

文章编号: 1001-8166(2006)01-0077-06

# 微生物对砷的地球化学行为的影响 ——暨地下水砷污染机制的最新研究进展\*

洪 斌

(中国医学科学院医药生物技术研究所, 北京 100050)

**摘 要** 砷在自然界中广泛存在, 近年来砷污染对人类健康造成的危害越来越引人关注。微生物在自然界中长期与砷共存, 进化出不同的生物转化机制, 在自然水体中微生物主要参与砷的不同氧化价态之间的转化过程, 即  $As(V)$  和  $As(III)$  之间的氧化还原作用。硝酸盐异化还原菌(Dissimilatory Arsenate-Respiring Prokaryote, DARP) 可以将  $As(V)$  还原为  $As(III)$ , 化能自养亚砷酸盐氧化菌(Chemolithotrophic Arsenite Oxidizer, CAO) 和异养亚砷酸盐氧化菌(Heterotrophic Arsenite Oxidizer, HAO) 可以将  $As(III)$  氧化为  $As(V)$ 。这些砷代谢微生物在分类和代谢能力上都具有很大的多样性, 它们广泛参与了砷的生物地球化学循环的关键步骤, 对特定环境条件下砷的地球化学行为产生重要影响, 进而参与了砷的全球循环。在盐碱湖莫诺(Mono) 湖中砷的不同价态分层存在, CAO 与 DARP 的紧密偶联共同参与了莫诺湖中的砷的地球化学循环。在孟加拉三角洲的地下含水层中, 微生物参与了将砷从固相迁移到水相的关键步骤, 最终导致了地下水中的砷污染。

**关键词** 砷 地球化学循环 微生物

中图分类号: P593 文献标识码: A

公元 1250 年 Albertus Magnus 发现的砷元素在元素周期表中位于第 33 位, 是一种类金属, 广泛存在于岩石圈、水圈和生物圈<sup>[1]</sup>, 其含量在地壳中为第 20 位, 海水中为第 14 位, 在人体中为第 12 位<sup>[2]</sup>。砷是一种有毒元素, 其毒性(如砒霜)早在 2000 多年前就被人们所认识和利用。它还是一种致癌物质, 长期饮用高砷水会导致慢性砷中毒和癌症等疾病<sup>[3]</sup>。研究表明, 与人类活动造成局部地区的砷污染不同, 自然界中的砷在全球范围的地下水中广泛存在, 对人类健康造成的危害更引人关注。近年来, 过度开采地下水在印度和孟加拉地区已经造成了严重的砷中毒事件, 至今威胁着大约 3 600 万人的生命与健康<sup>[4]</sup>。饮用水的砷污染事件还先后在阿根廷、印度、美国、中国台湾及其他地区出现, 成为一个全球性问题<sup>[2]</sup>。世界卫生组织建议将饮用水中砷的最高限度由原来的  $50 \mu\text{g/L}$  降为  $10 \mu\text{g/L}$ , 日本、美国和欧盟已率先采用了这一标准, 然而大多数发展中国家尚

未采用这一标准<sup>[3]</sup>。目前仅在亚洲至少仍有 5 000 万人饮用着超过  $50 \mu\text{g/L}$  的砷含量的地下水<sup>[4]</sup>。因此迫切需要长期的、价格低廉的、可持续的砷污染治理方案, 而对高砷地下水的形成机制的了解是地下水砷污染治理的前提。近年来的研究显示, 自然界中砷代谢微生物广泛参与了砷的生物地球化学循环, 不但影响着现在环境中砷的地球化学行为, 而且可能对早期地球的环境形成作出过贡献。越来越多的证据表明, 细菌对砷的氧化还原作用在地下水的砷迁移过程中起着关键作用<sup>[5]</sup>。因此阐明微生物在砷的生物地球化学循环中的作用将使人们能够深入了解自然界中砷的转化、迁移、固定等过程, 从而进一步阐明地下水中砷污染的形成机制。

## 1 微生物在砷的生物地球化学循环中的作用

砷在自然界可以 4 种氧化价态存在:  $As(-II)$ ,

\* 收稿日期: 2005-03-17; 修回日期: 2005-07-18.

