

# 硫酸盐还原菌介导针铁矿表面硫的转化及镉固定脱毒效应

童辉<sup>1</sup>, 乔江涛<sup>1</sup>, 周继梅<sup>1,2</sup>, 雷琴凯<sup>3</sup>, 陈曼佳<sup>1\*</sup>, 刘承帅<sup>1,2</sup>

1. 广东省科学院生态环境与土壤研究所/华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心/广东省农业环境综合治理重点实验室, 广东 广州 510650;

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, 贵州 贵阳 550001; 3. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006

**摘要:** 土壤重金属镉 (Cd) 污染问题日益严重, 已对农产品及人类健康造成严重威胁, 研究 Cd 污染土壤修复技术具有重要环境意义。微生物修复技术, 如硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacteria, SRB) 介导下重金属的固定技术, 是土壤 Cd 污染控制修复的主要途径。而土壤中硫和铁均具有较高的地球化学活性, 与重金属的脱毒转化密切相关。然而, 目前关于铁物种、铁氧化物和 SRB 共存的情况下, 重金属还原固定行为还缺乏深入的研究。文章通过构建“SRB-针铁矿-重金属”的交互反应体系, 研究体系中硫的转化、铁还原、重金属镉的环境行为以及矿物物相变化, 并对其作用机制进行初步探讨。结果表明, 纯化学 (针铁矿+FeCl<sub>2</sub>+CdCl<sub>2</sub>) 培养条件下, 体系并未发生明显的铁还原和硫酸盐还原过程, 90%以上的重金属 Cd 以游离态形式存在; 在 SRB 作用下 (针铁矿+SRB), 体系中硫酸盐和针铁矿均被迅速还原, 在反应 30 d 时, 66.34%硫酸盐被还原, 同时生成 2.17 mmol·L<sup>-1</sup> Fe(II); 添加 CdCl<sub>2</sub> (针铁矿+CdCl<sub>2</sub>+SRB), 抑制了硫酸盐还原和铁还原过程, 反应 30 d 后, 体系中 62.21%硫酸盐被还原, 约 50.65%的游离态的 Cd(II)可被吸附固定到矿物中。然而, 外加 FeCl<sub>2</sub>可加速 SRB 对硫酸盐和针铁矿的还原, 同时也可进一步促进游离态的 Cd(II)固定脱毒, 其去除率可达 66.89% (针铁矿+FeCl<sub>2</sub>+CdCl<sub>2</sub>+SRB)。矿物形貌和结构的表征显示, 在 SRB 介导硫酸盐还原过程中, 矿物的物相仍以针铁矿为主, 另有 CdS 固体生成。以上研究结果可为深入理解土壤中重金属的环境行为, 研发高效的重金属脱毒技术提供科学依据。

**关键词:** 硫酸盐还原菌; 铁氧化物; 镉; 硫; 固定脱毒; 土壤修复

**DOI:** 10.16258/j.cnki.1674-5906.2021.05.020

**中图分类号:** X172; X53

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-5906 (2021) 05-1069-07

**引用格式:** 童辉, 乔江涛, 周继梅, 雷琴凯, 陈曼佳, 刘承帅, 2021. 硫酸盐还原菌介导针铁矿表面硫的转化及镉固定脱毒效应[J]. 生态环境学报, 30(5): 1069-1075.

TONG Hui, QIAO Jiangtao, ZHOU Jimei, LEI Qinkai, CHEN Manjia, LIU Chengshuai, 2021. Coupled transformation of sulfur and cadmium on goethite induced by sulfate-reducing bacterium [J]. Ecology and Environmental Sciences, 30(5): 1069-1075.

随着经济、工农业的快速发展, 矿产资源的大量开发, 以及各种化学产品、农药及化肥的广泛使用, 重金属污染物通过各种途径进入土壤环境, 造成严重污染。当前农田土壤环境重金属污染问题, 尤其是镉污染日益严重 (曾希柏等, 2013)。而过高的镉含量会引起土壤生物学特性的逐渐变异, 导致土壤质量下降; 同时土壤中镉的生物迁移性和毒性较强, 容易被作物吸收积累, 并通过食物链的传递进入人体, 危害人类健康 (Franz et al., 2008)。如何消除土壤中重金属镉污染成为亟待解决的重要科学问题。

重金属一旦进入土壤就会被土壤中的各种组分吸附, 很难再迁移至其他介质中。镉类化合物毒

性很大, 镉污染治理只能通过改变其存在的方式和转移位置, 而不能消除毒性 (肖春文等, 2013)。土壤中微生物呼吸代谢的生理特征使其在重金属转化过程中具有天然的优势 (de Mora et al., 2005), 微生物修复已成为重金属的重要转化途径。其中, 硫酸盐还原菌 (Sulfate reducing bacteria, SRB) 作为一种土壤中普遍存在的厌氧微生物, 对生物地球化学过程起着重要的作用, 其介导的硫酸盐还原作用促进镉的转化脱毒的研究已成为土壤环境领域的研究热点 (Pagnanelli et al., 2010; Shan et al., 2019)。

