

doi:10.3799/dqkx.2017.059

江汉平原高砷地下水原位微生物的铁还原及其对砷释放的影响

高杰¹, 郑天亮¹, 邓娅敏^{1*}, 蒋宏忱²

1. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学生物地质及环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 微生物参与铁氧化物矿物的还原性溶解是高砷地下水形成的关键过程, 其中具有砷还原功能的微生物如何参与含水层砷释放的生物地球化学过程亟待研究. 利用从江汉平原典型高砷含水层中厌氧条件下分离出的四株细菌(*Citrobacter* sp.JH-1、*Clostridium* sp.JH-6、*Exiguobacterium* sp.JH-13、*Paenibacillus* sp.JH-33), 通过室内厌氧模拟培养实验, 查明其砷、铁还原能力, 并通过分别与铁氧化物矿物及原位沉积物共同培养, 探究原位含水层微生物参与的砷释放机理. 结果表明: 四株细菌均具有厌氧条件下砷、铁还原功能, *Citrobacter* sp.JH-1 砷还原能力最强, 96 h 内还原的 As(V) 浓度为 2.22 $\mu\text{mol/L}$. 其中 *Citrobacter* sp.JH-1 不仅可在厌氧和有氧条件下还原溶液中的 As(V), 还可在厌氧条件下还原溶液中的 Fe(III) 和无定型的水铁矿, 在与含水层沉积物共培养 12 d 后, 沉积物中铁与砷的释放量分别为 510 mg/kg 及 1 150 $\mu\text{g/kg}$. 江汉平原含水层中的原位微生物兼具砷/铁还原功能, 在厌氧条件下可还原沉积物中的铁氧化物矿物并促进砷的释放, 为深入揭示高砷地下水成因机理与地下水砷污染的防控提供重要科学依据.

关键词: 江汉平原; 功能微生物; 砷还原; 铁还原; 砷释放; 生物地球化学; 水文地质.

中图分类号: P593

文章编号: 1000-2383(2017)05-0716-11

收稿日期: 2016-12-17

Indigenous Iron-Reducing Bacteria and Their Impacts on Arsenic Release in Arsenic-Affected Aquifer in Jiangnan Plain

Gao Jie¹, Zheng Tianliang¹, Deng Yamin^{1*}, Jiang Hongchen²

1. Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Microbial mediated iron-oxide mineral reduction and subsequent arsenic mobilization is the primary cause of arsenic-rich groundwater in south and southeastern Asia, however, the role of iron-reducing and arsenic-reducing microbes isolated from aquifer is not clearly understood. In this study, four strains, *Citrobacter* sp.JH-1, *Clostridium* sp.JH-6, *Exiguobacterium* sp.JH-13 and *Paenibacillus* sp.JH-33, were isolated from the aquifer in Jiangnan plain, which is the typical arsenic-rich aquifer in central China. Each of them was used to identify their ability of arsenate (As(V)), ferric iron (Fe(III)) and ferrihydrite reduction by batch cultural experiment under aerobic and anaerobic condition. The results indicate that all these four strains can reduce both As(V) and Fe(III) under anaerobic condition. Among them, the *Citrobacter* sp.JH-1 possessed the strongest reducing ability for As(V), which could reduce 2.22 $\mu\text{mol/L}$ As(V) after 96 h, and it could also reduce amorphous iron oxide minerals (ferrihydrite) under aerobic condition. After the cultivation with the sediment sample collected from in situ aquifer, *Citrobacter* sp.JH-1 could release 510 mg/kg iron and 1 150 $\mu\text{g/kg}$ arsenic into groundwater. These results could pro-

基金项目: 中国地质调查局项目(Nos.12120114069301, 121201001000150121); 国家自然科学基金面上项目(No.41572226); 中央高校基本科研业务费专项基金“摇篮计划”(No.CUGL140412).

作者简介: 高杰(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事地下水污染与防治、水文地球化学等方面的科研工作. ORCID:0000-0002-1562-724X.

E-mail: 2580343027@qq.com

* **通讯作者:** 邓娅敏, ORCID:0000-0002-9613-8455. E-mail: yamin.deng@cug.edu.cn

引用格式: 高杰, 郑天亮, 邓娅敏, 等. 2017. 江汉平原高砷地下水原位微生物的铁还原及其对砷释放的影响. 地球科学, 42(5): 716-726.

vide direct evidence and insights for the cause of arsenic-rich groundwater in Jiangnan plain.

Key words: Jiangnan plain; function microorganism; arsenic reduction; iron reduction; arsenic release; biogeochemistry; hydrogeology.

0 引言

地下水砷污染在全球范围内造成了严重的环境健康危机,已有70多个国家和地区超过1.5亿人的饮水安全受到威胁(Brammer and Ravenscroft, 2009),我国受威胁人口约1960万(Rodriguez-Lado *et al.*, 2013).国内外学者普遍认为吸附砷的铁氧化物还原性溶解是高砷地下水形成的关键过程(Fendorf *et al.*, 2010),在这一过程中微生物活动对砷释放起到重要作用(Shamsudduha *et al.*, 2008).

大量研究表明,高砷含水层中参与砷迁移转化过程的主要功能微生物包括铁还原细菌、砷还原细菌、硫酸盐还原菌、硝酸盐还原菌及产甲烷菌等(Smedley and Kinniburgh, 2002; Huang, 2014; Yamamura and Amachi, 2014).其中,铁还原细菌和砷还原细菌在自然环境中广泛存在.例如,从美国河口湾沉积物中分离出的 *Shewanella alga* Bry 和从波托马克河分离的 *Geobactermetallireducens* 等均可介导地下水中铁的还原过程,导致铁的氧化物或氢氧化物发生还原性溶解,使吸附态或者结晶态的砷释放到地下水中(Cummings *et al.*, 1999; Tadanier *et al.*, 2005).从日本砷污染土壤中分离出的砷还原菌 *Geobacter* sp. OR-1 以及从美国 Aberjona 流域沉积物中分离出的 *Sulfurospirillum* spp. MIT-13 等则可将 As(V) 还原为吸附性更弱、迁移性更强的 As(III),从而增强砷在地下水中的溶解性与迁移性(Ahmann *et al.*, 1997; Ohtsuka *et al.*, 2013).越来越多的研究表明微生物 *Geobacter* spp. 和 *Shewanella* spp. 兼具铁还原及砷还原功能,从孟加拉已分离出的纯菌,如 *Shewanella* sp. ANA-3 等,可通过还原含砷铁氧化物矿物或将沉积物中 As(V) 还原为 As(III),导致砷释放到地下水中.由此可见,含水层中此类具有砷还原或者铁还原功能的微生物在地下水中的迁移释放过程中扮演了重要角色(Tufano *et al.*, 2008; Héry *et al.*, 2010; Dhar *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2016a).

