿化,甲基砷酸二钠 (DSMA) 中的甲基碳在土壤通气条件下可以被微生物氧化成 CO₂,并且直接受土壤中活性有机质的影响,Von Endt 等^[36]发现,有 20%加入到有菌培养土壤中的 DSMA,3 天后被降解为 CO₂ 和砷酸,没有检测出亚砷酸。因此,土壤环境中不仅存在着能使 As 甲基化的微生物,还存在着去甲基的微生物,因此,土壤生物挥发不仅与甲基化的速率有关,还与脱甲基化的速率有关。在厌氧条件下,微生物脱甲基的速率比较慢,As 甲基化速率快,导致 As 更容易从土壤中挥发出来。在深层土壤缺氧条件下,微生物生成的挥发 As 上升到距地面 20 cm 处,进入好氧环境,便开始去甲基化,使 20 cm 处土壤中 As 的含量最高^[37]。Akins 和 Lewis 等^[38]的实验证实,经过一段时间厌氧培养的土壤 (添加 100 mg/kg MMAA),As 挥发了 11% (添加有机质) 和 8.1% (未添加有机质),而好氧培养的土壤中 As 分别只挥发了 7.9% 和 2.2%。Cheng 和 Focht^[39]利用水淹产生厌氧环境,添加 160 mg/kg 无机 3 价 As 的土壤 3 周即产生 80 μ g 挥发 As (为总 As 的 5%)。Turpeinen 等^[23]研究表明在好氧和厌氧条件下培养的含 As 土壤并未发现 As 挥发量的显著差别。而 Hassler 等^[40]的研

究显示在好氧条件下土壤的挥发量要高于厌氧条件。形成不同研究结果的原因可能在于受试土壤来源不同导致的微生物种类不同引起的,如甲烷杆菌 (*Methanobacterium* sp.) 只能在厌氧条件下挥发有机 As^[28],而假丝酵母 (*Candida* sp.) 只在好氧条件下挥发有机 As^[41],而假单胞菌 (*Pseudomonas* sp.) 在好氧和厌氧条件下挥发 As 都有报道^[12, 42]。

土壤含水率对土壤 As 挥发也有较大影响,适当的含水率有利于微生物生长并形成厌氧或兼性厌氧的环境,从而促进 As 的挥发^[40, 43-45]。土壤有机质和营养盐可以促进微生物生长,同时还可以消耗土壤中的氧气,便于形成厌氧环境,因此,在土壤中添加有机质和营养盐可以促进 As 的挥发^[43-47]。如 Edvantoro 等^[44]的实验表明 As 污染土壤的挥发量随着牛粪添加量的提高而提高 [30% (w/v) > 15% (w/v) > 5% (w/v)], 较高的含水率有利于 As 的挥发 (75% > 30%)。宋红波等^[45]发现添加生物有机肥作为有机质和营养盐,可以明显的促进土壤中 As 的挥发,而过高的含水率 (50%) 却会抑制 As 的挥发。Gao 等^[46]认为最适合微生物挥发 As 的土壤含水率为 25%~35%。先前的报道表明,在 pH 5~6 的偏酸性环境中较有利于有机 As 的挥发^[27, 48]。但在某些重金属污染的土壤中,碱性土壤环境可能更有利于 As 的挥发,因为重金属如 Hg、Pb、Cd 等对微生物有毒性,可以抑止 As 的挥发,而提高 pH 值减少了重金属离子在土壤中的溶出^[49]。Rodriguez^[20]在酸性含 Pb 土壤中添加 CaCO₃,调节 pH 至 7.4,在 20 周内 As 挥发量为 96.8 μ g,是酸性土壤挥发量的 17 倍。