作者简介: 洪斌(1969-), 女, 江苏南京人, 研究员, 主要从事微生物分子生物学研究. E-mail: binhong69@hcm.ac.cn

As(0), As(II) 和 As(V), 其中元素砷很少存在。在自然水体中无机砷主要以 As(III) 和 As(V) 的形式存在, 存在形式主要取决于水体的氧化电位和 pH<sup>[6]</sup>。在氧化条件下, 如在水体的表层, 主要是以 As(V) 的形式存在。在还原条件下 As(III) 是热力学稳定的形式。另外, 在天然水体中还有一些有机砷化合物存在, 如甲基砷酸 (Monomethylarsonic Acid, MMAA)、二甲基砷酸 (Dimethylarsinic Acid, DMAA) 和三甲基砷乙内酯 (Arsenobetaine)<sup>[7]</sup>。

微生物在自然界中广泛参与各种元素的物理、化学和生物化学反应, 进而影响诸多元素的迁移转化。尽管砷对人类健康有严重危害, 但是自然界某些微生物却能够长期生活在砷含量较高的环境中, 有些原核生物(细菌), 包括真细菌 (Bacteria) 和古细菌 (Archaea) 甚至能够利用砷的氧化还原价态的转化来获得生存的能量。无机砷还可以被细菌、真菌、酵母等微生物甲基化为 MMAA 和 DMAA 等有机砷化合物, 以及有毒气体三氢化砷 (AsH<sub>3</sub>) 及其甲基化衍生物<sup>[8]</sup>。在淡水和海水中, 一些微生物可以将 DMAA 转化为更为复杂的有机砷化合物如三甲基砷乙内酯和含砷脂质等<sup>[9]</sup>。总之, 微生物在自然界中长期与砷共存, 进化出不同的生物转化机制, 主要包括 As(V) 的还原、As(III) 的氧化和砷的甲基化。

微生物参与自然水体中砷的不同形式之间的转化过程, 主要是 As(V) 和 As(III) 之间的氧化还原作用<sup>[10]</sup>, 一些无机和有机的砷化物均可被微生物氧化或还原。尽管从生化反应的角度 As(0) 和 As(III) 之间的氧化还原也可以产生能量, 但尚未发现可以利用这一能量的微生物, 因此, 从生态学的角度, 参与砷的生物地球化学循环的微生物主要包括将 As(V) 还原为 As(III) 和将 As(III) 氧化为 As(V) 的原核生物, 前者指砷酸盐还原菌 (Dissimilatory Arsenate-Respiring Prokaryote, DARP), 后者包括化能自养亚砷酸盐氧化菌 (Chemoautotrophic Arsenite Oxidizer, CAO) 和异养亚砷酸盐氧化菌 (Heterotrophic Arsenite Oxidizer, HAO)<sup>[5]</sup>。

DARP 具有将 As(V) 还原为 As(III) 的能力, 它可以将 As(V) 作为厌氧呼吸的电子受体, 并利用还原过程获得的能量来生存, 在还原 As(V) 的过程中可将其它有机物或无机物氧化。自首例 As(V) 的还原细菌发现<sup>[11]</sup> 至今虽只有 10 余年的历史, 从沉积物、河流、湖泊、热泉、地下含水层、金矿和动物的胃肠道中至少已分离到 20 多个 DARP 菌株<sup>[12]</sup>。所有已知的 As(V) 还原细菌除了 As(V) 以外还可以

