

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

张雪霞^{1,2}, 贾永锋^{1*}, 潘蓉蓉^{1,2}, 陈亮^{1,2}, 王新¹, 许丽英¹

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:地下水砷污染的形成机制目前尚不清楚, 普遍认为, 微生物对吸附于铁氧化物表面的 As(V) 以及基质 Fe(III) 的还原是砷释放的主要原因. 本研究中以富集的混合菌群为接种微生物, 以不同比例(Al:Fe 为 1:0、1:1、0:1) 的铁铝氢氧化物为吸附剂, 考察了微生物对吸附于这些载体上的 As(V) 的还原和迁移作用. 结果表明, 接种微生物后, 3 种体系表现出不同程度的 As 释放, 溶液中释放的 As 基本上是 As(III). 在氢氧化铁体系中, 溶解态 As(III) 浓度仅为 60 $\mu\text{g/L}$ 左右, 微生物还原产生的 As(III) 几乎全部存在于固相中; 在 Al:Fe 为 1:1 的铁铝氢氧化物中, 溶解态 As(III) 大约为 1.3 mg/L; 氢氧化铝体系中, 该值为 7.8 mg/L, 约占微生物还原总 As(III) 的 82%. 而未接种的对照组均未检测到 As(III) 以及明显的 As 释放. 本研究还考察了吸附基质铁氧化物的还原对砷迁移的影响, 结果表明, 砷的还原发生在铁还原之前, 铁的还原并没有引起砷的明显释放. 因此, 根据本实验结果推断, 氢氧化铁吸附的 As(V) 的还原及 Fe(III) 的还原很可能不是造成地下水系统中砷释放的主要原因, 而吸附于铝氧化物或其它矿物表面的 As(V) 的还原可能引起了砷向水相迁移.

关键词: 砷; 微生物; 还原; 迁移; 氢氧化铁; 氢氧化铝

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0755-06

Microbial Reduction and Mobilization of Adsorbed Arsenate on Ferric/Aluminum Hydroxides

ZHANG Xue-xia^{1,2}, JIA Yong-feng¹, PAN Rong-rong^{1,2}, CHEN Liang^{1,2}, WANG Xin¹, XU Li-ying¹

(1. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Although the mechanisms of arsenic release into groundwater remain poorly characterized, microbial reduction of As(V) adsorbed on the surface of iron oxides and the reductive dissolution of iron oxides are generally considered to play a key role in the mobilization of arsenic. We investigated the impact of bacterial reduction of adsorbed As(V) on a Al:Fe (1:0, 1:1, 0:1) hydroxides on arsenic mobilization using the mixed bacterial culture. After inoculation, the increase of dissolved As(III) concentration was observed, whereas As(V) was negligible in aqueous phase. Arsenic release for the Al:Fe (1:0, 1:1, 0:1) hydroxides systems was 60 $\mu\text{g/L}$, 1.3 mg/L and 7.8 mg/L respectively. On the contrary, neither reduction nor release of arsenic was observed in the uninoculated groups. Furthermore, the introduction of aluminium may be responsible for the release of arsenic owing to its weaker affinity to As(III). In addition, our results showed that Fe reduction occurred far later than arsenic reduction and mobilization and obvious increase was not observed even after Fe reduction occurred. It suggested that in natural systems, the biotic reduction of As(V) adsorbed on ferric oxides or Fe(III) may not the major cause of arsenic release in sediment or groundwater system as previous works proposed. The reduction of As(V) bound to aluminum oxides or other minerals may play a key role.

Key words: arsenic; microbes; reduction; mobilization; ferrihydrite; aluminum hydroxides

砷污染在世界范围内广泛存在, 已成为国内外普遍关注的环境问题, 尤其是在孟加拉三角洲地区, 地下水中的砷含量高达 1 000 $\mu\text{g/L}$, 由于饮用这种高砷地下水, 致使 3 000 ~ 4 000 万人的健康受到潜在的慢性砷中毒的威胁^[1~4]. 鉴于砷具有很强的生物毒性, 世界卫生组织在 1993 年建议将饮用水中砷含量标准降低为 10 $\mu\text{g/L}$ ^[5], 美国环保署(US-EPA)于 2006 年开始实施这一标准^[6].