研究表明, SRB 作用下的硫酸盐还原过程是硫生物地球化学循环中的关键步骤 (Wu et al., 2013),

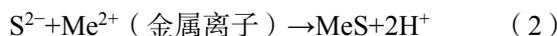
**基金项目:** 广东省自然科学基金项目 (2021A1515011883); 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项 (2020GDASYL-2020010500); 广东省农业科技创新及推广项目 (2021KJ112)

**作者简介:** 童辉 (1986年生), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail: 495741451@qq.com

\*通信作者: 陈曼佳 (1985年生), 女, 副研究员, 博士。E-mail: mjchen@soil.gd.cn

**收稿日期:** 2021-03-17

更是土壤重金属固定脱毒的驱动力(贾欠欠等, 2019)。硫酸盐还原过程中, SRB 能够以有机物如乳酸、甲苯、石油烃等为电子供体, 以硫酸盐为末端电子受体, 在 SRB 相关功能酶的催化作用下, 对有机物进行氧化降解, 而硫酸盐则被还原成硫化氢(式 1。Barton et al., 2009; Wu et al., 2013)。还原生成的  $S^{2-}$  可以与金属离子形成硫化物, 从而对重金属起到稳定、脱毒的效果(式 2。Tebo et al., 1998; Pagnanelli et al., 2010; 范文宏等, 2008)。目前, 关于 SRB 作用下的重金属污染修复的研究被应用到重金属污染的工业废水、矿山废水、沉积物和土壤环境中(Pagnanelli et al., 2010; 江峰等, 2018; 孙丽娟等, 2018)。在镉污染土壤中, SRB 的存在可以促进  $S^{2-}$  的生成, 与 Cd(II) 形成沉淀, 达到镉污染固定脱毒的效果(范文宏等, 2008; Tan et al., 2018)。不同污染程度土壤中镉的地球化学形态分布的研究表明, 可交换态是土壤中镉主要的存在形态, 在 SRB 作用下, 硫酸盐被还原成  $S^{2-}$  与可交换态镉以及土壤的铁锰矿物形成稳定的沉淀物, 镉从不稳定的可交换态转化成更加稳定的铁锰氧化物结合态, 可交换态镉的去除率可达 60%—80%(Tan et al., 2018; 范文宏等, 2008)。



SRB 对于重金属污染的转化脱毒已引起广泛关注和重视, SRB 作用下重金属的转化脱毒主要在于 SRB 还原生成的  $S^{2-}$  所能形成的沉积物及其稳定性。该过程受到共存微生物和土壤理化性质等因素影响(Park et al., 2008; Peng et al., 2018)。例如, 华南红壤区域的土壤中含有大量的铁氧化物, 而氧化铁是土壤中重要的活性物质(赵其国, 2002)。有研究表明, Fe(II)能刺激 SRB 的活性, 土壤中 Fe(II)物种增加, SRB 的代谢活动更为旺盛, 生长高峰期延长进而提高硫酸盐的还原速率和硫化物的累积量(赵阳国等, 2007), 如果 Fe(II)物种的浓度过低, SRB 的生长则会受到一定程度的限制(Marchal et al., 2001)。此外, Fe(II)物种也能通过与  $S^{2-}$  结合, 影响硫酸盐还原的过程(Gonzalez-Silva et al., 2009)。

然而, 关于 Fe(II)物种和铁氧化物共存的情况下, SRB 介导的重金属还原行为还缺乏深入的研究。因此, 本研究以土壤中常见的针铁矿为研究对象, 以镉为金属目标物, 通过实验室模拟试验研究厌氧条件下 SRB 作用下, 镉转化脱毒过程中硫、镉的形态变化, 探索 SRB 介导的硫酸盐还原过程对重金属镉转化脱毒的作用机制, 为深入理解稻田土壤中

重金属的环境行为, 以及研发高效的重金属脱毒技术提供重要的科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 针铁矿的制备

根据已有的文献报道合成针铁矿(Schwertmann et al., 2000), 具体操作流程如下: 配制 50 mL  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $Fe(NO_3)_3$  溶液和 90 mL  $5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液; 在充分搅拌情况下将 KOH 溶液快速加入到  $Fe(NO_3)_3$  溶液中, 并迅速把混合溶液稀释到 1 L; 然后将稀释的溶液在  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴中恒温反应 60 h, 在反应过程中, 间歇性搅拌反应液 3—5 次; 水浴反应之后得到黄褐色沉淀, 将上清液去除, 收集固体沉淀, 并用超纯水进行清洗 5 次, 直至洗涤液的 pH 为中性; 然后把洗涤后的沉淀置于  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中过夜烘干, 最后用玛瑙研钵研磨得到针铁矿粉末( $\alpha\text{-FeOOH}$ )。

### 1.2 菌种来源和活化

本试验采用的硫酸盐还原菌为 *Desulfovibrio vulgaris Hildenborough* (DSM644), 购于德国微生物菌种保藏中心(DSMZ)。采用其推荐的培养基厌氧培养微生物, 具体培养基配方如下: 2 g  $NH_4Cl$ , 2 g  $MgSO_4\cdot 7H_2O$ , 4 g  $Na_2SO_4$ , 0.5 g  $K_2HPO_4$ , 1 g 酵母菌, 6 mL 乳酸钠(60%)以及 1 mL 微量元素, 最终定容到 1 L。通过计算可知, 此硫酸根还原培养基中硫酸根的含量为  $36.27 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 为 7.0。

