

用硫酸盐还原菌去除废水中砷、锑的实验研究

柳凤娟¹, 张国平^{2,*}, 余乐正³, 马超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: 为了明确硫酸盐还原菌(SRB)同时去除废水中砷和锑的可行性以及去除过程中两种元素有无相互影响,我们设置了对照组、砷处理组、锑处理组、砷和锑处理组,并分析和比较了SRB在不同分组的生长差异及砷和锑去除率的异同。结果表明,SRB可去除95%以上的总锑(Sb(T)),但对同一条件下、同样初始浓度的总砷(As(T)),去除率仅达6%。两种元素共存时,SRB对Sb(T)的去除效率没有显著变化,但明显提高了对As(T)的去除效率。处理过程中,水体中Sb(T)迅速下降至较低浓度并保持稳定,As(T)下降较慢且在后期因沉淀物再次溶解而升高。总体来看,SRB除Sb较为高效,除As则对基质理化条件更为敏感,需要探讨更为适合的基质环境来强化对两种元素的去除效果。

关键词: 硫酸盐还原菌; 砷; 锑

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)05-0586-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2021.49.044

矿山开采和金属冶炼过程中产生的废渣,在大气降水及地表水体冲刷下,形成富含多种金属元素及硫酸盐的酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD),对生态环境安全及人体健康造成极大威胁^[1]。其中,类金属元素砷(As)在AMD中广泛存在,其生物毒性和“三致”效应也已通过医学证实,长期以来,在AMD中如何降低砷(As)的存量及毒性是环境领域的研究热点^[2]。近年来,其同主族元素锑(Sb)也逐渐引起人们的重视,有关两种元素在环境化学行为及生物毒性上的异同性研究也日益增多^[3-4]。这两种元素均为地壳中天然存在的亲硫元素^[5-6],在成矿过程中常常共生,在锑矿开采中两种元素的污染尤为严重^[7]。因其潜在的巨大危害,As和Sb均被欧盟和美国环保署列为优先控制污染物,在我国的饮用水标准中也设置了最高容许浓度(10 μg/L和5 μg/L)。同时,在污染废水排放标准中,各地也纷纷紧缩污染源排放指标,其中,在上海市发布的《污水综合排放标准》(DB31/199-2018)和江苏省出台的《纺织染整工业废水中锑污染物排放标准》(DB32/3432-2018)中,As和Sb的排放限值均低至0.05 mg/L。鉴于已有污染造成的较大体

量以及污染源排放指标的持续收紧,企业和科研工作者试图探求经济、安全、高效的处理技术以平衡产业发展与环境安全。

由于AMD具有多种金属并存的特点,国内常见的处理工艺如中和沉淀法和湿地法对多种金属都有一定的去除效果,并不针对As和Sb,这类技术通常存在沉淀渣无法回收利用、占地面积大且有重金属元素的二次溶出等问题^[8]。针对As和Sb污染废水处理的研究也较多,Ungureanu等^[9](2015)对各种处理技术给予了全面综述,重点放在了各种吸附处理技术上,对有广阔应用前景的微生物处理技术——特别是硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)则没有给予应有的重视。这一处理技术利用厌氧微生物的生物还原作用,能够实现一次性沉淀重金属、提高pH以及降低硫酸盐浓度等多重目标,具有适用性强、安全、无再次污染且可回收单质硫等优势,成为处理AMD技术研究的热点课题^[10]。利用SRB处理含As废水的研究开展已久,而利用SRB处理含Sb废水则于近些年展开,但由于理化性质上的差异,两种元素在去除机理和效率上均表现了显著差异^[1]。

收稿日期: 2020-09-24; 改回日期: 2021-01-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801000); 国家基金委-贵州省联合基金项目(U1612442); 贵州师范学院2018年度校级博士课题(2018BS002)。

第一作者简介: 柳凤娟(1984-),女,博士,副教授,主要从事水体重金属污染及生态防治研究。E-mail: liufengjuan@gznc.edu.cn.

* 通讯作者: 张国平(1966-),博士,研究员,主要从事矿山环境污染及生态治理研究。E-mail: zhangguoping@vip.gvig.ac.cn.

