苏奇倩，徐其静，丁豪杰，等•微生物解磷特性及其铅污染土壤修复应用[J].环境科学与技术,2020,43(12):177-184. Su Qiqian, Xu Qijing, Ding Haojie，et al. Microbial phosphate-solubilization and its application in lead-contaminated soils remediation[J]. Environmental Science & Technology， 2020,43(12): 177-184.

微生物解磷特性及其铅污染土壤修复应用  
苏奇倩1，2， 徐其静1，2， 丁豪杰 1，2， 马晟1，2， 李林1，2，  
Rensing Christopher1，3， 刘雪 1，2\*

(1. 西南林业大学环境修复与健康研究院,云南 昆明 650224；

1. 西南林业大学生态与环境学院,云南 昆明 650224；
2. 福建农林大学资源与环境学院,福建 福州 350002)

摘 要：土壤污染会威胁食品安全与人体健康,中国土壤重金属污染形势较为严峻,其中以矿区污染尤为突出。铅是五大重点监控 重金属之一,其毒性极强,危害植物、动物及人体健康。土壤中铅不能被生物降解,但可与磷酸盐形成稳定化合物进行固定,从而降 低其生物有效性,降低土壤污染风险和食品安全风险。磷作为植物生长必需大量元素,通常以磷肥形式施加于土壤,大量磷肥转化 为难溶性磷酸盐或有机磷,不易被植物吸收利用。解磷微生物可将难溶性有机/无机磷溶解,释放磷酸根,为植物提供磷素的同时, 可络合铅生成难溶性磷酸铅沉淀,降低其生物有效性,是生物固铅修复污染土壤的有效途径。因此,该文综述了土壤微生物的解磷效 率与机制、磷酸根固铅的作用机理及实际修复应用前景,并提出现存问题及未来研究方向,为提高矿区铅污染土壤生物修复效率提供了 基础信息和技术参考。

关键词：矿区土壤； 解磷微生物； 解磷机制； 固铅； 生物修复

中图分类号：X53 文献标志码:A doi：10.19672/j.cnki.1003-6504.2020.12.024 文章编号：1003-6504(2020)12-0177-08

Microbial Phosphate solubilization and Its Application  
in Lead contaminated Soils Remediation

SU Qiqian1,2, XU Qijing1,2, DING Haojie1,2, MA Sheng1,2, LI Lin1,2,  
RENSING Christopher1,3, LIU Xue1,2\*

(1. Institute of Environment Remediation and Health, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;

1. Institute of Ecology and Environment, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;
2. Institute of Resource and Environment, Fujian Agriculture & Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Soil contamination pose risks to food safety and human health. Soils are heavily polluted with heavy metals, especial­ly in mining areas. Lead (Pb) is one of the five major monitored heavy metals, which has high toxicity and is harmful to plants, ani­mals and human. Lead in soils cannot be biodegraded, whereas can form stable compounds with phosphorus (P) for immobiliza­tion, thereby reducing its bioavailability, thus the risk to soil quality and food safety. Phosphorus is an essential element for plant growth, usually applied as phosphate fertilizer, which is transformed to insoluble phosphate or organic P, which cannot be ab­sorbed and utilized by plants. Soluble phosphate (PO43-) is released by phosphate solubilizing microorganism (PSM) during solu­bilizing insoluble organic and inorganic P. While providing P for plants, it can complex Pb to form insoluble Pb phosphate precip­itates, thus reducing the bioavailability. This is an effective way for Pb contaminated soils remediation by immobilization. This review summarizes soil microbial P solubilization efficiency and mechanism, the mechanism ofP in Pb immobilization and its po­tential application in field remediation, and illustrates the limitations for its application and further studies, which would provide basic information and technical support for improving bioremediation efficiency ofPb contaminated soils in mining areas.

Key words：mining soils; phosphate solubilizing microorganism; phosphate solubilizing mechanism; lead immobilization; bioremediation

《环境科学与技术》编辑部：（网址）http://fjks.chinajournal.net.cn（电话）027-87643502（电子信箱）hjkxyjs@vip.126.com 收稿日期：2020-10-09；修回2020-11-28

基金项目:国家重点研发计划项目（2018YFC1800504）；国家自然科学基金项目（41867066,41907129,41967023）；云南省自然科学基金项目（2019FB032）； 云南省教育厅科学研究基金项目（2020J0406）

作者简介:苏奇倩（1997-），女，硕士研究生，主要研究方向为土壤污染与修复，（电子信箱）qiqian\_su@163.com；\*通讯作者，女，副研究员，主要研究 方向为环境污染与食品安全，（电子信箱）liuxue20088002@126.com。

采矿活动造成严重且广泛的土壤重金属污染［1］。 我国作为世界第三矿业大国，近年统计数据显示，全 国大小矿山约15万座，占用土地数百万公顷。我国 矿产资源丰富，每年废石及尾矿约50亿t,且以每年5 亿t尾矿的速度增加，全国现有尾矿库400余个,97%~ 99%矿产开采终结于尾矿，严重破坏地球的表面肌 肤——土壤。《全国土壤污染状况调查公报》(2014)指 出，我国 工矿业活动造成土壤污染点位超标率达 34.4%，有色金属矿区周边土壤铅(Pb)、镉(Cd)、砷 (As)等污染尤为严重,其中铅点位超标率达1.5%。铅 是剧毒重金属，主要来源于废电池、金属产品、防腐剂 和石油添加剂等［2］，土壤中铅含量超过400 mg/kg时， 将对生态系统和人类健康带来极大风险。铅无法通过 微生物活性或化学反应进行降解，其生物活性和生物 毒性取决于化学形态和生物有效性［3］。磷酸盐可结合 铅将其转化成稳定物质，进而达到土壤固铅和修复目 的［4］。据此，美国环境保护署(US Environmental Pro­tection Agency，USEPA)提议使用含磷材料固铅，通过 络合、吸附、沉淀等反应，形成迁移能力差、溶解度低 的低毒或无毒物质［5］。

