

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020060401

柳凤娟, 张国平, 罗绪强, 等. Fe(II) 浓度对硫酸盐还原菌去除水体中砷和锑的影响[J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3171-3179.

LIU Fengjuan, ZHANG Guoping, LUO Xuqiang, et al. Effect of different contents of Fe(II) on removal of arsenic and antimony from water by sulfate reducing bacteria[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(10): 3171-3179.

Fe(II) 浓度对硫酸盐还原菌去除水体中砷和锑的影响*

柳凤娟¹ 张国平^{2**} 罗绪强¹ 余乐正³ 王庆云²

(1. 贵州师范学院地理与资源学院, 贵阳, 550018; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550081; 3. 贵州师范学院化学与材料学院, 贵阳, 550018)

摘要 在硫酸盐还原菌处理体系中, 加入浓度分别为 10、20、50、100、200、500 mg·L⁻¹ 的 Fe(II), 探讨不同浓度的 Fe(II) 对硫酸盐还原菌去除 As(III) 和 Sb(III) (初始浓度均为 5 mg·L⁻¹) 的影响. 结果显示, 不同浓度 Fe(II) 的加入对体系 pH、硫化物含量及 SO₄²⁻ 残余量均产生了显著影响; 10 mg·L⁻¹ 和 20 mg·L⁻¹ 的 Fe(II) 对硫酸盐还原菌去除 As(III) 和 Sb(III) 的影响并不显著, 随着 Fe(II) 浓度的升高, 体系中 As(III) 和 Sb(III) 的去除率均有明显提高; 经过 15 d 的静置处理, 500 mg·L⁻¹ Fe(II) 对硫酸盐还原菌去除 As(III) 和 Sb(III) 的促进作用最为明显, 使得 As(III) 和 Sb(III) 的去除率从不加 Fe(II) 时的 30.2%、83.8% 分别提高到 98.2%、100%; 比较每个 Fe(II) 浓度下 As(III) 和 Sb(III) 的去除率发现, Sb(III) 的去除率均高于 As(III). 研究表明, 硫酸盐还原菌处理体系中 As(III) 和 Sb(III) 的去除效率将受基质 pH、硫化物、共存离子等因素制约, 也受到自身化学性质的影响, 适量 Fe(II) 的加入提高了 As(III) 和 Sb(III) 的去除效率, 并降低了固相中 As(III) 和 Sb(III) 复溶的可能性.

关键词 硫酸盐还原菌, Fe(II), 砷, 锑.

Effect of different contents of Fe(II) on removal of arsenic and antimony from water by sulfate reducing bacteria

LIU Fengjuan¹ ZHANG Guoping^{2**} LUO Xuqiang¹ YU Lezheng³ WANG Qingyun²

(1. School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang, 550018, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550081, China; 3. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Education University, Guiyang, 550018, China)

Abstract In the treatment system of sulfate-reducing bacteria, Fe(II) reagent at a specific concentration (10, 20, 50, 100, 200, and 500 mg·L⁻¹) was added at each time to a treatment system of sulfate-reducing bacteria (SRB), to investigate the effect of concentration of Fe(II) on the removal of As(III) and Sb(III)—initial concentrations of both were at 5 mg·L⁻¹—by SRB. The results showed that all Fe(II) reagents had a significant effect on the pH, sulfide content, and residual SO₄²⁻ of the treatment system, 10 and 20 mg·L⁻¹ of Fe(II) had no significant effect on the removal of As(III) and Sb(III) by SRB. However, the removal rate of As(III) and Sb(III) in the system improved with the Fe(II) concentration and thus, 500 mg·L⁻¹ Fe(II) had the largest effect on the removal of As(III) and Sb(III) by SRB (compared to the control when adding no Fe(II), the removal rate of As(III) and

2020年6月4日收稿(Received: June 4, 2020).

* 国家自然科学基金(41563007)和贵州师范学院2018年度校级博士课题(2018BS002)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41563007) and 2018 Ph.D. Foundation of Guizhou Education University (2018BS002).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 13984192097, E-mail: zhangguoping@vip.gyig.ac.cn

Sb(III) increased from 30.2% and 83.8% to 98.2% and 100% in a 15-day static treatment, respectively). In each treatment, the removal rate of Sb(III) was higher than that of As(III). This study indicates that the removal efficiency of As(III) and Sb(III) in the SRB treatment system is influenced by substrate pH, sulfide, coexisting ions, etc., as well as their own chemical properties and the addition of appropriate amount of Fe(II) can improve the removal efficiency and at the same time, reduce the resolution of As(III) and Sb(III) from the solid phase.

Keywords sulfate-reducing bacteria, Fe(II), arsenic, antimony.

As 和 Sb 是自然界中天然存在的两种元素, 因其为元素周期表同一主族上的相邻元素, 两者也表现出了相似的化学性质和环境行为^[1-2]. 其中, As 及其化合物因显而易见的毒害性一直受到关注^[3]. 近年来, 随着 Sb 元素在环境中的累积及污染事件时有发生, 锑化合物也受到科研工作者的关注^[4-7]. 在天然锑矿中, 两种元素常常共存, 也意味锑矿开采造成的环境问题中两种元素也是相伴存在^[8-9]. 因而, 近年来科研工作者有积极探索同时处理两种元素污染的工程技术^[10].