不过,利用 SRB 同时去除 As 和 Sb 的研究并不多见^[1],而利用 SRB 去除某一元素的研究则有截然不同的结论^[11-15]。SRB 去除锑的研究虽然较少,却都得出了 SRB 能高效去除水体中 Sb 的结论^[1,13,16];反观 SRB 去除砷的研究,因操作流程及所选 SRB 的差异,一些研究表明 SRB 能有效去除水体中的 As^[13-14],另一些研究则认为仅凭借 SRB 去除水体中 As 的潜力有限,需在其它金属元素(如 Fe、Cd、Cu)参与下才能实现较高的去除效率^[11-12]。基于锑矿废水中两种元素共存的事实,深入探讨硫酸盐还原菌去除水体中两种元素时机理上的异同及可能的协同效应,并深入阐明这一处理过程中各个环节(如菌种吸收、菌种吸附、硫化物沉淀等)发挥作用的相对重要性,将对工程应用提供理论依据和实践指导。因而,我们将采取批处理方式,分别设对照组、砷处理组、锑处理组、砷和锑处理组,分析和比较不同处理组中 SRB 的生长差异、砷和锑去除率的异同,进而探讨 SRB 同时去除 As 和 Sb 的可行性及砷和锑去除过程有无相互作用等。

1 材料与方法

1.1 菌种来源

试验所用的 SRB 复合菌群从广西锑矿区的尾矿泥浆中筛选、富集而来,操作过程详见 Liu 等^[1](2018)。菌种的筛选、富集过程以及实验处理均使用改良的 Postgate B 培养基,其主要成分如下: KH_2PO_4 (0.5 g/L)、 NH_4Cl (1 g/L)、 Na_2SO_4 (1 g/L)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 g/L)、 CaCl_2 (0.1 g/L)、乳酸钠(2 g/L)、抗坏血酸(0.1 g/L)和酵母膏(1 g/L)。

培养基主要成分所用药品为分析纯或更高级试剂,实验用水均为 Millipore 去离子水(18.2 M Ω /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 °C 烘箱中烘干。

1.2 试验设计

本研究采用批处理方式,分别设对照组 1(有砷和锑、无菌,CK1)、对照组 2(无砷和锑、有菌,CK2)、砷处理组(T-As)、锑处理组(T-Sb)、砷和锑处理组(T-As+Sb)(表 1)。试验初始,已富集的菌种被接种到盛有液体培养基的血清瓶中,并放入 30 °C 恒温培养箱约 48 h,测试硫化物含量来确定菌种生理活性^[17]。当菌种生长达到对数期时,按 10%

(v/v) 转接到盛有相同成分培养基(108 mL)的血清瓶中。这些接种后的血清瓶即用于各试验处理。CK1 和 CK2 设置 2 个重复,T-As、T-Sb、T-As+Sb 处理组分别设置三个重复。由于 CK1 组不接种细菌,故 120 mL 均为液体培养基。

表 1 批处理试验的分组
Table 1 Groups of batch tests

试验组	SRB	As/(5 mg/L)	Sb/(5 mg/L)
CK1	-	+	+
CK2	+	-	-
T-As	+	+	-
T-Sb	+	-	+
T-As+Sb	+	+	+

注: + 为处理中含有该要素, - 为不含。

所有试验组自接种后按 0 d、2 d 的时间间隔由一次性无菌注射器进行取样,第一次取样量为 10 mL,第二次取样量为 12 mL,分别用来测定 pH、氧化还原电位值(Eh)、600 nm 波长处吸光度值(OD₆₀₀)、总碱度、 SO_4^{2-} 、硫化物含量等表征细菌生长状况的参数。接种 2 d 后,CK1、T-As+Sb 加入砷储备液和锑储备液(均为 500 mg/L)各 1 mL,CK2 加入 2 mL 去离子水,T-As 组加入 1 mL As 储备液和 1 mL 去离子水,T-Sb 组加入 1 mL Sb 储备液和 1 mL 去离子水。As 和 Sb 在血清瓶中的理论初始浓度均为 5 mg/L。储备液加入后按接种后 2 d(即加样点,2 d)、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d、21 d 的时间点进行取样(每次均为 10 mL),除测定以上六项表征细菌生长状况参数外,还需测定总砷(As(T))、总锑(Sb(T))等指标。

为测定菌体、硫化物在除砷过程中的相对作用,把另一批接种培养 14 d 的液体培养基进行真空抽滤并把滤液按比例稀释,使得滤液呈原液、5 倍稀释液及 10 倍稀释液三个浓度梯度。在氮气保护下,50 mL 培养基分离出的菌体加入到初始 pH 分别为 5、7、9 的 50 mL 含 As(V) 培养基(不含碳源)中,As(V) 初始浓度仍设定为 5 mg/L。滤液则按照稀释度加入到已充氮气的血清瓶中并密封,通过注射器加入 As(V) 储备液,使得初始 As(V) 为 5 mg/L;其中一份原滤液在加入 As(V) 后再加入 Fe(II) 储备液,设定 Fe(II) 理论浓度为 200 mg/L。加入 As(V) 前测定各组处理的硫化物含量,震荡培养一周后测定水中 As(T)。

