

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.063>



江汉平原浅层含水层中土著硫酸盐还原菌对砷迁移释放的影响

徐雨潇¹, 郑天亮², 高杰², 邓娅敏^{1*}, 蒋宏忱³

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

2. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

3. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430078

摘要: 硫酸盐还原菌是厌氧环境中参与砷形态转化的重要微生物种群, 其介导的生物地球化学循环过程对铁氧化物表面吸附态砷迁移转化的影响亟待深入研究. 选取江汉平原典型高砷含水层原位沉积物分离纯化出一株严格厌氧硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio* JH-S1, 对其进行砷和铁还原能力鉴定, 并通过模拟培养实验探究硫酸盐还原菌参与下的铁矿物相转化对吸附态砷迁移的影响. *Desulfovibrio* JH-S1 具有 Fe(III) 还原能力, 无硫和有硫体系中 Fe(III) 均能被还原, 但在硫酸盐充足条件下铁还原量显著增加; 该菌株不具备 As(V) 还原能力, 但添加硫酸盐的培养体系中 As(V) 去除率可达 96% 以上. *Desulfovibrio* JH-S1 能够还原硫酸盐从而促进载砷的水铁矿还原转化为纤铁矿, 并导致吸附的砷释放. 江汉平原高砷含水层土著硫酸盐还原菌兼具硫酸盐/铁还原功能, 参与了高砷含水层系统中砷-铁-硫耦合循环, 对高砷地下水的形成具有重要作用.

关键词: 硫酸盐还原菌; 铁还原; 砷; 地下水; 江汉平原; 水文地质.

中图分类号: P641

文章编号: 1000-2383(2021)02-652-09

收稿日期: 2020-02-19

Effect of Indigenous Sulfate Reducing Bacteria on Arsenic Migration in Shallow Aquifer of Jiangnan Plain

Xu Yuxiao¹, Zheng Tianliang², Gao Jie², Deng Yamin^{1*}, Jiang Hongchen³

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

2. Geological Survey Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: Sulfate reducing bacteria (SRB) are important anaerobic microorganisms, which are actively involved in arsenic transformation. However, the effect of the biogeochemical cycle mediated by sulfate reducing bacteria on the migration and transformation of arsenic adsorbed on the surface of iron oxide is urgently needed to be further studied. In this study, a sulfate reducing bacterium, strain *Desulfovibrio* JH-1 was isolated from the aquifer sediments in typical arsenic affected region of Jiangnan Plain. Its sulfate, arsenate and ferric iron reduction capacity was identified, and furtherly a microcosm experiment was carried out to determine its role on the mineral-phase transformation of As-bearing ferrihydrite and As mobilization. Results indicate that it possesses the capacity of iron reduction, Fe(III) can be reduced regardless of the presence of sulfate in the system, the amount of iron reduction increases significantly under the sufficient sulfate environment. However, it doesn't possess the capacity of arsenate

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (Nos. 41572226, 41977174); 生物地质与环境地质国家重点实验室优先资助开放课题 (No. 128-GBL21711).

作者简介: 徐雨潇 (1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事水文地质方面的研究. ORCID: 0000-0002-2268-5157. E-mail: yuxiao.xu@cug.edu.cn

* **通讯作者:** 邓娅敏, ORCID: 0000-0002-4815-7176. E-mail: yamin.deng@cug.edu.cn

引用格式: 徐雨潇, 郑天亮, 高杰, 等, 2021. 江汉平原浅层含水层中土著硫酸盐还原菌对砷迁移释放的影响. 地球科学, 46(2):652-660.

reduction, the removal rate of As(V) in the culture system with added sulfate could reach up to 96%. In addition, JH-S1 can promote the reduction and release of iron and arsenic from the As-bearing ferrihydrite by bacterially generated HS⁻, and promote the transformation of ferrihydrite to lepidocrocite. The present results provide new insights for the important role of indigenous sulfate reducing bacteria in the coupled Fe-S-As cycling in shallow aquifer system of the Jiangnan Plain.

Key words: sulfate reducing bacteria; iron reduction; arsenic; groundwater; Jiangnan Plain; hydrogeology.

原生高砷地下水分布广、危害大,严重威胁全球范围内数亿居民的身体健 康,其引起的地方性砷中毒已经成为当今国际社会面临的最严峻的环境地质问题之一 (Smedley and Kinniburgh, 2002; Fendorf *et al.*, 2010; 郭华明等, 2014), 查明高砷地下水时空分布规律和成因机理是防控地下水砷污染的根本和关键。

含水层中的土著微生物在砷的生物地球化学循环过程中发挥着重要的作用。尽管微生物介导下铁氧化物矿物的还原性溶解造成砷的释放这一机制目前受到广泛认可 (McArthur *et al.*, 2004; Fendorf *et al.*, 2010), 越来越多的证据表明硫酸盐还原菌 (Sulfate-reducing bacteria, 简称 SRB) 在砷的迁移转化过程中也起到重要作用。微生物介导下的硫酸盐还原过程既可以固定地下水中的砷, 也可以促进砷的释放 (Guo *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017; Pi *et al.*, 2018; Alam and McPhedran, 2019)。其中硫酸盐还原菌团可通过静电作用吸附水中溶解态的 As(III) 和 As(V) 将其固定在 SRB 表面; SRB 代谢产生的 HS⁻ 还可与溶解态砷结合生成砷的硫化物沉淀从而去除地下水中的砷。因此硫酸盐还原菌被广泛应用于砷污染水体的生物修复 (Jong and Parry, 2003; Teclu *et al.*, 2008; 余飞等, 2016; Alam and McPhedran, 2019)。此外, 大量的野外监测及室内实验表明硫酸盐还原菌能够促进砷的释放, 添加硫酸盐还原纯菌 (*Desulfovibrio vulgaris*) 能够促进铁氧化物矿物的还原性溶解使其表面吸附的砷释放到水体中, 反应产生的次生矿物会再次吸附部分溶解的砷 (Kocar *et al.*, 2010; Burton *et al.*, 2011; Burton *et al.*, 2013), 并且硫酸盐浓度会影响铁氧化物矿物表面吸附态砷的释放量 (Buschmann and Berg, 2009; Huang *et al.*, 2015)。因此, SRB 是厌氧环境中参与含水层中砷迁移转化过程的关键微生物种群之一, 对砷的时空分布有重要影响。

