



## 尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)诱导矿化回收稀土离子 La(III)

卢园园<sup>1,2</sup>, 陈龙照<sup>3</sup>, 余倩怡<sup>2</sup>, 程超<sup>2</sup>, 程扬健<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> 福州大学先进制造学院, 福建 晋江 362251

<sup>2</sup> 福州大学环境与资源学院, 福建 福州 350108

<sup>3</sup> 中国冶金地质总局第二地质勘查院, 福建 福州 350108

**摘要:** 【目的】从罗源湾红树林浅滩土壤中筛选出产脲酶真菌, 研究其对镧La(III)的最大耐受浓度, 利用其吸附和产脲酶作用诱导矿化回收稀土离子La(III), 以期为稀土离子La(III)的资源回收提供菌种资源和应用技术指导。【方法】从罗源湾红树林浅滩土壤中分离、筛选、纯化出可产脲酶及耐La(III)真菌, 通过ITS rDNA基因序列分析对其进行鉴定; 同时, 利用XRD、SEM-Mapping及FT-IR分析探讨菌株回收La(III)的机理。【结果】经分离、纯化得到一株可产脲酶及耐受高浓度La(III)的真菌FZU-07, 鉴定为尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*), 其具有较强诱导矿化回收La(III)的能力, 对La(III)的最大耐受浓度为400 mg/L。菌株FZU-07单独对La(III)吸附回收效率为46.19%; 在诱导矿化条件下回收效率可提高到99.16%。FT-IR和SEM-Mapping分析表明, 尖孢镰刀菌吸附La(III)与菌丝体表面的氨基、羟基、羧基和磷酸基团相关; XRD和SEM-Mapping结果表明诱导矿化是通过该菌的产脲酶特性, 使尿素分解产生碳酸, 并与钙离子结合生成球霏石晶型的碳酸钙, La(III)被捕获在球霏石晶格中, 形成La(III)和碳酸钙的混合固相, 以共沉淀的形式被回收。【结论】菌株FZU-07, 是一株具有产脲酶特性的尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*), 且具有较强的诱导矿化回收La(III)能力。表明微生物诱导碳酸钙沉淀是一种可行且生态友好的回收稀土离子的方法。

**关键词:** 尖孢镰刀菌, 稀土离子 La(III), 产脲酶真菌, 诱导矿化

稀土元素因其独特的物理化学性质被广泛应用于冶金、高精尖材料、催化及医疗等领域<sup>[1-2]</sup>。随着稀土在现代社会中的应用越来越广泛, 稀土开采、冶炼及应用过程中产生的稀土废水不可避

基金项目: 福建省自然科学基金(2019J01246); 泉州市科技项目(2019N118S); 中国冶金地质总局科技创新项目(CMGB202004)

\*通信作者。Tel: +86-595-82660867; E-mail: yjcheng@fzu.edu.cn

收稿日期: 2021-02-18; 修回日期: 2021-03-30; 网络出版日期: 2021-04-02

免地进入到环境中<sup>[3]</sup>。稀土冶炼废水中稀土元素浓度通常在 50–800 mg/L<sup>[4]</sup>,尾矿中的稀土也可能在降雨及风化的作用下渗入周边的土壤及水体中<sup>[5]</sup>,造成大量稀土资源的浪费和环境的污染。研究表明,稀土元素可随食物链在生物体内进行生物累积,有明显的毒物兴奋(Hormesis)效应<sup>[6–7]</sup>,即低浓度的稀土可以促进生物的生长,高浓度的稀土元素则对动物、植物、微生物及人体都有毒害。稀土元素的回收可以减少处置的负面影响,改善环境的可持续性<sup>[8]</sup>。因此,急需开发绿色、经济的稀土回收技术。

传统的稀土富集和回收方法有化学沉淀、膜分离和离子交换等方法<sup>[9–11]</sup>,这些方法有成本高、容易产生二次污染、流程复杂等缺点,导致应用受限;生物法相比传统方法具有无二次污染、能耗低、工艺简单等优点<sup>[12]</sup>,在稀土富集及回收方面有着较大的发展前景。生物诱导矿化(BIM)<sup>[13]</sup>是指生物体通过改变胞外微环境,形成矿物相的胞外化学沉淀。其中微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)是一种以碳酸盐形式固定金属的先进生物处理技术<sup>[14]</sup>,其优点在于 MICP 的主要生物矿化产物生物碳酸钙具有较强的吸附或与周围金属离子共沉淀的能力<sup>[15]</sup>。而脲酶是微生物具有诱导矿化能力的关键蛋白酶<sup>[16]</sup>,可以催化尿素水解产生碳酸根、铵根和氢氧根离子,使环境中的 pH 升高,创造出的碱性环境更有利于微生物诱导碳酸钙的沉淀。目前,基于 MICP 对稀土元素回收的研究较少,且真菌比细菌生长过程中产生的生物量更多,对稀土元素的耐受性也更好,可以作为 MICP 回收稀土元素的潜在候选方法<sup>[17]</sup>。

红树林生长于陆地与海洋交界带的浅滩,这一陆地向海洋过度的特殊生态环境孕育了大量

具有特色代谢产物的真菌类群<sup>[18]</sup>。基于此,本文从罗源湾红树林浅滩土壤中分离得到一株产脲酶且耐 La(III)真菌,通过诱导碳酸钙沉淀的方式来回收溶液中的 La(III),并对其吸附和诱导矿化机理进行探讨,以期稀土离子 La(III)的资源回收提供菌种资源和应用技术指导。

## 1 材料和方法

### 1.1 真菌的分离和纯化

2018 年 11 月于福建省福州市罗源县罗源湾红树林浅滩采集土壤样本,装入无菌的样品管中,放入冷藏箱中,运输至实验室,于 4 °C 冰箱保存备用。称取 5 g 土壤至 45 mL 无菌水中,在温度为 37 °C、转速为 160 r/min 的摇床内振荡 30 min。采用梯度稀释法配制 0、10<sup>-1</sup>–10<sup>-5</sup> 稀释度的土壤悬浮液,各取 0.1 mL 于马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA)<sup>[19]</sup>进行涂布,将平板倒置,放于 37 °C 的恒温培养箱中进行培养。观察真菌的生长情况,挑取形貌、颜色不同的菌落再次进行接种培养,直至菌落形态单一。

### 1.2 产脲酶真菌筛选

将纯化的真菌接种至脲酶琼脂培养基(每升中:蛋白胨,1 g;氯化钠,5 g;磷酸二氢钾,2 g;酚红,0.012 g;尿素,20 g;葡萄糖,1 g;琼脂,15 g;pH 为 7.0±0.1),放置在 37 °C 培养箱中培养 3–5 d。脲酶水解尿素的产物在水解平衡时产生的铵离子和氢氧根离子会导致培养基的 pH 增加<sup>[20–21]</sup>,使培养基中的指示剂颜色发生改变,产脲酶特性较好的真菌会使脲酶琼脂培养基颜色由黄色变为红色。根据这一现象我们从分离的真菌中筛选出产脲酶效果好的菌株。

### 1.3 真菌的鉴定

分离菌株物种鉴定是使用 ITS rDNA 作为 Marker 片段, 通过引物扩增出基因中 ITS 序列, 与 NT 数据库进行比对, 获得相似序列的物种信息, 借助同源比对的方法辅助判断物种信息。ITS 引物序列 ITS1: TCCGTAGGTGAACCTGCGG 和 ITS4: TCCTCCGCTTATTGATATGC, 以菌株的基因组 DNA 为模板 PCR 扩增该菌株基因中的 ITS 序列。PCR 反应条件为: 95 °C 5 min; 95 °C 30 s, 56 °C 30 s, 72 °C 90 s, 循环 25 次; 72 °C 10 min。电泳条件: 1% 琼脂糖凝胶, 120 V 电压电泳 30 min。

将分离菌株的基因序列在 <https://blast.ncbi.nlm.nih.gov> 网站中与模式菌株的基因序列进行同源性比较, 并使用 MEGA 7.0 软件构建系统发育树。

### 1.4 菌株对 La(III)的耐受测定

将菌株接种至 PDA 试管斜面培养基上, 于 37 °C 恒温培养箱中培养 5 d 后, 加入经 121 °C 下灭菌 25 min 的去离子水 4 mL, 制备为孢子悬液; 取孢子悬液接种在 La(III)浓度分别为 0、100、200、300、400、500、600、700、800 mg/L 的 PDA 液体培养基中; 在温度为 37 °C、转速为 160 r/min 的摇床内培养 5 d, 观察菌株在不同 La(III)浓度下的生长状况, 以此判断菌株对 La(III)的耐受能力。

### 1.5 菌株对 La(III)的回收效率

将按 1.4 制得的孢子悬液接种在 La(III)浓度为 200 mg/L、尿素浓度为 2%、CaCl<sub>2</sub> 浓度为 40 mmol/L<sup>[22]</sup>的 PDA 液体培养基中, 为 MICP 实验组; 同时将孢子悬液分别接种在 La(III)浓度为

0 和 200 mg/L 的 PDA 液体培养基中, 为空白对照组和非 MICP 实验组。在温度为 37 °C、转速为 160 r/min 的摇床内培养 5 d。