我国学者也在北方典型的饮水型砷中毒病区(山西大同盆地、内蒙古河套平原等)开展了长期系统的高砷地下水成因研究,其中微生物参与的生物地球化学过程也是研究的热点.有部分学者通过克隆文库方法发现,大同盆地、河套平原不同层位含水

层沉积物中的群落结构主要包括 α - β - γ -变形菌(许珊等, 2013; 李媛, 2016).其他学者进一步从大同盆地地下水中分离出了 γ -Proteobacteria 等多株砷抗性菌,并从河套盆地沉积物中分离出了 *Bacillus* sp. M17-15 和 *Pseudomonas* sp. M17-1 好氧砷还原菌及 *Clostridium* sp. 等铁还原菌(许珊, 2013; 李媛, 2016).前人通过室内试验研究发现,土著微生物作用下铁氧化物矿物的还原性溶解也是导致沉积物砷释放的主要原因之一(Guo *et al.*, 2008; 郭华明等, 2009; 张丽萍等, 2013; Dai *et al.*, 2016).

长江中游的江汉平原作为我国南方典型的河流/三角洲高砷地下水分布区,近年来成为了高砷地下水研究的热点,学者们对该区高砷地下水水化学特征、含水层沉积物地球化学特征、砷含量与形态的季节性动态已经开展了系统的研究(Gan *et al.*, 2014; 段艳华等, 2014; 李红梅等, 2015; 邓娅敏等, 2015; Duan *et al.*, 2015).有部分学者采用克隆文库方法,分析了高砷含水层沉积物细菌的群落结构多样性,发现假单胞杆菌目、肠杆菌目以及伯克氏菌目构成了高砷地下水系统中的优势菌群(罗艳等, 2013).进一步的研究表明, α -变形菌及 β -变形菌是含水层中砷还原的优势菌群,且砷还原优势菌群随深度会发生变化(Lu *et al.*, 2016b).

尽管已有学者对江汉平原高砷含水层中的微生物群落结构开展了初步研究,目前尚无研究证实江汉平原特定的水化条件下土著微生物如何参与江汉平原高砷含水层中砷释放的生物地球化学过程.本文利用从江汉平原典型高砷地下水中原位分离筛选出的四株砷还原菌株,通过室内厌氧模拟培养实验,查明其砷还原能力以及其是否具有铁还原功能,并进一步将其与含水层沉积物共同培养,分析其在含水层砷释过程的作用,为揭示江汉平原地下水中的砷的释放机制及地下水砷污染的防控提供科学依据.

1 研究区概况

江汉平原地处湖北省中南部的长江中游地区,是由长江和汉江冲积而成的平原,地属亚热带季风气候,四季分明.该区雨量充沛,降水多集中在6~8月份,多年平均降水量在1000~1300 mm之间.该区出露地层岩性主要为第四系沉积物.

江汉平原的高砷地下水集中分布在东荆河和通顺河两河的南北两岸,包括仙桃沙湖原种场、沙湖镇、洪湖黄家口镇姚河村和大同湖农场六分场潭子湖村等,主要分布在地下 15~40 m。浅层承压地下水中富集砷和铁,地下水中砷形态以 As(III) 为主,高浓度的铁主要为溶解的 Fe^{2+} 离子,这与地下水的强还原环境相关。江汉平原地区 70% 的浅层承压地下水氧化还原电位为负值,最低达 -238.2 mV。地下水中砷含量大都为 50~400 $\mu\text{g/L}$,局部地区砷浓度最高达 2 320 $\mu\text{g/L}$ 。此外,孔隙承压水中铁的含量最高达到 28 mg/L,平均值达到 5.9 mg/L,仅 9.2% 的水样铁含量低于 0.3 mg/L (国家安全饮用水标准值)。

江汉平原 50 m 深度内含水层沉积物富含铁锰结核, Fe_2O_3 含量最高达 8.75%, 平均含量在 4% 左右(李红梅等, 2015)。选择性提取与连续提取实验结果表明, 沉积物总砷含量中超过三分之一的砷以与无定形铁氧化物结合的赋存形态为主(郭欣欣, 2014; 李红梅等, 2015), 并且浅层地下水中砷含量与铁含量呈较好的正相关关系, 表明铁氧化物矿物的还原性溶解可能是造成江汉平原浅层地下水中砷富集的主要原因(段艳华等, 2014)。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 江汉平原典型浅层高砷地下水中原位分离的砷还原菌 本文研究的四株细菌为在厌氧条件下从江汉平原典型浅层高砷地下水区——洪湖市黄家口镇姚河村(113°29'38.8"E, 30°04'02.70"N)和仙桃市沙湖原种场南洪村(113°40'39.21"E, 30°09'32.5"N)两个 25 m 水井中(水井砷浓度分别为 2 320 $\mu\text{g/L}$ 和 1 090 $\mu\text{g/L}$)分离纯化的砷还原菌, 通过 16SrRNA 测序进行种属鉴定。这四株菌分别为从洪湖黄家口镇分离出的 *Citrobacter* sp. JH-1(柠檬酸杆菌)以及从仙桃沙湖原种场分离出的 *Clostridium* sp. JH-6(梭菌)、*Exiguobacterium* sp. JH-13(微小杆菌)和 *Paenibacillus* sp. JH-33(类芽孢杆菌)。其中, *Citrobacter* sp. JH-1、*Clostridium* sp. JH-6、*Exiguobacterium* sp. JH-13 和 *Paenibacillus* sp. JH-33 均为兼性厌氧菌(郑天亮, 2015)。

2.1.2 培养实验所用的高砷含水层沉积物样品和原位地下水样品 实验中所用沉积物样品于 2015 年 1 月采集自江汉平原 JH002 钻孔 25 m 左右深度

的砂层。JH002 钻孔位于通顺河北岸的仙桃市沙湖镇夹河村三组, 地理坐标为 113°36'42.55"E, 30°10'50.77"N; 该地区民用井中水砷含量普遍高于 200 $\mu\text{g/L}$, 最高达 850 $\mu\text{g/L}$ 。

沉积物样品从钻孔岩心中取出后, 立即放入无菌管内并密封置入厌氧盒中维持其厌氧环境。之后放置 4 °C 条件下冷藏保存。样品 JH002-028 的取样深度为 25.8~26.2 m, 样品岩性为深灰色细砂, TC 含量为 1.08%, TOC 含量为 0.15%, As 含量为 5.20 $\mu\text{g/g}$, Fe 含量为 4.09%, Mn 含量为 690.00 $\mu\text{g/g}$, S 含量为 0.01%。

沉积物培养实验中所采用的原位地下水采自沙湖原种场高砷地下水监测场 SY10B(25 m) 监测井, 该井水水质反映了江汉平原典型高砷区的水化学特征, pH 呈中性, 氧化还原电位偏负且溶解氧较低, 指示地下水处于还原环境。地下水中的阳离子主要以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 为主, 水化学类型为 HCO_3^- -Ca·Mg 型, 水中含有较高浓度的 Fe^{2+} 以及 NH_4^+ 。该区具体水化学指标为: pH 为 7.10, ORP 为 -136.80 mV, DO 含量为 0.35 mg/L, As 质量浓度为 8.67 $\mu\text{g/L}$, NH_4^+ 为 0.65 mg/L, Fe^{2+} 为 7.50 mg/L, Fe 为 7.82 mg/L, K^+ 为 0.82 mg/L, Na^+ 为 20.60 mg/L, Ca^{2+} 为 119.90 mg/L, Mg^{2+} 为 32.32 mg/L, HCO_3^- 为 660.00 mg/L, SO_4^{2-} 为 4.81 mg/L, Cl^- 为 5.79 mg/L。