江汉平原是近年来我国高砷地下水研究的热点地区, 众多学者通过区域水化学和含水层沉积物地球化学调查与分析、地下水动态监测、微生物群

落的研究探究江汉平原高砷地下水的形成机理 (Gan *et al.*, 2014; 邓娅敏等, 2015; Duan *et al.*, 2017; 高杰等, 2017; 鲁宗杰等, 2017; Wang *et al.*, 2017; Deng *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2019), 认为铁氧化物的微生物还原作用可能是砷从沉积物中释放到水中的主要机制, 最近也有学者指出微生物介导的硫酸盐还原可能影响地下水含水层中 As 的时空变化 (Wang *et al.*, 2017; Deng *et al.*, 2018)。尽管前人对江汉平原高砷含水层微生物群落结构及铁还原菌、砷还原菌参与的砷循环过程进行了初步探讨, 但沉积物中微生物介导的硫酸盐还原过程如何影响吸附在铁氧化物表面砷的迁移转化过程亟待深入研究。本文从江汉平原典型砷中毒病区的含水层原位沉积物中筛选分离出一株硫酸盐还原菌, 鉴定了其硫酸盐、砷酸盐以及三价铁的还原能力, 并探究该菌株参与下硫酸盐还原过程对水铁矿吸附态砷迁移转化过程的影响, 为丰富我国南方平原区高砷地下水成因机制研究提供新的思路, 也为长江中游地区的地下水保护和砷污染防治提供科学依据。

1 研究区概况

江汉平原位于湖北省中南部长江中游, 由长江与汉江冲积而成。该区地处亚热带季风区, 降水充沛, 地形低洼平坦, 河流湖泊众多, 沟渠密布, 区内主要出露地层为第四系, 为冲、湖积的低平原地貌。江汉平原浅层承压水中砷的分布呈现高度异质性, 主要分布在通顺河和东荆河的下流、长江中游河曲段, 包括仙桃、洪湖、石首、监利等地。地下水砷含量大多数为 50~400 μg/L, 局部地区达 2 320 μg/L。

本次用于分离菌种的原位沉积物取自典型高砷区洪湖市黄家口镇 YLW03 号钻孔, 取样深度为 20.75 m, 岩性为灰绿色中细砂。前期水化学调查显示该区地下水为 HCO₃-Ca·Mg 型, 地下水 pH 值为 7.59, ORP 为 -194.93 mV, 属强还原环境, 地下水中 As 浓度高达 2 320 μg/L, 铁含量仅为 2.1 mg/L, 显著低于区域平均值 5.9 mg/L, 且该区地下水中砷

含量与硫化物含量存在明显的正相关关系,指示该区硫酸盐还原过程对地下水砷的浓度变化有重要影响 (Deng *et al.*, 2018).

2 材料与方 法

2.1 硫酸盐还原菌的分离、纯化与鉴定

采用改良后的 Postgate C 液体培养基分离 SRB (欧阳小雪等, 2014). 用无菌水以 1 g:10 mL 比例稀释沉积物样,再以 1:10 的体积比将沉积物样悬液接入至富集培养基中,在 35 °C 厌氧条件下恒温培养 7 d 至培养基完全变黑,表明微生物已大量繁殖,可进行分离纯化步骤. 用无菌注射器抽取富集培养液按照 10% 的接种量转接至新的液体培养基中进行培养,反复 3 次后得到生长繁殖较为稳定的硫酸盐还原菌富集培养液. 富集培养菌液进行梯度稀释后采用 Hungate 厌氧滚管分离法从稀释菌液中分离筛选 SRB 纯菌菌株,挑取在厌氧管上生长的黑色单菌落接入液体培养基中,待 SRB 大量繁殖后再进行二次滚管分离,至少重复 3 次直至获得纯菌株. 纯化后的菌株使用细菌 DNA 提取试剂盒 (TIANGEN) 提取 SRB 菌株的总 DNA,进行连接、转化及 16S rRNA gene 测序,通过系统进化分析鉴定其种属. 菌株的 16S rRNA 基因序列信息保存于 NCBI 数据库,序列号为 1UZCC4PC014. 此外,在厌氧手套箱中将待测定的纯菌转接至 Postgate C 培养基中,置于 30 °C 恒温培养箱中培养,间隔一定时间连续采集样品,利用紫外分光光度计测定其 OD₆₀₀ 值,绘制生长曲线.

2.2 硫酸盐还原菌 JH-S1 的硫酸盐(SO₄²⁻)、铁(Fe(III))、砷(As(V))还原能力鉴定

在 Postgate C 生长培养基中将分离的纯菌培养至对数期与平台期转折时间点,以 1% 的接种量分别转接至加入不同浓度硫酸盐、三价铁、砷酸盐的培养体系中鉴定其还原能力,加入 10 mmol/L 乳酸钠作为碳源,每组体系设置 1 个空白对照、3 个平行实验,置于 30 °C 恒温培养箱中培养,定期取样.