菌株与 La(III)相互作用后的菌体混合液离心, 收集上清液, 用 5% 的硝酸稀释 10 倍, 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定上清液中 La(III)的浓度, 据此计算菌株与 La(III)相互作用效率。每组实验重复 3 次。

### 1.6 产脲酶菌株对 La(III)吸附及矿化机理分析

将菌株与 La(III)相互作用后的菌体混合液离心, 收集沉淀物, 菌体沉淀物用去离子水洗涤 3 次, 于 60 °C 下烘干 48 h, 用研钵充分研磨样品。用红外光谱仪(FT-IR)和 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品进行分析。

将反应后的菌体混合液离心, 收集沉淀物, 菌体沉淀物用去离子水洗涤 3 次, 吸取 10 μL 滴于硅片上, 于 37 °C 真空干燥箱内干燥 24 h。制得的样品喷铂(Pt)后进行扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)和元素分布(Mapping)分析。

## 2 结果和分析

### 2.1 真菌分离

**2.1.1 产脲酶真菌:** 从罗源县罗源湾红树林浅滩土壤中筛选得到一株产脲酶活性高的真菌菌株, 命名为 FZU-07。在固体培养基上菌落颜色为肉粉色, 中间有乳白色凸起, 表面有白色菌丝生长, 边缘不整齐, 如图 1-A、B 所示。菌株 FZU-07 分泌的脲酶可以分解培养基中的尿素, 生成的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>使培养基的 pH 升高, 培养基可由黄色变为红色, 结果如图 1-C 所示。

**2.1.2 菌株的鉴定：**将菌株 FZU-07 的测序结果在 NCBI 数据库(近源物种 NCBI 登录号为 KU671032.1)中与已测核酸序列进行 BLAST 相对性比对, 结果表明菌株 FZU-07 与尖孢镰刀菌 (*Fusarium oxysporum*)相似度最高, 达到 97%。此菌株已保藏于中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心, 保藏号为: CGMCC NO.21085。用软件 MEGA7.0 采用邻接法(Neighbour-Joining)构建菌株的系统进化发育树, 结果见图 2。

## 2.2 菌株 FZU-07 的 La(III)耐受能力测定

同种微生物在不同环境中, 生长情况也会存

在差异。La(III)对微生物具有毒物兴奋(Hormesis)效应, 低浓度 La(III)可以促进细胞增殖<sup>[23]</sup>; 而过量的 La(III)可使蛋白质和核酸等生物大分子降低或失去活性, 抑制微生物的生长<sup>[7, 24]</sup>。为了解菌株 FZU-07 对稀土离子 La(III)的生物效应, 进行了耐受能力测定实验。图 3 为菌株 FZU-07 在不同 La(III)浓度的 PDA 液体培养基中的生长效果图。由图可知, La(III)对分离菌株的生长产生了一定的抑制作用, 随着稀土离子浓度的增加, 抑制作用越明显, 菌株 FZU-07 在 La(III)离子浓度为 200 mg/L 以下时生长状况较好, 对 La(III)最大耐受浓度为 400 mg/L。

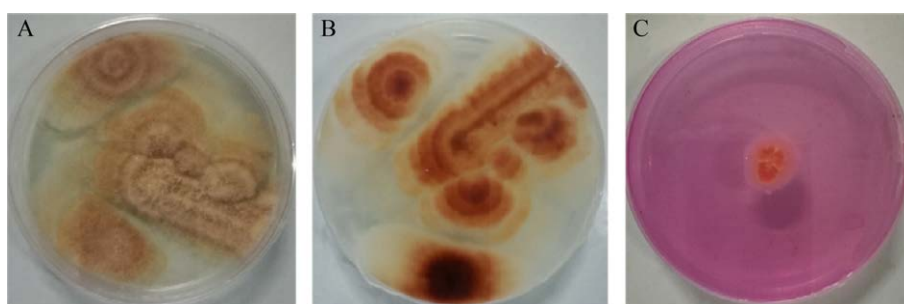


图 1. PDA 平板上菌株 FZU-07 菌落形态

Figure 1. Morphology of strain FZU-07 on PDA Plate. A: pro; B: con; C: urease production characteristics.

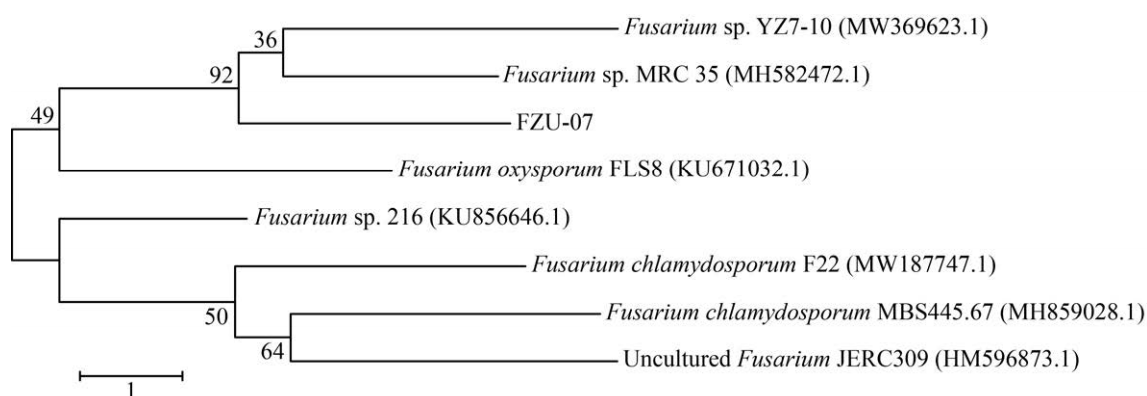


图 2. 菌株 FZU-07 及相邻菌种构建的系统进化树

Figure 2. Phylogenetic tree of strain FZU-07 and its most closely related neighbors.

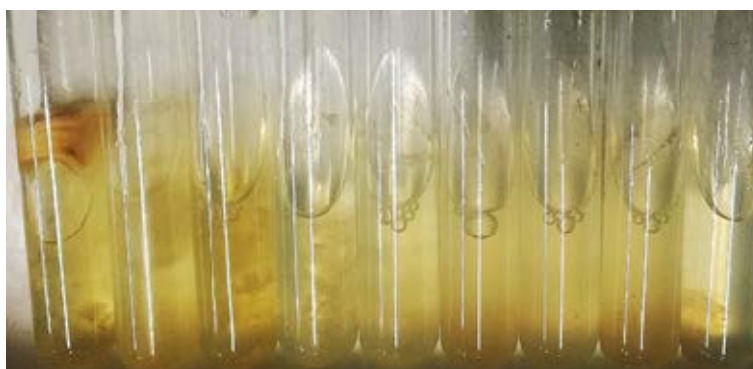


图 3. 菌株 FZU-07 在不同 La(III)浓度的 PDA 培养基中生长效果图

Figure 3. The effect of growth of strain FZU-07 in PDA medium with different La(III)-containing. From left to right, the concentration of La(III) is 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 and 800 mg/L.

### 2.3 菌株 FZU-07 对 La(III)的回收效率

菌株 FZU-07 与稀土离子 La(III)相互作用前后上清液中的浓度变化如表 1 所示,在非微生物诱导矿化的条件下, La(III)的回收率为 46.19%;在微生物诱导矿化(MICP)的条件下, La(III)的回收率有了明显的增加,可达到 99.16%。表明菌株 FZU-07 的诱导矿化作用可以提高其对稀土离子 La(III)的回收效率。

### 2.4 SEM-EDS 分析菌株 FZU-07 与 La(III)相互作用

菌株 FZU-07 及其与 La(III)相互作用后的 SEM 结果如图 4 所示。菌体在未与 La(III)相互作用时(图 4-A),菌丝表面较为光滑;菌体与 La(III)

作用后(图 4-B),菌丝表面有许多凸起,表面不平整,菌体与 La(III)在经过 MICP 作用后(图 4-C),菌丝表面有许多颗粒物附着。

为了确定哪些基团参与了菌株 FZU-07 与 La(III)相互作用过程,本实验用 SEM 结合 EDS 观察与 La(III)相互作用后的菌丝样品,并对样品

表 1. 菌株 FZU-07 与稀土离子镧相互作用后 La(III)的回收率

Table 1. Recovery of La after strain FZU-07 interacts with rare earth ion lanthanum

Samples	Initial La(III) Concentration/ (mg/L)	La(III) concentration after 5 days/(mg/L)	Recovery rate/%
A Cell-La(III)	193.7±0.3	104.24±1.5	46.19
B Cell-MICP-La(III)	193.7±0.3	1.61±0.2	99.16

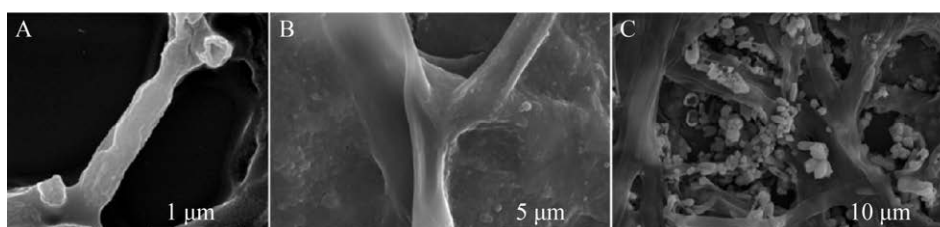


图 4. 菌株 FZU-07 及其与 La(III)相互作用的扫描电镜照片

Figure 4. SEM image of strain FZU-07 loaded with and without La(III). A: Cell; B: Cell-La(III); C: Cell-MICP-La(III).