500 mg/L 的 As(V) 由七水合砷酸钠($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纯度 98.5%,Fluka 公司)溶于水配制而成,

500 mg/L 的 Sb(V) 储备液由六羟基锑酸钾 ($\text{H}_6\text{KO}_6\text{Sb}$ 纯度 99% Fluka 公司) 溶于 5% (v/v) 盐酸溶液制备。Fe(II) 储备液由六水合硫酸亚铁铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于除氧超纯水配制而成。此操作在手套箱中进行。除氧超纯水由超纯水煮沸后持续通入氮气直至冷却制成。

1.3 分析方法

摇匀取样时,一部分样品立即用 pHS-3C 型数显酸度计测定 pH 和 Eh,之后采用紫外/可见分光光度计(756MC 紫外可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司)于 600 nm 波长测定 OD 值;另一部分样品经 0.45 μm 滤膜过滤后,测定总碱度、硫化物、 SO_4^{2-} 、As(T)、Sb(T) 等。

总碱度通过 0.02 mol/L HCl 滴定过滤后的样品至 pH 4.5 来计算(mg CaCO_3/L)。硫化物总量采用亚甲蓝分光光度法于 665 nm 测定(GB/T 16489)。 SO_4^{2-} 的测定采用铬酸钡分光光度法于

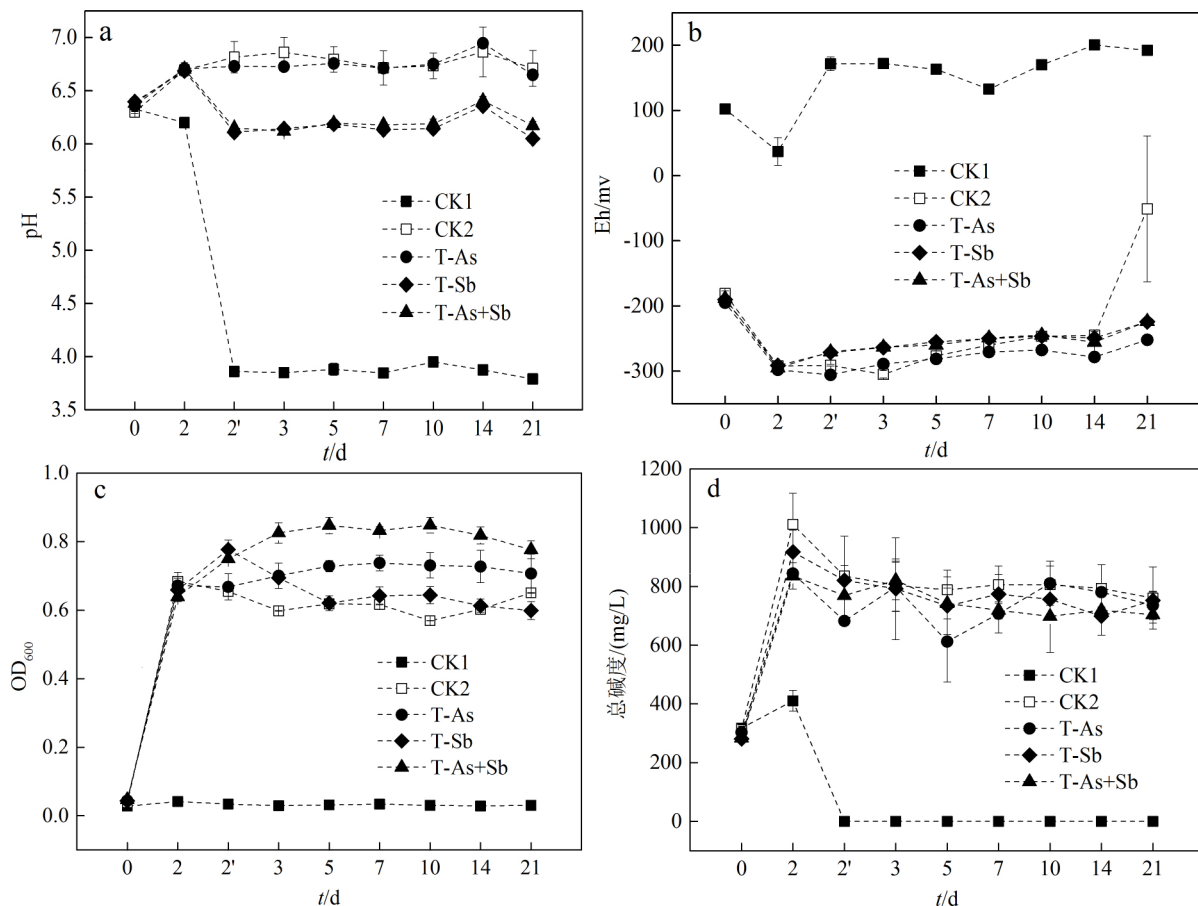
420 nm 测定(HJ/T 342—2007)。As(T) 和 Sb(T) 测定采用氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS,海光 AFS-2202E,北京)。测定 As、Sb 总量时采用液态砷标(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 2% HNO_3 ,Accu Standard 公司)和液态锑标(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,中国计量科学研究院)作基准物质,硫脲和抗坏血酸作为还原剂^[18]。