将 Postgate C 培养基中添加不同浓度 SO₄²⁻ (10.00、26.00、52.00 mmol/L) 作为鉴定硫酸盐还原能力的培养基;在无硫酸盐或 15.00 mmol/L SO₄²⁻ 浓度的 Postgate C 培养基中添加不同浓度 FeCl₃ (9.00、27.00、54.00 mmol/L) 作为鉴定 Fe(III) 还原能力的培养基;在无硫酸盐或 15.00 mmol/L SO₄²⁻ 浓度的 Postgate C 培养基中添加不同浓度 NaAsO₃

(0.15、0.32、0.55 mmol/L) 作为鉴定 As(V) 还原能力的培养基.

2.3 JH-S1 参与的载砷水铁矿培养实验

载砷水铁矿制备方法:将 10.00 mol/L NaOH 加入 5 L 0.36 mol/L FeCl₃ (pH<2) 溶液中,连续搅拌 1 h,调节 pH 恒为 6;再向其中加入 300 mL 0.22 mol/L NaAsO₃ (pH≈6) 中,连续搅拌 2 h 后,去离子水清洗 2 次;选用布氏过滤法,利用中速滤纸(孔径为 30~50 μm) 过滤回收,80 °C 水浴加热 16 h 灭菌后,放置 4 °C 冰箱待用 (Burnol *et al.*, 2007).

不同 SO₄²⁻ 浓度人造地下水培养基成分为 PIPES 10.00 mmol/L、KCl 2.70 mmol/L、NaCl 7.90 mmol/L、CaCl₂·2H₂O 0.40 mmol/L、MgSO₄ 0.50 mmol/L 或 5.00 mmol/L.

厌氧手套箱中向不同 SO₄²⁻ 浓度 (0.50 mmol/L、5.00 mmol/L) 的人造地下水培养基中加入 7.00 mmol/L 含砷水铁矿、10.00 mmol/L 乳酸钠和 1 mL 富集菌液,设置空白对照及 2 组平行样,30 °C 恒温培养持续 60 d,取培养 0、1、3、6、15、30、60 d 的溶液样品,过滤加酸后放入 -20 °C 保存,测试溶液 As(T)、Fe(II) 浓度;初始及培养 60 d 后的固相样品离心后放入 -20 °C 冰箱保存待测.

2.4 样品保存与测试方法

实验过程中的总砷样品过滤后加入优级纯浓盐酸酸化至 pH<2,于 -20 °C 冰冻保存,用原子荧光光度计 (吉天-AFS930 型) 测定,检出限为 0.01 μg/L. 砷形态样品过滤后用北京海光 LC-AFS9730 色谱原子荧光联用仪测定 As(III) 和 As(V),检出限为 0.01 μg/L;测试 Fe(II) 浓度的样品加入等体积 1 mol/L HCl、-20 °C 冰冻保存,采用菲罗嗉法用紫外可见分光光度计测定,检出限为 0.03 mg/L;用于测 SO₄²⁻ 的样品过滤后于 4 °C 保存,用离子色谱仪 (ICS-2100, Thermo, 美国) 测定,检出限为 0.02 mg/L. 离心获取的固相样品放入 -20 °C 冰箱保存,冷冻干燥后放入厌氧手套箱研磨至 200 目以下,利用德国 BrukerD8-FOCUS 型 X 射线衍射仪进行矿物成分分析. 总砷、砷形态及硫酸盐浓度分析在中国地质大学(武汉)地质调查研究院实验中心完成,Fe(II) 浓度分析在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成,矿物相分析在中国地质大学(武汉)材料与化学学院分析测试中心完成.

3 结果与讨论

3.1 硫酸盐还原菌的分离与鉴定

16S rRNA 基因鉴定结果显示,从洪湖市黄家口镇 YLW03 号钻孔 20.75 m 处沉积物样品中分离出的硫酸盐还原纯菌株与 *Desulfovibrio vulgaris* 的相似百分比 >99%, 将其命名为 *Desulfovibrio* JH-S1 (图 1). *Desulfovibrio* 属于变形杆菌门类的脱硫弧菌属, 为革兰氏阴性厌氧细菌, 广泛分布于土壤、动物肠道和粪便、淡水和盐水环境中. 大量针对高砷含水层中微生物群落结构的研究表明, *Desulfovibrio* 广泛存在于高砷地下水中 (Li *et al.*, 2014; Hassan *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017). 已有研究表明硫酸盐还原菌可通过酶促反应或异化还原反应促进沉积物及溶液中三价铁的还原, 但针对高砷含水层原位硫酸盐还原菌砷、铁还原能力的研究还未曾开展 (Coleman *et al.*, 1993; Li *et al.*, 2006).

Desulfovibrio JH-S1 在 Postgate C 培养基 30 °C 恒温培养条件下, 培养 78 h 达到对数期与平台期转折时间点, 在 97 h 细菌生长到最大 OD₆₀₀ 值 (3.07), 平台期持续一段时间后逐渐衰亡 (图 2).

3.2 JH-S1 细菌的硫酸盐 (SO₄²⁻)、砷 (As(V))、铁 (Fe(III)) 还原能力

JH-S1 菌株还原硫酸盐实验结果显示, 0~48 h 内硫酸盐还原速率最快, 此后趋于平稳 (图 3a), 初始 SO₄²⁻ 浓度为 10.00、26.00、52.00 mmol/L 的培养基中最大 SO₄²⁻ 还原量分别为 4.39、4.51、3.23 mmol/L; 初始硫酸盐浓度越高, 平衡状态下的硫酸盐还原量越低, 说明 JH-S1 菌株可以还原硫酸盐, 但体系中过高的 SO₄²⁻ 浓度可能限制了土著硫酸盐还原菌 JH-S1 的活性.