进行了 Mapping 分析。由图 5 可知, 两种作用方式后, 菌丝体表面的 EDS 分析均检测到 Pt、La(III)、C、O 及 P 的存在。Pt 的信号来自样品喷 Pt 处理过程; 反应溶液中未添加磷源, 但菌丝体表面存在 P 信号, 且 La(III)和 P 在菌丝体表面的分布较为一致, 这表明 La(III)可能与菌丝体表面的磷酸基团相结合<sup>[25]</sup>。菌体表面的 La 信号证实溶液中 La(III)浓度的降低可能是由于其被吸附于菌体表面。菌株与 La(III)在经过 MICP 作用后, EDS 分析检测到 Ca 的存在, 且 Ca 的分布与菌体表面颗粒物的分布较为一致, 结合菌体的 MICP 作用特性, 可以确定菌体表面附着的颗粒物主要成分是碳酸钙。菌株与 La(III)在经过 MICP 作用后菌体表面的 La(III)的信号(图 5-B)比非 MICP 作用后菌体表面的 La(III)信号(图 5-A)弱, 可能是 MICP 过程中生成的碳酸钙掩盖了 La(III)的信号。

## 2.5 FT-IR 分析菌株 FZU-07 与 La(III)相互作用

为进一步确定菌株 FZU-07 与 La(III)作用过程中起到主要作用的基团, 对菌株 FZU-07 及其

与 La(III)两种作用方式的红外光谱图进行比对分析, 结果如图 6-A 所示。图中  $3384\text{ cm}^{-1}$  移动到  $3269\text{ cm}^{-1}$ 、 $3287\text{ cm}^{-1}$  处, 且强度有所减弱, 此处主要为细胞多糖和蛋白质中 O-H、N-H 的伸缩振动;  $2925\text{ cm}^{-1}$  移动到  $2922\text{ cm}^{-1}$ , 且有所增强, 是细胞壁上蛋白质和糖类中烷基的 C-H 伸缩振动;  $1652\text{ cm}^{-1}$  移动到  $1622\text{ cm}^{-1}$ 、 $1651\text{ cm}^{-1}$  处, 与缩氨酸中酰胺 I (CO-NH)中 C=O 的振动有关;  $1030\text{ cm}^{-1}$  移动到  $1023\text{ cm}^{-1}$  和  $1027\text{ cm}^{-1}$ , 可能是有机伯醇的振动峰<sup>[26-31]</sup>。菌株 FZU-07 与 La(III)两种作用方式中氨基、羟基和羰基等官能团的类型没有发生变化, 但透光率有所改变, 表明这些官能团可能参与了菌株 FZU-07 吸附 La(III)的过程。

经过微生物诱导矿化(MICP)作用后, 菌丝体上 O-H、N-H、C-H 及 C=O 的特征峰存在微弱的变化,  $1455\text{ cm}^{-1}$ 、 $874\text{ cm}^{-1}$ 、 $743\text{ cm}^{-1}$  的特征峰为球霏石(vaterite)的特征峰<sup>[20,22,28]</sup>。这些现象表明在 MICP 过程中存在生物吸附和碳酸钙沉淀联合回收 La(III)的现象。

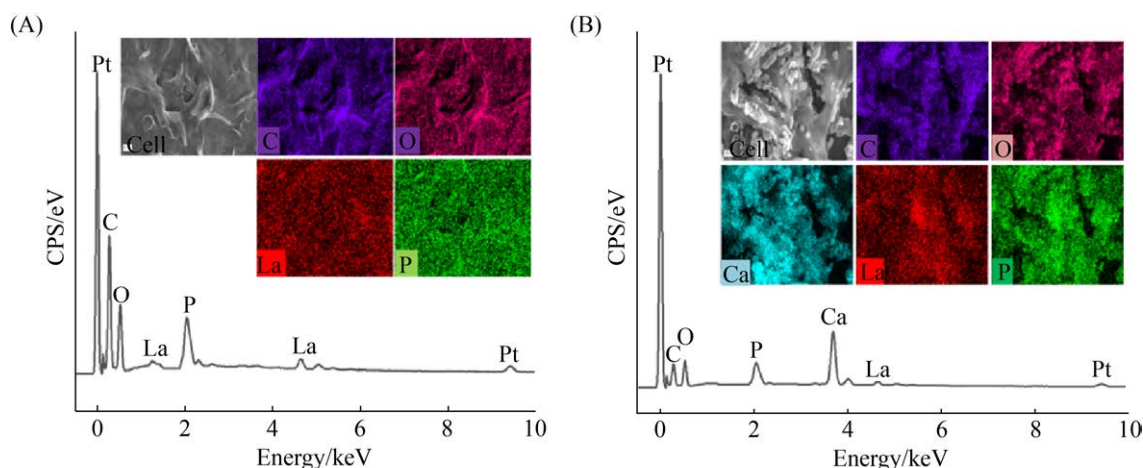


图 5. 菌株 FZU-07 与 La(III)相互作用元素分布及能谱图

Figure 5. Mapping and EDS spectra of FZU-07 grown in La-containing media with and without urea and  $\text{CaCl}_2$ . A: Cell-La(III); B: Cell-MICP-La(III).



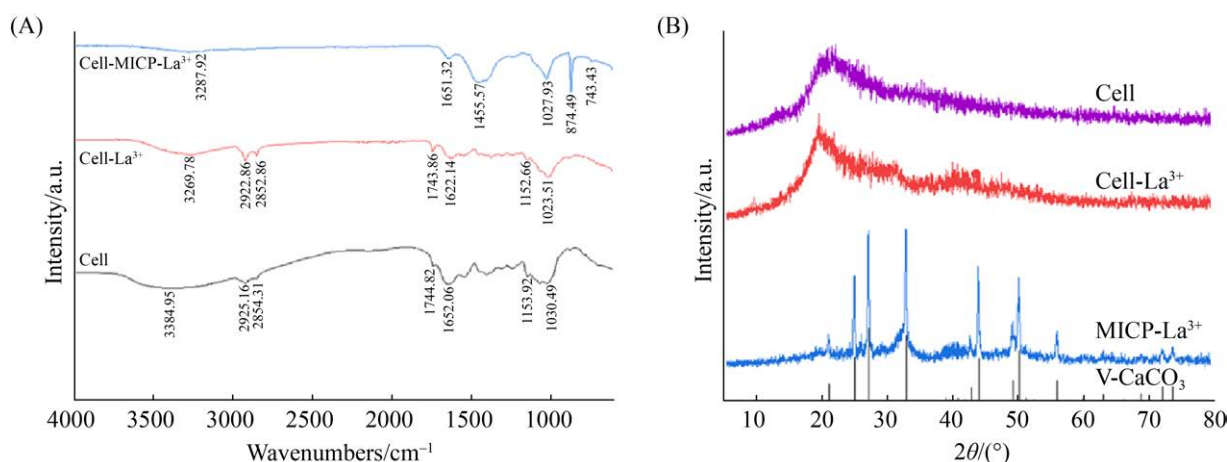


图 6. 菌株 FZU-07 及其与 La(III)相互作用的 FT-IR (A)和 XRD (B)

Figure 6. FTIR (A) or XRD (B) spectrum of FZU-07 grown in La-containing media with and without urea and  $\text{CaCl}_2$ .

## 2.6 XRD 分析菌株 FZU-07 与 La(III)相互作用产物

为了确定菌株与 La(III)相互作用后的产物形态, 对作用产物进行 XRD 测定。结果如图 6-B 所示, 菌株与 La(III)在非诱导矿化作用下, XRD 图谱上未检测到衍射峰, 表明此过程中吸附的 La(III)未形成矿物或为无定形化合物; 菌株与 La(III)在 MICP 作用下, XRD 谱图上观察到的衍射峰与球霏石-vaterite (JCPDF 33-0268)可以很好地匹配, 表明菌株 FZU-07 可诱导矿化形成碳酸钙沉淀。MICP 过程中可以提高 La(III)的回收效率是因为微生物诱导产生的生物碳酸钙是一种多孔材料<sup>[32]</sup>, 可以将 La(III)吸附到碳酸钙颗粒的表面并逐渐吸附到其内部, 最终形成 La(III)和碳酸钙的混合固相。

## 3 讨论

近年来, 有关微生物与 La(III)的相互作用研究很多, 但菌种不同, 其对金属的耐受性也有所

差别。陈克<sup>[33]</sup>从河南农业大学花园的表层土壤中分离出的土壤杆菌属(R8)和卡氏菌属(782)分别可耐受 80 mg/L 和 100 mg/L 的 La(III); 枯草芽孢杆菌和大肠杆菌在 La(III)添加量为 200 mg/L 时菌株生长最好<sup>[34]</sup>; *Bacillus megaterium* 对 La(III)的最大耐受浓度为 300 mg/L<sup>[35]</sup>; 目前已知对 La(III)耐受能力最好的菌种是黑曲霉 A01, 其可耐受 800 mg/L 的 La(III)<sup>[36]</sup>。本研究从罗源湾红树林浅滩土壤中筛选出的菌株 *Fusarium oxysporum* FZU-07 在 La(III)浓度为 200 mg/L 以下时生长状况较好, 对 La(III)最大耐受浓度为 400 mg/L。分离菌株 FZU-07 虽然比部分菌株对 La(III)耐受能力高, 但跟黑曲霉 A01 相比还存在一定的差距。