土壤中 As 的形态和组成也对其挥发有重要影响。1979 年,Cheng 等^[39]研究了 3 种土壤中两种离体细菌 *Alealigennes* 和 *Pseudomonas* 在施用 4 种砷化物后,对生成气态 As 产物的作用情况。其结果表明,无机 As 和有机 As 在所试验的 3 种土壤中均可形成砷化氢气体;而且,在任何一种土壤中都没有发现砷化物的甲基化作用,即 MMA 和 DMA 都不能从无机 As 经甲基化途径形成,而仅能从相应的甲基砷酸盐形成 (表 2)。Woolson^[50]用同位素示踪及气相色谱、质谱方法证明:无论是在厌氧还是好氧条件下,土壤中⁷⁴As-砷酸盐和¹⁴C-二甲基砷酸都产生挥发性有机 As 气体。更多的研究表明,用有机 As 处理的土壤中 As 挥发量要高于用无机 As 处理的土壤,表明微生物更容易将有机 As 转化为挥发态的 As^[38, 41, 44-45]。如 Woolson 等^[47]报道在好氧环境下,添加 DMAA 的土壤在 160 天内挥发了 18% 的 As,每天的挥发量约为总 As 的 0.11%,而未添加 DMAA 的土壤中挥发的 As 只占总 As 的 1%。Hassler 等^[40]的实验发现,分别添

加含 As 20 mg/kg DMAA、MMAA、As(V) 的土壤 12 周内的 As 挥发量分别为 343 μg 、48 μg 、6 μg 。

表2 加有不同砷化物的3种土壤中挥发性As形成情况^[39]

Table 2 Formation of volatile arsenic in soils applied with different arsenic compounds

投加砷化物	生成产物			
	AsH ₃	CH ₃ AsH ₂	(CH ₃) ₂ AsH	(CH ₃) ₃ As
砷酸盐	+	—	—	—
亚砷酸盐	+	—	—	—
甲基砷酸盐	+	+	—	—
二甲基砷酸盐	+	—	+	—

在自然条件下土壤中 As 挥发量极低,但通过人为添加挥发 As 的菌种、有机质和营养盐,营造好氧厌氧条件,改变土壤 As 的组成以及调节 pH 值等,可以大大提高 As 的生物挥发量。较低的氧化还原电位、丰富的有机质、中性的 pH 值、适当的含水率 (25%~35%) 等有利于 As 的生物挥发。

4 生物挥发修复砷污染土壤的研究

目前常用的 As 污染土壤修复方法包括土壤改良剂法,溶土法,排土法,化学冲洗法和生物修复技术^[51-52]。生物修复技术是利用生物(主要是微生物,植物)作用来消减、净化土壤中 As 或改变 As 的形态,被普遍认为是 As 污染治理中最具应用前景的技术。其中利用超积累植物去除土壤 As 的植物修复技术在最近的几年中取得了突破性的进展^[53-56],蜈蚣草 (*Brake fern, Pteris vittata*) 和大叶井口边草 (*Pteris nervosa*) 等超积累 As 的植物相继被发现,并用于 As 污染地区的土壤修复。

利用生物挥发技术也可以修复 As 污染的土壤,将气态有机 As 从高浓度 As 污染地区排放出来,经大气扩散到其他地区,最后通过降水等因素沉降到地面重新转化为无机 As,是 As 污染土壤修复的方法之一。由于挥发出来的气态有机 As 性质较稳定^[23],经过较长时间的大气稀释,对附近土壤中 As 的提高非常有限,如同气态有机 Se 从大气环境沉降到地面一样,不会对环境构成新污染^[10]。20 世纪 90 年代以来,一些学者开始尝试用生物挥发的原理来修复高浓度 As 污染的土壤,主要的技术手段包括添加低成本的有机质和控制土壤环境条件。使用的有机质和营养盐包括大豆渣^[20]、牛粪^[44]、尿液^[44]、有机肥^[45]、纤维素^[46]等。并通过对土壤的 pH、含水率、氧化还原电位等环境条件的控制,来促进 As 挥发微生物的生长和提高 As 挥发速