在 As 和 Sb 的污染处理技术中, 因处理目标和出水水质要求的不同而选用相应的处理技术^[6]. 其中, 硫酸盐还原菌介导的硫化物沉淀处理技术因其成本低廉、用途广泛、多目标同时实现而占有一席之地^[11]. 近年来, 有不少研究涉及硫酸盐还原菌用于水体 As 或 Sb 污染的治理^[10-13], 探讨硫酸盐还原菌把 As 或 Sb 从水相转移到固相中的潜力. 这类研究表明, 硫酸盐还原菌对水体中 Sb 的去除效率很高^[10,13-14], 但是除 As 效果却没有明确结论: 有些研究表明硫酸盐还原菌能够有效去除水体中 As^[13,15], 而另一些研究却发现硫酸盐还原菌对 As 的去除能力很有限^[16-17]. 而随着对 Sb 元素研究的深入, 研究者也发现与 As 处理相似的问题, 即硫酸盐还原菌会使固相中的 Sb 重新释放入水相中^[18]. 研究者认为, 硫酸盐还原菌处理体系的 pH 值及其硫化物含量, 可能是制约 As 或 Sb 去除效果的关键因素^[11,18].

不过, 在有关硫酸盐还原菌去除水体中 As 或 Sb 的研究中, 一个富有启示的结论是, 当水体中有其他金属离子时, 特别是 Fe 的存在能够显著降低水体 As 残留量^[10,16-17,19], 对 Sb 的去除也有促进作用^[10]. 在自然界中, 矿石中 Fe 的存在并不罕见, 在锑矿尾矿中也会发现大量的含铁矿物^[20], 探讨 Fe 元素在砷或锑迁移、转化中的作用具有现实意义^[21]. 在之前的研究中, 研究者为提高硫酸盐还原菌的生理活性及去除砷的效率, 也曾采用添加还原 Fe 粉或 Fe(II) 的方式^[10,16-17,22-25], 但这些研究大多采用一个恒定的 Fe 加入量, 对于不同的 Fe 加入量可能导致的 pH 变化、硫化物含量变化、铁硫化物生成量的不同及最终对砷和锑去除效率的影响还有待深入探讨. 本实验将通过设置一系列的 Fe(II) 浓度梯度, 来揭示 Fe(II) 对硫酸盐还原菌处理体系中砷和锑的去除机理和效率的影响, 以期为将来的工程处理提供理论依据.

1 材料与方法(Materials and Methods)

1.1 试验所用的菌种及其他

试验所用的 SRB 复合菌群从广西锑矿区的尾矿砂中筛选、富集而来, 该菌群用于所有试验处理中. 菌种的筛选、富集过程以及菌种鉴定在另一研究成果中已详述^[10], 本研究所用的培养基成分如下 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): KH_2PO_4 (0.5)、 NH_4Cl (1)、 Na_2SO_4 (1)、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2)、乳酸钠 (3.65)、抗坏血酸 (0.1)、 CaCl_2 (0.1) 和酵母膏 (1).

培养基主要成分所用药品为分析纯或更优级试剂, 实验用水均为 Millipore 去离子水 ($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). 试验中用于菌种培养的所有血清瓶在使用前均在 10% 硝酸中浸泡 24 h 以上, 防止残余的重金属或有机物污染, 之后依次用清水、去离子水冲洗, 并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干.

1.2 试验设计

实验研究采用批处理模式(表 1), 所有试验处理均在 22 个 50 mL 血清瓶中进行: 在超净台上, 把灭菌后的培养液趁热分装在灭菌后的血清瓶中, 每个血清瓶装入 45 mL 培养液, 通入氩气, 封口保存. 其中, Fe/As 比为 2(T2)、4(T4)、10(T10)、20(T20)、40(T40)、100(T100) 的处理各设 3 个平行,

Fe/As 比为 0(T0) 及不接种 SRB 的处理(CK)作为对照, 各设 2 个平行. 待冷却后, CK 加入 5 mL 冷却培养液, 其他处理接种对数期的菌液 5 mL, 所有血清瓶放于 30 °C 恒温箱中静置培养约 48 h, 取样测定 pH 值和硫化物浓度(以此作为处理起点, 即初始 0 点). 之后, CK 组和 T0 组加入 2.5 mL pH 4.01 的苯二甲酸氢钾缓冲溶液, T2-T100 处理组分别加入 2.5 mL 浓度为 200、400、1000、2000、4000、10000 mg·L⁻¹ 的 Fe(II) 储备液. 所有浓度的 Fe(II) 储备液均由 pH 4.01 的苯二甲酸氢钾缓冲溶液在氩气保护下溶解和逐步稀释硫酸亚铁铵((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O)制成.