生物诱导矿化(BIM)微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)固定金属离子可通过 ([37]) ([38]) ([39]) ([40]) ([41]) ([42]) ([43]) ([44]) ([45]) ([46]) ([47]) ([48]) ([49]) ([50]) ([51]) ([52]) ([53]) ([54]) ([55]) ([56]) ([57]) ([58]) ([59]) ([60]) ([61]) ([62]) ([63]) ([64]) ([65]) ([66]) ([67]) ([68]) ([69]) ([70]) ([71]) ([72]) ([73]) ([74]) ([75]) ([76]) ([77]) ([78]) ([79]) ([80]) ([81]) ([82]) ([83]) ([84]) ([85]) ([86]) ([87]) ([88]) ([89]) ([90]) ([91]) ([92]) ([93]) ([94]) ([95]) ([96]) ([97]) ([98]) ([99]) ([100]) ([101]) ([102]) ([103]) ([104]) ([105]) ([106]) ([107]) ([108]) ([109]) ([110]) ([111]) ([112]) ([113]) ([114]) ([115]) ([116]) ([117]) ([118]) ([119]) ([120]) ([121]) ([122]) ([123]) ([124]) ([125]) ([126]) ([127]) ([128]) ([129]) ([130]) ([131]) ([132]) ([133]) ([134]) ([135]) ([136]) ([137]) ([138]) ([139]) ([140]) ([141]) ([142]) ([143]) ([144]) ([145]) ([146]) ([147]) ([148]) ([149]) ([150]) ([151]) ([152]) ([153]) ([154]) ([155]) ([156]) ([157]) ([158]) ([159]) ([160]) ([161]) ([162]) ([163]) ([164]) ([165]) ([166]) ([167]) ([168]) ([169]) ([170]) ([171]) ([172]) ([173]) ([174]) ([175]) ([176]) ([177]) ([178]) ([179]) ([180]) ([181]) ([182]) ([183]) ([184]) ([185]) ([186]) ([187]) ([188]) ([189]) ([190]) ([191]) ([192]) ([193]) ([194]) ([195]) ([196]) ([197]) ([198]) ([199]) ([200]) ([201]) ([202]) ([203]) ([204]) ([205]) ([206]) ([207]) ([208]) ([209]) ([210]) ([211]) ([212]) ([213]) ([214]) ([215]) ([216]) ([217]) ([218]) ([219]) ([220]) ([221]) ([222]) ([223]) ([224]) ([225]) ([226]) ([227]) ([228]) ([229]) ([230]) ([231]) ([232]) ([233]) ([234]) ([235]) ([236]) ([237]) ([238]) ([239]) ([240]) ([241]) ([242]) ([243]) ([244]) ([245]) ([246]) ([247]) ([248]) ([249]) ([250]) ([251]) ([252]) ([253]) ([254]) ([255]) ([256]) ([257]) ([258]) ([259]) ([260]) ([261]) ([262]) ([263]) ([264]) ([265]) ([266]) ([267]) ([268]) ([269]) ([270]) ([271]) ([272]) ([273]) ([274]) ([275]) ([276]) ([277]) ([278]) ([279]) ([280]) ([281]) ([282]) ([283]) ([284]) ([285]) ([286]) ([287]) ([288]) ([289]) ([290]) ([291]) ([292]) ([293]) ([294]) ([295]) ([296]) ([297]) ([298]) ([299]) ([300]) ([301]) ([302]) ([303]) ([304]) ([305]) ([306]) ([307]) ([308]) ([309]) ([310]) ([311]) ([312]) ([313]) ([314]) ([315]) ([316]) ([317]) ([318]) ([319]) ([320]) ([321]) ([322]) ([323]) ([324]) ([325]) ([326]) ([327]) ([328]) ([329]) ([330]) ([331]) ([332]) ([333]) ([334]) ([335]) ([336]) ([337]) ([338]) ([339]) ([340]) ([341]) ([342]) ([343]) ([344]) ([345]) ([346]) ([347]) ([348]) ([349]) ([350]) ([351]) ([352]) ([353]) ([354]) ([355]) ([356]) ([357]) ([358]) ([359]) ([360]) ([361]) ([362]) ([363]) ([364]) ([365]) ([366]) ([367]) ([368]) ([369]) ([370]) ([371]) ([372]) ([373]) ([374]) ([375]) ([376]) ([377]) ([378]) ([379]) ([380]) ([381]) ([382]) ([383]) ([384]) ([385]) ([386]) ([387]) ([388]) ([389]) ([390]) ([391]) ([392]) ([393]) ([394]) ([395]) ([396]) ([397]) ([398]) ([399]) ([400]) ([401]) ([402]) ([403]) ([404]) ([405]) ([406]) ([407]) ([408]) ([409]) ([410]) ([411]) ([412]) ([413]) ([414]) ([415]) ([416]) ([417]) ([418]) ([419]) ([420]) ([421]) ([422]) ([423]) ([424]) ([425]) ([426]) ([427]) ([428]) ([429]) ([430]) ([431]) ([432]) ([433]) ([434]) ([435]) ([436]) ([437]) ([438]) ([439]) ([440]) ([441]) ([442]) ([443]) ([444]) ([445]) ([446]) ([447]) ([448]) ([449]) ([450]) ([451]) ([452]) ([453]) ([454]) ([455]) ([456]) ([457]) ([458]) ([459]) ([460]) ([461]) ([462]) ([463]) ([464]) ([465]) ([466]) ([467]) ([468]) ([469]) ([470]) ([471]) ([472]) ([473]) ([474]) ([475]) ([476]) ([477]) ([478]) ([479]) ([480]) ([481]) ([482]) ([483]) ([484]) ([485]) ([486]) ([487]) ([488]) ([489]) ([490]) ([491]) ([492]) ([493]) ([494]) ([495]) ([496]) ([497]) ([498]) ([499]) ([500]) ([501]) ([502]) ([503]) ([504]) ([505]) ([506]) ([507]) ([508]) ([509]) ([510]) ([511]) ([512]) ([513]) ([514]) ([515]) ([516]) ([517]) ([518]) ([519]) ([520]) ([521]) ([522]) ([523]) ([524]) ([525]) ([526]) ([527]) ([528]) ([529]) ([530]) ([531]) ([532]) ([533]) ([534]) ([535]) ([536]) ([537]) ([538]) ([539]) ([540]) ([541]) ([542]) ([543]) ([544]) ([545]) ([546]) ([547]) ([548]) ([549]) ([550]) ([551]) ([552]) ([553]) ([554]) ([555]) ([556]) ([557]) ([558]) ([559]) ([560]) ([561]) ([562]) ([563]) ([564]) ([565]) ([566]) ([567]) ([568]) ([569]) ([570]) ([571]) ([572]) ([573]) ([574]) ([575]) ([576]) ([577]) ([578]) ([579]) ([580]) ([581]) ([582]) ([583]) ([584]) ([585]) ([586]) ([587]) ([588]) ([589]) ([590]) ([591]) ([592]) ([593]) ([594]) ([595]) ([596]) ([597]) ([598]) ([599]) ([600]) ([601]) ([602]) ([603]) ([604]) ([605]) ([606]) ([607]) ([608]) ([609]) ([610]) ([611]) ([612]) ([613]) ([614]) ([615]) ([616]) ([617]) ([618]) ([619]) ([620]) ([621]) ([622]) ([623]) ([624]) ([625]) ([626]) ([627]) ([628]) ([629]) ([630]) ([631]) ([632]) ([633]) ([634]) ([635]) ([636]) ([637]) ([638]) ([639]) ([640]) ([641]) ([642]) ([643]) ([644]) ([645]) ([646]) ([647]) ([648]) ([649]) ([650]) ([651]) ([652]) ([653]) ([654]) ([655]) ([656]) ([657]) ([658]) ([659]) ([660]) ([661]) ([662]) ([663]) ([664]) ([665]) ([666]) ([667]) ([668]) ([669]) ([670]) ([671]) ([672]) ([673]) ([674]) ([675]) ([676]) ([677]) ([678]) ([679]) ([680]) ([681]) ([682]) ([683]) ([684]) ([685]) ([686]) ([687]) ([688]) ([689]) ([690]) ([691]) ([692]) ([693]) ([694]) ([695]) ([696]) ([697]) ([698]) ([699]) ([700]) ([701]) ([702]) ([703]) ([704]) ([705]) ([706]) ([707]) ([708]) ([709]) ([710]) ([711]) ([712]) ([713]) ([714]) ([715]) ([716]) ([717]) ([718]) ([719]) ([720]) ([721]) ([722]) ([723]) ([724]) ([725]) ([726]) ([727]) ([728]) ([729]) ([730]) ([731]) ([732]) ([733]) ([734]) ([735]) ([736]) ([737]) ([738]) ([739]) ([740]) ([741]) ([742]) ([743]) ([744]) ([745]) ([746]) ([747]) ([748]) ([749]) ([750]) ([751]) ([752]) ([753]) ([754]) ([755]) ([756]) ([757]) ([758]) ([759]) ([760]) ([761]) ([762]) ([763]) ([764]) ([765]) ([766]) ([767]) ([768]) ([769]) ([770]) ([771]) ([772]) ([773]) ([774]) ([775]) ([776]) ([777]) ([778]) ([779]) ([780]) ([781]) ([782]) ([783]) ([784]) ([785]) ([786]) ([787]) ([788]) ([789]) ([790]) ([791]) ([792]) ([793]) ([794]) ([795]) ([796]) ([797]) ([798]) ([799]) ([800]) ([801]) ([802]) ([803]) ([804]) ([805]) ([806]) ([807]) ([808]) ([809]) ([810]) ([811]) ([812]) ([813]) ([814]) ([815]) ([816]) ([817]) ([818]) ([819]) ([820]) ([821]) ([822]) ([823]) ([824]) ([825]) ([826]) ([827]) ([828]) ([829]) ([830]) ([831]) ([832]) ([833]) ([834]) ([835]) ([836]) ([837]) ([838]) ([839]) ([840]) ([841]) ([842]) ([843]) ([844]) ([845]) ([846]) ([847]) ([848]) ([849]) ([850]) ([851]) ([852]) ([853]) ([854]) ([855]) ([856]) ([857]) ([858]) ([859]) ([860]) ([861]) ([862]) ([863]) ([864]) ([865]) ([866]) ([867]) ([868]) ([869]) ([870]) ([871]) ([872]) ([873]) ([874]) ([875]) ([876]) ([877]) ([878]) ([879]) ([880]) ([881]) ([882]) ([883]) ([884]) ([885]) ([886]) ([887]) ([888]) ([889]) ([890]) ([891]) ([892]) ([893]) ([894]) ([895]) ([896]) ([897]) ([898]) ([899]) ([900]) ([901]) ([902]) ([903]) ([904]) ([905]) ([906]) ([907]) ([908]) ([909]) ([910]) ([911]) ([912]) ([913]) ([914]) ([915]) ([916]) ([917]) ([918]) ([919]) ([920]) ([921]) ([922]) ([923]) ([924]) ([925]) ([926]) ([927]) ([928]) ([929]) ([930]) ([931]) ([932]) ([933]) ([934]) ([935]) ([936]) ([937]) ([938]) ([939]) ([940]) ([941]) ([942]) ([943]) ([944]) ([945]) ([946]) ([947]) ([948]) ([949]) ([950]) ([951]) ([952]) ([953]) ([954]) ([955]) ([956]) ([957]) ([958]) ([959]) ([960]) ([961]) ([962]) ([963]) ([964]) ([965]) ([966]) ([967]) ([968]) ([969]) ([970]) ([971]) ([972]) ([973]) ([974]) ([975]) ([976]) ([977]) ([978]) ([979]) ([980]) ([981]) ([982]) ([983]) ([984]) ([985]) ([986]) ([987]) ([988]) ([989]) ([990]) ([991]) ([992]) ([993]) ([994]) ([995]) ([996]) ([997]) ([998]) ([999]) ([1000]) ([1001]) ([1002]) ([1003]) ([1004]) ([1005]) ([1006]) ([1007]) ([1008]) ([1009]) ([1010]) ([1011]) ([1012]) ([1013]) ([1014]) ([1015]) ([1016]) ([1017]) ([1018]) ([1019]) ([1020]) ([1021]) ([1022]) ([1023]) ([1024]) ([1025]) ([1026]) ([1027]) ([1028]) ([1029]) ([1030]) ([1031]) ([1032]) ([1033]) ([1034]) ([1035]) ([1036]) ([1037]) ([1038]) ([1039]) ([1040]) ([1041]) ([1042]) ([1043]) ([1044]) ([1045]) ([1046]) ([1047]) ([1048]) ([1049]) ([1050]) ([1051]) ([1052]) ([1053]) ([1054]) ([1055]) ([1056]) ([1057]) ([1058]) ([1059]) ([1060]) ([1061]) ([1062]) ([1063]) ([1064]) ([1065]) ([1066]) ([1067]) ([1068]) ([1069]) ([1070]) ([1071]) ([1072]) ([1073]) ([1074]) ([1075]) ([1076]) ([1077]) ([1078]) ([1079]) ([1080]) ([1081]) ([1082]) ([1083]) ([1084]) ([1085]) ([1086]) ([1087]) ([1088]) ([1089]) ([1090]) ([1091]) ([1092]) ([1093]) ([1094