率。

5 砷生物挥发研究的展望

早期对 As 生物挥发的研究主要探索其在土壤和大气中的迁移转化机理,采用的是低浓度 As 污染的土壤(总 As 含量低于 100 mg/kg)或人工添加 As 的土壤;近期的研究以高浓度 As 污染土壤为研究对象,利用生物挥发来修复 As 污染土壤。从目前的研究进展看,微生物挥发 As 的能力还较弱,由于土壤中 As 脱甲基过程的存在,能够被挥发出来的 As 的比率也较低,普遍在 10%以内。因此今后的研究重点在于:

(1) 在分子生物学水平上对微生物转化 As 的酶学机理及其调控手段进行进一步研究,分析与 As 挥发相关的基因结构与功能表达。

(2) 筛选和驯化出高效的 As 挥发菌种,乃至构建基因工程菌,阻断微生物的脱甲基过程,从而提高微生物挥发 As 的能力。同时,由于原位修复的条件下很难控制土壤的环境条件,因此菌种必须具备良好的环境适应能力,添加进土壤后能够长期的发挥作用。

(3) 利用植物根际微环境提高微生物转化 As 的能力,把无机 As 转化为有机 As,然后由植物吸收通过蒸腾作用挥发到大气中。

(4) 由于有机挥发 AsMMA, DMA 和 TMA 都是砷化氢的衍生物,虽然目前生物挥发技术产生的气态 As 的量很低,但是其毒性较高,因此,有必要研究其在大气中迁移和转化规律,评价其生物安全性。对于小范围内 As 污染土壤的修复,可以探索用塑料膜隔离回收气体 As 的方法,不仅有效降低土壤中的 As,而且能回收利用 As。

参考文献:

- [1] 蒋成爱, 吴启堂, 陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展. 土壤, 2004, 36 (3): 264-270
- [2] 赵其国. 发展与创新现代土壤科学. 土壤学报, 2003, 40 (3): 321-327
- [3] Smith E, Naidu R, Alston AM. Arsenic in the soil environment: A Review. Advance in Agronomy, 1998, 64: 149-195
- [4] 黄铭洪, 骆永明. 矿区土地修复与生态恢复. 土壤学报, 2003, 40 (2): 161-169
- [5] 杨柳燕, 肖琳主编. 环境微生物技术. 北京: 科学出版社, 2003: 207-209
- [6] 马文漪, 杨柳燕主编. 环境微生物工程. 南京: 南京大学出版社, 1998
- [7] 江世强, 葛宪民. 砷及其化合物的水污染治理研究进展. 医学文选, 2004, 23 (3): 364-368