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。

2 结果与讨论

2.1 pH、Eh、 OD_{600} 和总碱度

接种 2 d 后,CK2、T-As、T-Sb 和 T-As+Sb 组 pH 升高、Eh 下降, OD_{600} 和总碱度均较 CK1 显著升高(图 1)。As、Sb 储备液及去离子水的加入(2'd)对 CK2 及 T-As 的 pH 干扰不明显,却使得 CK1、T-Sb 及 T-As+Sb 中 pH 显著下降,这是由于 Sb 储备液中含有 5% 盐酸(v/v)。由于加入的酸性储备液消耗



2'd 为砷、锑储备液或去离子水加入的时间点

图 1 接种细菌后基质 pH (a)、Eh (b)、 OD_{600} (c) 和总碱度 (d) 随时间的变化

Fig. 1 Changes of pH (a), Eh (b), OD_{600} (c) and alkalinity (d) as function of time after inoculation

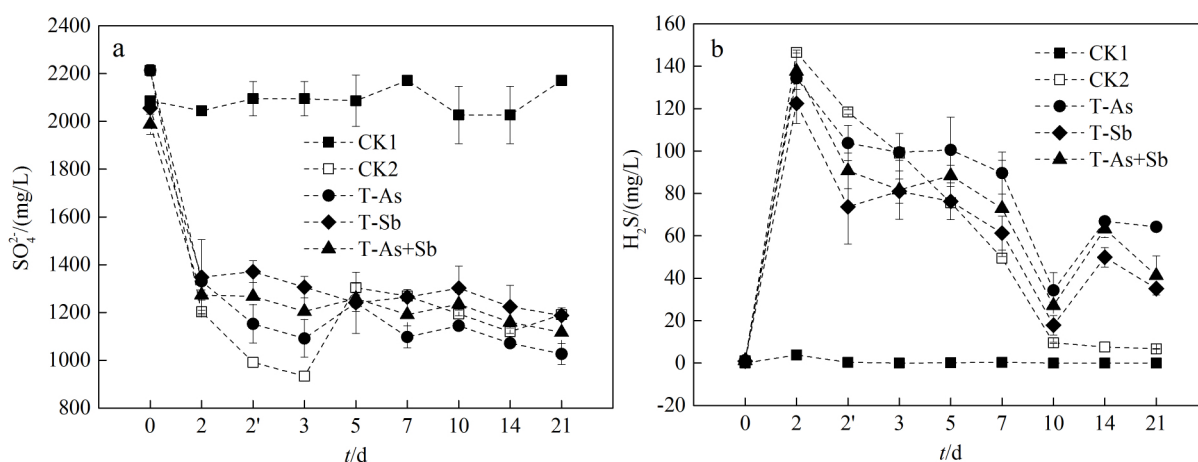
了CK1中全部碱度,使得基质转为酸性,图中总碱度表示为“0”仅表明滴定时没有消耗HCl。因硫酸盐还原菌在此过程中产生 HCO_3^- ^[19],能够中和一部分盐酸,因而T-Sb及T-As+Sb中pH下降幅度较CK1趋缓。接下来的处理中,各组pH、Eh和总碱度基本稳定,CK2和T-Sb的 OD_{600} 值逐渐下降,而T-As和T-As+Sb组的 OD_{600} 值则在储备液加入后经历一个上升过程后再下降。pH、Eh和总碱度的变化趋势表明,硫酸盐还原菌的旺盛生长主要集中在接种后2d,后期则由于乳酸钠的消耗及储备液等干扰而受到抑制。 OD_{600} 值变化的不一致性,则有菌体浓度及沉淀物两方面的影响,或许说明As和Sb在去除过程中存在去除速率或机理方面的差异。