表 1 批量处理试验设计
Table 1 Batch mode test design

处理组编号 Treatment number	SRB	Fe(II)/(mg·L ⁻¹)	As(III) (5 mg·L ⁻¹)	Sb(III) (5 mg·L ⁻¹)
CK	—	—	+	+
T0	+	—	+	+
T2	+	10	+	+
T4	+	20	+	+
T10	+	50	+	+
T20	+	100	+	+
T40	+	200	+	+
T100	+	500	+	+

加 Fe(II) 后振荡 3 h, 按比例取样; 取样后所有处理按比例加入 As(III) 储备液 (250 mg·L⁻¹), 使得初始 As 浓度均为 5 mg·L⁻¹, 振荡 9 h 后按比例取样; 取样后所有处理按比例加入 Sb(III) 储备液 (250 mg·L⁻¹), 使得初始 Sb 浓度均为 5 mg·L⁻¹, 振荡 12 h 后按比例取样. 所有处理放在 30 °C 恒温箱培养, 分别于第 8 天、第 15 天取样. 样品溶液取出后, 根据相应的处理节点 (0、3 h(0.125 d)、12 h(0.5 d)、1 d、8 d、15 d), 测定 pH、Fe(II)、硫化物、SO₄²⁻、As(III) 及 Sb(III) 等. As(III) 储备液和 Sb(III) 储备液在使用当天分别由固态亚砷酸钠(NaAsO₂, 纯度 99%, Fluka 公司)和固态酒石酸锑钾(KSbC₄H₄O₇, 99% 纯度, Acros Organics 公司)在氩气保护下溶于除氧超纯水配制而成. 除氧超纯水由煮沸的超纯水充入氩气冷却制成.

1.3 分析方法

取样时一部分样品溶液立即用 pHS-3C 型数显酸度计(上海, 雷磁)测定 pH; 另一部分样品经 0.45 μm 滤膜过滤后, 测定硫化物、Fe(II)、As(III)、Sb(III) 及 SO₄²⁻ 等. 硫化物总量采用亚甲蓝分光光度法于 665 nm 测定(GB/T 16489), Fe(II) 采用邻二氮杂菲分光光度法于 510 nm 测定(GB/T 11064.7—2013), SO₄²⁻ 的测定采用铬酸钡分光光度法于 420 nm 测定(HJ/T 342—2007), 所用仪器均为 756MC 紫外/可见分光光度计(上海, 菁华). As(III) 和 Sb(III) 测定均采用氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS, 海光 AFS-2202E, 北京)以测定总砷和总锑的形式进行, 以液态砷标 (100 μg·mL⁻¹, 2% HNO₃, Accu Standard 公司)和液态锑标 (1000 μg·mL⁻¹, 中国计量科学研究院)作基准物质, 以硫脲和抗坏血酸作为还原剂^[20].

样品分析所用试剂均为分析纯及以上, 所有测验用水均为 Millipore 去离子水.

1.4 数据处理及分析

数据处理及分析主要使用 Office 软件 Excel 2010 及统计分析软件 SPSS 22.0, 对原始数据进行运算、单因素方差分析及相关分析.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 pH、硫化物及 SO₄²⁻ 的变化

在加入 Fe(II)、As(III) 和 Sb(III) 之前, 接种培养 2 d 的硫酸盐还原菌 pH 为 7.17, 硫化物浓度为 217.37 mg·L⁻¹ (图 1). 加入 Fe(II) 3 h 后, Fe/As 比不同的处理组 pH 都有不同程度的下降且 Fe/As 比越

高, pH 越低, T0—T100 处理组 pH 值分别降为 6.96、6.62、6.57、6.44、6.23、5.72 和 5.14; As(III) 和 Sb(III) 的加入并没有造成 pH 的进一步降低, 部分处理组 pH 甚至稍微提高; 静置培养至第 8 天时 pH 值均有所升高, 第 15 天时 pH 则又下降(图 1a)。总体来看, 不同处理组 pH 随时间的变化趋势较为一致, 而在相同的时间点上 pH 则随着 Fe/As 比的升高而降低。

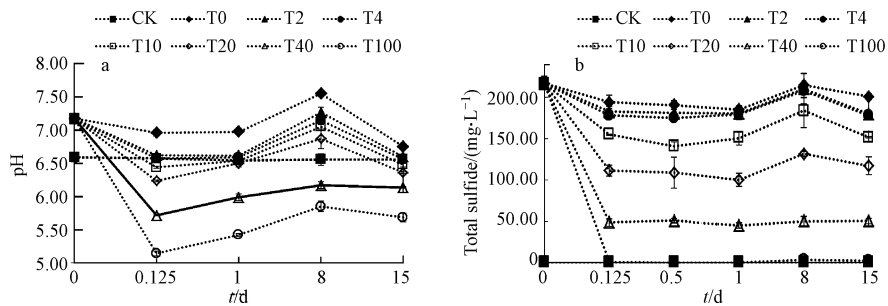


图 1 处理期间各组 pH(a)和硫化物含量(b)随时间的变化

Fig.1 Variation of pH (a) and total sulfide contents (b) over time in every treatment group during processing

硫化物浓度的变化趋势和 pH 较为一致(图 1b): Fe(II) 加入 3 h 后, 不同处理组的硫化物浓度从初始 $217.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 都有下降, 且 Fe(II) 加入量越多, 硫化物浓度减少也越多, T0—T100 处理组硫化物浓度分别降为 194.65、183.10、178.48、155.11、111.35、48.71、0.19 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; As(III) 和 Sb(III) 的加入并没有造成硫化物浓度的明显降低, 部分处理组的硫化物含量很快就恢复到 As(III) 和 Sb(III) 加入前的浓度水平; 第 8 天时各组硫化物浓度都有所升高, 继续培养 7 d 后(即第 15 天)各组硫化物浓度则又有下降。除了 T100 组, 其他处理组的硫化物浓度都维持在一个较高的水平, T0—T20 组都超过 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, T40 也一直在 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 波动。