利用其他电子受体来生长, 如 *Desulfotomaculum auripigmentum* 和 *Desulfomicrobium strain Ben-RB* 也能利用硫酸盐的还原获得能量来生存。 *Sulfurospirillum barnesii* 最“多才多艺”, 除了砷酸盐外它还可以还原硒酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、延胡索酸盐、Fe(II)、硫代硫酸盐、元素硫、二甲亚砷 (DMSO) 等<sup>[13]</sup>。这些微生物代谢能力的多样性是其重要的生态学特点, 同时也反映了自然界 (包括地下水) 中砷与硫、铁和硝酸盐的相互作用。

CAO 将 As(III) 的氧化与氧或硝酸盐的还原偶联起来, 可以从 As(III) 的氧化过程中获得能量, 并将获得的能量用于将 CO<sub>2</sub> 固定为细胞的有机碳并进行生长。HAO 在呼吸氧时可以将 As(III) 氧化为 As(V), 却不从 As(III) 的氧化过程中获得能量, 而是以有机碳作为能量的来源, 可能是作为细菌的一种砷解毒机制, 因为 As(V) 的毒性低于 As(III)<sup>[5]</sup>。研究表明, 自然界中大多数环境条件下 As(III) 的氧化主要由 As(III) 的氧化细菌参与和驱动的, 砷的非生物(化学)氧化过程是很缓慢的, 如细菌 *Thermus* 氧化 As(III) 的速度比非生物氧化速度快 100 倍<sup>[14]</sup>。首例 As(III) 氧化细菌 (*Bacillus arsenoxidans*) 报道于 1918 年, 截止目前, 已发现了至少 9 个属的 30 多个菌株可以氧化砷<sup>[5]</sup>, 它们大多是 HAO, 也有一小部分是 CAO。

这些原核生物无论是在分类上还是在代谢能力上都具有很大的多样性, 它们参与了砷的生物地球化学循环的关键步骤, 对特定环境条件下砷的生物地球化学行为产生重要影响, 进而参与了砷的全球循环。

## 2 砷的全球循环

与碳、氮、氧、硫等元素一样, 砷也有其自己的全球循环 (图 1)<sup>[7]</sup>, 微生物参与了这个循环的多个环节。地表砷的最终来源是岩浆活动<sup>[15]</sup>, 即地球深处 (地幔或地壳) 的岩浆在侵入或喷出地表的过程中, 将砷由地下迁移到地表。人类活动也会导致环境中 (包括水体) 砷含量的增高, 主要包括煤的燃烧、金属冶炼和半导体工业等。通过岩石风化、冶金废气及生物甲基化 (产生气体如 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As) 等过程进入大气中的砷, 部分被吸附于固态颗粒上沉降回地表, 部分被雨水搬运进入地表水体 (河流、湖泊和海洋) 中, 进行吸附、氧化还原及水生生物的富集和转化作用。沉积物和地下水中的砷也会在微生物的参与下被氧化或还原, 从而被转化、固定或迁移, 如从含砷的岩石中迁移出的砷会导致地下水中砷含量的