- [8] Helsen L. Sampling technologies and air pollution control devices for gaseous and particulate arsenic: A review. *Environmental Pollution*, 2005, 137(2): 305–315
- [9] 骆永明, 滕应, 过园. 土壤修复—新兴的土壤科学分支学科. *土壤*, 2005, 37 (3): 230–235
- [10] Teery N, de Souza M. Phytoremediation of selenium in soil and water. *Proceedings of Soil Rem.* 2000, 2000: 156–160
- [11] Meagher RB, Rugh CL, Kandasamy MK, Gragson G, Wang NJ. Engineering phytore mediation of mercury pollution in soil and water using bacterial genes // Terry N, Baeles GS. *Phytore Mediation of Contaminated Soil and Water*. Boca Raton FL, USA: CRC Press Inc., 2000: 201–219
- [12] Cullen WR, Reimer KJ. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, 1989, 89: 713–764
- [13] MacKenzie AB, Logan EM, Cook GT, Pulford ID. A historical record of atmospheric depositional fluxes of contaminants in west-central Scotland derived from an ombrotrophic peat core. *The Science of the Total Environment*, 1998, 222 (3): 157–166
- [14] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡. *环境科学进展*, 1998, 6(1): 22–37
- [15] Turner AW. Bacterial oxidation of arsenite. *Nature*, 1949, 164: 76–77
- [16] Turner AW. Bacterial oxidation of arsenite I. Description of bacteria isolated from arsenical cattle-dipping fluids. *Austral. J. Biol. Sci.*, 1954, 7: 452–476
- [17] Challenger F, Higginbottom C. The production of trimethylarsine by *Pencilillium Brevicaule*. *C. J. Biochem.*, 1935, 29: 1757–1776
- [18] Bird ML, challenger F, Charlton PT, Smith JO. Studies on biological methylation. *Biochem. J.*, 1948, 43: 78–83
- [19] Cox DP, Alexander M. Effect of phosphate and other anions on trimethylarsine formation by *Candida humicola*. *Appl. Microbiol.*, 1973, 25: 408–413
- [20] Rodriguez RR. Bioavailability and biomethylation of arsenic in contaminated soils and solid wastes (thesis for the Doctorate). USA: Oklahoma State University, 1998
- [21] Sanders JG. Microbial role in the demethylation and oxidation of methylated arsenicals in seawater. *Chemosphere*, 1979, 8: 135–137
- [22] Mandal BK, Suzuki KT. Arsenic round the world: A review. *Talanta*, 2002, 58: 201–235
- [23] Turpeinen R, Kallio MP, Kairesalo T. Role of microbes in controlling the speciation of arsenic and production of arsines in contaminated soils. *The Science of the Total Environment*, 2002, 285: 133–145
- [24] Kallio MP, Korpela A. Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 410: 65–70
- [25] Nriagu JO. *Arsenic in the Environment. Part 2: Human Health and Ecosystem Effects*. John Wiley and Sons, Inc., 1994
- [26] Vahter M. Mechanisms of arsenic biotransformation. *Toxicology*, 2002, 181/182: 211–21
- [27] Cullen WR, Froese CL, Lui A, McBride B, Patmore DJ, Reimer M. The aerobic methylation of arsenic by microorganisms in the presence of L-methionine-methyl-d3. *J. Organomet. Chem.*, 1977, 139: 61–69
- [28] McBride BC, Wolfe RS. Biosynthesis of dimethylarsine by *Methanobacterium*. *Biochem.*, 1971, 10(23): 4312–4317
- [29] Shariatpanahi M, Anderson AC, Abdelghani AA. Uptake and distribution of sodium arsenate by bacterial cells. *Trace Subst. Environ. Health*, 1982, 16: 170–173
- [30] Shariatpanahi M, Anderson AC, Abdelghani AA, Englande AJ. Microbial metabolism of an organic arsenical herbicide // Oxley TA, Barry S. *Biodeterioration*. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, 1983 (Vol.5) : 268–277
- [31] Shariatpanahi M, Anderson AC, Abdelghani AA, Englande AJ, Hughes J, Wilkinson RF. Biotransformation of the pesticide, sodium arsenate. *J. Environ. Sci. Health*, 1981, 16: 35–47
- [32] Pickett AW, McBride BC, Cullen WR. Metabolism of trimethylarsine oxide. *Appl. Organomet. Chem.*, 1988, 2: 479–482.
- [33] Tamaki S, Frankenberger WT. Environmental biochemistry of arsenic. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1992, 124: 79–110
- [34] Glusker JP. Vitamin B12 and the B12 coenzymes // Litwack G, Vitamins and Hormones. New York: Academic Press, 1995: 1–76
- [35] Zakharyan RA, Aposhian HV. Arsenite methylation by methylvitamin B12 and glutathione does not require an enzyme. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1999, 154: 287–291
- [36] von Endt DW, Kearney PC, Kaufman DD. Degradation of monosodium methanearsonic acid by soil microorganisms. *J. Agr. Food Chem.*, 1968, 16: 17–20
- [37] Tessema DA, Wondimu T, Kosmus W. Study of the trend in the release of purgeable arsenic compounds from soil sample. *J. Trace and Microprobe Techniques*, 2001, 19(2): 279–288
- [38] Akins MB, Lewis RJ. Chemical distribution and gaseous evolution of arsenic-74 added to soils as DSMA-74 arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1976, 40: 655–658
- [39] Cheng CN, Focht DD. Production of arsine and methylarsines in soil and in culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1979, 38(3): 494–498