2.2 实验方法

2.2.1 四株菌砷还原能力测定 以 50 mL Wolfe 培养基(Balch *et al.*, 1979)(添加 10 g/L 的酵母提取物)作为四株菌株的生长培养基, 在厌氧条件下于 37 °C 培养箱培养至对数期中期; 收集菌体(5 000 r/min, 4 °C 条件下离心 10 min, 倒掉上清液, 再加入 5 mL CDM(chemical defined medium, 限定化学成分培养基)工作培养基洗掉残余生长培养基, 之后重复上述过程, 再加入 1 mL CDM 培养基); 取 1 mL 菌液, 接种至 50 mL CDM 工作培养基(Weeger *et al.*, 1999)中, 并添加 10 mmol/L 乳酸钠与 500 $\mu\text{g/L}$ 磷酸钠(经 0.22 μm 滤膜过滤), 于 37 °C 条件下厌氧培养。初期连续采集样品, 后期将采样时间延长。每次样品采集, 采用高速离心机将菌体与上清液分离, 之后采集上清液 1 mL, 并经过 0.22 μm 滤膜过滤, 测定砷形态。

Wolfe 培养基由基本溶液、矿物溶液以及维生素溶液组成。基本溶液组成为 NH_4Cl (0.3 g)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (7.9 g)和 K_2HPO_4 (1.5 g); 矿物溶液组成为次氨基三乙酸(1.5 g)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(3.0 g)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.5 g)、 NaCl (1.0 g)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g)、 $\text{COCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g)、 CaCl_2 (0.1 g)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g)、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g)、 H_3BO_3 (0.01 g)、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g)和蒸馏水(1.0 L);维他命溶液组成为生物素(2.0 mg)、叶酸(2.0 mg)、盐酸吡哆醇(10.0 mg)、盐酸硫胺(5.0 mg)、核黄素(5.0 mg)、烟酸(5.0 mg)、泛酸钙(5.0 mg)、维他命 B12(0.1 mg)、对氨基苯甲酸(5.0 mg)、硫辛酸(5.0 mg)和蒸馏水(1.0 L)。配制 Wolfe 培养基时,基本溶液置于 120 °C 条件下高压灭菌,矿物溶液以及维他命溶液过滤除菌。最终在 1 L 基本溶液中分别加入 10 mL 矿物溶液与与维他命溶液后用于细菌富集培养。

CDM 培养基由溶液 A、B、C 三部分组成。溶液 A 的组成为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.081 2 mol)、 NH_4Cl (0.187 mol)、 Na_2SO_4 (0.07 mol)、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.574 mol)和 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.57 mmol);溶液 B 为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4.8 mmol);溶液 C 为 NaHCO_3 (0.95 mol)。配制 CDM 培养基时,将 100 mL 溶液 A、2.5 mL 溶液 B 和 10 mL 溶液 C 混匀后用无菌水定容到 1 L,调节 pH 至 7.2。所有溶液采用超纯水配置,溶液 A 置于 121 °C 环境下高压灭菌 20 min,溶液 B 和溶液 C 过滤灭菌(0.22 μm 滤膜)。

2.2.2 四株菌铁还原能力测定 四株菌铁还原功能实验过程同 2.2.1 节,工作培养基为 Wolfe 培养基(不添加酵母),实验供受体分别为 10 mmol/L 葡萄糖和 1 mmol/L 氯化铁(经 0.22 μm 滤膜过滤)。采集 0.5 mL 样品后加入 0.5 mL 1 mol/L HCl 进行处理,测定总铁的含量。

2.2.3 *Citrobacter* sp.JH-1 对水铁矿中铁还原能力测定 *Citrobacter* sp.JH-1 对水铁矿中铁还原实验过程同 2.2.1 节,工作培养基为 Wolfe 培养基(不添加酵母),电子供受体为 10 mmol/L 葡萄糖及浓度约 5 mmol/L 的水铁矿(经 0.22 μm 滤膜过滤)(Huang *et al.*, 2011)。工作培养基在加入电子受体后再高温高压灭菌备用。采集铁的样品过程同 2.2.2 节。

2.2.4 *Citrobacter* sp.JH-1 对沉积物铁还原及砷释放功能测定 *Citrobacter* sp.JH-1 对沉积物砷释放实验过程工作培养基为江汉平原典型高砷区地下水(具体成分同 2.1.2 节 SY10B 样品),电子受体为 20 g/L 沉积物。在对 50 mL 工作培养基高温高压灭菌后,于厌氧手套箱中加入 1 g JH002-028 沉积物样品。之后加菌液及电子供受体(过程同 2.2.1 节),电子供体为 10 mmol/L 葡萄糖(经 0.22 μm 滤膜过滤)。采集铁的样品过程同 2.2.2 节,总砷的样品则用

无菌注射器抽取 2 mL,并用 0.22 μm 滤膜过滤,处理样品后,测定总砷及铁的含量。

2.2.5 实验样品保存与测试方法 实验中砷形态样品加入 0.25 mol/L 乙二胺四乙酸钠盐于 4 °C 条件下避光冷藏保存。样品采用 HPLC-AFS 联用方法测定 As 形态。总砷样品加入优级纯浓盐酸酸化至 $\text{pH} < 2$,并于 4 °C 冷藏避光保存。样品采用原子荧光光度计(吉天—AFS930 型)进行测定(邓娅敏等, 2015)。用于测铁的样品加入 0.5 mL 1 mol/L HCl (厌氧条件下操作)并于常温下保存。样品采用紫外可见分光光度计进行测定,样品测试方法为菲洛嗪及盐酸羟胺法(Weber *et al.*, 2006a)。水样的总砷及砷形态在中国地质大学(武汉)地质调查研究院实验中心完成。铁浓度在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成。

3 结果与讨论

3.1 含水层原位培养菌株的砷还原功能

实验结果表明,四株细菌均具有 As(V)还原功能。其中, *Citrobacter* sp.JH-1 及 *Paenibacillus* sp. JH-33 As(V)还原能力在四株菌中较强,96 h 内还原的 As(V)浓度分别为 2.22 $\mu\text{mol/L}$ 和 2.02 $\mu\text{mol/L}$,分别占 As(V)总量的 33.3%、30.3%。*Clostridium* sp.JH-6 在 96 h 内还原 As(V)浓度为 1.48 $\mu\text{mol/L}$,占 As(V)总量的 22.2%。*Exiguobacterium* sp.JH-13 在四株菌中还原能力最弱,在 96 h 内还原 As(V)浓度为 0.97 $\mu\text{mol/L}$,占 As(V)总量的 14.5%(图 1)。

杨会等(2011)利用从河套平原高砷地下水中分离出的土著微生物—杆菌(YH002)进行了实验研究,结果表明:在厌氧条件下,溶液中 As(III)的最高浓度为 3.71 $\mu\text{mol/L}$,占总砷的 42%,与本实验结果相近。此外,与本研究所分离出的 *Citrobacter* sp.JH-1 及 *Clostridium* sp.JH-6 相同属的细菌也存在于其他富砷环境:从台湾地区 Choushui 河流冲积扇地下水中分离出的 *Citrobacter* sp., 25 h 内还原 As(V)浓度为 0.25 mmol/L(Liao *et al.*, 2011);从砷污染土壤中分离出的 *Clostridium* sp.(CN8)菌株,在 24 h 内还原 As(V)的浓度为 0.25 mmol/L(Jones *et al.*, 2000)。江汉平原分离出的四株菌砷还原能力比上述菌株砷还原能力低,可能是由于不同含水层或土壤环境中化学特征的差异所导致,具体原因还需要进一步查明微生物自身特性的差异。此外,微生物自身的砷代谢机制