磷是植物生长发育的必需营养元素，亦是常见环 境污染物。磷肥的大量施用导致土壤酸化和植物营 养失衡，且易在土壤中富集，并通过地表/地下水进入 水体，引起水体富营养化，造成土壤和水体的多介质 污染［6］。磷酸盐产物的溶解度是固化/钝化修复的关 键，土壤供给自由磷酸根离子的能力与固化/钝化修 复效率密切相关［7］。然而，负电性磷酸根易吸附于土 壤颗粒表面或与铁/铝氧化物等络合。此外，无机磷 可转化为难溶/不溶性有机磷，使土壤磷溶解性和生 物有效性显著降低，导致土壤溶液/孔隙水中活性磷 浓度极低，不仅影响植物获取磷营养，亦是限制磷介 导铅固化/钝化的瓶颈性因素。然而,Govarthanan等［8］ 指出，外源添加含磷材料进行固铅的修复效率仍需商 榷，单一化学修复方式存在诸多不足。

微生物生命代谢活动对营养元素和有毒金属元 素的生物地球化学循环至关重要，影响多种元素的迁 移能力和生物有效性，导致次生矿物的产生或有毒金 属的固定积累。解磷微生物通过自身代谢活动将难 溶或不溶性无机/有机磷转化为具有生物活性的磷酸 盐，解磷能力强、解磷性能稳定。该类功能微生物可 提高磷酸盐的溶解度，释放自由磷酸根离子，补充土壤 溶液中有效磷浓度，对提高植物营养和固铅效率具有 极大应用价值。Park等［9］将解磷细菌与磷矿粉结合应 用于钝化修复铅污染土壤,Li等［10］把解磷真菌和氟磷灰 石结合使用，发现二者联用可有效固化土壤中的铅。

目前研究多集中于磷酸盐对重金属的化学钝化 效率和机理，而解磷微生物在该领域的研究和应用报 道较少，不同种类解磷菌联合固化/钝化修复重金属 污染土壤的效率、作用过程与机制、影响因素及实际 应用效果等值得关注。因此，本文系统综述了土壤微 生物的解磷机制、磷酸盐的固铅原理，以及解磷微生 物与难溶性磷酸盐联合修复铅污染土壤的效率、机理 与实际应用价值，同时提出现存的限制性问题和未来 可关注的研究方向，为提高铅污染土壤或同类其他重 金属污染土壤的生物固化/钝化修复效率提供了基础 信息和技术参考。

1. 微生物的解磷机制

基于土壤磷化学过程研究,Maguire等［11］发现,土 壤磷循环中影响土壤磷浓度的主要过程包括：(1)溶 解-沉淀(矿物平衡)；(2)吸附-解吸(溶解态磷与土壤 固相表面相互作用)；(3)矿化-固定(生物介导的无机 磷与有机磷间的形态转化)。土壤微生物的解磷机制 主要包括：(1)释放有机酸阴离子、铁载体、氢离子、羟 基离子、碳酸根等络合或溶解含磷矿物；(2)释放胞外 酶(磷的生物化学矿化)；(3)底物降解过程中释放磷 (磷的生物矿化)。因此微生物在土壤磷循环的3个主 要过程(溶解-沉淀、吸附-解吸和矿化-固定)中均发 挥着重要作用(表 1)。

* 1. 不溶性无机磷的溶解

不溶性无机磷溶解主要通过解磷微生物分泌的 有机酸实现：1)降低pH值，促进金属磷酸盐溶解；

1. 螯合与磷络合的阳离子(铁、铝、钙等)，释放磷；
2. 与磷竞争土壤吸附位点，解吸磷；(4)与不溶性/难 溶性金属磷酸盐形成可溶性复合物，释放磷。培养基 质pH值降低，可初步判定解磷微生物通过细胞质膜 外直接氧化作用释放有机酸［23］，通过高效液相色谱和 酶法可进一步对有机酸进行定性和定量分析。有机 酸是微生物代谢产物，主要通过氧化呼吸作用或有机 碳源(葡萄糖等)发酵产生，有机酸可通过酸性阴离子 置换磷酸直接溶解矿物磷，亦可螯合铁、铝、钙等离子 释放磷［24］。
   1. 有机磷的溶解

有机磷溶解也称为有机磷矿化，土壤有机磷矿化 对土壤生态系统磷循环具有重要作用。有机磷占土 壤总磷的40%~95%，有机磷可通过磷酸酶的酶解作用 释放［25］。

1. 非特异性酸性磷酸酶(non specific acid phos­phatases ,NSAPs)可使有机质的磷酸双酯键或磷氢化 物键断裂脱磷酸，在解磷微生物释放的各类磷酸酶