由于加入的 Fe(II) 来自 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 所以不同浓度 Fe(II) 的加入也引进了新的 SO_4^{2-} , 因而, SO_4^{2-} 的残余量(m_r)等于实测量(m_d)减去由 Fe 引入量(m_{Fe} 为各组的初始 Fe(II) 含量), 计算式如下:

$$m_r = m_d - m_{\text{Fe}} \times 2 \times \frac{96.0604}{55.845}$$

对数据进行修正后, 不同处理组 SO_4^{2-} 浓度的残余量表明(图 2), 与 CK 相比, 硫酸盐还原菌的存在使得各组 SO_4^{2-} 浓度均有不同程度的明显下降, 其中, T0—T10 组 SO_4^{2-} 浓度差异不显著, T20—T100 组 SO_4^{2-} 浓度则随着 Fe(II) 加入量的增加而明显下降。反过来说, 较高浓度的 Fe(II) 促进了基质中 SO_4^{2-} 的转化与去除。

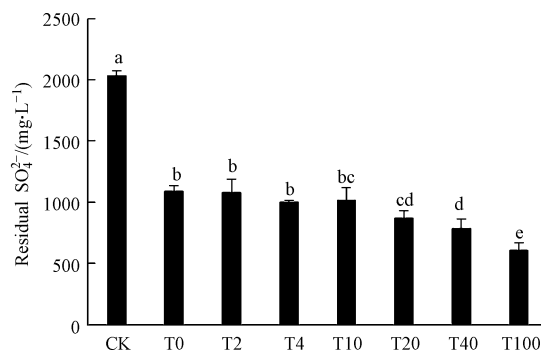


图 2 处理终点时各组 SO_4^{2-} 的残余浓度

Fig.2 Residual concentration of SO_4^{2-} in every treatment group in the end of processing

从基质 pH 值、硫化物浓度随时间的变化状况及硫酸根的残余含量发现, Fe(II) 的不同加入量对初始条件一致的硫酸盐还原菌处理体系产生了显著影响。根据水体中硫元素的平衡相图(图 3)及硫化氢的一级解离常数 $K_{a1}=1.3\times 10^{-7}$, 加入 Fe(II) 前基质 pH 约为 7.17, 表明此时硫化物主要以 H_2S 及 HS^- 两种形态共存, 与 Fe(II) 反应如下:

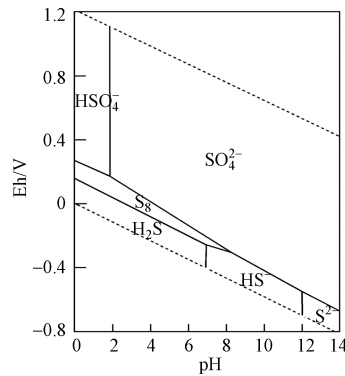


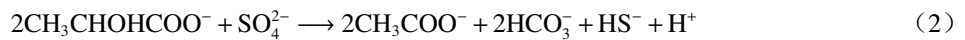
图3 水中硫元素的平衡相图

虚线是水的稳定性极限^[26]

Fig.3 Stability diagram of sulfur in water

dashed lines are the stability limits of water^[26]

显然,这是一个消耗硫化物及产酸的过程,这也能直观解释加 Fe(II) 3 h 后 pH 和硫化物浓度在 T0—T100 组的逐次递减.这里,一个隐含的 pH 影响因素是碳源(乳酸钠)的氧化消耗所产生的 HCO_3^- ^[27-28],



因 HCO_3^- 是两性离子,可在一定程度上调节体系的 pH,避免基质过酸或过碱.所以,基质的 pH 值可认为是 H_2S 、 HS^- 、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 解离平衡的结果^[10].通常, pH 值低于 5.5 将对硫酸盐还原菌的生理活性产生影响^[29],不过,在这个批量试验中,由于 Fe(II) 及类金属加入前,48 h 的微生物培养使得细菌生长进入了对数期且在此期间积累了足量的碱度和硫化物,这些目标元素的加入并未对微生物的生理活性造成较大冲击,这从第 8 天时 pH 和硫化物含量的升高能够得以证实.

硫化物是 SO_4^{2-} 的还原产物,二者应是此消彼长的关系,但 T0—T100 处理组却呈现了硫化物浓度和 SO_4^{2-} 残余含量的一致性.造成这种现象的原因,一方面是因为 SO_4^{2-} 的消耗和硫化物的产生主要是在加入 Fe(II) 前的 48 h 内,此时各处理组中二者的含量并无显著差异;另一方面,Fe(II) 的加入改变了两者的关系,随着初始 Fe(II) 浓度的升高,对基质中硫化物的消耗增多,这既降低了硫化物对硫酸盐还原菌本身的毒害性^[30] 而利于硫化物的再产生又避免了硫化物转变为 SO_4^{2-} 的可能性^[31].值得注意的是,尽管 T0—T100 组的 SO_4^{2-} 残余浓度达到了显著性差异,但相差量最高也只有 $480 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (占初始 SO_4^{2-} 的 23.6%),这可能是受碳源浓度制约,因为处理后期已没有足够的碳源来维持硫酸盐还原菌快速生长来消耗 SO_4^{2-} .