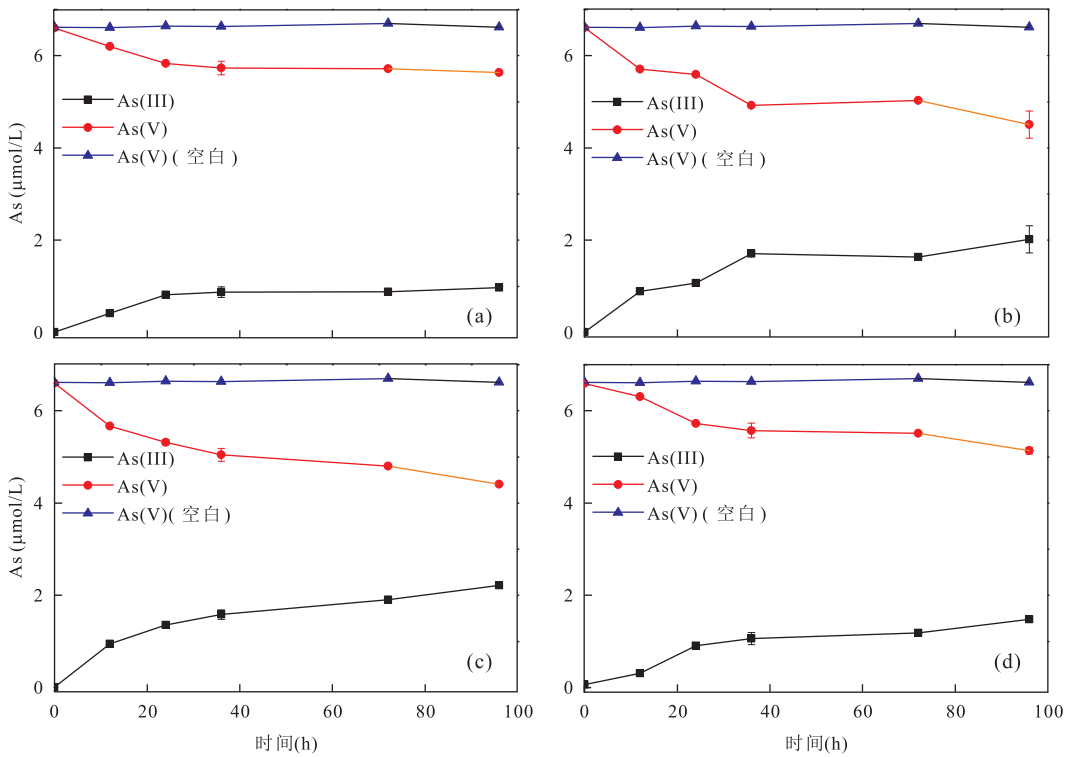


图 1 江汉平原含水层原位分离的四株菌厌氧条件下砷还原能力

Fig.1 The capacity of arsenic reduction of the four in-situ bacterial strains of Jiangnan plain under anaerobic condition

a. *Exiguobacterium* sp. JH-13; b. *Paenibacillus* sp. JH-33; c. *Citrobacter* sp. JH-1; d. *Clostridium* sp. JH-6

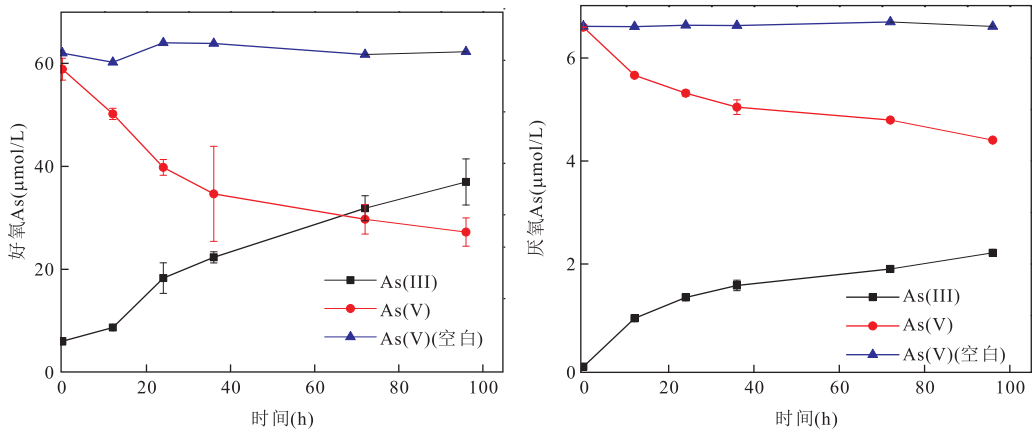


图 2 *Citrobacter* sp. JH-1 好氧条件(a)和厌氧条件(b)下砷还原能力

Fig.2 The arsenic-reducing ability for *Citrobacter* sp. JH-1 under underaerobic (a) and anaerobic (b) condition

也会影响砷还原功能的强弱.已有研究表明,具有呼吸代谢机制的砷还原菌(受 *arr* 基因调控)在厌氧条件下还原能力远胜于砷抗性代谢机制的砷还原菌(受 *arsC* 基因调控)(Saltikov and Newman, 2003; Chang *et al.*, 2008; 杨婧和朱永官, 2009; Liao *et al.*, 2011).因此本研究所用的四株菌砷还原机制可能均为砷抗性还原机制,在厌氧条件下还原能力较弱.

四株菌中厌氧砷还原能力相对较强的 *Citrobacter* sp. JH-1,在有氧及厌氧条件下均可还原 As(V).其在有氧条件下 96 h 还原 As(V)浓度为 $33.53 \mu\text{mol/L}$,在厌氧条件下 96 h 还原 As(V)浓度为 $2.22 \mu\text{mol/L}$ (图 2).Liao *et al.*(2011)从地下水中分离出的相同菌株 *Citrobacter* sp.在不同氧气条件下也具有砷还原功能.该菌株在不同氧气条件下对 As(V)的还原功能表明,这种微生物在含水层氧化