中，磷酸单酯酶(通常称为磷酸酶)含量最丰富、研究 最充分［26］。依据酶的最适pH值，可分为酸性和碱性 磷酸酶，两者可依据不同的外界条件而代谢产生，即 酸性磷酸酶在酸性土壤中占优势，碱性磷酸酶在中性 或碱性土壤中占优势。植物根系以产生酸性磷酸酶 为主，碱性磷酸酶较少，表明解磷微生物的潜在生态 位，目前较难区分土壤中根系和微生物来源的磷酸 酶。有研究表明，微生物源磷酸酶的亲和力高于植物 根系磷酸酶［27］。目前，关于解磷微生物加入土壤后其 磷酸酶活性及磷矿化的效率仍不清楚。

| 解磷微生物 | 作用过程 | 解磷机制 | 解磷效率/(mg<L-1) | 参考文献 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 红串球菌*(****Rhodococcus erythropolis****)* |  |  | 187 |  |
| 巨大芽抱杆菌*(****Bacillus m.egaterium****)* |  |  | 270 |  |
| 节杆菌*(****Arthrobacter ureafaciens)*** |  |  | 520 |  |
| 灵杆菌(***Serratia marcescens)*** |  |  | 422 |  |
| 戴尔福特菌属*(****Delftia*** sp.)  金黄杆菌属(***Chryseobacterium*** sp.)  紫金牛叶杆菌*(****Phyllobacterium myrsinacearum)*** 戈登氏菌属(***Gordonia*** sp.)  成团泛菌(***Pantoea agglom’erans)*** | 通过细胞色素膜外表面的直接氧化 途径或通过氧化呼吸作用产生的有 机酸,可降低pH值，将土壤中磷酸钙 等难溶性磷酸盐溶解 | 有机酸酸解 | 346  290  201  31.5  338 | [12-14， 57] |
| 菠萝泛菌(***Pantoea ananatis)*** |  |  | 363 |  |
| 皮氏罗尔斯通菌*(****Ralstonia picketii****)* |  |  | 189 |  |
| 洋葱伯克霍尔德菌*(****Burkholderia cepacia***) |  |  | 375 |  |
| 越南伯克霍尔德菌*(****Burkholderia vietnamiensis)*** |  |  | 216 |  |
| 豌豆根瘤菌*(****Rhizobium. legum.inosarum.***)  芽抱杆菌属*(****Bacillus*** sp.)  荧光假单胞菌*(****Pseudomonas fluorescens****)*  微杆菌属*(****Microbacterium,*** sp.)  氧化木糖无色杆菌*(****Achromobacter xylosoxidans****)* 解淀粉芽抱杆菌*(****Bacillus amyloliquefaciens****)* | 分泌水解酶促进有机磷溶解：磷酸 酶通过磷脂的去磷酸化或水解有机 物中磷脂键释放磷；植酸酶通过水 解植酸释放磷素;C P裂解酶通过 裂解有机磷酸盐中 C P 键释放磷 | 酶解 | 287  200  98  126  625  82 | [15， 16] |
| 假单胞菌属*(****Pseudomonas*** sp.) 阴沟肠杆菌*(****Enterobacter cloacae)*** | 释放H2SO4、HNO3等无机酸或H2S 等酸性物质，将PO43-转化为H2PO4- 或HPO/-,促进.植物对磷的吸收 | 酸性物质作用 | 100  300 | [17] |
|  | 呼吸作用释放CO2降低pH值或 | 呼吸作用或 NHJ同化作用 |  |  |
| 恶臭假单胞菌*(****Pseudomonas putida****)* | NH「同化作用释放质子,引起磷 酸盐溶解 | 298 | [18] |
| 蜡样芽胞杆菌*(****Bacillus cereus****)* 短小芽抱杆菌*(****Bacillus pumilus)*** 不动杆菌*(****Azatobacter*** sp.) | 络合土壤中各种金属离子，同时与  矿物吸附磷发生吸附竞争，释放或  解吸附磷 | 吸附作用 | 59.2  66  143 | [2， 3， 17， 19， 20， 21] |
| 拉恩氏菌属*(****Rahnella*** sp.) |  | 214 |  |
| 泛生菌属(***Pantoea*** sp.) 肠杆菌属(***Enterobacter*** sp.) | 分泌大量带有阴离子官能团的胞  外多糖，络合重金属(Fe、A1、Ca) 离子，释放POF- | 螯合/络合作用 | 493  293 | [22] |

表 1 解磷微生物及其解磷过程与机制

Table 1 Phosphate solubilizing microorganism and the associated processes and mechanisms

1. 植酸酶分解有机磷(植酸)释放磷。植酸是植 物种子和花粉中磷的主要储存形式，是土壤有机磷的 主要成分，然而植物根系直接从植酸中获取磷的能力 极为有限。植酸酶基因最先由Richardson等阿在黑曲 霉中发现，并将其转入拟南芥中，发现拟南芥在仅含 植酸磷的培养基上能够良好生长，且植株中磷含量显 著提高。随后一系列关于植酸酶提高磷利用率的研 究表明，植酸酶基因在植株根组织表达，分泌到根周 围，显著提高植酸分解效率，可为植物提供磷营养［29］。 因此，微生物是驱动土壤植酸盐矿化的关键因子，可 高效分解难利用态有机磷，补偿植物根际有效磷，为 促进植物生长提供保障［30］。
2. C P裂解酶可裂解有机磷化合物的C P键。 C P裂解酶是一种多酶复合物,此机理不常用,因为在 这一机理中，有机磷底物必须与核糖结合，如5-二氧磷 基-*a*-D-核糖-1-烷基磷酸，使C P键断裂阿。

解磷微生物对土壤磷的增溶作用已受到关注，但 仍存在较多不明之处。磷增溶过程由不同机制介导 发生，不同微生物存在不同机制，且为一种或多种机 制协同进行增溶,其中有机酸分泌及其介导的pH值 降低具有重要作用。