]) ([1095]) ([1096]) ([1097]) ([1098]) ([1099]) ([1100]) ([1101]) ([1102]) ([1103]) ([1104]) ([1105]) ([1106]) ([1107]) ([1108]) ([1109]) ([1110]) ([1111]) ([1112]) ([1113]) ([1114]) ([1115]) ([1116]) ([1117]) ([1118]) ([1119]) ([1120]) ([1121]) ([1122]) ([1123]) ([1124]) ([1125]) ([1126]) ([1127]) ([1128]) ([1129]) ([1130]) ([1131]) ([1132]) ([1133]) ([1134]) ([1135]) ([1136]) ([1137]) ([1138]) ([1139]) ([1140]) ([1141]) ([1142]) ([1143]) ([1144]) ([1145]) ([1146]) ([1147]) ([1148]) ([1149]) ([1150]) ([1151]) ([1152]) ([1153]) ([1154]) ([1155]) ([1156]) ([1157]) ([1158]) ([1159]) ([1160]) ([1161]) ([1162]) ([1163]) ([1164]) ([1165]) ([1166]) ([1167]) ([1168]) ([1169]) ([1170]) ([1171]) ([1172]) ([1173]) ([1174]) ([1175]) ([1176]) ([1177]) ([1178]) ([1179]) ([1180]) ([1181]) ([1182]) ([1183]) ([1184]) ([1185]) ([1186]) ([1187]) ([1188]) ([1189]) ([1190]) ([1191]) ([1192]) ([1193]) ([1194]) ([1195]) ([1196]) ([1197]) ([1198]) ([1199]) ([1200]) ([1201]) ([1202]) ([1203]) ([1204]) ([1205]) ([1206]) ([1207]) ([1208]) ([1209]) ([1210]) ([1211]) ([1212]) ([1213]) ([1214]) ([1215]) ([1216]) ([1217]) ([1218]) ([1219]) ([1220]) ([1221]) ([1222]) ([1223]) ([1224]) ([1225]) ([1226]) ([1227]) ([1228]) ([1229]) ([1230]) ([1231]) ([1232]) ([1233]) ([1234]) ([1235]) ([1236]) ([1237]) ([1238]) ([1239]) ([1240]) ([1241]) ([1242]) ([1243]) ([1244]) ([1245]) ([1246]) ([1247]) ([1248]) ([1249]) ([1250]) ([1251]) ([1252]) ([1253]) ([1254]) ([1255]) ([1256]) ([1257]) ([1258]) ([1259]) ([1260]) ([1261]) ([1262]) ([1263]) ([1264]) ([1265]) ([1266]) ([1267]) ([1268]) ([1269]) ([1270]) ([1271]) ([1272]) ([1273]) ([1274]) ([1275]) ([1276]) ([1277]) ([1278]) ([1279]) ([1280]) ([1281]) ([1282]) ([1283]) ([1284]) ([1285]) ([1286]) ([1287]) ([1288]) ([1289]) ([1290]) ([1291]) ([1292]) ([1293]) ([1294]) ([1295]) ([1296]) ([1297]) ([1298]) ([1299]) ([1300]) ([1301]) ([1302]) ([1303]) ([1304]) ([1305]) ([1306]) ([1307]) ([1308]) ([1309]) ([1310]) ([1311]) ([1312]) ([1313]) ([1314]) ([1315]) ([1316]) ([1317]) ([1318]) ([1319]) ([1320]) ([1321]) ([1322]) ([1323]) ([1324]) ([1325]) ([1326]) ([1327]) ([1328]) ([1329]) ([1330]) ([1331]) ([1332]) ([1333]) ([1334]) ([1335]) ([1336]) ([1337]) ([1338]) ([1339]) ([1340]) ([1341]) ([1342]) ([1343]) ([1344]) ([1345]) ([1346]) ([1347]) ([1348]) ([1349]) ([1350]) ([1351]) ([1352]) ([1353]) ([1354]) ([1355]) ([1356]) ([1357]) ([1358]) ([1359]) ([1360]) ([1361]) ([1362]) ([1363]) ([1364]) ([1365]) ([1366]) ([1367]) ([1368]) ([1369]) ([1370]) ([1371]) ([1372]) ([1373]) ([1374]) ([1375]) ([1376]) ([1377]) ([1378]) ([1379]) ([1380]) ([1381]) ([1382]) ([1383]) ([1384]) ([1385]) ([1386]) ([1387]) ([1388]) ([1389]) ([1390]) ([1391]) ([1392]) ([1393]) ([1394]) ([1395]) ([1396]) ([1397]) ([1398]) ([1399]) ([1400]) ([1401]) ([1402]) ([1403]) ([1404]) ([1405]) ([1406]) ([1407]) ([1408]) ([1409]) ([1410]) ([1411]) ([1412]) ([1413]) ([1414]) ([1415]) ([1416]) ([1417]) ([1418]) ([1419]) ([1420]) ([1421]) ([1422]) ([1423]) ([1424]) ([1425]) ([1426]) ([1427]) ([1428]) ([1429]) ([1430]) ([1431]) ([1432]) ([1433]) ([1434]) ([1435]) ([1436]) ([1437]) ([1438]) ([1439]) ([1440]) ([1441]) ([1442]) ([1443]) ([1444]) ([1445]) ([1446]) ([1447]) ([1448]) ([1449]) ([1450]) ([1451]) ([1452]) ([1453]) ([1454]) ([1455]) ([1456]) ([1457]) ([1458]) ([1459]) ([1460]) ([1461]) ([1462]) ([1463]) ([1464]) ([1465]) ([1466]) ([1467]) ([1468]) ([1469]) ([1470]) ([1471]) ([1472]) ([1473]) ([1474]) ([1475]) ([1476]) ([1477]) ([1478]) ([1479]) ([1480]) ([1481]) ([1482]) ([1483]) ([1484]) ([1485]) ([1486]) ([1487]) ([1488]) ([1489]) ([1490]) ([1491]) ([1492]) ([1493]) ([1494]) ([1495]) ([1496]) ([1497]) ([1498]) ([1499]) ([1500]) ([1501]) ([1502]) ([1503]) ([1504]) ([1505]) ([1506]) ([1507]) ([1508]) ([1509]) ([1510]) ([1511]) ([1512]) ([1513]) ([1514]) ([1515]) ([1516]) ([1517]) ([1518]) ([1519]) ([1520]) ([1521]) ([1522]) ([1523]) ([1524]) ([1525]) ([1526]) ([1527]) ([1528]) ([1529]) ([1530]) ([1531]) ([1532]) ([1533]) ([1534]) ([1535]) ([1536]) ([1537]) ([1538]) ([1539]) ([1540]) ([1541]) ([1542]) ([1543]) ([1544]) ([1545]) ([1546]) ([1547]) ([1548]) ([1549]) ([1550]) ([1551]) ([1552]) ([1553]) ([1554]) ([1555]) ([1556]) ([1557]) ([1558]) ([1559]) ([1560]) ([1561]) ([1562]) ([1563]) ([1564]) ([1565]) ([1566]) ([1567]) ([1568]) ([1569]) ([1570]) ([1571]) ([1572]) ([1573]) ([1574]) ([1575]) ([1576]) ([1577]) ([1578]) ([1579]) ([1580]) ([1581]) ([1582]) ([1583]) ([1584]) ([1585]) ([1586]) ([1587]) ([1588]) ([1589]) ([1590]) ([1591]) ([1592]) ([1593]) ([1594]) ([1595]) ([1596]) ([1597]) ([1598]) ([1599]) ([1600]) ([1601]) ([1602]) ([1603]) ([1604]) ([1605]) ([1606]) ([1607]) ([1608]) ([1609]) ([1610]) ([1611]) ([1612]) ([1613]) ([1614]) ([1615]) ([1616]) ([1617]) ([1618]) ([1619]) ([1620]) ([1621]) ([1622]) ([1623]) ([1624]) ([1625]) ([1626]) ([1627]) ([1628]) ([1629]) ([1630]) ([1631]) ([1632]) ([1633]) ([1634]) ([1635]) ([1636]) ([1637]) ([1638]) ([1639]) ([1640]) ([1641]) ([1642]) ([1643]) ([1644]) ([1645]) ([1646]) ([1647]) ([1648]) ([1649]) ([1650]) ([1651]) ([1652]) ([1653]) ([1654]) ([1655]) ([1656]) ([1657]) ([1658]) ([1659]) ([1660]) ([1661]) ([1662]) ([1663]) ([1664]) ([1665]) ([1666]) ([1667]) ([1668]) ([1669]) ([1670]) ([1671]) ([1672]) ([1673]) ([1674]) ([1675]) ([1676]) ([1677]) ([1678]) ([1679]) ([1680]) ([1681]) ([1682]) ([1683]) ([1684]) ([1685]) ([1686]) ([1687]) ([1688]) ([1689]) ([1690]) ([1691]) ([1692]) ([1693]) ([1694]) ([1695]) ([1696]) ([1697]) ([1698]) ([1699]) ([1700]) ([1701]) ([1702]) ([1703]) ([1704]) ([1705]) ([1706]) ([1707]) ([1708]) ([1709]) ([1710]) ([1711]) ([1712]) ([1713]) ([1714]) ([1715]) ([1716]) ([1717]) ([1718]) ([1719]) ([1720]) ([1721]) ([1722]) ([1723]) ([1724]) ([1725]) ([1726]) ([1727]) ([1728]) ([1729]) ([1730]) ([1731]) ([1732]) ([1733]) ([1734]) ([1735]) ([1736]) ([1737]) ([1738]) ([1739]) ([1740]) ([1741]) ([1742]) ([1743]) ([1744]) ([1745]) ([1746]) ([1747]) ([1748]) ([1749]) ([1750]) ([1751]) ([1752]) ([1753]) ([1754]) ([1755]) ([1756]) ([1757]) ([1758]) ([1759]) ([1760]) ([1761]) ([1762]) ([1763]) ([1764]) ([1765]) ([1766]) ([1767]) ([1768]) ([1769]) ([1770]) ([1771]) ([1772]) ([1773]) ([1774]) ([1775]) ([1776]) ([1777]) ([1778]) ([1779]) ([1780]) ([1781]) ([1782]) ([1783]) ([1784]) ([1785]) ([1786]) ([1787]) ([1788]) ([1789]) ([1790]) ([1791]) ([1792]) ([1793]) ([1794]) ([1795]) ([1796]) ([1797]) ([1798]) ([1799]) ([1800]) ([1801]) ([1802]) ([1803]) ([1804]) ([1805]) ([1806]) ([1807]) ([1808]) ([1809]) ([1810]) ([1811]) ([1812]) ([1813]) ([1814]) ([1815]) ([1816]) ([1817]) ([1818]) ([1819]) ([1820]) ([1821]) ([1822]) ([1823]) ([1824]) ([1825]) ([1826]) ([1827]) ([1828]) ([1829]) ([1830]) ([1831]) ([1832]) ([1833]) ([1834]) ([1835]) ([1836]) ([1837]) ([1838]) ([1839]) ([1840]) ([1841]) ([1842]) ([1843]) ([1844]) ([1845]) ([1846]) ([1847]) ([1848]) ([1849]) ([1850]) ([1851]) ([1852]) ([1853]) ([1854]) ([1855]) ([1856]) ([1857]) ([1858]) ([1859]) ([1860]) ([1861]) ([1862]) ([1863]) ([1864]) ([1865]) ([1866]) ([1867]) ([1868]) ([1869]) ([1870]) ([1871]) ([1872]) ([1873]) ([1874]) ([1875]) ([1876]) ([1877]) ([1878]) ([1879]) ([1880]) ([1881]) ([1882]) ([1883]) ([1884]) ([1885]) ([1886]) ([1887]) ([1888]) ([1889]) ([1890]) ([1891]) ([1892]) ([1893]) ([1894]) ([1895]) ([1896]) ([1897]) ([1898]) ([1899]) ([1900]) ([1901]) ([1902]) ([1903]) ([1904]) ([1905]) ([1906]) ([1907]) ([1908]) ([1909]) ([1910]) ([1911]) ([1912]) ([1913]) ([1914]) ([1915]) ([1916]) ([1917]) ([1918]) ([1919]) ([1920]) ([1921]) ([1922]) ([1923]) ([1924]) ([1925]) ([1926]) ([1927]) ([1928]) ([1929]) ([1930]) ([1931]) ([1932]) ([1933]) ([1934]) ([1935]) ([1936]) ([1937]) ([1938]) ([1939]) ([1940]) ([1941]) ([1942]) ([1943]) ([1944]) ([1945]) ([1946]) ([1947]) ([1948]) ([1949]) ([1950]) ([1951]) ([1952]) ([1953]) ([1954]) ([1955]) ([1956]) ([1957]) ([1958]) ([1959]) ([1960]) ([1961]) ([1962]) ([1963]) ([1964]) ([1965]) ([1966]) ([1967]) ([1968]) ([1969]) ([1970]) ([1971]) ([1972]) ([1973]) ([1974]) ([1975]) ([1976]) ([1977]) ([1978]) ([1979]) ([1980]) ([1981]) ([1982]) ([1983]) ([1984]) ([1985]) ([1986]) ([1987]) ([1988]) ([1989]) ([1990]) ([1991]) ([1992]) ([1993]) ([1994]) ([1995]) ([1996]) ([1997]) ([1998]) ([1999]) ([2000]) ([2001]) ([2002]) ([2003]) ([2004]) ([2005]) ([2006]) ([2007]) ([2008]) ([2009]) ([2010]) ([2011]) ([2012]) ([2013]) ([2014]) ([2015]) ([2016]) ([2017]) ([2018]) ([2019]) ([2020]) ([2021]) ([2022]) ([2023]) ([2024]) ([2025]) ([2026]) ([2027]) ([2028]) ([2029]) ([2030]) ([2031]) ([2032]) ([2033]) ([2034]) ([2035]) ([2036]) ([2037]) ([2038]) ([2039]) ([2040]) ([2041]) ([2042]) ([2043]) ([2044]) ([2045]) ([204