pH、Eh、 OD_{600} 和总碱度间接反应了SRB生长状况。总碱度和pH有强相关性和一致性,SRB将有机碳氧化生成的 HCO_3^- 使得溶液pH升高^[16,20], HCO_3^- 是基质中对总碱度有主要贡献的物种以及pH变化的主要推动力。对比图1中pH和总碱度的变化趋势,可知的确是 HCO_3^- 缓冲了酸性废液的冲击并促进了pH值的升高。随着乳酸钠的消耗,SRB无法产生更多的 HCO_3^- ,pH也随之保持恒定。尽管 OD_{600} 值也能间接反应细菌的生长状况,但在本试验中该参数相较pH或碱度,仅能提供参考。因为加入As或Sb储备液后,混合液中 OD_{600} 值会受砷或锑硫化物沉淀的影响而变化^[16]。

2.2 SO_4^{2-} 和硫化物

SO_4^{2-} 的变化主要体现在SRB的生长期,自接种后,基质中 SO_4^{2-} 含量从初始的 2111 ± 100 mg/L下降至 1288 ± 66 mg/L,之后则基本趋于稳定,不再有明显的降低。最终,CK2、T-As、T-Sb和T-As+Sb组 SO_4^{2-} 含量分别为1192、1026、1187、1117 mg/L(图2a)。硫化物的总量则随着接种时间逐渐升高,加入储备液后逐渐降低的趋势,即使没有加入储备液的CK2组也呈现了同样的趋势:CK2、T-As、T-Sb和T-As+Sb组硫化物总量从接种初期的1.06、1.36、0.95和1.20 mg/L,在2d后达到146.52、134.32、122.51和137.66 mg/L,21d后则降至6.74、64.27、35.14和41.30 mg/L(图2b)。

接种SRB后,表征SRB生理活性最直观指标就是硫化物含量的逐渐升高^[17]。硫化物含量的增多必然意味着 SO_4^{2-} 的消耗,不过,对比接种21d后的 SO_4^{2-} 和硫化物存量的变化,显然 SO_4^{2-} 的减少量高于硫化物的生成量:以CK为例,21d后 SO_4^{2-} 约降低1192 mg/L,但硫化物最高量则只有146.52 mg/L。“硫损失”的现象,早已引起科研工作者关注,通常认为是硫酸盐还原过程中除了硫化物外,也生成了其他含硫组分,如亚硫酸根、硫代硫酸根等^[21]。就本研究而言, SO_4^{2-} 的消耗量及硫化物的产量,既跟SRB的生理活性及对硫化物的耐受性有关,也跟实验操作的控制过程有关。通常,根据物料守恒和电子守恒原理,生成1 mol的 S^{2-} 约需要1



2'd 为砷、锑储备液或去离子水加入的时间点

图2 接种后基质中硫酸根(a)和硫化物(b)随时间的变化

Fig.2 Variation of sulfate ion(a) and sulfide(b) in the media after inoculation

mol 的 SO_4^{2-} 和 $2/3$ mol 的乳酸,但由于细菌自身新陈代谢的需要,通常会增加碳源量达到去除 SO_4^{2-} 的目的^[2]。另外,随着硫化物的累积,弱酸性及近中性条件下以中性分子状态存在的 H_2S 也会对细菌自身造成毒害和抑制,限制硫化物的进一步生成^[22]。最后,我们的取样操作也对静置的生物反应器造成了干扰。理论上讲,如果没有与外界相连,生成的硫化物是会保持在一个恒定水平的,这一点通过我们的对照试验得到了证实:当把另外 7 个血清瓶和试验处理组的水血清瓶一起接种后,期间不进行取样操作,14 d 后检测硫化物含量为 142.73 ± 16.02 mg/L,与接种 2 d 后各基质的最高硫化物含量近似。尽管利用 SRB 去除 As 或 Sb 的初衷是为了利用 SRB 代谢产生的硫化物沉淀水相中的 As 或 Sb,但由于大多数情况下排污废水中 As 或 Sb 的含量都不算太高^[10],本研究中采用的初始浓度为 5 mg/L 的 As 或 Sb 对硫化物的消耗非常有限,由此引起的硫化物含量波动基本可以忽略。