1. 磷酸根对铅的固定作用

据前人研究，磷酸根固铅通过多种途径进行，主 要机制包括：(1)沉淀作用，形成磷酸铅沉淀，包括直 接沉淀、离子交换(或取代)效应和石灰效应；(2)吸附 作用，包括直接吸附和间接吸附；(3)根际效应，包括 酸化效应和菌根效应［32］。

* 1. 沉淀作用

磷酸铅溶解度远低于铅的其他化合物，其形成对 土壤固铅至关重要［33］。研究表明，含磷材料可诱导磷 酸铅形成，外源添加磷能有效将土壤中铅转化为不溶 性磷氯铅矿(Pbs(PO4)3Cl)［34］，该过程受pH值影响较 大。因此，磷酸铅沉淀的形成，包括直接沉淀、离子交 换(或取代)效应和石灰效应，已被认为是铅污染特别 是高浓度污染土壤修复的主要机制［35］。

* + 1. 直接沉淀

Mavropoulos等［36］于2002年提出磷酸铅在土壤中 的直接沉淀，并通过电镜分析证实羟基磷灰石(HA, Cam(PO4)6(OH)2)的溶解和中间相铅羟基磷灰石 (Pb°”-”Ca*’*(POj6(OH)2)的形成，其中铅离子逐渐占据 Ca( II )位，直到生成纯羟基焦晶石(Pb1”(PO』6(OH)2)， 是羟基磷灰石溶解后固定铅的主要机制。McGowen 等昭指出磷酸二氢铵(DAP, NH4H2PO4)可通过形成低 溶解度羟基焦晶石(Pb”(PO4)6(OH)2)以降低溶液铅浓 度。随后,Basta等网研究了堆肥、石灰和磷酸二氢铵 对尾矿土壤中铅植物有效性的影响，结果表明，磷酸 二氢铵较其他2 种材料，易与铅直接沉淀，有效降低铅 的植物有效性。

Ca1”(POj6(OH)2 + 14H+ —> 10Ca2+ + 6H2PO4-+

2H2O ( 1)

10Pb2+ + 6H2PO4-+ 2H2O — Pb1”(POj6(OH)2+ 14H+ (2)

据式(1)和(2)磷酸铅的直接沉淀过程，磷从含磷 材料中的溶解和铅的释放是反应过程的限制因素。 Sima等即采用毒性特征浸出程序(TCLP)评价,研究 了磷酸三钠*(*TSP, Na”PO4)和磷矿粉*(*Cam(PO4)6F2)对 3种铅(Pb(NO；j2、PbSO,「、PbCO；)污染土壤的修复作 用，发现磷酸三钠通过与铅沉淀较磷矿粉更易形成不 溶性磷酸氢铅(PbHPO.J和磷氯铅矿(Pbs(PO4)3Cl),但 也有报道称，磷酸铅沉淀受初始铅化合物溶解度的限 制。众多研究表明，与可溶性磷处理相比，难溶性磷 处理使磷酸铅沉淀的形成受到抑制，因此在土壤中提 供充足可溶性磷进行固铅已引起广泛关注［39，40］。然 而，可溶性磷的广泛使用带来水体富营养化问题，而难 溶性磷的应用受到其溶解性和迁移性的限制。因此， 众多研究尝试利用羧甲基纤维素钠(CMC)、十二烷基 硫酸钠(SDS)和生物炭等对难溶性磷材料进行改良, 以获得稳定的纳米级磷材料用于固铅［41-44］。结果表明, 3 种物质通过增强铅的迁移性和有效磷含量,可显著提 高固铅效率,且改良材料可显著降低富营养化风险。

* + 1. 离子交换(或取代)效应

离子交换(或取代)效应如式(3)所示,即铅取代 羟基磷灰石中钙,形成铅羟基磷灰石的过程,将铅固 定到羟基焦晶石中,是去除土壤溶液和水环境中铅离 子的主要机制,已被广泛研究和应用［45,46］。该理论是 铅沉淀和磷氯铅矿形成的有力证据。

Ca1”(POj6(OH)2+*x*Pb2+ — Ca”rPb)(PO4)6(OH)2+ *x*Ca2+ ( 3)

* + 1. 石灰效应

研究指出,添加磷灰石等含磷化合物可通过消耗 溶解过程中的氢离子,或含磷化合物自身含有作为石 灰剂的游离碳酸钙(CaCO；),进而碱化土壤*叫*在溶 解过程中，磷矿粉被证实是最富石灰的含磷材料， 1 000 kg 磷矿粉相当于 450~560 kg 碳酸钙，提供充足 的OH-离子,通过形成不溶性金属沉淀、复合物和二 次矿物来降低土壤溶液中重金属浓度［48］。

2.2 吸附作用

该过程是通过吸附作用将铅固定于土壤颗粒、磷 化合物、氧化铁和其他土壤复合物中，使铅更加稳定。 其中，磷酸铅和氧化铁络合铅在环境中更为稳定。土 壤中磷化合物的应用可促使铅的直接吸附，促进氧化 铁对铅的吸附，从而显著提高污染土壤固铅效率［49］。

1. 直接吸附

磷化合物对铅的直接吸附是土壤固铅的重要机 制。Mavropoulos等［36］结合Rietveld方法、化学分析和 pH研究,使用X射线衍射(XRD)研究了羟基磷灰石 固铅的机理。通过对比固定态铅离子和铅羟基磷灰 石，发现吸附或络合可能是羟基磷灰石固铅的潜在机 制，这一机制固铅量占固铅总量>30%。