菌体在上述液体培养基置于  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温培养箱中培养 16 h, 于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$   $8000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下离心 10 min, 用灭菌超纯水洗涤重悬浮, 重复 3 次, 最终用培养基配成约  $10^{10} \text{ cell}\cdot\text{mL}^{-1}$  的菌悬液待用。

### 1.3 实验设计

厌氧培养实验开始前, 所有待使用的器具和溶液均需严格的灭菌。器具、超纯水和培养基采用标准的高压灭菌流程进行灭菌, 其他试剂采用  $0.22 \text{ } \mu\text{m}$  滤头过滤灭菌。除特别说明外, 本实验均在厌氧手套箱中进行(Bactron II, Shellab, 美国), 厌氧箱中氧气浓度保持在 1ppm 以下。本实验所用到的所有溶液均经高纯度  $N_2$  (99.99%) 曝气灭菌, 再转移至厌氧箱内使用。实验分别设计化学对照处理: T1 针铁矿+ $FeCl_2$ + $CdCl_2$ ; 生物处理: T2: 针铁矿+SRB, T3: 针铁矿+ $FeCl_2$ +SRB; T4: 针铁矿+ $CdCl_2$ +SRB; T5: 针铁矿+ $FeCl_2$ + $CdCl_2$ +SRB。反应体系在 25 mL 的西林瓶中进行, 溶液总体积为 20 mL, 内含 1.2 所述的基础培养基 20 mL,  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  针铁矿、 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $FeCl_2$ 、 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $CdCl_2$  以及约  $10^8 \text{ cell}\cdot\text{mL}^{-1}$  的硫酸盐还原菌 DSM644。

反应进行到设定的时间点, 在厌氧箱中取样。

首先取适量的样品用  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 浸提 90 min, 离心 10 min, 用针头过滤器 ( $0.22 \mu\text{m}$ ) 过滤上清液并收集, 用于活性物种 (为溶解态和吸附态物种之和) 含量分析 (Fredrickson et al., 1996), 而固体继续用同体积的浓 HCl (约  $11.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 进行溶解, 待固体完全溶解之后进一步过滤收集液体, 用于结构物质含量分析 (王春等, 2020)。上述两种液体样品进一步用于后续 Fe 和 Cd 物种的浓度分析。另取适量的样品, 进行固液分离, 收集固体, 用于后续矿物结构表征分析。每个样品设置 3 个重复, 文中所示数据均为数据平均值。

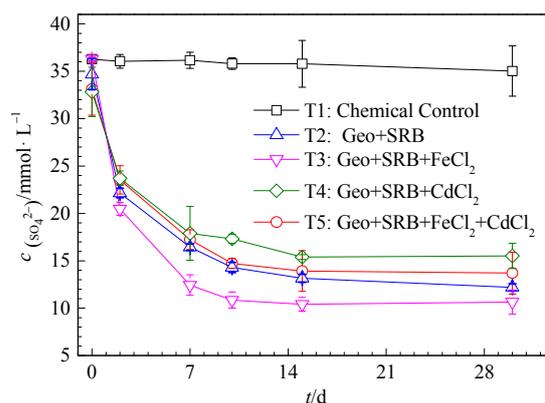
#### 1.4 测试与表征方法

体系中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度采用 DIONEX 公司的 Ion Chromatography System (ICS-90) 离子色谱测定。流动相为  $8.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$ , 同时采用  $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为抑制器再生液, 流速为  $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 进样量为  $20 \mu\text{L}$ 。Fe(II) 物质的检测采用邻菲罗啉比色法 (王春等, 2020), 取适量样品一次加入, 依次加入  $50 \mu\text{L}$   $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氟化铵,  $200 \mu\text{L}$   $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  邻菲罗啉和  $200 \mu\text{L}$   $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  醋酸缓冲溶液, 充分混匀之后显色 15 min, 上机检测。分析仪器为紫外可见分光光度计 (TU-1800, 北京普析通用)。采用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-MS, PerkinElmer NexION 300X, USA) 测定溶液中 Cd 的含量。矿物晶体结构以及形貌分别采用 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪 (XRD) 和电镜扫描仪 (SEM) 进行分析 (Hua et al., 2018)。同时, 采用 X-射线光电子能谱仪 (XPS) 分析矿物表面元素化学形态。扫描光谱由 Thermo fisher Scientific K-Alpha 分析仪通过  $100 \text{ eV}$  的光子能量提供, 通过电子能量为  $30 \text{ eV}$  的模型化合物获取窄的 XPS 扫描峰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸盐还原动力学

反应体系中硫酸盐还原动力学如图 1 所示。在化学灭菌对照处理 (T1) 中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度基本没发生变化, 说明在没有 SRB 作用下, 体系中的  $\text{SO}_4^{2-}$  不能被还原转化。在单独 SRB 作用 (T2) 下, 硫酸盐的转化率可达 66.34%; 在外加  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_2$  (T3) 时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的还原效果最好, 其转化率高达 70.61%。有研究认为, Fe(II) 对硫酸盐还原过程具有重要作用, 当 Fe(II) 添加量在  $1.78\text{--}7.14 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 微生物活性增加, 硫酸盐还原速率加快 (赵阳国等, 2007)。这说明本研究中外加高浓度的 Fe(II) 加速了硫酸盐还原过程。然而, 重金属 Cd 的存在抑制了硫酸盐的还原过程, 在外加  $\text{CdCl}_2$  体系 (T4)