JH-S1 菌株还原 Fe(III) 能力实验结果显示, 无硫酸盐和有硫酸盐的两种培养体系存在明显的差

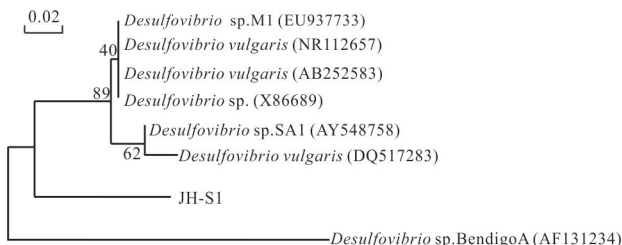


图 1 基于 *Desulfovibrio* JH-S1 的 16S rRNA 基因建立的系统发育进化树

Fig.1 Phylogenetic tree based on 16S rRNA of *Desulfovibrio* JH-S1

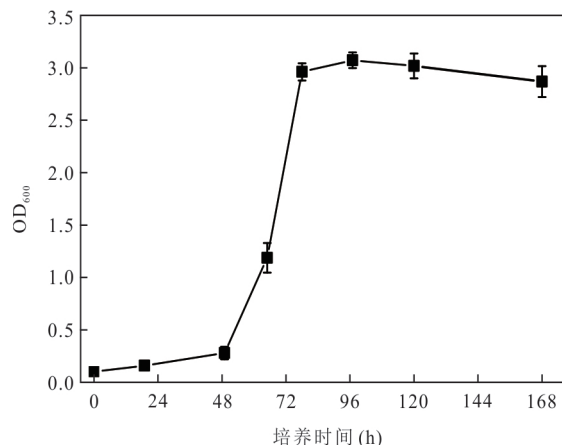


图 2 *Desulfovibrio* JH-S1 菌的生长曲线

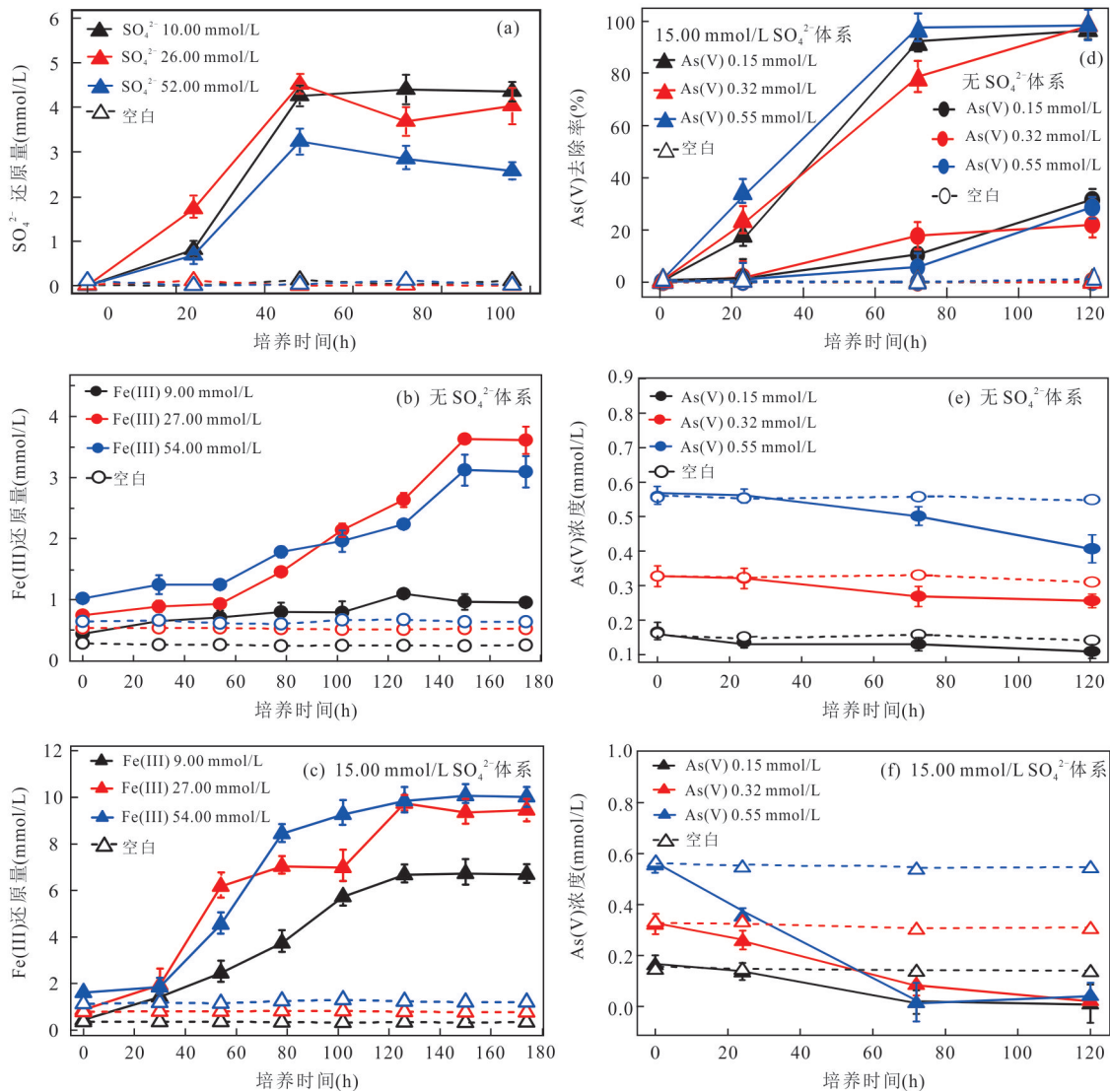
Fig.2 Growth curve of *Desulfovibrio* JH-S1