1. 间接吸附 磷化合物还可促进土壤中氧化铁对铅的吸附，从

而增加无定形氧化铁(AFeO)的产生。铅离子与氧化 铁的强烈结合，对土壤固铅具有重要意义。研究表 明，针铁矿对铅具有吸附作用，磷酸盐的添加可进一 步提高无定形氧化铁固铅率［50，51］。因此，氧化铁与磷化 合物并用是一种有效的土壤固铅技术。然而，由于氧 化铁亦可吸附土壤中的磷，可能限制磷酸铅沉淀的形 成。因此铁、磷间相互作用具有可变性，磷化合物对氧 化铁吸附铅的影响较为复杂，有待进一步研究。

* 1. 根际效应

除沉淀和吸附机制，磷化合物还可通过酸化效 应和菌根效应影响植物根际的金属转化。由于铅是 剧毒重金属之一，容易被植物吸收，这一机制对于理 解磷化合物存在下土壤铅转化与固化过程具有重要 意义［52-54］。

丿 O

2.3.1 酸化效应 研究表明，磷化合物的使用可引起土壤酸化，从 而增强金属的迁移性［32］。酸化主要发生于水溶性磷 化合物(如磷酸铵)的使用［33］，磷酸铵可通过酸化增加 铅的溶解度和活动性［37］。在种植豆科植物的体系中， 磷化合物可促进固氮，从而间接导致土壤酸化。使用 可溶性和酸性磷酸盐利于原位修复［46］。在使用难溶 性磷化合物时，根系分泌有机酸诱导酸化，可有效溶 解难溶性磷酸盐，提高铅在植物根际的溶解性和活动 性，通过磷酸铅沉淀加速固铅［55］。因此，根际生物直 接或间接诱导的酸化效应可与磷化合物合理配置，增 强磷诱导的土壤固铅，是开发环境友好、成本低、效益 高的铅原位修复技术的有效途径。

* + 1. 菌根效应

由于植物对重金属的吸收主要取决于植物和土 壤因素，植物根系及其共生体（即菌根）是植物接触、 吸收重金属的主要部位［54，56］。菌根中真菌菌丝可向土 壤延伸几厘米，促进宿主植物根系吸收大量营养物质 和重金属［10，54，57］。研究表明，根系分泌物如有机酸的 释放，可通过减少磷的吸附和增加磷化合物（磷酸二 氢钙）的溶解来增加土壤中磷的有效性［58］。

磷化合物通常被用作土壤固铅的化学改良剂，可 有效将活性态铅转化为稳定态。在修复过程中，磷诱 导固铅的机制较为复杂，可归纳为 3 个机制:沉淀作 用、吸附作用和根际效应（图1）。3 种机制可同时发生 且相互影响，其协同或拮抗作用共同作用于磷诱导的 固铅过程。

.r.r



磷化合物

I沉淀作用I I吸附作用I I根际效应I

I直接沉淀II离子交换||石灰效应11直接吸附I丽顽 I酸化效应II菌根诙

液态磔 固定"囲来洛



图1磷酸盐固铅机制

Fig.l The mechanism of phosphate-immobilized lead process

1. 解磷微生物联合难溶性磷酸盐固铅

解磷微生物通过解磷、促进植物生长及固铅可用 于铅污染土壤植物-微生物联合修复*。*Wilson等网首 先指出微生物和磷酸盐改良剂联合应用可降低污染 土壤铅的有效性。随后,Park等［22］从铅污染土壤和磷 修复土壤中分离出泛生菌属和肠杆菌属解磷微生物， 并对其磷增溶和植物促生能力进行分析。结果表明， 解磷微生物通过分泌有机酸降低pH,促进不溶性磷 化合物溶解，并通过分泌吲哚乙酸及释放铁、磷促进 植物生长,释放的磷同时诱导铅固定化*。*Sharma等［15］ 采用扫描电子显微镜（SEM）、X射线衍射（XRD）、傅 里叶变换红外光谱（FTIR）及原子光谱首次发现氧化 木糖无色杆菌分泌胞外磷酸酶释放的磷与铅反应产 生磷氯铅矿沉淀是微生物联合磷酸盐固铅的主要机 制。铅可被磷矿粉改良剂固定在土壤中,但其效率受 磷矿粉溶解度低的限制。2019年, Xu 等［12］研究发现, 解磷微生物通过分泌柠檬酸、葡萄糖和*a*-甲戊二酸 可有效溶解磷矿粉,从而有效固铅。修复中使用的生 物炭缺乏长期稳定性,而解磷微生物能提高磷的溶解 性,并与铅反应形成稳定的磷氯铅矿。因此, Chen 等［19］探讨使用解磷微生物改良生物炭提高固铅效率 的可行性。结果表明,生物炭可通过吸附作用有效去 除铅离子,同时解磷微生物增强磷的释放,并调节生 物炭表面pH,促进稳定磷氯铅矿的形成。因此，生物 炭与解磷微生物联合可应用于铅污染土壤修复,其性 能和机制有待进一步研究。

一方面,解磷微生物通过将不溶性磷酸盐进行溶 解,从而释放出大量溶解性磷酸根离子,在铅污染土 壤修复中具有重要作用；另一方面,解磷微生物还具 有植物促生功能,其应用可进一步强化铅污染土壤的 植物修复效能。姚倩等［60］研究发现,解磷成团肠杆菌 可将难溶性磷酸盐转化为磷酸根离子,磷酸根与土壤 中可交换态Pb2+形成稳定态磷酸铅沉淀,显著降低交 换态 Pb 含量，以降低其生物可利用性，实现陕北重金 属污染工业园区长柄扁桃基地土壤的有效修复，提高 了果实的食用安全性。林钰栅等［61］从闽、琼、台三地 的红树根际沉积物中筛选出兼具高效磷矿粉溶解能 力和 Pb 耐受能力的解磷真菌，溶解难溶性磷矿粉释 放磷酸根离子，有效钝化 Pb 从而净化污染水体，该联 合技术实现了滨海湿地重金属污染的高效修复。