$n=3$ . The same below

图 1 不同反应体系中  $\text{SO}_4^{2-}$  还原动力学

Fig. 1 The kinetic of  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction under different conditions

中硫酸盐的转化率下降到 57.23%; 同时外加  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{CdCl}_2$  (T5) 时, 硫酸盐的转化率则为 62.21%。这可能是由于 Cd(II) 的存在对 SRB 还原  $\text{SO}_4^{2-}$  有一定的抑制作用 (Gonzalez-Silva et al., 2009)。此外, 在所有生物处理下, SRB 的存在促使所有处理中的  $\text{SO}_4^{2-}$  快速下降, 在反应的后期  $\text{SO}_4^{2-}$  的还原速率相比较反应初期有所降低, 说明随着反应的进行, 还原产物  $\text{H}_2\text{S}$  不断积累, 并可能通过以未解离酸的方式进入细胞膜, 与细胞色素中的 Fe 或其他含金属的化学物结合, 进一步抑制了 SRB 在厌氧密闭体系中对  $\text{SO}_4^{2-}$  的继续还原 (Sánchez-Andrea et al., 2014)。

### 2.2 游离态 Fe(II) 浓度变化

Fe 元素会对硫酸盐还原过程产生一定的促进或者抑制作用, 因此, 本研究测定了体系中游离态 Fe(II) 的含量变化, 其结果如图 2 所示。由图可知, 在灭菌的化学对照处理中 (T1), 体系游离态 Fe(II) 含量与初始添加的 Fe(II) 的浓度基本保持一致, 没发生变化; 这说明在化学过程中, 体系没有 Fe(II) 的

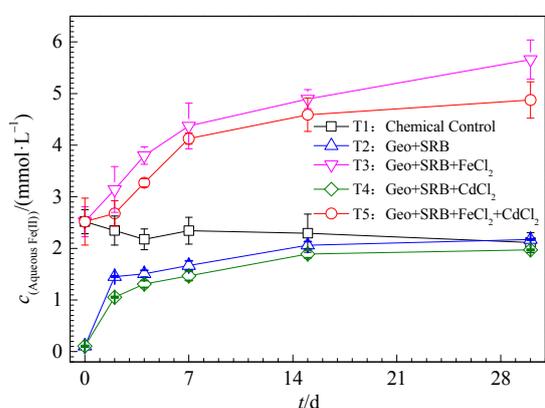


图 2 不同反应体系中 Fe(II) 浓度变化

Fig. 2 The concentration of aqueous Fe(II) under different conditions

生成。在 SRB 作用下 (T2), 游离态 Fe(II) 含量较快上升, 后呈现缓慢增加的趋势, 在反应 30 d 时可生成  $2.17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Fe(II)。添加  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  FeCl<sub>2</sub> 时 (T3), 反应的前 10 天游离态的 Fe(II) 快速增长, 后呈现缓慢增加的趋势, 最终浓度可高达  $5.66 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然而, CdCl<sub>2</sub> 的存在 (T4 和 T5) 抑制了游离态 Fe(II) 的生成; 相对于未加 CdCl<sub>2</sub> 的处理, 体系中游离态 Fe(II) 的含量下降了 10% 左右。这些结果与上面硫酸盐过还原的促进或者抑制规律是相一致的, 即外加高浓度 FeCl<sub>2</sub> 有利于 SRB 的生长, 促进体系游离态 Fe(II) 的生成; 而 CdCl<sub>2</sub> 的存在则呈现相反的趋势。

### 2.3 硫酸盐还原过程中 Cd 的环境行为

为探究 SRB 介导针铁矿表面硫酸盐还原过程中 Cd(II) 的赋存状态, 本研究同时测定反应过程中游离态和残渣态 Cd(II) 浓度变化 (图 3)。在化学对照处理中 (T1), 体系游离态 Cd(II) 浓度没有发生显著变化; 在反应 30 d 后, 仅 10.23% 被吸附固定在针铁矿矿物中。这说明在化学作用下, 基本没有 Cd 被固定, 90% 左右的 Cd 以游离态的形式存在体系当中。然而, 在 SRB 的作用下 (T4), 体系中游游离态 Cd(II) 浓度随着反应进行呈现快速的下降趋势, 在反应 30 d 后, 其浓度可下降  $1.52 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 相对应的, 体系中残渣态的 Cd(II) 浓度随着反应进行呈现快速的上升趋势, 在反应 30 d 后, 其浓度可上升到  $0.83 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。前人研究指出, 在 SRB 作用下, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可被还原生成 S<sup>2-</sup> 与 Cd(II) 结合形成 CdS 沉淀 (Tan et al., 2018; 范文宏等, 2008), 因此, 在本研究中, 随着反应进行, 游离态 Cd(II) 含量降低, 残渣态 Cd 含量上升; 反应 30 d 之后, 体系中 Cd 的去除率可达到 50.65%。相类似的, 同时添加 FeCl<sub>2</sub> 和 CdCl<sub>2</sub> 处理中 (T5), 体系中游游离态和结构态 Cd(II) 浓度随着反应进行分别呈现快速的下降和上升的