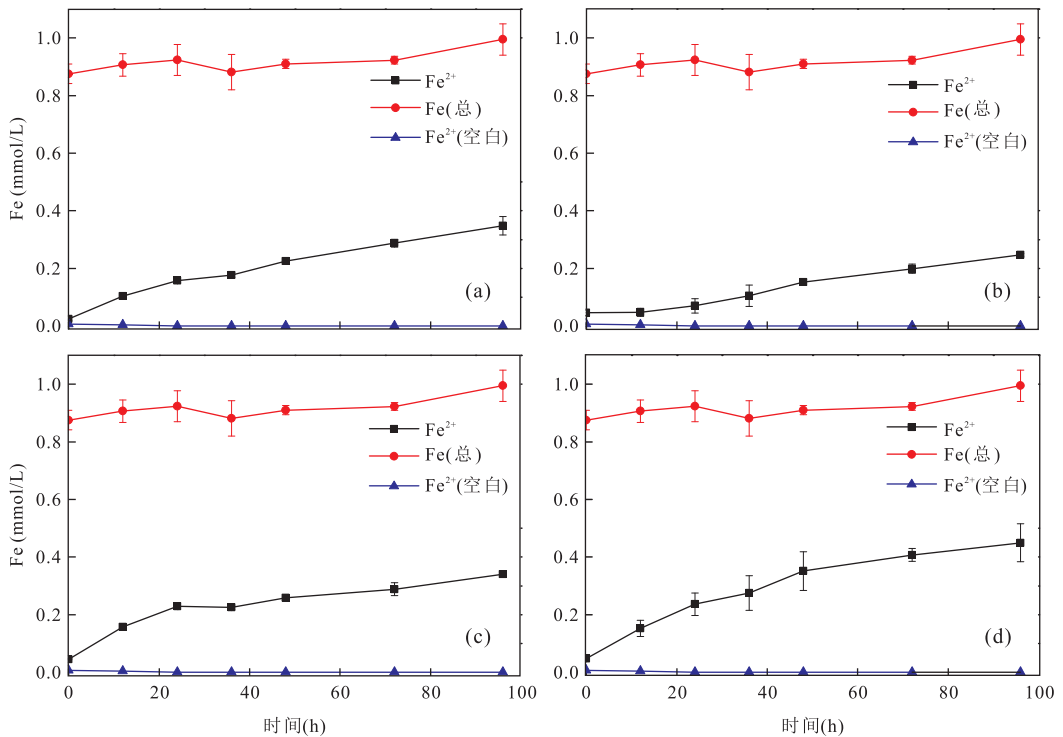


图 3 江汉平原含水层原位分离的四株菌厌氧条件下铁还原能力

Fig.3 The test about the capacity of iron reduction of the four in-situ bacterial strains of Jianghan plain under anaerobic condition
a.*Exiguobacterium* sp.JH-13;b.*Paenibacillus* sp.JH-33;c.*Citrobacter* sp.JH-1;d.*Clostridium* sp.JH-6

还原条件变化强烈的区域可能对提高砷的迁移性与溶解性具有重要作用(Liao *et al.*, 2011).

3.2 含水层原位培养菌株的铁还原功能

实验结果表明,此四株菌均具有铁还原功能。*Clostridium* sp.JH-6、*Exiguobacterium* sp.JH-13 及 *Paenibacillus* sp.JH-33 在 96 h 内还原的 Fe(III) 浓度分别为 0.45 mmol/L、0.35 mmol/L 及 0.25 mmol/L,而 *Citrobacter* sp.JH-1 在 96 h 内共还原了 0.34 mmol/L 的 Fe(III)(图 3)。

异化铁还原是铁还原菌参与的 Fe(III) 还原,该过程广泛地存在于自然界厌氧环境中(Weber *et al.*, 2006b)。有学者从污水处理厂污泥中分离出一株铁还原菌,其利用葡萄糖作为碳源的情况下,还原的 Fe(III) 浓度为 5.63 mmol/L(童磊等, 2016)。从兰州市七里河污水处理场中分离出的铁还原菌,还原的 Fe(III) 浓度为 3.57 mmol/L(权海荣等, 2016)。江汉平原分离出的四株菌铁还原能力比上述铁还原菌低,可能是由于不同环境中化学特征的差异所导致。此外,杨会等(2014)采用河套平原高砷含水层沉积物中分离纯化的一株耐砷细菌——芽孢杆菌(YH001)进行实验。溶液中还原 Fe(III) 浓度为 0.14 mmol/L。在厌氧条件下,当加入微生物和葡萄

糖时,溶液中亚铁浓度增加,微生物能以铁作为电子受体将 Fe(III) 还原溶解。

3.3 *Citrobacter* sp.JH-1 还原水铁矿

实验结果表明,*Citrobacter* sp.JH-1 可还原水铁矿,且其在生长初期 10 h 内还原效率最高,反应最终经还原释放到液相中的 Fe²⁺ 浓度约为 0.63 mmol/L(图 4)。

江汉平原沉积物(110 m 以上部分)的矿物组合特征为绿帘石—角闪石—辉石—石榴石—绿泥石—赤褐铁矿—钛铁矿—磁铁矿,这些矿物大都富含铁、锰元素(康春国等, 2009)。地下水中砷酸根或亚砷酸根会被铁的氧化物及氢氧化物矿物吸附;还原环境中,铁的氧化物与氢氧化物矿物发生还原性溶解,吸附在其表面的砷随之进入地下水中。因此,无定型铁氧化物的还原性溶解可能是控制砷迁移到地下水中主要的地球化学机制(Smedley and Kinniburgh, 2002;李红梅等, 2015)。As(V) 极易吸附在铁的氧化物矿物表面,当铁的氧化物矿物为无定型氢氧化物矿物时,As(V) 的吸附量会更多。水铁矿结晶弱,颗粒尺寸小,具有极大的比表面积。有研究表明水铁矿对 As(V) 的去除率为 99.5%(孙振亚等, 1995)。*Citrobacter* sp.JH-1 可还原水铁矿指示着它可以通

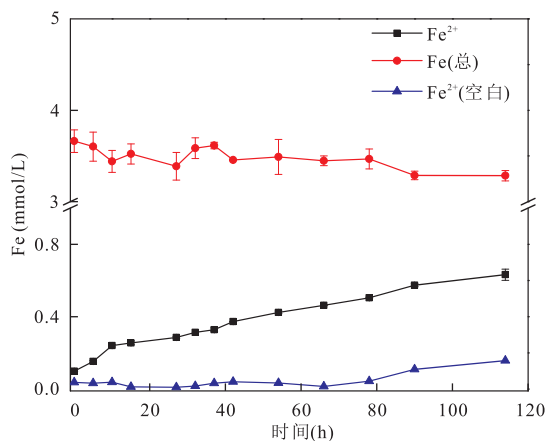


图4 *Citrobacter* sp.JH-1 厌氧条件下对水铁矿的还原能力

Fig.4 The test about the the capacity of iron reduction for ferrihydrite of *Citrobacter* sp.JH-1 under anaerobic condition

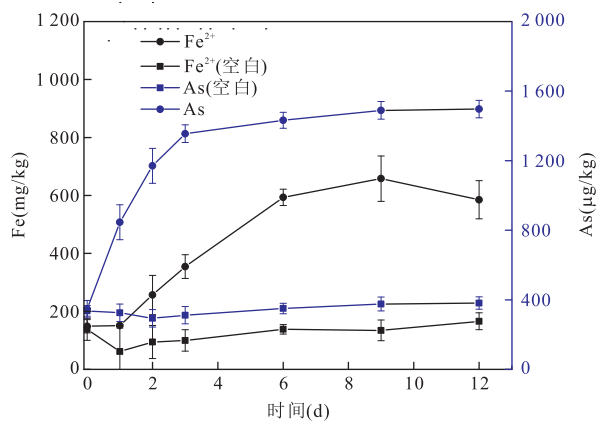


图5 *Citrobacter* sp.JH-1 厌氧条件下与含水层沉积物培养的砷铁释放过程

Fig.5 The test about the the capacity of iron oxide minerals reduction and arsenic release in the sediment of *Citrobacter* sp.JH-1 under anaerobic condition