2.3 SRB 在处理两类污染物时去除率的差异

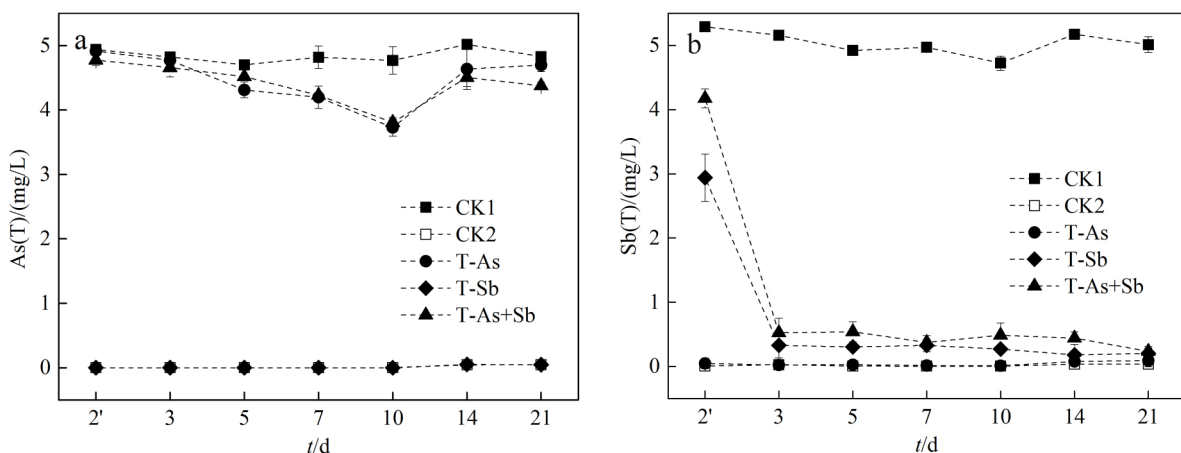
在细菌培养 2 d 后加入 As 或 Sb 相对于 5 mg/L 的 As、Sb 而言,基质中硫化物充足,所以 As、Sb 储备液加入后瞬时即有反应,初始取样值都低于理论值 5 mg/L(图 3)。但是随着反应进行,水中 Sb 很快被去除至低于 0.5 mg/L,去除率超过 95%;溶解态 As 却难以继续下降,即使水体中硫化物总量远高于完全沉淀 As 的所需用量^[13]。值得注意的是,Sb 的去除速率较快且去除率稳定,而 As 的去除速率较

慢且在反应后期出现了复溶,残余量在加入储备液第 8 d(接种第 10 d)达到最低,此后则有明显升高,最终 T-As 和 T-As+Sb 中 As 的去除率分别为 6.09% 和 12.53%。独立样本 *t* 检验表明,第 21 d 时 T-As+Sb 中 As 的去除率显著高于 T-As($p < 0.01$),而 T-As+Sb 中 Sb 的去除率则与 T-Sb 没有显著差异($p > 0.05$)(图 4)。从 As 和 Sb 的变化过程及最终结果来看,SRB 同时处理两种元素时有助于提升 As 的去除率,而 Sb 的去除率则因 As 的存在而降低,但最终与单一处理 Sb 并没有明显的差异。

Wang 等^[13]研究了 SRB 对 Sb 的去除过程,认为 Sb 在中性和弱碱性溶液中易与硫化物(主要为 HS^-)反应生成 Sb_2S_3 而得以去除。溶液的 Sb(V) 首先被反应生成的硫化物还原成 Sb(III),然后 Sb(III) 再与硫化物生成 Sb_2S_3 ,从而将溶液中的 Sb 去除^[16]。这一过程通过 Sb 储备液加入后溶液中肉眼可观的黄色及橘红色沉淀得以证实^[6]。但是,SRB 除 As 则有较大争议^[12, 23-24],我们的试验也表明 As 在 SRB 作用下去除率很有限,远低于 Sb 的去除率,且呈现再次溶解现象。研究者普遍认为,硫化物含量较高时 As 更易形成硫代砷酸盐而降低去除率^[23, 25]。

2.4 菌体及硫化物在除砷上的相对重要性

在考察 SRB 菌体及硫化物除 As 的相对作用时发现,相较对照组,尽管不同 pH 下的 As 残余量与对照组之间的差异达显著性水平($p < 0.05$),但不同 pH 下菌体对 As 的吸附量非常小,pH 为 7 时吸附去