趋势。相较于不添加 FeCl<sub>2</sub> 的处理而言 (T4), FeCl<sub>2</sub> 的存在 (T5) 可提高体系中 Cd 的固定去除效果; 在反应 30 d 之后, 66.89% 的游离态 Cd(II) 可被固定。这与硫酸盐还原动力学趋势是一致的, FeCl<sub>2</sub> 的存在, 加速了 SRB 的硫酸盐还原过程, 从而生成更多的 S<sup>2-</sup> 与 Cd(II) 形成 CdS 沉淀。此外, S<sup>2-</sup> 的大量生成也促使 FeS 的生成, 而近期研究表明, 纳米 FeS 可与 Cd(II) 反应, 减少土壤中 16.6%—40.1% 的 Cd 含量 (Liu et al., 2020)。因此, 外加 FeCl<sub>2</sub> 可促进硫酸盐还原菌和针铁矿交互作用下重金属 Cd 的固定脱毒。

### 2.4 矿物结构组成变化分析

为进一步确认 Cd(II) 在 SRB 作用下的赋存状态以及过程中针铁矿相转变状态, 本研究采用 SEM、XRD 和 XPS 等手段, 对 SRB 和 FeCl<sub>2</sub> 共同作用下 (T5), 反应前和反应 30 d 的固体形貌和结构进行表征, 获取体系中铁氧化物结构变化过程以及 Cd 在固体物种中的赋存形式。由 SEM 结果 (图 4) 可知, 反应前固体形貌呈现针状; 在反应之后, 固体表面出现几十纳米大小的球状固体, 通过与文献对比, 为 CdS 的形貌。XRD 图谱 (数据未显示) 也表明, 反应前后矿物图谱中的衍射峰均为针铁矿的特征衍射峰, 且具有较高的结晶度, 但相对与原始样品而言, 反应后晶格参数和晶胞体积都有所改变, 且出现 CdS 的特征衍射峰。XPS 结果 (图 5) 显示, 反应前, S 2p 的峰位主要位于 168.6 eV, 表明了反应前 S 元素主要以 S<sup>6+</sup> 的形式存在; 而在反应 30 d 之后, S 2p 的高斯峰位, 分别位于 161.6、163.1 eV, S 元素主要以 S<sup>2-</sup> 的形式存在。同时, 在反应 30 d 后, 在 411.3、404.9 eV 出现两个典型的峰位, 分别归属于 CdS 中的 Cd<sup>2+</sup> 3d<sub>3/2</sub> 和 Cd<sup>2+</sup> 3d<sub>5/2</sub> (Guo et al., 2018), 与 Smith et al. (2018) 等学者对 CdS 的 XPS 分析结果基本相符。以上矿物相貌

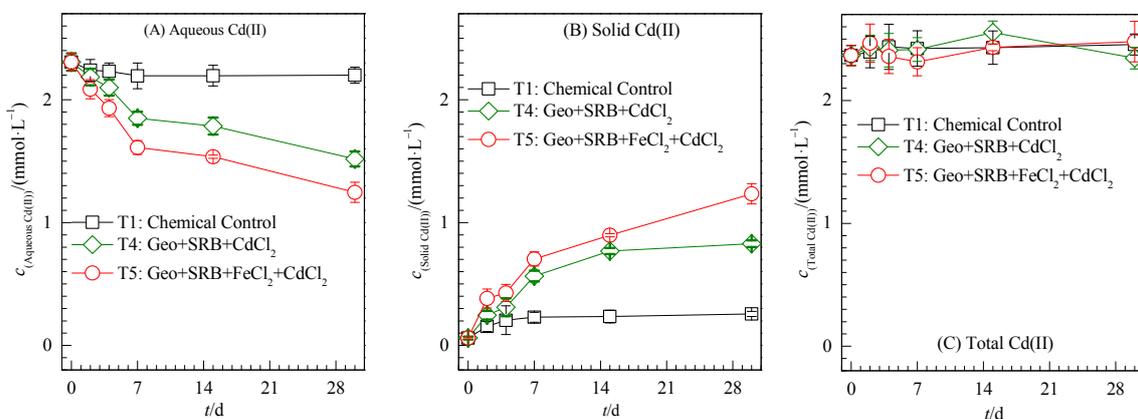


图3 硫酸盐还原过程中游离态、结构态和总 Cd(II) 浓度变化动力学

Fig. 3 The concentrations of (a) extracted, (b) solid, and (c) total Cd(II) during microbial sulfate reduction over 30 d