近年来，解磷微生物联合羟基磷灰石、磷矿粉或 生物炭的修复技术日益引起关注，为修复重金属污染 土壤提供了新思路，已成为全球生态工程的前沿领域 和研究热点。解磷微生物与含磷物质、生物炭等的联 合使用具有修复周期短、二次污染小、效率高、费用 低、适用范围广等优势，在治理大面积、中轻度污染土 壤中极具应用前景［62］。其中，解磷微生物与羟基磷灰 石和磷矿粉的联合使用不仅可高效固Pb,且可取代可 溶性磷酸盐，对土壤酸度影响小，同时避免磷元素被 大量淋溶进入地下水及河流湖泊水体，从而降低富营 养化风险［7，9］。目前，关于解磷微生物化学钝化修复机 理及实地应用的研究较少，后续研究可考察实地环境 条件（土壤pH、温度、湿度等）对联合修复效率的影 响，进一步探明影响的关键因子及修复机理，重点关 注多种重金属并存的复合污染，加强开展复合污染的 实地修复研究工作。

1. 结论与展望

解磷微生物作为接种剂在缓解磷资源匮乏的同 时，在矿区土壤重金属污染修复具有良好的应用前 景。可通过基因组学、微生物组学等高通量分析技 术，探明解磷微生物的作用机理、功能基因及调控 机制，以深入理解其在土壤生态系统中的作用，并 探明其群落结构和种群数量的环境影响因素，为开 发高效解磷固铅的生物技术提供理论基础，亦为解 磷微生物在其他重金属污染防治中的应用提供参考 借鉴。

磷是土壤固铅的有效物质，含磷材料原位修复铅 污染土壤应用过程中，需深入探讨不同来源含磷材料 对铅的固定效果，探明磷和铅在土壤中的作用机制，对 不同含磷材料的溶解特性进行分析，避免与其他重金 属产生拮抗作用的负面影响，探寻能同时对多种重金 属具有良好修复效果的新型或复合型含磷修复剂。

此外，在广泛了解磷介导土壤固铅机制的基础 上，需关注磷的最终去向、磷酸铅沉淀的可持续性 及稳定性、解磷微生物的效率及固铅过程中可能产 生的不利影响，找到稳定高效、长期有效、环境友好 和成本效益高的材料和技术方法，最大限度地利用 解磷微生物与磷酸盐联合修复铅污染土壤，减少环境 二次污染。

[参考文献]