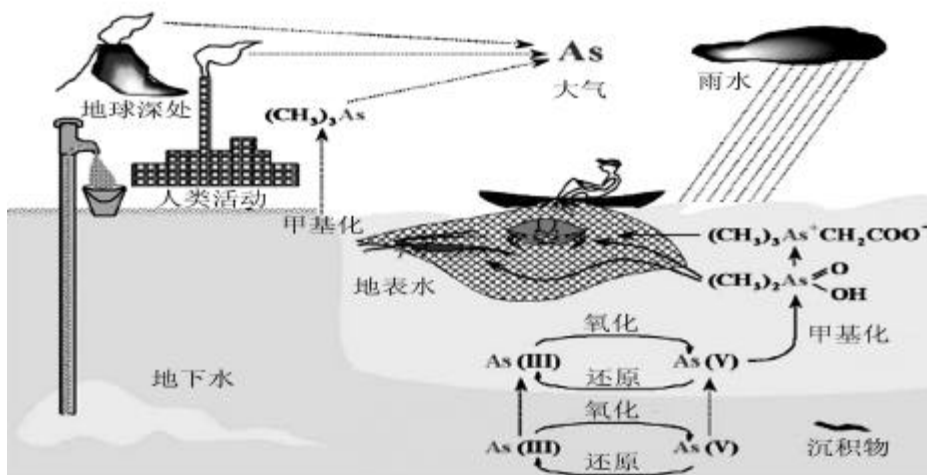


图1 砷的全球循环

Fig.1 The global arsenic geocycle

增高(详见3.2节)。

未污染的淡水中砷的含量一般在  $1 \sim 10 \mu\text{g/L}$ , 而海水中砷的含量一般在  $1 \sim 8 \mu\text{g/L}$ , 其中砷酸盐和亚砷酸盐的比例介于  $0.1 \sim 1$  和  $10 \sim 1$ <sup>[2]</sup>。在海洋中,只有很小一部分砷是以可溶形式存在于海水中,海洋生物主要是浮游植物和海藻将无机砷转化为有机砷化合物(如 MMAA 或 DMAA),然后被海洋动物通过食物链积累。海洋生物体内往往积累了比陆地生物更多的砷,其中鱼类和海洋无脊椎动物以有机砷的形式积累了海洋中 99% 的砷。有一些砷可以被浮游植物和海藻转化为较为复杂的有机砷化合物,如水溶性的含砷糖和脂溶性的含砷脂质。在海洋生物如藻类、蛤、鱼、虾、龙虾、鲨鱼等分离到的有机砷主要是温和的砷化合物三甲胍乙内酯。三甲胍乙内酯可以被海水沉积物中的微生物降解为 MMAA 和无机砷,完成了海洋生态系统的砷的生物地球化学循环<sup>[7]</sup>。

### 3 微生物对特定环境中砷的地球化学行为的影响

#### 3.1 盐碱湖——以莫诺湖为例

全球各地都有一些湖泊中的砷的含量较高,主要位于干旱的火山岩区。最高的砷浓度出现在封闭盆地内的盐碱湖。这样的含砷水体对于研究微生物参与的砷的生物地球化学循环是非常理想的,一方面,它的砷含量一般远高于地下水( $\sim 1 \mu\text{mol/L}$ ),

有利于实验微生物学工作的开展,另一方面,微生物对于砷的氧化还原价态的转化是在水相中进行的,而在地下水中是在沉积物/含水层的固相和水相之间进行。对于微生物在盐碱湖中砷的转化过程中的作用的阐明将会有利于人们对于砷在其他环境如地下水中的生物地球化学循环的理解。

莫诺湖是在这方面有较多深入研究的一个实例。莫诺湖是美国加利福尼亚的一个富含砷的湖,近年来对其生物地球化学循环已进行了较好的研究<sup>[6]</sup>。湖水中高浓度的砷(溶解的无机砷  $\approx 200 \mu\text{mol/L}$ )主要由于天然热泉的不断注入和湖水的蒸发浓缩。湖水是一个极端环境,pH 为 9.8,盐度约为  $90 \text{ g/L}$ ,并含有高浓度的其他有毒矿物。在莫诺湖中,砷主要是以无机砷( $\text{As(III)}$  和  $\text{As(V)}$ )形式存在,与无机砷相比,有机砷含量并不高,因此这里主要讨论无机砷价态之间的转化。研究表明,莫诺湖中砷的存在形式是随湖水深度的变化而改变的,随着湖水深度和厌氧程度的增加, $\text{As(III)}$  的含量逐渐增加,反之, $\text{As(V)}$  的含量逐渐增加(图2左)<sup>[5]</sup>。相对应地,微生物的种类、分布也随着湖水的深度不同而不同<sup>[17]</sup>。