2.2 Fe(II)、As(III) 和 Sb(III) 的去除率

加入 3 h 后各组 Fe(II) 的残余浓度表明(图 4a),除了 T40 和 T100 组,其他各组 Fe(II) 浓度均与 T0 组没有显著差异($P > 0.05$),此时 T0—T20 组的 Fe(II) 去除率达 100%,T40 组 Fe(II) 去除率也达 98% 以上,T100 去除率约为 86%.在 Fe(II) 残余浓度较高的 T100 组,As(III) 的加入造成了 Fe(II) 的显著下降,而 Sb(III) 的加入又显著提高了 Fe(II) 的残余浓度($P < 0.05$).由于 T0—T40 组 Fe(II) 的残余浓度较低,As(III) 和 Sb(III) 的加入虽然使得各组 Fe(II) 呈现与 T100 组相似的变化趋势,但各组 Fe(II) 的浓度变化并不明显.第 8 天和第 15 天时,各组 Fe(II) 的残余浓度有所起伏,不过,处理终点时除 T100 还有约 $109 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe(II) 外,其他各组的浓度均低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

各组中 As(III) 的残余浓度变化显示了硫酸盐还原菌去除 As(III) 的效率和极限(图 4b):与 CK 相比,各组 As(III) 浓度均有所下降,且随加入处理时间的延长而进一步降低,但第 15 天时又有轻微上升;各组对比来看,T0—T100 组的 As(III) 浓度随 Fe/As 比的提高而降低.其中,T0—T4 组的 As(III) 浓度差异不明显,与对照相比,约降低了 30%;T10 组最终去除率达 55.6%,T20—T100 的 As(III) 去除率

在第 8 天时达到最高(均超过 95%), 第 15 天时残余浓度又有所升高, 但去除率也均超过 89%, 基本达到 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的排放标准。

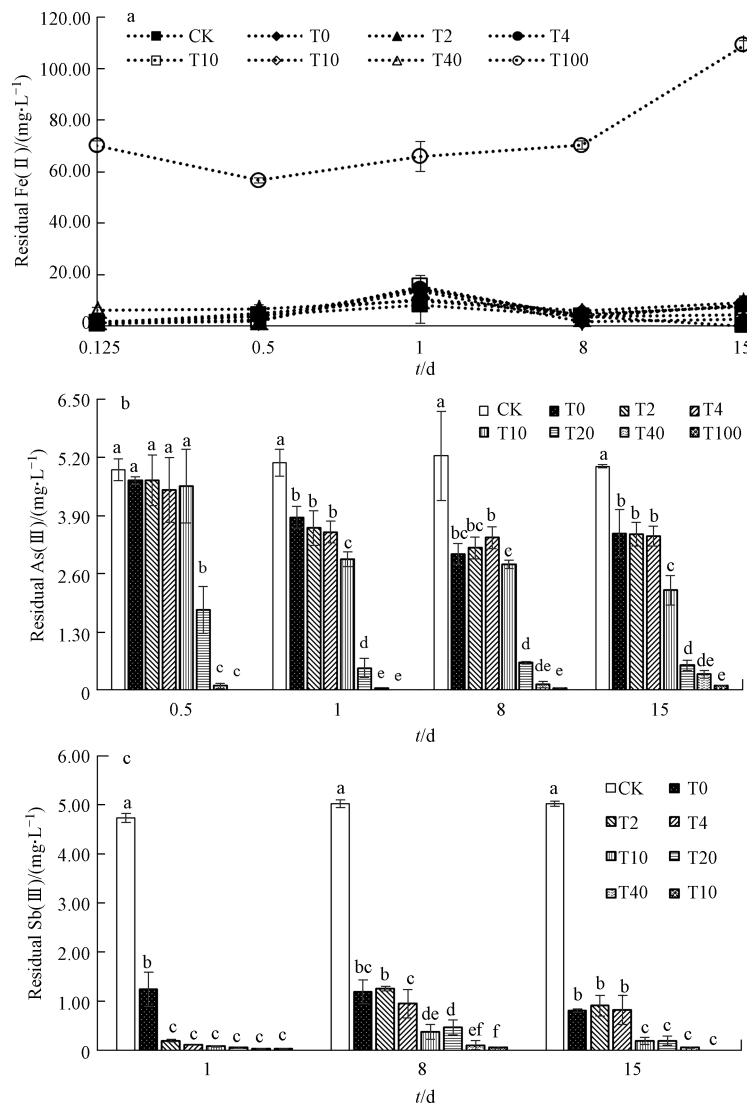


图 4 处理期间各组 Fe(II)(a)、As(III)(b)和 Sb(III)(c)残余浓度随时间的变化
(均值±标准差, b 和 c 中各个时间点数据进行分别排序和多重比较)

Fig.4 Variation of residual Fe(II) (a), As(III) (b), and Sb(III) (c) concentration over time in every treatment group during processing

(means ± standard, data at each point in time were sorted and compared separately in figure b and c)