过还原铁氧化物矿物,促进地下水中砷的释放。

3.4 *Citrobacter* sp.JH-1 对沉积物中砷释放的研究

实验结果表明,空白组的砷浓度和铁浓度基本保持不变,而实验组总砷及亚铁的浓度逐渐增加,直至实验末期,沉积物中铁与砷的释放量分别为铁 510 mg/kg,砷 1 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (图 5)。

As(V)极易吸附在铁的氧化物矿物表面,因此,微生物对吸附砷的铁氧化物矿物的还原性溶解可引起砷的释放(Islam *et al.*, 2004; 张雪霞等, 2009; Rawson *et al.*, 2016)。在此过程中具有铁还原功能的细菌表现十分活跃,在原位含水层中,溶解态铁浓度的升高与铁氧化物矿物的还原性相关,砷的释放与土著铁还原细菌对沉积物中铁氧化物及铁氢氧化物矿物的还原有非常重要的关系(郭华明等, 2007; Mirza *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016)。

Cummings *et al.* (1999) 从河口湾沉积物中分离出第一株异化铁还原菌 *Shewanella alga* BrY., 利用分离出的纯菌,将其与沉积物通过室内培养,结果表明它促进了砷从沉积物中的释放。此外, Mirza *et al.* (2014) 也进行了室内培养实验,实验固液比为 10 g(沉积物)/(40 mL)(地下水),最终 NP1、NP2、NP3 沉积物样品释放量分别为 350 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 180 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与本实验结果近似。本实验所用样品砷含量为 5 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$,砷释放比例为 22.1%。由于原位含水层条件下固/液比远远高于 1:50(含水层中的固液混合体系以固体为主,地下水赋存于含水介质孔隙中),因此本实验结果对于原

位条件的固液混合体系可能形成 850 $\mu\text{g}/\text{L}$ 地下水。

在该实验中,Fe(II)释放滞后于地下水中砷浓度的释放,即砷浓度到峰值后铁浓度持续上升。前人研究中也观察到了类似现象——铁还原过程独立于砷还原过程(Mirza *et al.*, 2014; Das *et al.*, 2016)。原因可能有两点:(1)铁氧化物矿物还原性溶解初期会形成次生矿物捕捉 Fe(II) (Radloff *et al.*, 2007); (2)基于热力学角度,沉积物中赋存铁氧化物矿物类型不同会导致砷、铁释放过程先后顺序不同:若赋存稳定的针铁矿,则铁还原过程滞后于砷释放过程;若赋存较不稳定的无定型铁氧化物矿物,则铁还原过程先于砷释放过程(Postma *et al.*, 2007)。

由于本文设计的沉积物培养实验主要是研究原位分离的功能微生物菌株是否可以促进沉积物中砷的释放,没有详细考虑沉积物培养过程中可能会发生的矿物相变化对砷、铁释放的先后顺序的影响。后续研究会进一步设计实验分析这一详细过程。

4 结论

(1)从江汉平原原位高砷含水层中分离出的四株细菌(*Citrobacter* sp.JH-1、*Clostridium* sp.JH-6、*Exiguobacterium* sp.JH-13、*Paenibacillus* sp.JH-33)兼具砷/铁还原功能,其中,*Citrobacter* sp.JH-1 砷还原能力最强,于 96 h 内可还原 2.22 $\mu\text{mol}/\text{L}$ As(V)。*Clostridium* sp.JH-6 铁还原功能最强,于 96 h 内可还原 0.45 mmol/L 的

Fe(III).

(2)*Citrobacter* sp.JH-1 可在厌氧条件下还原无定型的水铁矿,96 h 还原溶解至液相中的 Fe^{2+} 浓度为 0.63 mmol/L,且 *Citrobacter* sp.JH-1 与原位沉积物混合模拟培养 12 d 后可释放 1 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ As 与 510 mg/kg Fe^{2+} 至原位地下水中,为江汉平原微生物介导的沉积物中铁氧化物矿物还原性溶解及砷释放生物地球化学过程提供了科学依据。

References

- Ahmann, D., Krumholz, L. R., Hemond, H. F., et al., 1997. Microbial Mobilization of Arsenic from Sediments of the Aberjona Watershed. *Environmental Science and Technology*, 31 (10): 2923 — 2930. doi: 10. 1021/es970124k
- Balch, W. E., Fox, G. E., Magrum, L. J., et al., 1979. Methanogens: Reevaluation of a Unique Biological Group. *Microbiological Reviews*, 43(2):260—296.
- Brammer, H., Ravenscroft, P., 2009. Arsenic in Groundwater: A Threat to Sustainable Agriculture in South and South-East Asia. *Environment International*, 35 (3): 647—654. doi:10.1016/j.envint.2008.10.004
- Chang, J. S., Kim, Y. H., Kim, K. W., 2008. The ArsGenotype Characterization of Arsenic-Resistant Bacteria from Arsenic-Contaminated Gold-Silver Mines in the Republic of Korea. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80(1):155—165. doi:10.1007/s00253-008-1524-0
- Cummings, D. E., Caccavo, F., Fendorf, S., et al., 1999. Arsenic Mobilization by the Dissimilatory Fe (III)-Reducing Bacterium *Shewanella Alga* BrY. *Environmental Science and Technology*, 33 (5): 723 — 729. doi: 10. 1021/es980541c
- Dai, X., Li, P., Tu, J., et al., 2016. Evidence of Arsenic Mobilization Mediated by an Indigenous Iron Reducing Bacterium from High Arsenic Groundwater Aquifer in Hetao Basin of Inner Mongolia, China. *International Biodeterioration and Biodegradation* (in Press). doi:10.1016/j.ibiod.2016.05.012
- Das, S., Liu, C. C., Jean, J. S., et al., 2016. Effects of Microbially Induced Transformations and Shift in Bacterial Community on Arsenic Mobility in Arsenic-Rich Deep Aquifer Sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 310: 11—19. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.019
- Deng, Y. M., Wang, Y. X., Li, H. J., et al., 2015. Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 40 (11): 1876 — 1886 (in Chinese with English abstract).
- Dhar, R. K., Zheng, Y., Saltikov, C. W., et al., 2011. Microbes Enhance Mobility of Arsenic in Pleistocene Aquifer Sand from Bangladesh. *Environmental Science & Technology*, 45(7):2648—2654. doi:10.1021/es1022015
- Duan, Y. H., Gan, Y. Q., Guo, X. X., et al., 2014. Hydrogeochemistry and Arsenic Contamination of Groundwater in the Monitoring Field, Jiangnan Plain. *Geological Science and Technology Information*, 33(2):140—147 (in Chinese with English abstract).
- Duan, Y. H., Gan, Y. Q., Wang, Y. X., et al., 2015. Temporal Variation of Groundwater Level and Arsenic Concentration at Jiangnan Plain, Central China. *Journal of Geochemical Exploration*, 149: 106 — 119. doi: 10. 1016/j.gexplo.2014.12.001
- Fendorf, S., Michael, H. A., van Geen, A., 2010. Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia. *Science*, 328 (5982): 1123 — 1127. doi:10.1126/science.1172974
- Gan, Y., Wang, Y., Duan, Y., et al., 2014. Hydrogeochemistry and Arsenic Contamination of Groundwater in the Jiangnan Plain, Central China. *Journal of Geochemical Exploration*, 31 (138): 81 — 93. doi: 10. 1016/j. gexplo. 2013.12.013
- Guo, H. M., Tang, X. H., Yang, S. Z., et al., 2008. Effect of Indigenous Bacteria on Geochemical Behavior of Arsenic in Aquifer Sediments from the Hetao Basin, Inner Mongolia: Evidence from Sediment Incubations. *Applied Geochemistry*, 23(12):3267—3277. doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.07.010
- Guo, H. M., Tang, X. H., Yang, S. Z., et al., 2009. Indigenous Bacteria-Mediated Release and Transformation of As in Aquifer Sediment from the Hetao Basin, Inner Mongolia. *Geoscience*, 23(1):86—93 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Yang, S. Z., Shen, Z. L., 2007. High Arsenic Groundwater in the World: Overview and Research Perspectives. *Advances in Earth Science*, 22 (11): 1109 — 1117 (in Chinese with English abstract).
- Guo, X. X., 2014. Arsenic Mobilization and Transport in Shallow Aquifer Systems of Jiangnan Plain, Central China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Héry, M., van Dongen, B. E., Gill, F., et al., 2010. Arsenic Release and Attenuation in Low Organic Carbon Aquifer Sediments from West Bengal. *Geobiology*, 8(2):155—168. doi:10.1111/j.1472-4669.2010.00233.x
- Huang, J. H., 2014. Impact of Microorganisms on Arsenic