异, 添加 15.00 mmol/L SO₄²⁻ 的培养基在实验末期呈黑色, 而无 SO₄²⁻ 的培养基呈棕绿色. Fe(III) 初始浓度为 9.00、27.00、54.00 mmol/L, 反应 150 h 后, 添加 SO₄²⁻ 的培养基中铁还原量分别为 6.73、9.35、10.07 mmol/L, 远高于不添加 SO₄²⁻ 的培养基中铁还原量 0.96、3.63、3.12 mmol/L (图 3b、3c). 无论培养体系是否存在 SO₄²⁻, Fe(III) 均能被还原为 Fe(II), 表明 JH-S1 具备铁还原能力, 但其本身 Fe(III) 还原能力较弱; 在 SO₄²⁻ 充足的体系中 JH-S1 可持续进行硫酸盐还原和铁还原, 但硫酸盐还原占主导地位, 硫酸盐还原产生的硫氢根可促进 Fe(III) 的还原.

JH-S1 菌株还原 As(V) 能力实验结果显示, 添加 15.00 mmol/L SO₄²⁻ 的培养基中反应末期有白色絮状物生成, 而未添加 SO₄²⁻ 的培养基中无此现象. 无硫酸盐和有硫酸盐的两种培养体系中均未检测到 As(III) 生成, 表明 JH-S1 不能还原 As(V). As(V) 初始浓度为 0.15、0.32、0.55 mmol/L, 反应 120 h 后, 添加 SO₄²⁻ 的培养基中 As(V) 浓度分别为 0.005、0.005、0.008 mmol/L, 砷去除率达 96.67%、98.44%、98.55%; 不添加 SO₄²⁻ 的培养基中 As(V) 浓度分别为 0.10、0.25、0.41 mmol/L, 砷去除率分别为 33.33%、21.88%、25.45% (图 3d~3f). 对比空白对照, 加菌的培养基中反应 120 h 后 As(V) 浓度均有所下降, 推测 JH-S1 可能通过吸附和化学沉淀作用固定水中的 As, 达到去除效果 (Teclu *et al.*, 2008; 余飞等, 2016).

3.3 JH-S1 参与下的铁矿物相转化及其对吸附态砷的影响

3.3.1 JH-S1 促进水铁矿中铁还原及砷的释放 相较于不添加 JH-S1 菌的空白对照组, 实验组培养

图3 *Desulfovibrio* JH-S1的硫酸盐、Fe(III)、As(V)还原能力鉴定Fig.3 Reduction capacity of sulfate, ferric iron and arsenate by *Desulfovibrio* JH-S1

体系随反应进行Fe(II)、As(T)浓度均明显升高(图4),表明JH-S1参与的硫酸盐还原过程促进了无定型水铁矿的还原和砷、铁的释放.反应可分为三个阶段:第一阶段,反应0~6 d,低、高SO₄²⁻浓度体系中Fe(II)浓度缓慢上升至0.05、0.03 mmol/L,As(T)浓度快速增加至0.33、0.20 μmol/L,表明JH-S1细菌硫酸盐还原过程可促进水铁矿还原,但仅有少量Fe(II)释放进入液相,可能是由于具备铁还原能力的JH-S1直接作用于水铁矿表面,还原产生的Fe(II)仍存在于固相,而水铁矿还原使其表面吸附位点降低,砷解吸而释放(傅宇虹等,2018);第二阶段,反应6~15 d,低浓度SO₄²⁻体系中Fe(II)浓度保持稳定,高浓度SO₄²⁻体系中Fe(II)浓度缓慢上升至0.06 mmol/L,As(T)浓度分别降低至0.07、

0.09 μmol/L,解吸释放的砷被再次固定,推测JH-S1作用下的矿物相转化使溶液中的As被再次吸附至其表面;第三阶段,反应15~60 d,低、高SO₄²⁻浓度体系中Fe(II)浓度快速上升至0.81、0.50 mmol/L,As(T)浓度快速增加至0.63、0.41 μmol/L,铁、砷大量释放至液相,表明JH-S1参与的硫酸盐还原过程能促进水铁矿的还原并导致其表面吸附的砷释放.

3.3.2 JH-S1促进水铁矿的矿物相转化 对反应初始时刻及低、高SO₄²⁻浓度体系反应60 d后的固相进行XRD表征(图5),反应初始时刻固相XRD衍射谱图并无明显衍射峰,可见所合成的水铁矿为结晶程度低的无定型铁氢氧化物(王小明等,2011),反应60 d后观察到水铁矿转化为纤铁矿.表明反应

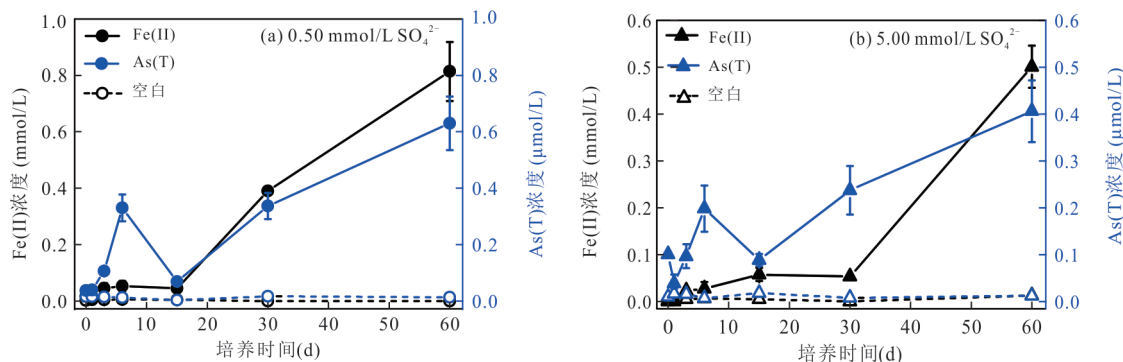


图4 不同硫酸盐浓度下 JH-S1 菌与载砷水铁矿培养过程中砷、铁的释放

Fig.4 Release of As and Fe during the incubation of As-ferrihydrite with JH-S1 under different sulfate concentrations