各组 Sb(III) 残余浓度随时间的变化显示出, 硫酸盐还原菌作用下各组 Sb(III) 浓度均有明显下降(图 4c): 与 As(III) 变化趋势不同的是, 各组 Sb(III) 的残余浓度在 Sb(III) 加入 12 h 后(即第 1 天)达到最低, 第 8 天时各组 Sb(III) 浓度升高, 第 15 天时又达到新的平衡, 但也都高于第 1 天的残余量(T0 组除外); 各组对比来看, T0—T100 组的 Sb(III) 浓度随 Fe/As 比的提高而降低. 其中, T0—T4 组的 Sb(III) 浓度差异不明显, 与对照相比, 约降低了 82%; T10—T100 组的最终去除率均达 96% 以上, 对应的 Sb(III) 残余浓度已经低于 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的排放标准. 对处理终点时 As(III) 和 Sb(III) 的去除率(均以 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度计算)进行方差分析及多重比较(图 5), 可发现每一组的 Sb(III) 去除率均高于 As(III), 除 T40 和 T100 外, 这种差异均达到显著性水平($P < 0.05$). 总体来看, 达到一定浓度($\geq 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 Fe(II) 显著提升了硫酸盐还原菌对两种元素的去除率, 并且这种提升作用随 Fe(II) 浓度的增加而强化, 因而, $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe(II) 对硫酸盐还原菌去除 As(III) 和 Sb(III) 的促进作用最为明显, 使得 As(III) 和 Sb(III) 的去除率从 T0 组的 30.2%、83.8% 分别提高到 98.2% 和 100%.

与前人的研究结果相似的是, Fe(II) 的确能够提高 As(III) 和 Sb(III) 的去除率^[10,16-17], 并对 As(III) 和 Sb(III) 的去除效果有稳定作用. 从图 4 可以看出, 初始 Fe(II) 越高, As(III) 和 Sb(III) 的残余浓度越低, 但两种元素达到最低浓度的时间有所差异. 之前有研究者发现, 硫酸盐还原菌对 Sb 的去除效果通常较好, 在基质硫化物浓度不太高的情况下, 基本可以达到污水排放标准($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[13-14]. 不过, 欧阳小雪等^[32]在探讨硫酸盐还原菌去除 Sb(III) 的实验研究中发现, 处理后期出现了已沉淀 Sb 盐的复溶现象. 最近也有研究者发现, 硫酸盐还原菌会使已沉淀吸附在固相中的 Sb 化合物重新释放入水相中^[18]. 不过, 初始 Fe(II) 浓度对 Sb 的吸附作用有重要影响, Fe/As 比小于 10 的几组处理中, Sb(III) 的去除率基本没有差别, 这可能说明基质 Fe 浓度较低时, 是不足以提供足够强度的吸附位点固定 Sb(III) 的; 在 Fe/As 比超过 10 的几组处理中, 尽管基质中仍有较高浓度的硫化物存在(T100 除外), 但 Sb(III) 的复溶现象并不明显. 实验表明, 加入适当的 Fe(II) 的确有利于硫酸盐还原菌对 Sb 的去除, 并稳定这种去除效果.

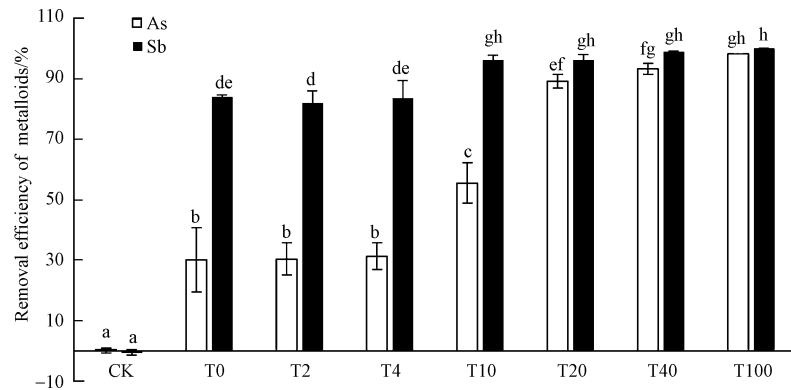


图 5 处理终点时类金属的去除率比较

(均值±标准差, 所有数据进行统一排序和多重比较)

Fig.5 Comparison of removal efficiency of metalloids in every treatment type in the end of processing (means ± standard, all data conform to uniform sorting and multiple comparisons)

与 Sb(III) 相比, Fe(II) 对硫酸盐还原菌除 As 的促进作用更为显著. 另外, As 的去除没有 Sb 的去除快, 在第 8 天时达到最大去除量. 不过, 因除 As 的效率不如 Sb, 因而, 处理后期 As 的复溶现象也不像 Sb 那么明显. 从 As 的排放标准来看($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 需要 Fe/As 比超过 10 才能达到出水标准. 据此, 可知 As(III) 和 Sb(III) 的去除机理可能略有不同. 结合以往的研究^[10], 在基质中硫化物含量充足的情况下, Fe(II) 的迅速沉淀往往形成非晶形沉淀物, 因而, 在砷和锑的去除过程中, 主要是无定形铁硫化物的吸附作用在起作用^[33]. 但是, Fe/As 比低的几组中 As 和 Sb 的去除率, 与 T0 组并无差别, 这表明, FeS 的吸附作用还会受到其他因素的制约. 这种制约作用, 很可能是 pH 和硫化物所致^[11], 而 T0—T100 组中均有 pH 较高及硫化物过量的问题, 这显然对硫酸盐还原菌除 As 很不利. 已有研究证实, 控制基质 pH 值以避免硫代砷酸盐的生成, 将极大地提高除 As 效率^[29]. 从这个意义上来说, 较高浓度 Fe(II) 的加入除了提供较多的吸附位点外, 也降低了基质 pH 值, 因而对除 As 效果有明显的促进.