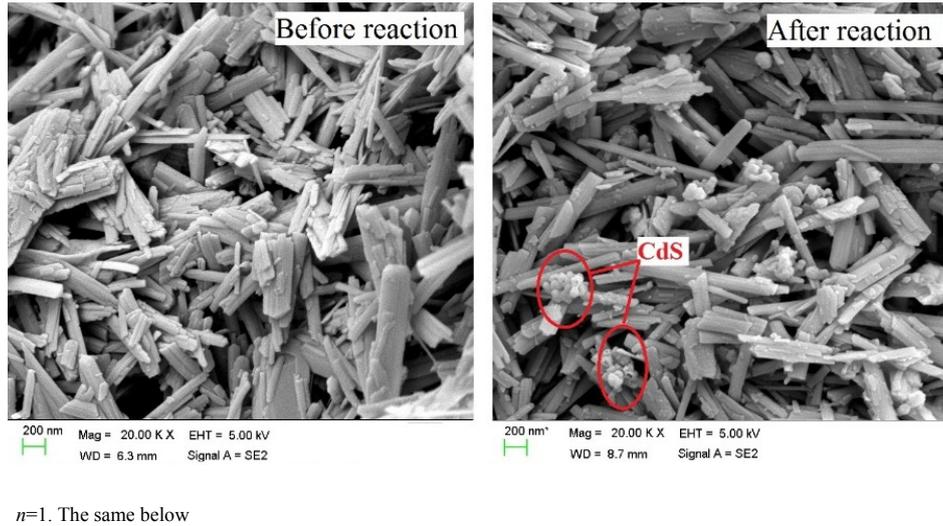


图 4 反应前后固体矿物的形貌表征

Fig. 4 SEM image of solid sample before and after reaction

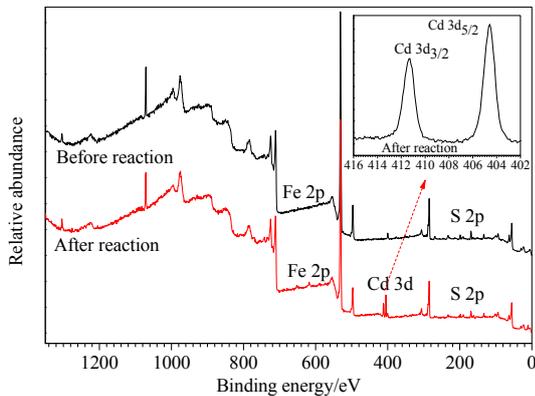


图 5 反应前后固体矿物 XPS 分析图谱

Fig. 5 XPS spectra solid sample before and after reaction 30 days

和结构组成分析均表明游离态  $\text{Cd(II)}$  与  $\text{S}^{2-}$  结合形成  $\text{CdS}$  吸附或固定到矿物结构中。

### 2.5 环境意义分析

利用硫酸盐还原菌 (SRB) 在厌氧条件下将  $\text{SO}_4^{2-}$  还原成  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^{2-}$  再与游离态重金属  $\text{Cd(II)}$  结合形成  $\text{CdS}$  沉淀, 去除/钝化土壤中的  $\text{Cd}$  污染已成为最具有应用前景和备受关注的重金属  $\text{Cd}$  污染处理方法 (Shan et al., 2019; 江峰等, 2018; 董净等, 2019)。然而, 土壤中含有丰富的高活性铁氧化物, 在厌氧硫酸盐还原过程中, 可能同时发生异化铁还原过程。硫酸盐和铁氧化物的共同存在, 既可能对 SRB 产生竞争性利用, 也可能存在相互促进的作用, 进一步影响 SRB 作用下  $\text{Cd}$  的固定行为; 关于这方面内容仍缺乏深入的研究。因此, 开展 SRB 和铁氧化物交互作用下重金属  $\text{Cd}$  固定去除效应的研究具有重要的环境意义。在本研究中, SRB 能还原  $\text{SO}_4^{2-}$  生成  $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  结合生成  $\text{CdS}$  沉淀, 外加的

$\text{FeCl}_2$  可促进 SRB 的活性, 加速硫酸盐还原过程, 进一步促进  $\text{Cd}^{2+}$  的固定脱毒; 同时, 反应过程中产生的  $\text{FeS}$  对  $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  反应也有一定的促进作用。这说明了外加铁氧化物或  $\text{Fe(II)}$  物种能够加速 SRB 介导硫酸盐还原过程中, 增强游离态重金属  $\text{Cd}$  的固定作用, 降低土壤重金属污染风险。但针对多种微生物和多种电子受体 (铁氧化物、硫酸盐、硝酸盐、有机质等) 的实际土壤环境中, SRB 介导的硫酸盐还原过程可能还受到多种因素的影响, 后期仍需结合实际环境, 开展相关工作。比如通过添加碳源, 以提高含有 SRB 菌团土壤的微生物活性, 或者通过添加生物菌剂, 促进富含铁氧化物的红壤中硫酸盐氧化还原过程等方式实现  $\text{Cd}$  的固定。预期为土壤重金属修复和治理提供新的研究思路和数据支撑。