前人的研究指出, 在沉积物和土壤中砷主要吸附于各种金属氧化物表面, 尤其是铁、铝和锰氧化物^[3, 7~16]. 例如, Aggett 等^[15]通过考察新西兰某湖底

泥中砷和铁的共存关系, 指出砷与氢氧化铁之间以共沉淀的方式结合在一起. Smedly 等^[16]采用草酸铵提取的方法考察氢氧化铁与砷之间的关系, 结果指出提取到的砷和铁的浓度之间正相关, 证实了砷主要是被氢氧化铁所固定. 铝氧化物对砷的固定也起着重要作用^[17], 在 pH 低于 7.5, 同等摩尔比的条件

收稿日期: 2008-03-24; 修订日期: 2008-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40773076, 40673079); 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 张雪霞(1972~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境微生物技术, E-mail: xuexia.zhang@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: yongfeng.jia@iae.ac.cn

下,氢氧化铝对 As(V) 的吸附能力和氢氧化铁大致相同,但在较高 pH 值条件下,氢氧化铁对 As(III) 的吸附能力更强^[18]。

近十几年来研究人员对地下水、沉积物等体系中砷污染的形成机制进行了详细的研究,结果表明:在厌氧环境中,微生物的作用很容易引起砷从沉积物中的解吸^[19-28],研究人员认为这种释放最主要的原因之一就是铁的还原性溶解造成吸附在铁氧化物表面或者含砷铁矿物中砷的释放。如 Guo 等^[11]曾考察了在还原条件下底泥中砷的释放,指出铁和锰的溶解造成了砷的快速释放。Islam 等^[25]和 Stüben 等^[14]对孟加拉地下水沉积物中的砷释放机制考察的结果指出:随着铁的还原和溶解,砷向周边水体的释放增加。为了阐释地下水体系砷释放的机制,前人利用厌氧微生物在铁氧化物体系中进行了大量研究^[21-22, 29],如 Zobrist 等^[21]分离到的 *Sulfurospirillum barnesii* 能将溶解态的 Fe(III) 和 As(V) 和吸附态的 As(V) 以及作为吸附基质的氢氧化铁还原,造成了 Fe(II) 和 As(III) 向水体的同时释放。Cummings 等^[23]报道的 1 株异化型铁还原菌 *Shewanella alga* BrY,能够还原臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中的铁而将其中的 As(V) 释放到环境中。但以往的研究通常都是在单纯的含砷铁氧化物体系中进行,而且在实验中大都采用较高含量的砷,而对铝或铁铝掺杂(氢)氧化物吸附的较低含量砷的微生物还原及活化的研究相对缺乏。因此,本研究的目的旨在利用富集的砷还原菌群考察厌氧微生物的还原对吸附于铁铝氧化物界面上的低含量砷的还原和迁移作用,以期逐步揭示沉积物和地下水环境中砷的活化迁移和污染形成机制。

1 材料与方法

1.1 无定形铁、铝氢氧化物的合成和砷的吸附

参照文献[30]制备 Al:Fe 摩尔比为 0:1、1:1、1:0 的铁铝氢氧化物。取 500 mL 总计 0.1 mol/L 的 FeCl_3 和 AlCl_3 溶液,滴加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液至 pH 7.5,稳定 1 h,用 1% 的 HCl 调节 pH 至 7.3。另取 0.212 g 的 $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60~70 mL 蒸馏水中,用 HCl 调节 pH 至 7.3,滴加到上述铁、铝氢氧化物溶液中,随时用 HCl 调节 pH 值使之保持在 7.3 左右,pH 值稳定后定容至 1 L,平衡 24 h。4 000 r/min 离心 10 min,弃上清,用蒸馏水重悬沉淀定容至 500 mL。以上所有操作除特殊说明外均在磁力搅拌下进行。

1.2 细菌的富集与培养

基础盐培养基(MSM, g/L): KH_2PO_4 0.14, NH_4Cl 0.5, KCl 0.5, CaCl_2 0.113, NaCl 0.5 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.62,以乳酸钠为碳源,加入 0.02% 酵母提取物作为营养补充,75 mg/L As(V) [以砷酸钠($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)形式加入],微量元素从 1 000 × 浓缩液中加入(mg/L): $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.12, ZnCl_2 0.07, H_3BO_3 0.06, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.025, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.015, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.025 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.5。用 NaOH 调节 pH 至 7.0。

土壤样品取自沈阳冶炼厂旧址,置于厌氧基础盐培养基中于 30℃,150 r/min 避光培养 1 周。以 4% 的接种量接入到含 5 mL 相同培养基的厌氧管中継代培养。经数代培养后形成稳定的砷抗性菌群。实验中所有操作和培养均采用 Hungate^[31] 所描述的厌氧培养技术,转接采用 1 mL 的一次性注射器。

1.3 细菌在吸附了砷的铁铝氢氧化物培养基中的培养

取上述制备的铁铝氢氧化物 5 mL,再取 1.25 × 的无机盐培养基(不加砷,pH 7.0)20 mL 置于 50 mL 具塞厌氧瓶中,充高纯氮除氧。121℃ 灭菌后于 170 r/min,30℃ 摇床中平衡 24 h。样品组取液体培养的种子液 1 mL 接种,于 170 r/min,30℃ 摇床中避光培养,对照组不接种。