2.3 Fe(II) 加入量对理化指标及类金属去除率的影响

对初始 Fe(II) 加入量与其他指标(第 15 天取样所测)进行 Pearson 相关性分析发现, 初始 Fe(II) 与基质 pH、硫化物浓度、残余 Fe(II) 浓度、残余 As(III) 浓度、残余 Sb(III) 浓度及残余 SO_4^{2-} 浓度等均呈极显著相关关系($P < 0.01$): 与理化指标 pH、硫化物及 SO_4^{2-} 等均呈现较强的负相关关系, 与残余 Fe(II) 呈现正相关关系, 与类金属的残余浓度呈现负相关关系(表 2). 由于 As(III) 和 Sb(III) 在分析时采用残余浓度, 初始 Fe(II) 与 As(III) 和 Sb(III) 的负相关关系表明了初始 Fe(II) 加入量的升高对 As 或 Sb 的去除有促进作用.

此外, 其他指标间也呈现一定的相关性, 如残余的 As(III) 和 Sb(III) 与 pH、硫化物均呈现较强的正相关性, 表明 pH、硫化物浓度的升高对基质中 As(III) 和 Sb(III) 的去除有不利影响; As(III) 和 Sb(III) 的正相关系数为 0.892($P < 0.01$), 表明它们的去除或共存受到相同的基质条件制约, 反过来说, 它们之间不存在竞争关系. 同时, 就 As(III) 和 Sb(III) 比较来看, As(III) 与其他指标的相关系数均高于 Sb(III), 表

明 As(III) 的残余量对基质条件变化的响应更为敏感. 对于硫酸盐还原菌处理砷污染废水来讲, 较为普遍的结论是, 由于中性或偏碱性条件下 As(III) 易与过量的硫化物形成硫代亚砷酸盐而限制其去除^[29], 而 Sb(III) 在硫化物过量时则相对惰性^[3]. 同时, As(III) 和 Sb(III) 的正相关性说明, 由于相似的化学性质, 两者在相同的机制条件下呈现了较为一致的去势, 而铁硫化物也呈现出对 As(III) 和 Sb(III) 较为优越的去势潜力^[3].

表 2 15 d 的处理后基质各指标间的相关关系

Table 2 Correlation between the indicators in the matrix after 15 days' treatment

	初始 Fe(II) Initial Fe(II)	pH	硫化物 Total sulfide	Fe(II)	As(III)	Sb(III)
pH	-0.977**					
硫化物 Total sulfide	-0.938**	0.974**				
Fe(II)	0.927**	-0.854**	-0.745**			
As(III)	-0.767**	0.837**	0.903**	-0.519*		
Sb(III)	-0.673**	0.736**	0.806**	-0.435	0.892**	
SO ₄ ²⁻	-0.889**	0.908**	0.905**	-0.742**	0.810**	0.662**

注: **, $P < 0.01$; *, $P < 0.05$.

3 结论 (Conclusion)

不同浓度 Fe(II) 的加入消耗了硫酸盐还原菌产生的碱度和硫化物, 使得基质 pH 和硫化物含量均有所下降, 不过低浓度 Fe(II) 加入产生的黑色沉淀并不能明显促进硫酸盐还原菌对 As(III) 和 Sb(III) 的去除, 达到一定浓度的 Fe(II) 才能显著提高 As(III) 和 Sb(III) 的去除率. 在相同的处理条件下, As(III) 和 Sb(III) 的沉淀行为也有所不同, Sb(III) 沉淀速度更快、去除效率更高. 总之, 硫酸盐还原菌处理体系中 As(III) 和 Sb(III) 的去除效率受基质 pH、硫化物、共存离子等因素制约, 也受到自身化学性质的影响, 适量 Fe(II) 的加入提高了 As(III) 和 Sb(III) 的去除效率, 并降低了固相中 As(III) 和 Sb(III) 复溶的可能性.

致谢 感谢 2016 级农业资源与环境专业杨晶同学在试验处理中提供帮助, 感谢中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室提供平台和便利.

参考文献 (References)

- [1] LIU J L, YAO J, DURAN R, et al. Bacterial shifts during in-situ mineralization bio-treatment to non-ferrous metal (loid) tailings [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255: 113165.
- [2] KULP T R, MILLER L G, BRAIOTTA F, et al. Microbiological reduction of Sb(V) in anoxic freshwater sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 218-226.
- [3] HAN Y, SEONG H J, CHON C, et al. Interaction of Sb(III) with iron sulfide under anoxic conditions: Similarities and differences compared to As(III) interactions [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 762-770.
- [4] REN M, DING S, FU Z, et al. Seasonal antimony pollution caused by high mobility of antimony in sediments: In situ evidence and mechanical interpretation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 427-436.
- [5] BURTON E D, HOCKMANN K, KARIMIAN N, et al. Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron (III)-reduction and associated secondary mineralization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 278-289.
- [6] UNGUREANU G, SANTOS S, RUI B, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 326-342.
- [7] HE M, WANG X, WU F, et al. Antimony pollution in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421-422(3): 41-50.
- [8] SUN X, LI B, HAN F, et al. Impacts of arsenic and antimony co-contamination on sedimentary microbial communities in rivers with different pollution gradients [J]. *Microbial Ecology*, 2019, 78(3): 589-602.
- [9] ARSIC M, TEASDALE P R, WELSH D T, et al. Diffusive gradients in thin films reveals differences in antimony and arsenic mobility in a contaminated wetland sediment during an oxic-anoxic transition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1118-1127.