1. Zhong X, Chen Z, Li Y, et al. Factors influencing heavy met­al availability and risk assessment of soils at typical metal mines in eastern China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,400:123289.
2. Sharma B, Shukla P. Lead bioaccumulation mediated by *Ba­cillus cereus* BPS 9 from an industrial waste contaminated site encoding heavy metal resistant genes and their transport- ers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,401:123285.
3. Zhang Y F, He L Y, Chen Z J, et al. Characterization of lead-resistant and ACC deaminase producing endophytic bacteria and their potential in promoting lead accumulation of rape[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2 / 3): 1720 1725.
4. Rhee Y J, Hillier S, Pendlowski H, et al. Fungal transforma­tion of metallic lead to pyromorphite in liquid medium[J]. Chemosphere, 2014,113:17 21.
5. Osborne L R, Baker L L, Strawn D G. Lead immobilization and phosphorus availability in phosphate amended, mine contaminated soils[J]. Journal of Environmental Quality, 2015,44(1):183 190.
6. Henry H, Naujokas M F, Attanayake C, et al. Bioavailabili­ty-based *in situ* remediation to meet future lead (Pb) stan­dards in urban soils and gardens[J]. Environmental Science and Technology, 2015,49(15):8948 8958.
7. Park J H, Bolan N, Megharaj M, et al. Concomitant rock phosphate dissolution and lead immobilization by phosphate solubilizing bacteria (*Enterobacter* sp.)[J]. Journal of Envi­ronmental Management, 2011,92(4):1115 1120.
8. Govarthanan M, Lee K J, Cho M, etal. Significance of autoch­thonous *Bacillus* sp. KK1 on biomineralization of lead in mine tailings[J]. Chemosphere, 2013,90(8):2267 2272.
9. Park J H, Bolan N, Megharaj M, et al. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leach­ing of lead and phosphorus in lead contaminated soils[J]. Science of the Total Environment, 2011,409(4):853 860.
10. Li Z, Wang F W, Bai T S, et al. Lead immobilization by geo­logical fluorapatite and fungus *Aspergillus niger*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,320:386 392.
11. Maguire R O, Dou Z, Sims J T, et al. Dietary strategies for reduced phosphorus excretion and improved water quality [J]. Journal of Environmental Quality, 2005, 34(6): 2093­2103.
12. Xu J C, Huang L M, Chen C Y, et al. Effective lead immobi­lization by phosphate rock solubilization mediated by phos­phate rock amendment and phosphate solubilizing bacteria [J]. Chemosphere, 2019,237:124540.
13. Son H J, Park G T, Cha M S, et al. Solubilization of insolu­ble inorganic phosphates by a novel salt - and pH-tolerant *Pantoea agglomerans* R-42 isolated from soybean rhizo- sphere[J]. Bioresource Technology, 2006,97(2):204-210.
14. Jiang C Y, Sheng X F, Qian M, et al. Isolation and character­ization of a heavy metal-resistant *Burkholderia* sp. from heavy metal-contaminated paddy field soil and its potential in promoting plant growth and heavy metal accumulation in metal-polluted soil[J]. Chemosphere, 2008,72(2):157-164.
15. Sharma J, Shamim K, Dubey S K. Phosphatase mediated bioprecipitation of lead as pyromorphite by *Achromobacter xylosoxidans*[J]. Journal of Environmental Management, 2018,217:754-761.
16. Sheng X F, Xia J J, Jiang C Y, et al. Characterization of heavy metal-resistant endophytic bacteria from rape (*Brassi­ca napus*) roots and their potential in promoting the growth and lead accumulation of rape[J]. Environmental Pollution, 2008,156(3):1164-1170.
17. Das A, Osborne J W. Monitoring the stress resistance of *Pennisetum purpureum* in Pb( II ) contaminated soil bioaug­mented with *Enterobacter cloacae* as defence strategy[J]. Chemosphere, 2018,210:495-502.
18. Ahemad M, Khan M S. Effect of fungicides on plant growth promoting activities of phosphate solubilizing *Pseudomonas putida* isolated from mustard (*Brassica compestris*) rhizo- sphere[J]. Chemosphere, 2012,86(9):945-950.
19. Chen H M, Zhang J W, Tang L Y, et al. Enhanced Pb immo­bilization via the combination of biochar and phosphate solu­bilizing bacteria[J]. Environment International, 2019, 127: 395-401.
20. He H D, Ye Z H, Yang D J, et al. Characterization of endo­phytic *Rahnella* sp. JN6 from *Polygonum pubescens* and its potential in promoting growth and Cd, Pb, Zn uptake by *Brassica napus*[J]. Chemosphere, 2013,90(6):1960-1965.
21. Das A, Belgaonkar P, Raman A S, et al. Bioremoval of lead using *Pennisetum purpureum* augmented with *Enterobacter cloacae*-VITPASJ1 ：a pot culture approach[J]. Environ­mental Science and Pollution Research, 2017,24(18):15444- 15453.
22. Park J H, Bolan N, Megharaj M, et al. Isolation of phosphate solubilizing bacteria and their potential for lead immobiliza­tion in soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,185(2/ 3):829-836.
23. Vyas P, Gulati A. Organic acid production *in vitro* and plant growth promotion in maize under controlled environment by phosphate-solubilizing fluorescent *Pseudomonas*[J]. BMC Microbiology, 2009,9:174.
24. Huguenin Elie O, Kirk G J D, Frossard E. The effects of wa­ter regime on phosphorus responses of rainfed lowland rice cultivars[J]. Annals of Botany, 2009,103(2):211 220.
25. Khan M R, Khan S M. Effects of root-dip treatment with certain phosphate solubilizing microorganisms on the fusari- al wilt of tomato[J]. Bioresource Technology, 2002, 85(2): 213-215.
26. Touhami D, McDowell R W, Condron L M. Role of organic anions and phosphatase enzymes in phosphorus acquisition in the rhizospheres of legumes and grasses grown in a low phosphorus pasture soil[J]. Plants, 2020,9(9):1185.
27. Tarafdar J C, Yadav R S, Meena S C. Comparative efficien­cy of acid phosphatase originated from plant and fungal sources[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2001, 164(3):279-282.
28. Richardson A E, Hadobas P A, Hayes J E. Extracellular se­cretion of *Aspergillus* phytase from *Arabidopsis* roots en­ables plants to obtain phosphorus from phytate[J]. The Plant Journal, 2001,25(6):641-649.
29. Mansotra P, Sharma P, Sharma S. Bioaugmentation of *Meso- rhizobium cicer*, *Pseudomonas* spp. and *Piriformospora indi- ca* for sustainable Chickpea production[J]. Physiology Mo­lecular Biology of Plants, 2015,21(3):385-393.
30. Richardson A E, Simpson R J. Soil microorganisms mediat­ing phosphorus availability update on microbial phosphorus

[J]. Plant Physiology, 2011,156(3):989-996.