在莫诺湖的厌氧水体中 DARP 对湖水中的有机质的氧化起重要作用,每年厌氧水体中 14.2% 的  $\text{CO}_2$  是由 DARP 产生的, $\text{As(V)}$  是有机碳氧化的主要电子受体之一<sup>[18]</sup>。莫诺湖的厌氧水体中 DARP 的数量在  $10^2 \sim 10^3$  个/mL(这一数字基于培养方法,可能低于实际情况)<sup>[18]</sup>,具有代表性的 DARP 如

*Bacillus arsenicoselenatis* (菌株 E1H) 和 *B. selenitireducens* (菌株 MLS10) 就是从莫诺湖底的沉积物中分离到的, 它们是嗜盐细菌, 在盐度约 60 g/L, pH 约 9.5 时生长最好<sup>[19]</sup>。在莫诺湖中还分离到一株 CAO 菌株 MLHE-1 属于真细菌的 *Ectothiorhodospira* 分枝, 可以在厌氧环境下以硝酸盐为电子受体将 As(III) 氧化为 As(V), 也可以在有 As(III) 的环境中利用硫化物或氢气来自养生长, 还可以在在有氧或厌氧条件下以乙酸盐异养生长, 但不能在有氧的条件下氧化 As(III)<sup>[20]</sup>, 而此前发现的 CAO 都是好氧的。厌氧的 CAO 的存在提示它可能与 DARP 的 As(V) 的呼吸还原紧密偶联, 共同参与了莫诺湖中的砷的地球化学循环。据此 Oremland 等<sup>[5]</sup> 提出这一偶联可以解释莫诺湖中砷的分层系统(图 2, 右) 砷循环发生在化变层区域, DARP 以有机化合物(如死的浮游生物)和 H<sub>2</sub> 为电子供体进行呼吸, 将 As(V) 还原为 As(III), CAO 则以消耗氧化剂如硝酸盐、亚硝酸盐或 Fe(III) 为生, 将 As(III) 氧化为 As(V), 同时将 CO<sub>2</sub> 固定为有机物质(CH<sub>2</sub>O)。

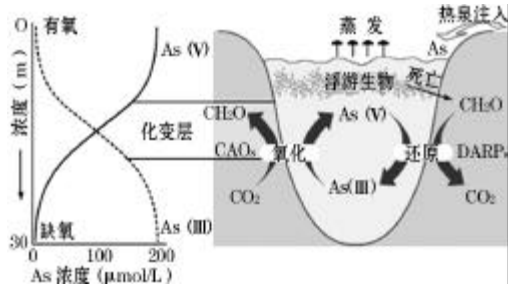


图 2 美国加利福尼亚的莫诺湖中砷的氧化还原状态的分层现象

Fig. 2 The chemical speciation of arsenic in the stratified water column of Mono lake, California

### 3.2 地下水——以孟加拉三角洲为例

研究表明, 在高砷地下水中, 还原条件导致了砷从固定状态迁移到水中, 主要以 As(III) 的形式存在<sup>[21]</sup>。现在认为地下水中砷的主要来源包括以下几个方面<sup>[4]</sup>: 富含有机质的页岩或黑色页岩; 全新世冲积物; 矿区(特别是金矿区); 火山喷发物; 热

表 1 全球地下水砷污染情况

Table 1 Arsenic pollution in groundwater all over the world

国家/地区	暴露人口	浓度(μg/L)	成因	环境条件
孟加拉	30 000 000	<1 ~2 500	自然	冲积物/三角洲沉积物
印度	6 000 000	<10 ~3 200	自然	冲积物/三角洲沉积物
越南	>1 000 000	1 ~3 050	自然	冲积物
泰国	15 000	1 ~ >5 000	人为	矿业
台湾	100 000 ~200 000	10 ~1 820	自然	黑色页岩
内蒙古	100 000 ~600 000	<1 ~2 400	自然	湖泊沉积物和冲积物
新疆	>500	40 ~750	自然	冲积物
阿根廷	2 000 000	<1 ~9 900	自然	黄土, 火山岩, 热泉
智利	400 000	100 ~1 000	人为和自然	火山沉积物, 封闭盆地, 热泉, 矿业
墨西哥	400 000	8 ~620	人为和自然	火山沉积物, 矿业
匈牙利, 罗马尼亚	400 000	<2 ~176	自然	冲积物, 有机质
西班牙	>50 000	<1 ~100	自然	冲积物
希腊	150 000	-	人为和自然	热泉, 矿业