1.4 分析方法

为避免样品氧化,取样操作在厌氧操作箱中进行。样品摇匀后取 5 mL 悬浊液过 0.22 μm 滤膜,滤液用于分析溶解态的 Fe(II)、Fe(T)(总铁)、As(III) 和 As(T)(总砷)浓度。另取 2.5 mL 悬浊液加入同体积的 1 mol/L HCl,密闭,在 30℃,170 r/min 摇床中溶解 1 h,分析总 Fe(II) 和总 As(III) 浓度。

砷的形态测定:用 0.4 mol/L 的柠檬酸钠-柠檬酸缓冲液(pH 4.5)稀释待测样品,用原子荧光光谱仪(AFS-2202,北京海光公司)测定 As(III) 浓度,在上述条件下,只有 As(III) 能够转化为 AsH_3 并被原子吸收仪器检测出来。As(T) 的测定需先将 As(V) 还原为 As(III),在比色管中加入 10% 体积的预还原剂(含 5% 硫脲和 5% 抗坏血酸的混合溶液),加入样品后用 5% HCl 定容,反应数小时后用原子荧光光谱仪测定。

铁的形态测定:采用邻菲罗啉分光光度法测定 Fe(II),原子吸收光谱法分析 Fe(T)。

2 结果与讨论

2.1 微生物对吸附于不同介质上的砷的还原动力

学曲线

如图 1 所示,微生物对吸附于不同摩尔比的铁铝氢氧化物上砷的还原趋势相同,但最终的还原程度有所差异.培养 17.5 d 后 3 组样品中砷的还原均达到平衡,氢氧化铁体系中砷的还原程度最大,约 11.2 mg/L 的 As(V)被还原为 As(III);氢氧化铝体系中砷的还原程度最低,只有 9.5 mg/L 的 As(V)被还原;摩尔比为 1:1 的铁铝氢氧化物对砷的还原程度介于两者之间为 10.4 mg/L.未接种的对照组中未检测到 As(III),可见吸附于铁铝氢氧化物介质上砷的还原是由微生物还原引起的.

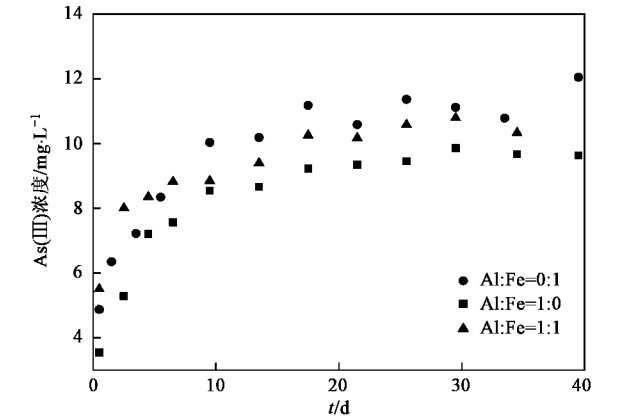


图 1 微生物对吸附于铁、铝氢氧化物介质上砷的还原动力学曲线

Fig.1 Microbial reduction dynamical curve of arsenic in the presence of 1:0, 1:1 and 0:1 Al:Fe hydroxides media

由上述结果可知,在 As(V)初始浓度均为 15 mg/L 的 3 组体系中,实验终了时,任何一组实验中砷都未被完全还原.原因之一可能是新鲜制备的铁和铝的氢氧化物易于聚合,在聚合过程中一些吸附于铁铝氢氧化物表面的 As(V)会被包埋在聚合物内部,并随着时间的延长与铁铝氢氧化物形成亲和力很强的表面络合物^[21],砷的解析和向外扩散成为砷还原的速度限制步骤.其二,微生物对砷的还原存在 2 种途径:呼吸代谢机制和解毒机制.参与这 2 种还原机制的酶分别存在于细胞间质、细胞膜或者细胞质中^[32],因此只有溶解形式或者吸附于聚合物外表面的 As(V)能被还原,聚合物内部的 As(V)由于细菌无法接触而不能被还原.

图 1 还指出铝的加入明显降低了砷的还原速率和还原程度.这可能是由于氢氧化铁的表面积比氢氧化铝的表面积大^[33],使得更多被吸附的砷能够暴露于外表面被微生物还原.Masue 等^[34]的研究结果也指出随着 Al:Fe 摩尔比的增加,As(V)在铁铝氢

氧化物表面的吸附量会减少,因此可以得出在铁铝氢氧化物的混合物中吸附于氢氧化铁表面的 As(V)会比氢氧化铝表面的多,也就是说在铁铝氢氧化物体系中微生物能够接触到的 As(V)要比氢氧化铝体系的多.此外,氢氧化铝中的铝不会被微生物所利用,而在聚合物表面的铁会被微生物利用,这可能会造成聚合物的不稳定,使更多的砷暴露于聚合物的外表面而被微生物还原.