1. Imazu K, Tanaka S, Kuroda A, et al. Enhanced utilization of phosphonate and phosphite by *Klebsiella aerogenes*[J]. Ap­plied and Environmental Microbiology, 1998, 64(10): 3754­3758.
2. Whitacre D M. Reviews of environmental contamination and toxicology[J]. Reviews of Environmental Contamina­tion and Toxicology, 2010,207:7-8.
3. McGowen S L, Basta N T, Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2001,30(2):493-500.
4. de Cao X, Ma L Q, Singh S P, et al. Phosphate induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions[J]. Environmental Pollution, 2008, 152(1):184-192.
5. Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remedia­tion of heavy metal(loid)s contaminated soils-to mobilize or to immobilize? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266:141-166.
6. Mavropoulos E, Rossi A M, Costa A M, et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(7): 1625­1629.
7. Basta N T, McGowen S L. Evaluation of chemical immobili­zation treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil[J] . Environmental Pollution, 2004, 127(1):73-82.
8. Sima J K, de Cao X, Zhao L, et al. Toxicity characteristic leaching procedure over- or under-estimates leachability of lead in phosphate-amended contaminated soils[J]. Chemo­sphere, 2015,138:744-750.
9. Weber J S, Goyne K W, Luxton T P, et al. Phosphate treat­ment of lead-contaminated soil: effects on water quality, plant uptake, and lead speciation[J]. Journal of Environmen­tal Quality, 2015,44(4):1127-1136.
10. Zupancic M, Lavric S, Bukovec P. Metal immobilization and phosphorus leaching after stabilization of pyrite ash contami­nated soil by phosphate amendments[J]. Journal of Environ­mental Monitoring, 2012,14(2):704-710.
11. Liu R Q, Zhao D Y. Synthesis and characterization of a new class of stabilized apatite nanoparticles and applying the par­ticles to *in situ* Pb immobilization in a fire range soil[J]. Chemosphere, 2013,91(5):594-601.
12. Yang Z M, Fang Z Q, Zheng L C, et al. Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano hydroxyapa- tite[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 132: 224-230.
13. Jiao W T, Chen W P, Chang A C, et al. Environmental risks of trace elements associated with long term phosphate fertil­izers applications：a review[J]. Environmental Pollution, 2012,168:44-53.
14. Hu X J, Wang J S, Liu Y G, et al. Adsorption of chromium (M) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin：isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,185(1):306-314.
15. Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review[J]. Waste Management, 2008,28(1):215-225.
16. Chrysochoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate appli­cation to firing range soils for Pb immobilization: the un­clear role of phosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,144(1/2):1-14.
17. Siebielec G, Chaney R L. Testing amendments for remedia­tion of military range contaminated soil[J]. Journal of Envi­ronmental Management, 2012,108:8-13.
18. Basta N T, Gradwohl R, Snethen K L, et al. Chemical immo­bilization of lead, zinc, and cadmium in smelter contaminat­ed soils using biosolids and rock phosphate[J]. Journal of Environmental Quality, 2001,30(4):1222-1230.
19. Wan J, Zhang C, Zeng G M, et al. Synthesis and evaluation of a new class of stabilized nano chlorapatite for Pb immo­bilization in sediment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,320:278-288.
20. Tiberg C, Sjostedt C, Gustafsson J P. Metal sorption to Spo- dosol Bs horizons: organic matter complexes predominate [J]. Chemosphere, 2018,196:556-565.
21. Suresh K P, Ejerssa W W, Wegener C C, et al. Understand­ing and improving the reusability of phosphate adsorbents for wastewater effluent polishing[J]. Water Research, 2018, 145:365-374.
22. Wan J, Zeng G M, Huang D L, et al. The oxidative stress of *Phanerochaete chrysosporium* against lead toxicity[J]. Ap­plied Biochemistry and Biotechnology, 2015, 175(4): 1981­1991.
23. Vallverdu Coll N, Ortiz Santaliestra M E, Mougeot F, et al. Sublethal Pb exposure produces season-dependent effects on immune response, oxidative balance and investment in carotenoid based coloration in red legged partridges[J]. En­vironmental Science and Technology, 2015, 49(6): 3839­3850.
24. Khan A G, Kuek C, Chaudhry T M, et al. Role of plants, my­corrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated

land remediation[J]. Chemosphere, 2000,41(1/2):197-207.

1. Marra L M, de Oliveira-Longatti S M, Soares C R F S, et al. Initial pH of medium affects organic acids production but do not affect phosphate solubilization[J]. Brazilian Journal of Microbiology, 2015,46(2):367-375.
2. Menezes Blackburn D, Paredes C, Zhang H, et al. Organic acids regulation of chemical-microbial phosphorus transfor­mations in soils[J]. Environmental Science and Technology, 2016,50(21):11521-11531.
3. Cozzolino V, Martino A, Nebbioso A, et al. Plant tolerance to mercury in a contaminated soil is enhanced by the com­bined effects of humic matter addition and inoculation with arbuscular mycorrhizal fungi[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016,23(11):11312-11322.
4. Tang W W, Zeng G M, Gong J L, et al. Impact of humic/ful- vic acid on the removal of heavy metals from aqueous solu­tions using nanomaterials：a review[J]. Science of the Total Environment, 2014,468/469:1014-1027.
5. Wilson C, Brigmon R L, Knox A, et al. Effects of microbial and phosphate amendments on the bioavailability of lead (Pb) in shooting range soil[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2006,76(3):392-399.
6. 姚倩,朱晓丽，李梦.一株解磷菌ID-a修复重金属污染土壤 效应分析[J].化学工程,2016,44(7):6-10.

Yao Qian, Zhu Xiaoli, Li Meng. The effect analysis of heavy metal contaminated soil by an phosphate-solubilizing bacteria ID-a[J]. Chemical Engineering, 2016,44(7):6-10.

1. 林钰栅,王强,刘景春,等. 耐铅解磷真菌联合磷矿粉钝化修 复重金属铅[J/OL]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070>. N.20200703.1939.002.html, 2020 12 27.

Lin Yushan, Wang Qiang, Liu Jingchun, et al. Lead-toler­ance Phosphate -solubilizing Fungi Immobilize Lead Con­taminant Combined with Phosphate Rock[J/OL]. <http://kns>. cnki. net/kcms /detail/35.1070. N. 20200703.1939.002. html, 2020 12 27.

1. 林钰栅,范缙,蔡邦平,等. 解磷微生物在重金属污染原位修 复中的作用及其机理研究进展[J].厦门大学学报：自然科 学版, 2016,55(5):697-706.

Lin Yushan, Fan Jin, Cai Bangping, et al. Progress on roles and mechanisms of phosphate-solubilizing microorganisms in remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Journal of Xiamen University： Natural Science Edition, 2016,55(5): 697-706.