泉。在干旱至半干旱区的封闭盆地(特别是在火山喷发区)和强烈还原性的冲积物含水层(冲积物中的硫酸盐含量较低)这两种自然环境也易于形成高砷地下水(表 1)<sup>[4]</sup>。孟加拉三角洲的高砷地下水就属于最后一种情况。

我们知道 As(V) 更易被吸附在常见的无机矿物表面, 尤其是无定形的铁矿如 Ferrihydrite (FeOOH), 以及粘土中的氧化铝 Al(OH)<sub>3</sub>, 而 As(III) 不易被矿物吸附, 因此更易迁移至水相。目前用于解释地下水中砷迁移的理论主要有<sup>[5]</sup> 含砷的

黄铁矿(Pyrite)的氧化, 原地有机质(如泥炭)中铁氧化物的还原导致 As(V) 的释放, 外来的有机质(注入的水中溶解的有机质)导致的铁氧化物的还原, 吸附的 As(V) 与磷酸盐的交换。近来对于孟加拉三角洲的含水层的研究表明砷的迁移过程是由有机质的存在所驱动的<sup>[22, 23]</sup>。不管有机质的来源是冲积物中泥炭的分解还是地下水的过度开采或农业灌溉所引入的, 都会有微生物将其降解为 CO<sub>2</sub>。越来越多的证据表明, 地下水中砷的迁移是一个微生物现象, 在一定时间内砷代谢微生物可能在砷的氧

化还原 2 个方向都起到重要作用<sup>[12]</sup>。

基于目前对自然界中砷代谢微生物的了解, Orem land 等<sup>[5]</sup>提出了一个砷代谢微生物对地下水中砷迁移的作用模式(图 3)。砷主要以还原态 As(III) 存在于矿物中,如雄黄、雌黄和毒砂。首先 CAO 和 HAO 氧化 As(III), 铁和硫化物也被氧化, 同时将 CO<sub>2</sub> 固定为有机质。人类活动如挖井取用地下水、农业灌溉和地下水平面的下降可能会注入氧化剂如氧和硝酸盐, 从而加速这一过程。As(V) 随后吸附在氧化矿物(如 Ferrihydrite 和氧化铝)的表面。微生物生长聚积了生物量, 与从泥炭沉积物的分解或表层水注入带来的有机物质一起造成了厌氧环境, 随后 DARP 攻击吸附在固体表面的 As(V), 最终使 As(III) 释放到水中。

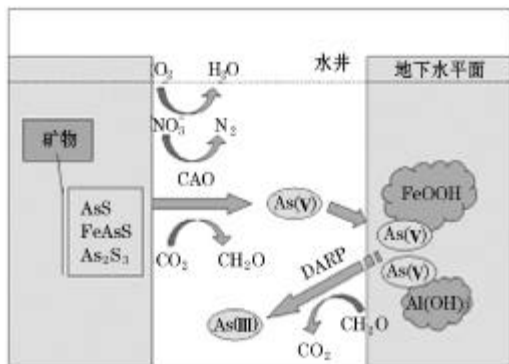


图 3 微生物参与的地下水的砷迁移机制

Fig.3 Mechanism of arsenic mobilization in subsurface aquifer mediated by bacteria