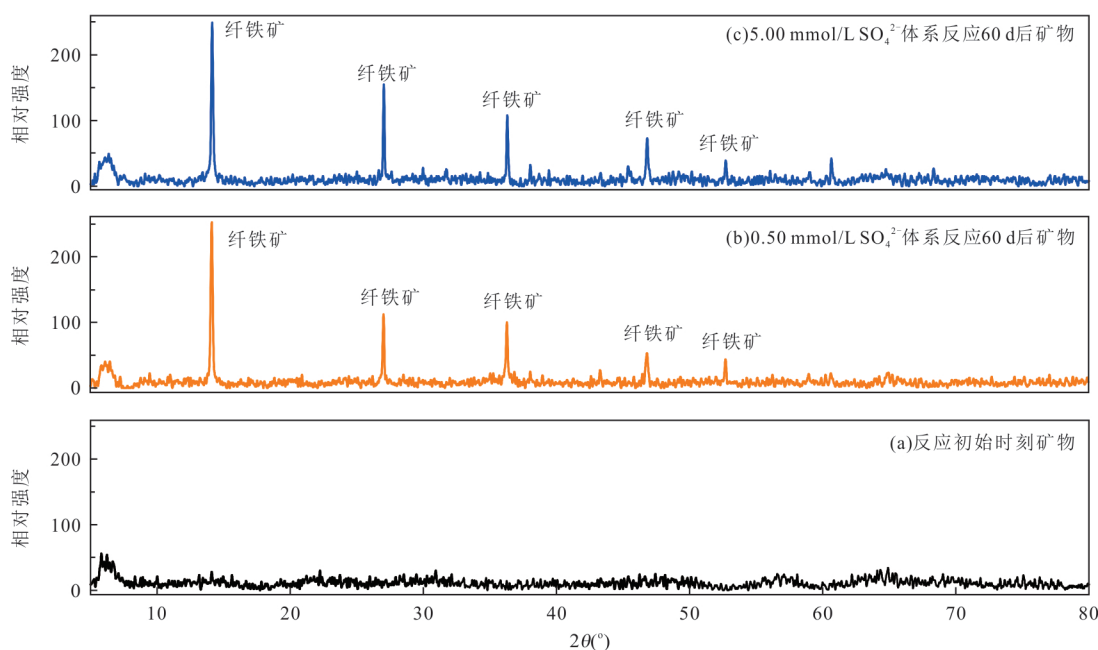


图5 反应初始及不同硫酸盐体系 JH-S1 与水铁矿培养 60 d 后固相 XRD 分析

Fig.5 XRD analysis of solid phase at the initial and final stages of the incubation

前期少量释放的 Fe^{2+} 吸附在水铁矿表面催化矿物相的转化,而后随着反应的进行, Fe^{2+} 大量释放,水铁矿转化为对砷的吸附能力更弱的纤铁矿,导致体系中砷的大量释放 (Burton *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2015).

3.3.3 高 SO_4^{2-} 体系砷、铁释放量较低 高 SO_4^{2-} 浓度体系反应末期溶液中铁、砷浓度均低于低 SO_4^{2-} 浓度体系末期浓度,这与 Kwon *et al.* (2014) 的研究结果相反.由前文可知, JH-S1 的最大硫酸盐还原量为 3.23~4.51 mmol/L,在硫酸盐浓度为 15.00 mmol/L 体系中最大铁还原量为 6.73~10.07 mmol/L.在超过 JH-S1 最大硫酸盐还原量的高浓

度体系中 (5.00 mmol/L SO_4^{2-}) 释放的 Fe^{2+} 、As (T) 相对较低,可能是由于更多的 Fe^{2+} 存在于固相中生成结晶较好的纤铁矿,或者硫酸盐还原生成的 S^{2-} 与溶液中溶解态铁、砷形成 FeS 或砷硫化物沉淀,在反应末期高 SO_4^{2-} 体系底部可见少量直径 < 1 mm 的黑色圆点,但在矿物 XRD 分析中并未发现相关特征峰,后续可进一步表征.

3.3.4 硫、铁相对丰度对 Fe-S-As 耦合生物地球化学循环的影响 硫、铁相对丰度会影响 Fe-S 耦合生物地球化学过程进而影响砷的迁移转化.当体系中 S 不充足时,即 S/Fe 比值较低时,硫酸盐还原菌参与下产生的 S^{2-} 促进铁矿物的非生物还原导致砷

和铁的释放,同时也可能生成一些次生矿物,例如磁铁矿、针铁矿、纤铁矿等,使释放的砷被再次吸附至矿物表面;而当体系S充足时,即S/Fe比值较高时,铁氧化物矿物会完全溶解导致其表面砷的释放,如果产生充足的 S^{2-} ,会进一步生成铁硫化物或砷硫化物沉淀,液相中的砷被再次固定(Bostick and Fendorf, 2003; Saalfield and Bostick, 2009; Huang *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016)。后续可定量研究不同硫铁比例条件下*Desulfovibrio* JH-S1参与的Fe-S氧化还原循环过程对砷迁移转化的影响,识别含水层中不同硫、铁相对丰度环境中(或者有外源硫酸盐输入条件下)Fe-S-As耦合生物地球化学过程的差异,从而对地下水砷的时空分布异质性提供新认识。