明 *Exiguobacterium undae* 的 MICP 作用可将部分 Cd 从可溶性交换态转化为碳酸盐结合态 ( $\text{CdCO}_3$ )。本研究菌株 FZU-07 对 La(III) 进行 MICP 作用后, XRD 分析中未检测到  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  的衍射峰, 仅有碳酸钙的特征峰, 说明菌株 FZU-07 在 MICP 过程中不能直接将 La(III) 转化为碳酸盐矿物。(2) 生物诱导产生的碳酸钙颗粒是一种多孔材料, 具有较强的吸附或与周围金属离子共沉淀的能力<sup>[15,32,39]</sup>。Qian 等<sup>[22]</sup> 通过从污泥中分离的青霉菌(*Penicillium chrysogenum* CS1) 对铅和铬进行生物矿化, Pb(II) 可直接生成  $\text{PbCO}_3$ , Cr(VI) 与  $\text{CO}_3^{2-}$  没有直接反应形成沉淀, 而是通过与碳酸钙颗粒的晶格结合, 以共沉淀的方式被除去。本研究中的诱导矿化过程,  $\text{Ca}^{2+}$  被吸附在菌丝体表面形成成核位点, 与溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  结合生成碳酸钙, La(III) 部分吸附在菌丝体表面, 部分被捕获于诱导矿化生成的碳酸钙内, 最终形成 La(III) 和碳酸钙的混合固相, 以共沉淀的形式被去除。且真菌菌丝结构的好处在于, 固定化的金属离子-碳酸盐晶体附着在菌丝表面, 这些真菌-生物矿物簇可以通过一个简单的过滤步骤去除<sup>[22]</sup>。