事实上,已有初步的证据表明在孟加拉三角洲的地下含水层中存在这样一个微生物参与的砷的生物地球化学循环。从孟加拉砷污染含水层的沉积物中已培养得到 DARP 菌株<sup>[5]</sup>。Harvey 等<sup>[23]</sup>的研究表明,在孟加拉一个典型的含水层,地球化学研究显示砷的迁移与近期的有机碳的注入有关,将硝酸盐注入到含水层使 As(III) 的浓度迅速下降,提示可能有类似于莫诺湖中分离到的 MLHE-1 菌株这样以硝酸盐为电子受体的微生物群落(CAO)的存在。然而,影响砷的存在形式及其在水相和含水层基质的固相矿物之间的分配的因素很复杂,许多细节有待进一步阐明。如研究表明,由于沉积物中含有大量的铁氧化物,铁还原菌将 Fe(III) 还原为可溶的 Fe(II) 也会将其吸附的 As(V) 释放到水相<sup>[24]</sup>。Islam 等<sup>[25]</sup>对印度孟加拉地区被砷污染的含水层中的沉

积物的研究表明,金属还原细菌对有机碳的利用与沉积物中固相的 Fe(III) 和 As(V) 的还原和迁移是相关的,证明厌氧微生物在孟加拉三角洲的沉积物中砷的释放过程中起关键作用。这些研究结果都支持有机碳的引入(如通过灌溉等)是增加孟加拉三角洲地下水中砷迁移的一个重要因素。

## 4 展望

近年来,地下水的砷污染对人类健康的影响越来越引起人们的关注,自然界中与砷代谢有关的微生物及其在地下水砷污染形成过程中的重要作用成为新的研究热点。越来越多的与砷代谢有关的微生物,尤其是具有潜在生物修复能力的微生物被不断从环境中分离出来,其在砷污染形成机制中的作用也不断被揭示和阐明。这些研究结果对于制定富含砷的地下水的治理策略具有重要的参考价值。当然,世界上没有两个完全相同的砷污染环境,对于不同地区的地下水砷污染而言,气候条件、地质条件、地下水的开采和利用情况、污染物的化学性质和数量以及与污染物有关的微生物的种类和特征等也各不相同。地球化学家、微生物学家和环境科学家的通力合作无疑是探明地下水砷污染机制的前提和保障。

## 参考文献(References):

- [1] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment [J]. Chemical Reviews, 1989, 89: 713-764.
- [2] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: A review [J]. Talanta, 2002, 58: 201-235.
- [3] Ng J C, Wang J, Shraim A. A global health problem caused by arsenic from natural sources [J]. Chemosphere, 2003, 52: 1353-1359.
- [4] Nordstrom D K. Worldwide occurrences of arsenic in ground water [J]. Science, 2002, 296: 143-144.
- [5] Orem land R S, Stolz J F. The Ecology of Arsenic [J]. Science, 2003, 300: 939-944.
- [6] Talman D E, Shaikh A U. Redox stability of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) in aqueous solution [J]. Analytical Chemistry, 1980, 52: 199-201.
- [7] Mukhopadhyay R, Rosen B P, Phung L T, et al. Microbial arsenic: From geocycles to genes and enzymes [J]. FEMS Microbiology Review, 2002, 26: 311-325.
- [8] Bissen M, Frimmel F H. Arsenic a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility [J]. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 2003, 31(1): 9-18.
- [9] Dembitsky V M, Rezanka T. Natural occurrence of arsenic compounds in plants, lichens, fungi, algal species, and microorganisms [J]. Plant Science, 2003, 165: 177-192.
- [10] Croal L R, Gralnick J A, Malasam D, et al. The genetics of geo-