4 结论

(1)厌氧条件下在江汉平原砷中毒病区洪湖市黄家口镇YLW03号钻孔20.75 m处沉积物样品中分离出的严格厌氧硫酸盐还原菌JH-S1属于变形杆菌门类的脱硫弧菌属(*Desulfovibrio vulgaris*),在Postgate C生长培养基、30 °C恒温培养条件下,JH-S1培养78 h达到对数期与平台期转折点。

(2)*Desulfovibrio* JH-S1具备硫酸盐、铁还原能力,无硫和有硫体系中Fe(III)均能被还原,但在硫酸盐充足条件下铁还原量显著增加;该菌株不具备As(V)还原能力,但添加硫酸盐的培养体系中As(V)去除率可达96%以上,可通过吸附和化学沉淀作用固定溶液中的砷。土著硫酸盐还原菌可参与含水层中砷-铁-硫循环,对地下水中砷的迁移转化有重要作用。

(3)在添加硫酸盐条件下*Desulfovibrio* JH-S1可显著促进载砷的水铁矿还原,培养60 d后水铁矿转化为对砷吸附能力更弱的纤铁矿从而导致砷的大量释放,培养体系中过高的硫酸盐含量会抑制砷的释放。

References

- Alam, R., McPhedran, K., 2019. Applications of Biological Sulfate Reduction for Remediation of Arsenic—A Review. *Chemosphere*, 222: 932–944. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.194>
- Bostick, B. C., Fendorf, S., 2003. Arsenite Sorption on Troilite (FeS) and Pyrite (FeS₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 909–921. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01170-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01170-5)
- Burnol, A., Garrido, F., Baranger, P., et al., 2007. Decoupling of Arsenic and Iron Release from Ferrihydrite Suspension under Reducing Conditions: A Biogeochemical Model. *Geochemical Transactions*, 8: 12. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-8-12>
- Burton, E. D., Johnston, S. G., Bush, R. T., 2011. Microbial Sulfidogenesis in Ferrihydrite-Rich Environments: Effects on Iron Mineralogy and Arsenic Mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(11): 3072–3087. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.001>
- Burton, E. D., Johnston, S. G., Planer-Friedrich, B., 2013. Coupling of Arsenic Mobility to Sulfur Transformations during Microbial Sulfate Reduction in the Presence and Absence of Humic Acid. *Chemical Geology*, 343: 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.005>
- Buschmann, J., Berg, M., 2009. Impact of Sulfate Reduction on the Scale of Arsenic Contamination in Groundwater of the Mekong, Bengal and Red River Deltas. *Applied Geochemistry*, 24(7): 1278–1286. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.002>
- Coleman, M. L., Hedrick, D. B., Lovley, D. R., et al., 1993. Reduction of Fe(III) in Sediments by Sulphate-Reducing Bacteria. *Nature*, 361(6411): 436–438. <https://doi.org/10.1038/361436a0>
- 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).
- Deng, Y. M., Zheng, T. L., Wang, Y. X., et al., 2018. Effect of Microbially Mediated Iron Mineral Transformation on Temporal Variation of Arsenic in the Pleistocene Aquifers of the Central Yangtze River Basin. *Science of the Total Environment*, 619–620: 1247–1258. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.166>
- Duan, Y. H., Gan, Y. Q., Wang, Y. X., et al., 2017. Arsenic Speciation in Aquifer Sediment under Varying Groundwater Regime and Redox Conditions at Jiangnan Plain of Central China. *The Science of the Total Environment*, 607–608: 992–1000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.011>
- 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. <https://doi.org/10.1126/science.1172974>