目前已有研究中采用诱导矿化作用回收 La(III) 的方式较少。Kang 等<sup>[40]</sup> 利用 *Aspergillus niger* 产草酸的特性, 将 La(III) 转化为  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。本研究则是利用菌株 FZU-07 产脲酶的特性, 通过诱导矿化生成 La(III) 和碳酸钙的混合固相的方式, 达到回收 La(III) 的目的。且生物诱导矿化的生物碳酸钙是一种多孔材料, 具有较强的吸附或与周围金属离子共沉淀的能力, 具有较好的应用前景。

## 4 结论

本研究从罗源湾红树林浅滩土壤中分离筛选出 1 株产脲酶及耐 La(III) 真菌 FZU-07, 属于尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*), 其最大 La(III) 耐受浓度为 400 mg/L。在非 MICP 条件下, 菌株 FZU-07 对 La(III) 的主要作用机制是生物吸附, 菌株 FZU-07 吸附 La(III) 与菌丝体表面的氨基、羧基、羰基和磷酸基团相关; 在 MICP 条件下, 菌株 FZU-07 对 La(III) 的回收是生物吸附和碳酸钙沉淀联合作用的结果, 脲酶分解尿素产生碳酸, 与钙离子结合生成球霏石晶型的碳酸钙, La(III) 被捕获在球霏石晶格中, 形成 La(III) 和碳酸钙的混合固相。

## 参考文献

- [1] Shen YC, Zhang SR, Li S, Xu XX, Jia YX, Gong GS. *Eucalyptus* tolerance mechanisms to lanthanum and cerium: Subcellular distribution, antioxidant system and thiol pools. *Chemosphere*, 2014, 117: 567–574.
- [2] Jorjani E, Bagherieh AH, Mesroghli S, Chelgani SC. Prediction of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium leaching recovery from apatite concentrate using artificial neural networks. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2008, 15(4): 367–374.
- [3] Malhotra N, Hsu HS, Liang ST, Roldan MJM, Lee JS, Ger TR, Hsiao CD. An updated review of toxicity effect of the rare earth elements (REEs) on aquatic organisms. *Animals*, 2020, 10(9): 1663.
- [4] Luo YZ, Shen MW. Research on recycling rare earth concentration from rare earth wastewater. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(3): 93–96. (in Chinese)  
罗宇智, 沈明伟. 从稀土废水中回收制备氧化稀土试验研究. *矿产综合利用*, 2016(3): 93–96.



- [5] Du Shaomei. Environmental effects and remediation measures for contaminated soils by rare earth elements. *Shandong Chemical Industry*, 2017, 46(14): 197–199. (in Chinese)  
杜召梅. 稀土元素的环境效应及其污染土壤的修复措施. *山东化工*, 2017, 46(14): 197–199.
- [6] Pagano G, Guida M, Tommasi F, Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 115: 40–48.
- [7] Wang YB, Liu ZY, Zhang DY, Li YL, Hu JH. Research progress on effects mechanisms of rare earth ions on microbial hormesis. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2019, 37(4): 402–408. (in Chinese)  
王雅波, 刘占英, 张冬艳, 李永丽, 胡建华. 稀土离子对微生物 Hormesis 效应机制的研究进展. *中国稀土学报*, 2019, 37(4): 402–408.
- [8] Jin HY, Reed DW, Thompson VS, Fujita Y, Jiao YQ, Crain-Zamora M, Fisher J, Scalzone K, Griffel M, Hartley D, Sutherland JW. Sustainable bioleaching of rare earth elements from industrial waste materials using agricultural wastes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15311–15319.
- [9] Wang ZG, Wang JR, Peng WB, Yang JH. Treatment of waste water from mining process of ionic rare earth with membrane separation technology. *Chinese Rare Earths*, 2017, 38(1): 102–107. (in Chinese)  
王志高, 王金荣, 彭文博, 杨积衡. 膜分离技术处理离子型稀土矿稀土开采废水. *稀土*, 2017, 38(1): 102–107.
- [10] Das N, Das D. Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(10): 933–943.
- [11] Luo YZ, Shen MW, Li B. Treatment of ammonia-nitrogen-bearing wastewater by chemical precipitation and breakpoint chlorination. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 2015(7): 63–65. (in Chinese)  
罗宇智, 沈明伟, 李博. 化学沉淀-折点氯化法处理稀土氨氮废水. *有色金属: 冶炼部分*, 2015(7): 63–65.
- [12] Zheng XY, Wang XY, Shen YH, Lu X, Wang TS. Biosorption and biomineralization of uranium(VI) by *Saccharomyces cerevisiae*—Crystal formation of chernikovite. *Chemosphere*, 2017, 175: 161–169.
- [13] Gadd GM. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology: Reading, England*, 2010, 156(Pt 3): 609–643.
- [14] Wang ML, Wu SJ, Yang YQ, Chen FR. Microbial induced carbonate precipitation and its application for immobilization of heavy metals: a review. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(2): 206–214. (in Chinese)  
王茂林, 吴世军, 杨永强, 陈繁荣. 微生物诱导碳酸盐沉淀及其在固定重金属领域的应用进展. *环境科学研究*, 2018, 31(2): 206–214.
- [15] Huang Z, Cui FZ, Feng QL, Guo XD. Incorporation of strontium into hydroxyapatite via biomineralization of collagen fibrils. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8773–8778.
- [16] Chen MJ, Li YF, Li BW, Jiang XR, Zheng CL. Effect of stabilization of Pb-pollution in soil based on microbial induced calcite precipitation. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(12): 128–134. (in Chinese)  
陈敏洁, 李亚飞, 李博文, 姜晓茹, 郑春丽. 微生物诱导碳酸钙沉淀对土壤中 Pb 污染稳定化的效果研究. *有色金属工程*, 2020, 10(12): 128–134.
- [17] Kumari D, Pan XL, Achal V, Zhang DY, Al-Misned FA, Golam Mortuza M. Multiple metal-resistant bacteria and fungi from acidic copper mine tailings of Xinjiang, China. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(4): 3113–3121.
- [18] Zhang ZH. Advances of chemical constituents of mangrove fungi. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2016, 41(4): 309–315. (in Chinese)  
张志华. 红树林真菌化学成分研究进展. *中国抗生素杂志*, 2016, 41(4): 309–315.
- [19] Guo MJ, Zhao XY, Han JH, et al. Isolation and activity analysis of fungi from the rhizosphere of mangroves in Xinglin Bay, Xiamen. *Microbiology China*, 2021: 1–15. (in Chinese)  
郭梦捷, 赵箫杨, 韩佳卉, 等. 厦门杏林湾红树林根际真菌分离及活性分析. *微生物学通报*, 2021: 1–15.
- [20] Dhami NK, Quirin MEC, Mukherjee A. Carbonate biomineralization and heavy metal remediation by calcifying fungi isolated from karstic caves. *Ecological Engineering*, 2017, 103: 106–117.
- [21] Kim G, Kim J, Youn H. Effect of temperature, pH, and reaction duration on microbially induced calcite precipitation. *Applied Sciences*, 2018, 8(8): 1277.
- [22] Qian XY, Fang CL, Huang MS, Achal V. Characterization of fungal-mediated carbonate precipitation in the biomineralization of chromate and lead from an aqueous solution and soil. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 164: 198–208.