2' d 为砷、锑储备液或去离子水加入的时间点;去除率以初始浓度 5 mg/L 进行计算。

图 3 处理过程中 As(a)、Sb(b) 残余量随时间的变化

Fig.3 Variation of residual As(a) and Sb(b) with time in the media during the treatment process

除率最高也仅有 6.5%(图 5);而硫化物含量不同的滤液,也未能有效降低水体中的 As 总量,仅在加入

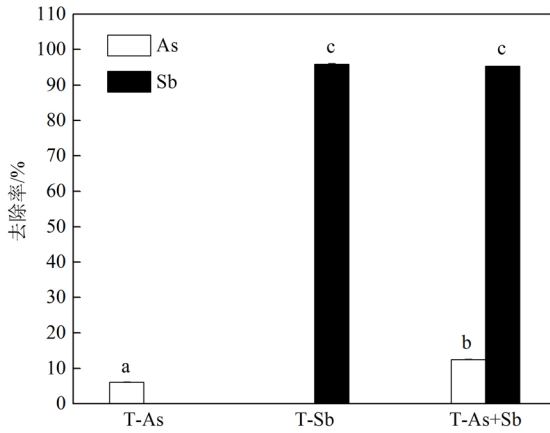


图 4 硫酸盐还原菌对废水中 As、Sb 的去除效率
Fig.4 Removal efficiency of As and Sb in synthetic wastewater by sulfate-reducing bacteria

Fe(II) 时去除率有了明显提升。但是,相较于其他研究所发现 Fe(II) 对去除率显而易见的促进作用^[1,12],此处去除率仍未达到相应的污水排放标准(0.5 mg/L)。因而,尽管 SRB 除 As 效果未能达到

理想效果,也是菌体和硫化物协同作用的结果,单一菌体吸附或硫化物沉淀去除效果更为有限。而 SRB 对 Sb 的去除之所以高效,则是因为菌体吸附或硫化物沉淀对 Sb 的去除均有成效。欧阳小雪(2014)^[26]在观测到 SRB 能高效去除水体中 Sb 后,结合 SEM-EDS 分析及进一步的死菌体吸附试验,认为 Sb₂S₃ 沉淀的形成是去除 Sb 的主要机制,同时死菌吸附对去除也有少量贡献。

3 结论

水体中 SRB 的生理活动,使得 Sb(T) 显著降低,去除 Sb(T) 的效率达 95% 以上;但 SRB 对于同一条件下、同样初始浓度 As(T) 的去除率很低,仅达 6%。两种元素共存时,SRB 对 Sb(T) 的去除效率没有显著变化,但明显提高了对 As(T) 的去除效率。处理过程中,Sb(T) 去除迅速且较为稳定,As(T) 去除较慢且在后期出现了再次溶解。总体来看,SRB 除 Sb 较为高效,除 As 则对基质理化条件更为敏感,需要探讨更为适合的基质环境来提高对两种元素的去除效率。