- Fu, Y. H., Qin, Z. H., Yu, W. B., et al., 2018. Nanomineral-Aqueous Solution Interfacial Processes. *Earth Science*, 43(5): 1408–1424 (in Chinese with English abstract).
- Gan, Y. Q., Wang, Y. X., Duan, Y. H., et al., 2014. Hydrogeochemistry and Arsenic Contamination of Groundwater in the Jiangnan Plain, Central China. *Journal of Geochemical Exploration*, 138: 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.12.013>
- Gao, J., Zheng, T. L., Deng, Y. M., et al., 2017. Indigenous Iron-Reducing Bacteria and Their Impacts on Arsenic Release in Arsenic-Affected Aquifer in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 716–726 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Ni, P., Jia, Y. F., et al., 2014. Types, Chemical Characteristics and Genesis of Geogenic High-Arsenic Groundwater in the World. *Earth Science Frontiers*, 21(4): 1–12 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Zhou, Y. Z., Jia, Y. F., et al., 2016. Sulfur Cycling-Related Biogeochemical Processes of Arsenic Mobilization in the Western Hetao Basin, China: Evidence from Multiple Isotope Approaches. *Environmental Science & Technology*, 50(23): 12650–12659. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03460>
- Hassan, Z., Sultana, M., van Breukelen, B. M., et al., 2015. Diverse Arsenic- and Iron-Cycling Microbial Communities in Arsenic-Contaminated Aquifers Used for Drinking Water in Bangladesh. *FEMS Microbiology Ecology*, 91(4): fiv026. <https://doi.org/10.1093/femsec/fiv026>
- Huang, F. G., Jia, S. Y., Liu, Y., et al., 2015. Reductive Dissolution of Ferrihydrite with the Release of As(V) in the Presence of Dissolved S(-II). *Journal of Hazardous Materials*, 286: 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.035>
- Jong, T., Parry, D. L., 2003. Removal of Sulfate and Heavy Metals by Sulfate Reducing Bacteria in Short-Term Bench Scale Upflow Anaerobic Packed Bed Reactor Runs. *Water Research*, 37(14): 3379–3389. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00165-9](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00165-9)
- Kocar, B. D., Borch, T., Fendorf, S., 2010. Arsenic Repartitioning during Biogenic Sulfidization and Transformation of Ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3): 980–994. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.023>
- Kwon, M. J., Boyanov, M. I., Antonopoulos, D. A., et al., 2014. Effects of Dissimilatory Sulfate Reduction on FeIII (Hydr) Oxide Reduction and Microbial Community Development. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 129: 177–190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.037>
- Li, P., Jiang, Z., Wang, Y. H., et al., 2017. Analysis of the Functional Gene Structure and Metabolic Potential of Microbial Community in High Arsenic Groundwater. *Water Research*, 123: 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.053>
- Li, P., Li, B., Webster, G., et al., 2014. Abundance and Diversity of Sulfate-Reducing Bacteria in High Arsenic Shallow Aquifers. *Geomicrobiology Journal*, 31(9): 802–812. <https://doi.org/10.1080/01490451.2014.893181>
- Li, Y. L., Vali, H., Yang, J., et al., 2006. Reduction of Iron Oxides Enhanced by a Sulfate-Reducing Bacterium and Biogenic H₂S. *Geomicrobiology Journal*, 23(2): 103–117. <https://doi.org/10.1080/01490450500533965>
- Lu, Z. J., Deng, Y. M., Du, Y., et al., 2017. EEMs Characteristics of Dissolved Organic Matter and Their Implication in High Arsenic Groundwater of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 771–782 (in Chinese with English abstract).
- McArthur, J. M., Banerjee, D. M., Hudson-Edwards, K. A., et al., 2004. Natural Organic Matter in Sedimentary Basins and Its Relation to Arsenic in Anoxic Ground Water: The Example of West Bengal and Its Worldwide Implications. *Applied Geochemistry*, 19(8): 1255–1293. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.02.001>
- Ouyang, X. X., Zhang, G. P., Li, H. X., et al., 2014. Removal of Antimony in Synthetic Wastewater by Sulfate-Reducing Bacteria. *Earth and Environment*, 42(5): 663–668 (in Chinese with English abstract).
- Pi, K. F., Wang, Y. X., Postma, D., et al., 2018. Vertical Variability of Arsenic Concentrations under the Control of Iron-Sulfur-Arsenic Interactions in Reducing Aquifer Systems. *Journal of Hydrology*, 561: 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.03.049>
- Saalfeld, S. L., Bostick, B. C., 2009. Changes in Iron, Sulfur, and Arsenic Speciation Associated with Bacterial Sulfate Reduction in Ferrihydrite-Rich Systems. *Environmental Science & Technology*, 43(23): 8787–8793. <https://doi.org/10.1021/es901651k>
- 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. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(02)00018-5)
- Sun, J., Quicksall, A. N., Chillrud, S. N., et al., 2016. Arsenic Mobilization from Sediments in Microcosms un-

- der Sulfate Reduction. *Chemosphere*, 153: 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.117>
- Teclu, D., Tivchev, G., Laing, M., et al., 2008. Bioremoval of Arsenic Species from Contaminated Waters by Sulphate-Reducing Bacteria. *Water Research*, 42(19): 4885–4893. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.010>
- Wang, J. N., Zeng, X. C., Zhu, X. B., et al., 2017. Sulfate Enhances the Dissimilatory Arsenate-Respiring Prokaryotes-Mediated Mobilization, Reduction and Release of Insoluble Arsenic and Iron from the Arsenic-Rich Sediments into Groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 339: 409–417. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.052>
- Wang, S. F., He, X. Y., Pan, R. R., et al., 2016. The Effect of Microbial Sulfidogenesis on the Stability of As-Fe Coprecipitate with Low Fe/As Molar Ratio under Anaerobic Conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8): 7267–7277. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5927-z>
- Wang, X. M., Yang, K. G., Sun, S. F., et al., 2011. The Structure and Composition of Ferrihydrite and Its Environmental Geochemical Behaviors. *Earth Science Frontiers*, 18(2):339–347 (in Chinese with English abstract).
- Yu, F., Wan, J. F., Zhao, Y. G., et al., 2016. Factors Influencing Arsenic Removal by Sulfate-Reducing Bacteria. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 10(7): 3898–3904 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, T. L., Deng, Y. M., Wang, Y. X., et al., 2019. Seasonal Microbial Variation Accounts for Arsenic Dynamics in Shallow Alluvial Aquifer Systems. *Journal of Hazardous Materials*, 367: 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.087>

附中文参考文献

- 邓娅敏, 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.
- 傅宇虹, 覃宗华, 于文彬, 等, 2018. 纳米矿物—水溶液界面过程. *地球科学*, 43(5): 1408–1424.
- 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.
- 郭华明, 倪萍, 贾永锋, 等, 2014. 原生高砷地下水的类型、化学特征及成因. *地学前缘*, 21(4): 1–12.
- 鲁宗杰, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2017. 江汉平原高砷地下水中 DOM 三维荧光特征及其指示意义. *地球科学*, 42(5): 771–782.
- 欧阳小雪, 张国平, 李海霞, 等, 2014. 用硫酸盐还原菌去除废水中锑的实验研究. *地球与环境*, 42(5): 663–668.
- 王小明, 杨凯光, 孙世发, 等, 2011. 水铁矿的结构、组成及环境地球化学行为. *地学前缘*, 18(2): 339–347.
- 余飞, 万俊锋, 赵雅光, 等, 2016. 硫酸盐还原菌 SRB 除砷的影响因素. *环境工程学报*, 10(7): 3898–3904.