- Biogeochemistry: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(2): 1848. doi: 10.1007/s11270-013-1848-y
- Huang, J. H., Voegelin, A., Pombo, S. A., et al., 2011. Influence of Arsenate Adsorption to Ferrihydrite, Goethite, and Boehmite on the Kinetics of Arsenate Reduction by *Shewanella Putrefaciens* Strain CN-32. *Environmental Science & Technology*, 45(18): 7701-7709. doi: 10.1021/es201503g
- Islam, F. S., Gault, A. G., Boothman, C., et al., 2004. Role of Metal-Reducing Bacteria in Arsenic Release from Bengal Delta Sediments. *Nature*, 430(6995): 68-71. doi: 10.1038/nature02638
- Jones, C. A., Langner, H. W., Anderson, K., et al., 2000. Rates of Microbially Mediated Arsenate Reduction and Solubilization. *Soil Science Society of America Journal*, 64(2): 600-608. doi: 10.2136/sssaj2000.642600x
- Kang, C. G., Li, C. A., Wang, J. T., et al., 2009. Heavy Minerals Characteristics of Sediments in Jiangnan Plain and Its Indication to the Forming of the Three Gorges. *Earth Science*, 34(3): 419-427 (in Chinese with English abstract).
- Li, H. M., Deng, Y. M., Luo, L. W., et al., 2015. Geochemistry of High Arsenic Shallow Aquifers Sediment of the Jiangnan Plain. *Geological Science and Technology Information*, 34(3): 178-184 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y., 2016. Characterization and Biogeochemical Functions of Indegenous Microbes in the Hetao Aquifer Systems, Inner Mongolia (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Liao, V. H. C., Chu, Y. J., Su, Y. C., et al., 2011. Arsenite-Oxidizing and Arsenate-Reducing Bacteria Associated with Arsenic-Rich Groundwater in Taiwan. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123(1-2): 20-29. doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.12.003
- Lu, K. L., Liu, C. W., Liao, V. H. C., et al., 2016a. Distinct Function of Metal-Reducing Bacteria from Sediment and Groundwater in Controlling the Arsenic Mobilization in Sedimentary Aquifer. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 7(1): 326-335. doi: 10.4172/2155-6199.1000326
- Lu, X. L., Wang, N., Wang, H. M., et al., 2016b. Molecular Characterization of the Total Bacteria and Dissimilatory Arsenate-Reducing Bacteria in Core Sediments of the Jiangnan Plain, Central China. *Geomicrobiology Journal*, 14: 1-13. doi: 10.1080/01490451.2016.1222468
- Luo, Y., Xie, Z. M., Zhou, Y. F., et al., 2013. Bacterial Diversity in High Arsenic Groundwater System of Jiangnan Plain by 16S rDNA Clone Library. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 8(2): 194-200 (in Chinese with English abstract).
- Mirza, B. S., Muruganandam, S., Meng, X., et al., 2014. Arsenic(V) Reduction in Relation to Iron(III) Transformation and Molecular Characterization of the Structural and Functional Microbial Community in Sediments of a Basin-Fill Aquifer in Northern Utah. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(10): 3198-3208. doi: 10.1128/AEM.00240-14
- Ohtsuka, T., Yamaguchi, N., Makino, T., et al., 2013. Arsenic Dissolution from Japanese Paddy Soil by a Dissimilatory Arsenate-Reducing Bacterium *Geobacter* sp. OR-1. *Environmental Science & Technology*, 47(12): 6263-6271. doi: 10.1021/es400231x
- Pepi, M., Lobianco, A., Renzi, M., et al., 2009. Two Naphthalene Degrading Bacteria Belonging to the Genera *Paenibacillus* and *Pseudomonas* Isolated from a Highly Polluted Lagoon Perform Different Sensitivities to the Organic and Heavy Metal Contaminants. *Extremophiles*, 13(5): 839-848. doi: 10.1007/s00792-009-0271-1
- Postma, D., Larsen, F., Hue, N. T. M., et al., 2007. Arsenic in Groundwater of the Red River Floodplain, Vietnam: Controlling Geochemical Processes and Reactive Transport Modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21): 5054-5071. doi: 10.1016/j.gca.2007.08.020
- Quan, H. R., Li, J., Wang, Y. E., et al., 2016. Isolation and Characterization of Two Iron-Reducing Bacteria. *Guangdong Chemical Industry*, 43(18): 18-20 (in Chinese with English abstract).
- Radloff, K. A., Cheng, Z. Q., Rahman, M. W., et al., 2007. Mobilization of Arsenic during One-Year Incubations of Grey Aquifer Sands from Araihasar, Bangladesh. *Environmental Science & Technology*, 41(10): 3639-3645. doi: 10.1021/es062903j
- Ravenscroft, P., Hugh, B., Keith, R., 2011. Arsenic Pollution: A Global Synthesis. *Area*, 43(1) 118-119. doi: 10.1111/j.1475-4762.2010.00983_4.x
- Rawson, J., Prommer, H., Siade, A., et al., 2016. Numerical Modeling of Arsenic Mobility during Reductive Iron-Mineral Transformations. *Environmental Science & Technology*, 50(5): 2459-2467. doi: 10.1021/acs.est.5b05956
- Rodriguez-Lado, L., Sun, G., Berg, M., et al., 2013. Groundwater Arsenic Contamination throughout China. *Science*, 341(6148): 866-868. doi: 10.1126/science.1237484
- Saltikov, C. W., Newman, D. K., 2003. Genetic Identification of a Respiratory Arsenate Reductase. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(19): 10983-10988. doi: 10.1073/pnas.1834303100
- Shamsudduha, M., Uddin, A., Saunders, J. A., et al., 2008.