- [10] LIU F, ZHANG G, LIU S, et al. Bioremoval of arsenic and antimony from wastewater by a mixed culture of sulfate-reducing bacteria using lactate and ethanol as carbon sources [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 126: 152-159.
- [11] ALAM R, MCPHEDRAN K. Applications of biological sulfate reduction for remediation of arsenic—A review [J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 932-944.
- [12] DE MATOS L P, COSTA P F, MOREIRA M, et al. Simultaneous removal of sulfate and arsenic using immobilized non-traditional SRB mixed culture and alternative low-cost carbon sources [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1630-1641.
- [13] WANG H, CHEN F, MU S, et al. Removal of antimony (Sb(V)) from Sb mine drainage: Biological sulfate reduction and sulfide oxidation-precipitation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146(10): 799-802.
- [14] ZHANG G, OUYANG X, LI H, et al. Bioremoval of antimony from contaminated waters by a mixed batch culture of sulfate-reducing bacteria [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 115: 148-155.
- [15] TECLU D, TIVCHEV G, LAING M, et al. Bioremoval of arsenic species from contaminated waters by sulphate-reducing bacteria [J]. *Water Research*, 2008, 42(19): 4885-4893.
- [16] SAHINKAYA E, YURTSEVER A, TOKER Y, et al. Biotreatment of As-containing simulated acid mine drainage using laboratory scale sulfate reducing upflow anaerobic sludge blanket reactor [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 75: 133-139.
- [17] ALTUN M, SAHINKAYA E, DURUKAN I, et al. Arsenic removal in a sulfidogenic fixed-bed column bioreactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 269(1): 31-37.
- [18] YE L, CHEN H, JING C. Sulfate-Reducing bacteria mobilize adsorbed antimonate by thioantimonate formation [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(7): 418-422.
- [19] LEE M K, SAUNDERS J A, WILSON T, et al. Field-scale bioremediation of arsenic-contaminated groundwater using sulfate-reducing bacteria and biogenic pyrite [J]. *Bioremediation Journal*, 2019, 23(1): 1-21.
- [20] FU Z, ZHANG G, LI H, et al. Influence of reducing conditions on the release of antimony and arsenic from a tailings sediment [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(10): 2471-2481.
- [21] KARIMIAN N, JOHNSTON S G, BURTON E D. Iron and sulfur cycling in acid sulfate soil wetlands under dynamic redox conditions: A review [J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 803-816.
- [22] ZACARÍAS-ESTRADA O L, BALLINAS-CASARRUBIAS L, MONTERO-CABRERA M E, et al. Arsenic removal and activity of a sulfate reducing bacteria-enriched anaerobic sludge using zero valent iron as electron donor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121392.
- [23] BAI H, KANG Y, QUAN H, et al. Treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria with iron in bench scale runs [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 128: 818-822.
- [24] 王悦, 周孜迈, 邓文娜, 等. 两种体系去除水体中的砷 [J]. *环境化学*, 2018, 37(12): 2613-2620.
WANG Y, ZHOU Z M, DENG W N, et al. A study on the removal of arsenic from water by two systems [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(12): 2613-2620 (in Chinese).
- [25] 胡一帆, 王文兵, 作彦卿. 弱磁场强化零价铁去除水中砷的效果 [J]. *环境化学*, 2019, 38(5): 1074-1081.
HU Y F, WANG W B, WU Y Q. The role of weak magnetic field in accelerating the removal of arsenic by zero valent iron [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(5): 1074-1081 (in Chinese).
- [26] LIANG H C, BILLIN S J, WILLIS W B, et al. Designing a wastewater treatment plant to remove sulfate at an iron mine [J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2010, 2010(11): 5664-5674.
- [27] NEVATALO L M, MAKINEN A E, KAKSONEN A H, et al. Biological hydrogen sulfide production in an ethanol-lactate fed fluidized-bed bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(1): 276-284.
- [28] THAUER R K, JUNGERMANN K, DECKER K, et al. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria [J]. *Bacteriological Reviews*, 1977, 41(1): 100-180.
- [29] SUN J, HONG Y, GUO J, et al. Arsenite removal without thioarsenite formation in a sulfidogenic system driven by sulfur reducing bacteria under acidic conditions [J]. *Water Research*, 2019: 362-370.
- [30] 姚琪, 黄建洪, 杨磊, 等. 硫酸盐生物还原过程中涉硫组分代谢特性 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10): 2783-2790.
YAO Q, HUANG J H, YANG L, et al. Characteristic of metabolism for sulfur-containing components during sulfate bioreduction process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(10): 2783-2790 (in Chinese).
- [31] SAALFIELD S L, BOSTICK B C. Changes in iron, sulfur, and arsenic speciation associated with bacterial sulfate reduction in ferrihydrite-rich systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(23): 8787-8793.
- [32] 欧阳小雪, 张国平, 李海霞, 等. 用硫酸盐还原菌去除废水中锑的实验研究 [J]. *地球与环境*, 2014, 42(5): 663-668.
OUYANG X X, ZHANG G P, LI H X, et al. Removal of antimony in synthetic wastewater by sulfate-reducing bacteria [J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(5): 663-668 (in Chinese).
- [33] WATSON J H P, ELLWOOD D C, DENG Q, et al. Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS [J]. *Minerals Engineering*, 1995, 8(10): 1097-1108.