### 3 结论

本文通过研究 SRB 作用下针铁矿界面硫酸盐的还原及  $\text{Cd}$  固定脱毒动力学, 解析 SRB/针铁矿/ $\text{Fe(II)}$  物种交互作用下硫酸盐还原耦合  $\text{Cd}$  钝化固定的生物地球化学机制。结果发现, 在化学对照处理体系中并未发生硫酸盐还原过程, 且  $\text{Cd}^{2+}$  含量基本没有发生变化; 在 SRB 和针铁矿共同作用下, SRB 菌能同时还原  $\text{Fe(III)}$  和硫酸根, 生成  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$ , 形成  $\text{FeS}$  沉淀, 且 50.65% 的游离态  $\text{Cd}^{2+}$  可被固定到矿物中; 外加  $\text{FeCl}_2$  可刺激 SRB 的活性, 加速  $\text{S}^{2-}$  的生成, 促使体系中的  $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  发生反应形成  $\text{CdS}$  沉淀, 从而实现固化脱毒的效果。本研究发现的  $\text{Fe(II)}$  物种加速 SRB 还原硫酸盐过程耦合  $\text{Cd(II)}$  固定脱毒的环境行为机制, 可为土壤  $\text{Cd}$  污染原位控制提供了重要的理论依据。

## 参考文献:

- BARTON L L, FAUQUE G D, 2009. Biochemistry, physiology and biotechnology of sulfate-reducing bacteria [J]. *Advances in Applied Microbiology*, 68: 41-98.
- DE MORA A P, ORTEGA-CALVO J J, CABRERA F et al., 2005. Changes in enzyme activities and microbial biomass after "in situ" remediation of a heavy metal-contaminated soil [J]. *Applied Soil Ecology*, 28(2): 125-37.
- FRANZ E, RÖMKENS P, VAN RAAMSDONK L, et al., 2008. A chain modeling approach to estimate the impact of soil cadmium pollution on human dietary exposure [J]. *Journal of Food Protection*, 71(12): 2504-13.
- FREDRICKSON J K, GORBY Y A, 1996. Environmental processes mediated by iron-reducing bacteria [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 7(3): 287-94.
- GONZALEZ-SILVA B M, BRIONES-GALLARDO R, RAZO-FLORES E, et al., 2009. Inhibition of sulfate reduction by iron, cadmium and sulfide in granular sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1): 400-7.
- GUO Y Q, XU K, WU C Z, et al., 2015. Surface chemical-modification for engineering the intrinsic physical properties of inorganic two-dimensional nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 44(3): 637-46.
- HUA J, CHEN M J, LIU C S, et al., 2018. Cr release from Cr-substituted goethite during aqueous Fe (II)-induced recrystallization [J]. *Minerals*, 8(9): 367.
- LIU Y L, HUANG Y D, ZHANG C, et al., 2020. Nano-FeS incorporated into stable lignin hydrogel: a novel strategy for cadmium removal from soil [J]. *Environmental Pollution*, 264: 114739.
- MARCHAL R, CHAUSSEPIED B, WARZYWODA M, 2001. Effect of ferrous ion availability on growth of a corroding sulfate-reducing bacterium [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 47(3): 125-31.
- PAGNANELLI F, VIGGI CC, TORO L, 2010. Isolation and quantification of cadmium removal mechanisms in batch reactors inoculated by sulphate reducing bacteria: biosorption versus bioprecipitation [J]. *Bioresource Technology*, 101(9): 2981-2987.
- PARK Y J, KO J J, YUN S L, et al., 2008. Enhancement of bioremediation by *Ralstonia* sp. HM-1 in sediment polluted by Cd and Zn [J]. *Bioresource Technology*, 99(16): 7458-63.
- PENG W H, LI X M, LIU T, et al., 2018. Biostabilization of cadmium contaminated sediments using indigenous sulfate reducing bacteria: Efficiency and process [J]. *Chemosphere*, 201: 697-707.
- SÁNCHEZ-ANDEREA I, SANZ J L, BIJMANS M F, et al., 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 269: 98-109.
- SCHWERTMANN U, CORNEL R, 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization* [M]. 3rd ed. Weinhein: Wiley-VCH: 67-92.
- SHAN S P, GUO Z H, LEI P, et al., 2019. Simultaneous mitigation of tissue cadmium and lead accumulation in rice via sulfate-reducing bacterium [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 169: 292-300.
- SMITH M, SCUDIERO L, ESPINAL J, et al., 2016. Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations [J]. *Carbon*, 110: 155-71.
- TAN J, LIU Y X, WEI X F, et al., 2018. Remediation Technology for Combined Pollution of Lead and Cadmium in Farmland Soil [J]. *Asian Agricultural Research*, DOI: 10.19601/j.cnki.issn1943-9903.2018.9.016.
- TEBO B M, OBRAZTSOVA A Y, 1998. Sulfate-reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn (IV), and Fe(III) as electron acceptors [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 162(1): 193-199.
- WU S B, KUSCHK P, WIESSNER A, et al., 2013. Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: A review [J]. *Ecological Engineering*, 52: 278-89.
- 董净, 代群威, 赵玉连, 等, 2019. 硫酸盐还原菌的分纯及对 Cd<sup>2+</sup>钝化研究[J]. *环境科学与技术*, 42(5): 34-40.
- DONG J, DAI Q W, ZHAO Y L, et al., 2019. Isolation of Sulfate-reducing Bacteria and Study on Its Passivation of Cd<sup>2+</sup> [J]. *Environmental Science and Technology*, 42(5): 34-40.
- 范文宏, 姜维, 王宁, 2008. 硫酸盐还原菌修复污染土壤过程中镉的地球化学形态分布变化[J]. *环境科学学报*, 28(11): 2291-2298.
- FAN W H, JIANG W, WANG N, 2008. Changes of cadmium geochemical speciation in the process of soil bioremediation by Sulfate-Reducing Bacteria [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(11): 2291-2298.
- 贾欠欠, 李伟, 王亚男, 等, 2019. 硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化[J]. *环境科学*, 40(1): 430-436.
- JIA Q Q, LI W, WANG Y N, 2019. Migration and transformation of adsorbed arsenic mediated by sulfate reducing bacteria [J]. *Environmental Science*, 40(1): 430-436.
- 江峰, 孙容容, 梁振声, 等, 2018. 硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水的研究进展[J]. *华南师范大学学报 (自然科学版)*, 50(2): 1-10.
- JIANG F, SUN R R, LIANG Z S, et al., 2018. Research process on the treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 50(2): 1-10.
- 孙丽娟, 秦秦, 宋科, 等, 2018. 镉污染农田土壤修复技术及安全利用方法研究进展[J]. *生态环境学报*, 27(7): 1377-1386.
- SUN L J, QIN Q, SONG K, et al., 2018. The remediation and safety utilization techniques for Cd contaminated farmland soil: A review [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 27(7): 1377-1386.
- 王春, 童辉, 华健, 等, 2020. 铬取代针铁矿异化铁还原过程及铬的环境行为研究[J]. *生态环境学报*, 29(9): 1883-1889.
- WANG C, TONG H, HUA J, et al., 2020. Dissimilatory reduction of Cr-substituted goethite and its effect on Cr behavior [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 29(9): 1883-1889.
- 肖春文, 罗秀云, 田云, 等, 2013. 重金属镉污染生物修复的研究进展 [J]. *化学与生物工程*, 30(8): 1-4.
- XIAO C W, LUO X Y, TIAN Y, et al., 2013. Research progress of bioremediation of heavy metal cadmium pollution [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 30(8): 1-4.

曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等, 2013. 中国农田重金属问题的若干思考 [J]. 土壤学报, 50(1): 186-94.

ZENG X B, XU J M, HUANG Q Y, et al., 2013. Some deliberations on the issues of heavy metals in farmlands of China [J]. Acta Pedologica Sinica, 50(1): 186-94.

赵其国, 2002. 红壤物质循环及其调控/土壤圈物质循环系列专著[M]. 北京: 科学出版社: 7-13.

ZHAO Q G, 2002. Material circulation of red soil and its regulation [M]. Beijing: Science Press: 7-13.

赵阳国, 任南琪, 王爱杰, 等, 2007. 铁元素对硫酸盐还原过程的影响及微生物群落响应[J]. 中国环境科学, 27(2): 199-203.

ZHAO Y G, REN N Q, WANG A J, et al., 2007. The influence of Fe elements on sulfate reduction process and the response of microbial community [J]. China Environmental Science, 27(2): 199-203.

## Coupled Transformation of Sulfur and Cadmium on Goethite Induced by Sulfate-reducing Bacterium

TONG Hui<sup>1</sup>, QIAO Jiangtao<sup>1</sup>, ZHOU Jimei<sup>1,2</sup>, LEI Qinkai<sup>3</sup>, CHEN Manjia<sup>1\*</sup>, LIU Chengshuai<sup>1,2</sup>

1. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China/Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management/Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry/Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

3. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

**Abstract:** Soil heavy metal pollution has becoming serious and widespread, and poses a threat to agriculture and human health. Bioremediation for heavy metal by sulfate reducing bacteria (SRB) has been proposed as an effective method to remove heavy metal in contaminated soils. Sulfur and iron are the important elements in soils with high activities, and play important roles in the detoxification of heavy metals. However, the biogeochemical mechanism of cadmium removal in the system with iron, iron oxide, and SRB is still not clear. In this study, the interaction of sulfate-reducing bacteria (SRB), goethite and heavy metal were investigated, along with the behavior of sulfate reduction, iron reduction, cadmium transformation, and mineral transformation. The results showed that there was no significant sulfate and iron reduction, and cadmium transformation in the chemical control treatment, 90% cadmium in the system was activity as aqueous state. About 66.34% of sulfate was reduced and 2.17 mmol·L<sup>-1</sup> Fe(II) was produced in the treatment with SRB and goethite. However, the reduction of iron and sulfate was inhibited by the addition of CdCl<sub>2</sub>. Only 62.21% of sulfate was reduced and 50.65% of cadmium was incorporated in the goethite in the treatment with SRB, goethite and CdCl<sub>2</sub>, after incubation 30 days. The addition of FeCl<sub>2</sub> could further enhance the reduction of iron and sulfate. The addition of FeCl<sub>2</sub> could enhance the rate of sulfate reduction by stimulating the activity of SRB, which could further enhance the removal of cadmium. The SEM, XRD and XPS results all indicated that the phase of mineral was still goethite during microbial sulfate reduction, and CdS was found in the mineral. These results are also helpful in understanding the behaviors of heavy metal in soil and providing scientific basis for controlling soil environmental quality.

**Keywords:** sulfate-reducing bacterium; iron oxide; cadmium; sulfur; immobilization; soil remediation