- [23] Feng ZH, Wang X, Zhang SX, An LZ, Zhang JX, Yao HY. A study of the biological effects of rare earth elements at cellular level using nuclear techniques. *Chinese Journal of Nuclear Medicine*, 2001, 21(2): 46–49. (in Chinese)  
凤志慧, 王玺, 张孙曦, 安丽芝, 章净霞, 姚惠英. 稀土元素 La、Gd 和 Ce 对培养大鼠细胞生物学效应的研究. *中华核医学杂志*, 2001, 21(2): 46–49.
- [24] Chen AM, Shi QS, Ouyang YS, Chen YB, Tan SZ. Progress in antimicrobial activity and application of rare earths. *Microbiology*, 2009, 36(1): 90–96. (in Chinese)  
陈爱美, 施庆珊, 欧阳友生, 陈仪本, 谭绍早. 稀土抗菌效应及应用的研究进展. *微生物学通报*, 2009, 36(1): 90–96.
- [25] Cheng YJ, Zhang L, Bian XJ, Zuo HY, Dong HL. Adsorption and mineralization of REE—lanthanum onto bacterial cell surface. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(23): 22334–22339.
- [26] Su H, Zhang DC, Antwi P, Xiao LW, Liu ZW, Deng XY, Asumadu-Sakyi AB, Li JZ. Effects of heavy rare earth element (yttrium) on partial-nitritation process, bacterial activity and structure of responsible microbial communities. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135797.
- [27] Wang ZL, Luo XG, Si H, Wang Z. Effects of manganese and arsenic on uranium enrichment of *Bacillus licheniformis*. *Biotechnology Bulletin*, 2018, 34(6): 164–171. (in Chinese)  
望子龙, 罗学刚, 司慧, 王焯. 锰、砷对地衣芽孢杆菌铀富集的影响. *生物技术通报*, 2018, 34(6): 164–171.
- [28] Govarthanan M, Mythili R, Kamala-Kannan S, Selvankumar T, Srinivasan P, Kim H. *In-vitro* bio-mineralization of arsenic and lead from aqueous solution and soil by wood rot fungus, *Trichoderma* sp. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 699–705.
- [29] Li B, Zhang T, Yang ZG. Immobilizing unicellular microalga on pellet-forming filamentous fungus: Can this provide new insights into the remediation of arsenic from contaminated water? *Bioresource Technology*, 2019, 284: 231–239.
- [30] Zhu WK, Luo XG. Optimization of calcium carbonate precipitation for carbonate mineralization bacteria. *Non-Metallic Mines*, 2012, 35(3): 1–4, 8. (in Chinese)  
竹文坤, 罗学刚. 碳酸盐矿化菌诱导碳酸钙沉淀条件的优化. *非金属矿*, 2012, 35(3): 1–4, 8.
- [31] Han R, Lin WT, Yang P, Huang Z, Liu MH, Cheng YJ. Study on the removal of  $Pb^{2+}$  by biomineralization media via microalgae. *Geological Journal of China Universities*, 2015, 21(4): 608–615. (in Chinese)  
韩冉, 林文挺, 杨鹏, 黄振, 刘明华, 程扬健. 微藻矿化去除  $Pb^{2+}$  的研究. *高校地质学报*, 2015, 21(4): 608–615.
- [32] Zhu XJ, Kumari D, Huang MS, Achal V. Biosynthesis of CdS nanoparticles through microbial induced calcite precipitation. *Materials & Design*, 2016, 98: 209–214.
- [33] 陈克. 稀土离子的微生物吸附及其相互作用. 郑州: 河南农业大学学位论文, 2007.
- [34] Chai RJ, Wang YL. Effect of REE on growth of bacteria and fluorescence spectrum of DNA. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(7): 1829–1833. (in Chinese)  
柴瑞娟, 王玉良. 镧和铈对两种细菌生长的影响及胞内 DNA 的荧光光谱分析. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(7): 1829–1833.
- [35] Zheng CL, Wang YQ, Chen MJ, Jiang ZY, Yang LQ, Zhang XF. Interactions between *Bacillus megaterium* and rare earth ions. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(1): 132–136. (in Chinese)  
郑春丽, 王亚琴, 陈敏洁, 姜志艳, 杨栗清, 张雪峰. 巨大芽孢杆菌与稀土离子的相互作用研究. *稀土*, 2016, 37(1): 132–136.
- [36] 史小利. 黑曲霉对稀土离子的生物吸附研究. 郑州: 河南农业大学学位论文, 2008.
- [37] Achal V, Pan XL, Zhang DY, Fu QL. Bioremediation of Pb-contaminated soil based on microbially induced calcite precipitation. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2012, 22(2): 244–247.
- [38] Kumari D, Pan XL, Lee DJ, Achal V. Immobilization of cadmium in soil by microbially induced carbonate precipitation with *Exiguobacterium undae* at low temperature. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 94: 98–102.
- [39] Sun JM, Zhu WT, Huang JC. Characterization of primary precipitate composition formed during co-removal of Cr(VI) with Cu(II) in synthetic wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 2006, 13(6): 379–385.
- [40] Kang X, Csetenyi L, Gadd GM. Biotransformation of lanthanum by *Aspergillus niger*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 103(2): 981–993.

# *Fusarium oxysporum* induces mineralization recovery rare earth ions Lanthanum (III)

Yuanyuan Lu<sup>1,2</sup>, Longzhao Chen<sup>3</sup>, Qianyi Yu<sup>2</sup>, Chao Cheng<sup>2</sup>, Yangjian Cheng<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Jinjiang 362251, Fujian Province, China

<sup>2</sup> College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian Province, China

<sup>3</sup> The Second Geological Exploration Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Fuzhou 350108, Fujian Province, China

**Abstract: [Objective]** The urease-producing fungus was screened from the sediment of mangrove in Luoyuan Bay. Study the best tolerance concentration of strains to La(III), and use the urease-producing properties of the strains to induce mineralization and recovery of La(III). It was expected to provide strain resources and application technology references for resource recovery of rare earth ions La(III). **[Methods]** The urease-producing and La-resistant strains were isolated, screened and purified from the mangrove sediment of Luoyuan Bay, and identification was made through ITS rDNA gene sequence analysis. Meanwhile, the mechanisms of recover La(III) were discussed by XRD, SEM-Mapping and FT-IR analysis. **[Results]** A urease-producing and high-concentration La(III)-tolerant fungus was obtained by isolation and purification, which was identified as *Fusarium oxysporum*-FZU-07. Strain FZU-07 has a strong ability to recovery of La(III), and the maximum La(III) tolerance concentration is 400 mg/L. The recovery efficiency of strain FZU-07 for La(III) adsorption was 46.19%, and the recovery efficiency could be increased to 99.16% under the condition of induced mineralization. FT-IR and SEM-Mapping analysis showed that the functional group of amido, hydroxyl, carbonyl and phosphate on the cell surface played a principal role to adsorption of La(III). XRD and SEM-Mapping analysis showed that induction of mineralization is through the urease-producing characteristics of the strain, which decomposes urea to produce carbonic acid, and combines with calcium ions to form vaterite crystal (calcium carbonate). La(III) was removed via incorporation into the lattice of calcium carbonate particles and formed mixed crystal. **[Conclusion]** The strain FZU-07 was identified as *Fusarium oxysporum*, with urease-producing properties and strong ability to induce mineralization and recovery of La(III). The results indicate that the microbial induced calcium carbonate precipitation method is a feasible and eco-friendly technology for the recovering rare earth ions.

**Keywords:** *Fusarium oxysporum*, rare earth ions La(III), urease producing fungi, induction mineralization

(本文责编: 张晓丽)

Supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (2019J01246), by the Quanzhou Science and Technology Project (2019N118S) and by the Science and Technology Innovation Project of China Metallurgical Geology Bureau (CMGB202004)

\*Corresponding author. Tel: +86-595-82660867; E-mail: yjcheng@fzu.edu.cn

Received: 18 February 2021; Revised: 30 March 2021; Published online: 2 April 2021

**程扬健**, 福州大学教授, 从事贵、重金属的生物地球化学过程的研究。研究方向主要集中在: (1) 环境微生物对 Au(III)、Cr(VI)和 U(VI)等变价金属的还原和矿化固定; (2) 重金属污染位点的微生物多样性分析; (3) 污染场地生物修复和土壤改良(微生物堆肥); (4) 黑臭水体的生态治理。主持国家自然科学基金 2 项(青年和面上各 1 项), 负责国家重点基础研究规划项目(973 项目)子课题 1 项, 主持教育部重点实验室开放基金和福建省自然科学基金各 1 项, 泉州市科技计划项目 1 项, 参与国家自然科学基金多项。曾以第一作者或通讯作者在 *Environmental Science & Technology*、*Chemical Engineering Journal*、*Minerals*、*Elements*、*Langmuir*、*Journal of Chromatography A*、*Clinical Chemistry*、*Journal of Clinical Microbiology*、*Journal of Environmental Sciences* 等杂志上发表论文 30 余篇, 有 4 项专利已获授权。