- Quaternary Stratigraphy, Sediment Characteristics and Geochemistry of Arsenic-Contaminated Alluvial Aquifers in the Ganges-Brahmaputra Floodplain in Central Bangladesh. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99 (1-4): 112-136. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.03.010
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., 2002. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Applied Geochemistry*, 17 (5): 517-568. doi:10.1016/s0883-2927(02)00018-5
- Sun, Z. Y., Mu, S. B., Ye, X. X., et al., 1995. A Hydroxyl Iron Ore with Microscopic Tubular Structure. *Chinese Science Bulletin*, 40(23): 2196-2198 (in Chinese).
- Tadanier, C. J., Schreiber, M. E., Roller, J. W., 2005. Arsenic Mobilization through Microbially Mediated Deflocculation of Ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 39(9): 3061-3068. doi:10.1021/es048206d
- Tong, L., Li, X. L., Wu, J. N., et al., 2016. Isolation of an Iron-Reducing Bacteria Strain and Its Carbon Source Utilization. *Journal of Hefei University of Technology*, 39(4): 536-542 (in Chinese with English abstract).
- Tufano, K. J., Reyes, C., Saltikov, C. W., et al., 2008. Reductive Processes Controlling Arsenic Retention; Revealing the Relative Importance of Iron and Arsenic Reduction. *Environmental Science and Technology*, 42 (22): 8283-8289. doi:10.1021/es801059s
- Wang, Y., Liu, X. H., Si, Y. B., et al., 2016. Release and Transformation of Arsenic from As-Bearing Iron Minerals by Fe-Reducing Bacteria. *Chemical Engineering Journal*, 295: 29-38. doi:10.1016/j.cej.2016.03.027
- Weber, K. A., Achenbach, L. A., Coates, J. D., 2006a. Microorganisms Pumping Iron; Anaerobic Microbial Iron Oxidation and Reduction. *Nature Reviews Microbiology*, 4 (10): 752-764. doi:10.1038/nrmicro1490
- Weber, K. A., Urrutia, M. M., Churchill, P. F., et al., 2006b. Anaerobic Redox Cycling of Iron by Freshwater Sediment Microorganisms. *Environmental Microbiology*, 8 (1): 100-113. doi:10.1111/j.1462-2920.2005.00873.x
- Weeger, W., Lievreumont, D., Perret, M., et al., 1999. Oxidation of Arsenite to Arsenate by a Bacterium Isolated from an Aquatic Environment. *Biometals*, 12(2): 141-149. doi:10.1023/A:1009255012328
- Xu, S., 2013. Microbial Diversity and Responses of Arsenic Resistance Genes to the Environment of High-Arsenic Groundwater in Datong Basin, Northern China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Xu, S., Su, C. L., Feng, L., et al., 2013. Community Structure of Culturable Arsenic-Resistant Microorganisms in High Arsenic Groundwater of Datong Basin. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 8(2): 207-214 (in Chinese with English abstract).
- Yamamura, S., Amachi, S., 2014. Microbiology of Inorganic Arsenic: From Metabolism to Bioremediation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 118(1): 1-9. doi:10.1016/j.jbiosc.2013.12.011
- Yang, H., Wang, Y. X., Xie, X. J., et al., 2011. Reduction of Arsenic in Groundwater from Hetao Plain with the Involvement of Indigenous Microbes. *Earth Science*, 36 (3): 594-598 (in Chinese with English abstract).
- Yang, H., Xie, X. J., Duan, M. Y., 2014. Effect of Indigenous Bacteria Activity on the Release of Arsenic from Sediment in Different Anaerobic Environment. *Environmental Science & Technology*, 37(6): 44-48 (in Chinese with English abstract).
- Yang, J., Zhu, Y. G., 2009. Progress in Study of Mechanisms of Microbial Arsenic Transformation in Environment. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 4(6): 761-769 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. P., Xie, X. J., Li, J. X., et al., 2013. Hydrochemical and Geochemical Investigations on High Arsenic Groundwater from Datong Basin, Northern China. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 8(2): 215-221 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. X., Jia, Y. F., Pan, R. R., et al., 2009. Microbial Reduction and Mobilization of Adsorbed Arsenate on Ferric/Aluminum Hydroxides. *Environmental Science*, 30(3): 755-760 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, T. L., 2015. Isolation and Identification of Arsenate Reducing Bacteria from Arsenic-Affected Aquifer in the Jiangnan Plain, China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 邓敏敏, 王焰新, 李慧娟, 等, 2015. 江汉平原砷中毒病区地下水砷形态季节性变化特征. *地球科学*, 40(11): 1876-1886.
- 段艳华, 甘义群, 郭欣欣, 等, 2014. 江汉平原高砷地下水监测场水化学特征及砷富集影响因素分析. *地质科技情报*, 33(2): 140-147.
- 郭华明, 唐小惠, 杨素珍, 等, 2009. 土著微生物作用下含水层沉积物砷的释放与转化. *现代地质*, 23(1): 86-93.
- 郭华明, 杨素珍, 沈照理, 2007. 富砷地下水研究进展. *地球科学进展*, 22(11): 1109-1117.
- 郭欣欣, 2014. 江汉平原浅层含水层系统中砷释放与迁移过程研究 (博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 康春国, 李长安, 王节涛, 等, 2009. 江汉平原沉积物重矿物特

- 征及其对三峡贯通的指示.地球科学,34(3):419-427.
- 李红梅,邓娅敏,罗莉威,等,2015.江汉平原高砷含水层沉积物地球化学特征.地质科技情报,34(3):178-184.
- 李媛,2016.内蒙古河套盆地高砷含水系统的微生物特征及生物地球化学效应(博士学位论文).北京:中国地质大学.
- 罗艳,谢作明,周义芳,等,2013.16S rDNA 克隆文库解析江汉平原高砷地下水系统中的细菌多样性.生态毒理学报,8(2):194-200.
- 权海荣,李杰,王亚娥,等,2016.两株铁还原菌的分离鉴定及特性研究.广东化工,43(18):18-20.
- 孙振亚,牟善彬,叶先贤,等,1995.一种显微管状构造的羟铁矿.科学通报,40(23):2196-2198.
- 童磊,李湘凌,吴纪南,等,2016.一株铁还原菌的分离及其碳源利用特性研究.合肥工业大学学报(自然科学版),39(4):536-542.
- 许珊,2013.大同盆地地下水环境中微生物的多样性及抗砷基因对环境的响应(硕士学位论文).武汉:中国地质大学.
- 许珊,苏春利,冯亮,等,2013.大同盆地高砷地下水中可培养耐砷微生物的群落结构.生态毒理学报,8(2):207-214.
- 杨会,王焰新,谢先军,等,2011.土著微生物参与下河套平原地下水中砷的还原作用.地球科学,36(3):594-598.
- 杨会,谢先军,段萌语,2014.不同厌氧环境下土著微生物对沉积物砷释放的影响.环境科学与技术,37(6):44-48.
- 杨婧,朱永官,2009.微生物砷代谢机制的研究进展.生态毒理学报,4(6):761-769.
- 张丽萍,谢先军,李俊霞,等,2013.大同盆地富砷地下水的水化学与地球化学研究.生态毒理学报,8(2):215-221.
- 张雪霞,贾永锋,潘蓉蓉,等,2009.微生物作用引起的铁铝氢氧化物吸附砷的还原与释放机制研究.环境科学,30(3):755-760.
- 郑天亮,2015.江汉平原高砷含水层厌氧砷还原微生物分离鉴定及其功能研究(博士学位论文).武汉:中国地质大学.