- [40] Hassler RA, Klein DA, Meglen RR. Microbial contributions to soluble and volatile arsenic dynamics in retorted oil shale. *J. Environ. Qual.*, 1984, 13: 466–470
- [41] Cullen WR, McBride BC, Pickett AW. The transformation of arsenicals by *Candida humicola*. *Can. J. Microbiol.*, 1979, 25: 1201–1205
- [42] Thomas JE, Rhue RD. Volatilization of arsenic in contaminated cattle dipping. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1997, 59: 882–887
- [43] Sanford RA, Klein DA. Environmental bioremediation for organometallic compounds: Microbial growth and arsenic volatilisation from soil and retorted shale. *Appl. Organomet. Chem.*, 1988, 2: 159–169
- [44] Edvantoro BB, Naidu R, Megharaj M, Merrington G, Singleton I. Microbial formation of volatile arsenic in cattle dip site soils contaminated with arsenic and DDT. *Applied Soil Ecology*, 2004, 25: 207–217
- [45] 宋红波, 范辉琼, 杨柳燕, 吴剑, 陶仙聪. 砷污染土壤生物挥发的研究. *环境科学研究*, 2005, 18: 61–64
- [46] Gao S, Burau RG. Environmental factors affecting rates of arsine evolution from and mineralisation of arsenicals in soil. *J. Environ. Qual.*, 1997, 26: 753–763
- [47] Woolson EA. Generation of alkylarsines from soils. *Weed Sci.*, 1977, 25: 412–416
- [48] Huysmans KD, Frankenberger WT. Arsenic resistant microorganisms isolated from agricultural drainage water and evaporation pond sediments. *Water Air Soil Pollut.*, 1990, 53: 159–168
- [49] Liao M, Xie XM. Cadmium release in contaminated soils due to organic acids. *Pedosphere*, 2004, 14(2): 223–228
- [50] Woolson EA, Kearney PC. Persistence and reactions of 14C-cacodylic acid in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 1973, 7: 47–50
- [51] Carraway JW, Doley JR. Innovative remedial action at a wood treating superfund site. *Tappi journal*, 1991, 74: 113–118
- [52] Sims JL., Ronald CS, John EM. Approach to bioremediation of contaminated soil. *Hazardous waste and hazardous materials*, 1990, 7: 117–149
- [53] Ma LQ, Komar KM, Tu C, Zhang W, Cai Y, Kennelley ED. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, 2001, 409 (6820): 579
- [54] Chen TB, Wei CY. Arsenic hyperaccumulation in some plant species in south china // proceedings of international conference of soil remediation. Hangzhou, China, 2000: 194–195
- [55] 韦朝阳, 陈同斌, 黄泽春, 张学青. 大叶井口边草——一种新发现的富集砷的植物. *生态学报*, 2002 (5): 777–778
- [56] 陈同斌, 韦朝阳. 砷超富集植物是蜈蚣草及其对砷的富集特征. *科学通报*, 2002, 47(3): 207–210

Bio-Volatilization of Arsenic from Polluted Soil

WU Jian, YANG Liu-yan, XIAO Lin, SONG Hong-bo, JIANG Li-juan, CHEN Peng, WAN Yu-qiu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A review is presented of new advancements of the study on arsenic bio-volatilization in As contaminated soils, introducing processes of the biogeochemical recycling of arsenic, analyzing mechanism and affecting factors of arsenic volatilization triggered by microorganisms, exploring possibility of remediation of arsenic contaminated soil through biovolatilization, and discussing prospects of the research in future.

Key words: Arsenic, Methylation, Bio-volatilization, Soil bioremediation