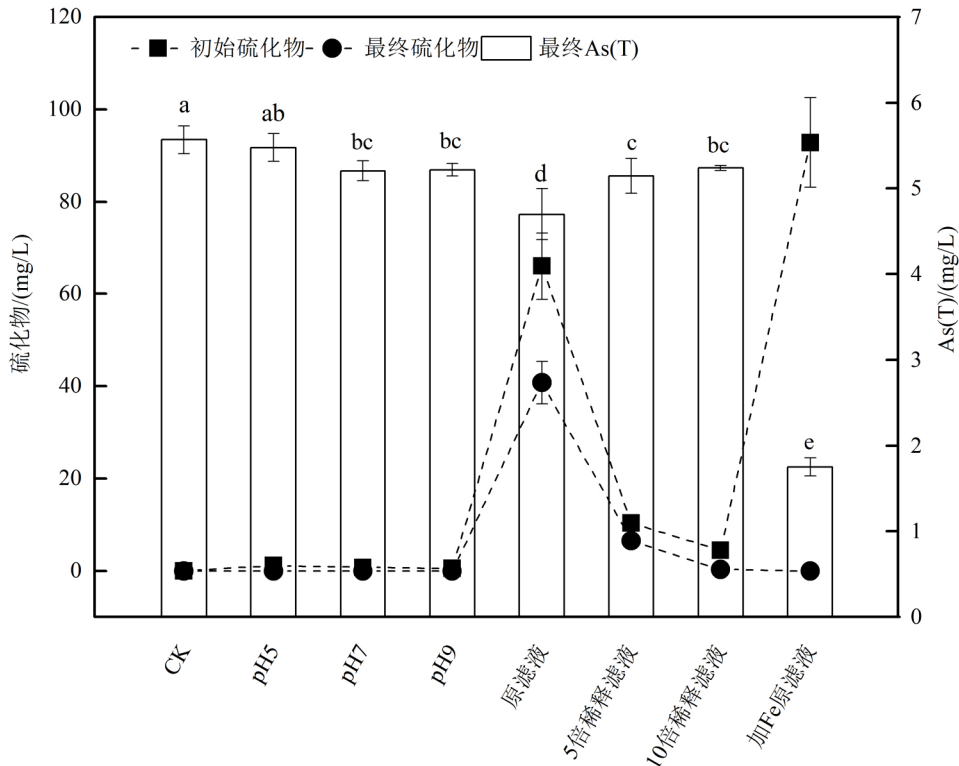


图 5 不同 pH 下菌体吸附处理及不同含量硫化物沉淀处理后的 As(T) 残余量
Fig.5 Residual As(T) after treatment of cellular adsorption at different pH and sulfide formation with different sulfide contents

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 赵雅光, 孙晓峰. 硫酸盐还原菌处理模拟含砷酸性废水性能研究[J]. *环境科技*, 2018, 31(6): 11–17.
- [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] Amarasiriwardena D, Wu F. Antimony: Emerging toxic contaminant in the environment[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1): 1–3.
- [5] Qi P, Pichler T. Sequential and simultaneous adsorption of Sb(III) and Sb(V) on ferrihydrite: Implications for oxidation and competition[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 55–60.
- [6] 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.
- [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] 狄军贞, 薛淋丹, 张健, 等. 零价铁固定硫酸盐还原菌颗粒特性试验分析[J]. *非金属矿*, 2019, 42(2): 12–15.
- [9] 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.
- [10] Huisman J L, Schouten G, Schultz C, et al. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 83(1): 106–113.
- [11] Sahinkaya E, Yurtsever A, Toker Y, et al. Biotreatment of As-containing simulated acid mine drainage using laboratory scale sulfate reducing up-flow anaerobic sludge blanket reactor[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 75: 133–139.
- [12] 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.
- [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] 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.
- [15] Jong T, Parry D L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs[J]. *Water Research*, 2003, 37(14): 3379–3389.
- [16] 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.
- [17] Rubin S S, Alava P, Zekker I, et al. Arsenic thiolation and the role of sulfate-reducing bacteria from the human intestinal tract[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2014, 122(8): 817–822.
- [18] 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.
- [19] 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(11): 5664–5674.
- [20] Castillo J, Pérez-López R, Caraballo M A, et al. Biologically-induced precipitation of sphalerite – wurtzite nanoparticles by sulfate-reducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 423: 176–184.
- [21] 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): 73–80.
- [22] 李福德, 李昕, 谢翼飞, 等. 微生物去除重金属和砷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 3–12.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Newman D K, Beveridge T J, Morel F M M. Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*[J]. *Applied And Environmental Microbiology*, 1997, 63(5): 2022–2028.
- [26] 欧阳小雪. 用硫酸盐还原菌去除废水中锑的实验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.

Experimental Study on Removal of Arsenic and Antimony from Wastewater by Sulfate Reducing Bacteria

LIU Fengjuan¹, ZHANG Guoping², YU Lezheng³, MA Chao²

(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: To clarify the feasibility of removing arsenic and antimony simultaneously from wastewater by sulfate reducing bacteria (SRB) and whether there were any interactions between arsenic and antimony during the removal process, we set up five groups (two control group, an arsenic treatment group, an antimony treatment group, an arsenic and antimony treatment group) and then compared the differences in the growth of SRB and the difference in the removal rates of arsenic and antimony by SRB in different treatment groups. The results showed that SRB could remove more than 95% of total antimony (Sb(T)), but for total arsenic (As(T)), sulfate reducing bacteria could only remove 6% under the same condition and the same initial concentration. When the two elements coexisted, the removal efficiency of Sb(T) by SRB did not change significantly, but the removal efficiency of As(T) increased significantly. During the treatment process, the aqueous Sb(T) quickly dropped to a much lower concentration and then remained stable, while As(T) decreased slowly and then increased due to the dissolution of the generated precipitate in the later period. In general, sulfate reducing bacteria could remove Sb more efficiently, and the proceeding of removing As was more sensitive to the physical and chemical conditions of the matrix, therefore, it was necessary to explore a more suitable matrix environment to strengthen the removal effect of the two elements.

Key words: sulfate reducing bacteria; arsenic; antimony