- chemistry [ J ]. *Annual Review of Genetics*, 2004, 38 :175-202.
- [ 11 ] Ahmann D , Roberts A L , Krumholz L R , et al. Microbe grows by reducing arsenic [ J ]. *Nature*, 1994, 371 :750.
- [ 12 ] Orem land R S , Stolz J F. Arsenic , microbes and contaminated aquifers [ J ]. *Trends in Microbiology*, 2005, 13 :45-49.
- [ 13 ] Orem land R S , Blum J S , Bindi A B , et al. Simultaneous reduction of nitrate and selenate by cell suspensions of selenium-respiring bacteria [ J ]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(10) :4385-4392.
- [ 14 ] Ghing TM , Banfield J F. Arsenite oxidation and arsenate respiration by a new *Thermus* isolate [ J ]. *FEMS Microbiology Letters*, 2001, 204(2) :335-340.
- [ 15 ] Nriagu J O. Arsenic in the environment : Human health and ecosystem effects [ A ]. In : *Advances in Environmental Science and Technology* [ C ]. New York : John Wiley and Sons, 1994 :27.
- [ 16 ] Orem land R S , Stolz J F , Hollibaugh J T. The microbial arsenic cycle in Mono lake , California [ J ]. *FEMS Microbiology Ecology* 2004, 48 :15-27.
- [ 17 ] Hum ayoun S B , Bano N , Hollibaugh J T. Depth distribution of microbial diversity in Mono lake , a meromictic soda lake in California [ J ]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69 :1030-1042.
- [ 18 ] Orem land R S , Dowdle P R , Hoeft S , et al. Bacterial dissimilatory reduction of arsenate and sulfate in meromictic Mono lake , California [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(18) :3073-3084.
- [ 19 ] Switzer Blum J , Bums Bindi A , Buzzelli J , et al. *Bacillus arsenicoselenatis* sp. nov. , and *Bacillus selenitireducens* sp. nov. : Two halocalkaliphiles from Mono Lake , California that respire oxyanions of selenium and arsenic [ J ]. *Archives of Microbiology*, 1998, 171 :19-30.
- [ 20 ] Orem land R S , Hoeft S E , Santini J M , et al. Anaerobic oxidation of arsenite in Mono lake water and by a facultative , arsenite-oxidizing chemolithotroph , strain MLHE-1 [ J ]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68 :4795-4802.
- [ 21 ] Duker A A , Carranza E J M , Hale M . Arsenic geochemistry and health [ J ]. *Environment International*, 2005, 31 :631-641.
- [ 22 ] McArthur J M , Banerjee D M , Hudson-Edwards K A , et al. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic groundwater : The example of west Bengal and its worldwide implications [ J ]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19 :255-293.
- [ 23 ] Harvey C F , Swartz C H , Badruzzaman A B , et al. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh [ J ]. *Science*, 2002, 298 :602-606.
- [ 24 ] Cummings D E , Caccavo Jr F , Fendorf S , et al. Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella* alga BrY [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33 :723-729.
- [ 25 ] Islam F S , Gault A G , Boothman C , et al. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments [ J ]. *Nature*, 2004, 430(6995) :68-71.

## Influence of Microbes on Biogeochemistry of Arsenic —Mechanism of Arsenic Mobilization in Groundwater

HONG Bin

(Institute of Medicinal Biotechnology , Chinese Academy of Medical Sciences , Beijing 100050 , China)

**Abstract :** Arsenic is widely distributed in nature and its pollution is an important issue of current public health. Although arsenic is toxic to organisms , microbes have evolved biotransformation mechanisms to live with arsenic , including gaining energy for growth from the redox of arsenic. Dissimilatory arsenate-respiring prokaryotes (DARPs) can reduce As(V) to As(III) , chemolithotrophic arsenite oxidizers (CAOs) and heterotrophic arsenite oxidizers (HAOs) can oxidize As(III) to As(V) . These microbes are phylogenetically diverse and remarkable in their arsenic metabolic diversity. They take part in the key steps of arsenic biogeochemical cycles , have potential impact in speciation and mobilization of arsenic in nature , and are involved in a global arsenic geocycle. The chemical speciation of arsenic in the stratified water column in Mono Lake may be explained by microbial arsenic cycling by tight coupling between CAOs and DARPs. In Bengal delta plain subsurface aquifers , these microbial reactions may mobilize arsenic from the solid phase into the aqueous phase , resulting in contaminated underground water.

**Key words :** Arsenic ; Geochemical cycle ; Microbe .