2.2 微生物的还原作用对吸附于不同介质上的砷的迁移性影响

图 2 给出了在微生物作用下,吸附于不同介质上的砷向溶液中迁移的动力学曲线,从各组溶解态的 As(T)浓度和 As(III)的浓度数值的对比可以看出,水相中的砷均以 As(III)的形式存在,而 As(V)依然被铁铝氢氧化物吸附,没有向周边释放.

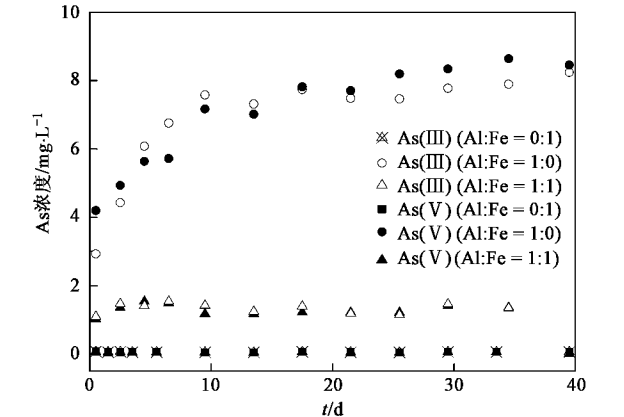


图 2 在铁、铝氢氧化物不同体系中溶解态砷浓度变化曲线

Fig.2 Dynamical curve of dissolved arsenic concentration in the presence of 1:0, 1:1 and 0:1 Al:Fe hydroxides media

图 2 还指出在 3 种不同的铁铝氢氧化物体系中,砷向水相的释放差异明显.在氢氧化铁体系中,溶解态 As 浓度一直维持在 60 μ g/L 左右,对照图 1 可以看出几乎全部的砷都被氢氧化铁吸附,砷的释放非常低;而在氢氧化铝体系中,生成的 As(III)几乎全部释放到水相,培养 17.5 d 后,总 As(III)浓度只比溶解态 As(III)浓度高约 1.7 mg/L,表明实验终了时在细菌全部还原得到的 9.5 mg/L 的 As(III)中,只有 1.7 mg/L 的 As(III)被氢氧化铝所吸附;在摩尔比为 1:1 的铁铝氢氧化物体系中,图 2 的结果表明氢氧化铁的存在大大减小了 As(III)的释放,平均维持在 1.3 mg/L 左右.

在未接种的对照组中,并未检测到 As(III),As(V)向溶液中的释放也非常少.氢氧化铁体系中,砷含量低于检出限;Al:Fe 摩尔比为 1:1 的铁铝氢氧

化物体系中,溶解态砷浓度约为 25 $\mu\text{g/L}$; 氢氧化铝体系中,这一数值约为 75 $\mu\text{g/L}$. 由此可知,非生物因素引起的砷释放非常低,砷向周边环境的释放主要是由于微生物的还原作用引起的 As(III) 释放.

上述结果指出当氢氧化铝被引入实验体系时, As(III) 向水溶液的释放明显增加,这可能是由于氢氧化铝对 As(III) 的吸附能力较弱的缘故. Goldberg 等^[33]的研究指出 As(V) 在氢氧化铝或氢氧化铁表面形成亲和力较强的内层吸附; As(III) 在氢氧化铁表面同时形成内层和外层吸附,但在氢氧化铝表面只形成外层吸附,这就使 As(III) 极易从氢氧化铝表面解吸. Masue 等^[34]对 As(V) 和 As(III) 在 Al:Fe 的摩尔比不同的数种铁铝氢氧化物上的吸附性能进行了考察,指出当铝的含量增加时, As(III) 的吸附就会减少; 只有氢氧化铝时, As(III) 的吸附几乎可以忽略不计. 本研究在氢氧化铝体系中所做的微生物对砷的还原实验也证实了这一结论,但在氢氧化铁体系中,微生物还原得到的几乎全部 As(III) 又再次被氢氧化铁所吸附. 在 Al:Fe 摩尔比为 1:1 的铁铝氢氧化物体系中,释放到水相中的 As(III) 不足氢氧化铝体系中水相中 As(III) 浓度的一半,证明了氢氧化铁对 As(III) 的较强的再吸附能力. 虽然 Dixit^[7] 和 Raven^[8] 等的研究结果显示 As(III) 和 As(V) 在氢氧化铁表面的吸附量是相近的,但本实验的结果却与以前在微生物作用下有关砷释放的研究结果相同, As(III) 的释放要比 As(V) 更快、更多. 由以上结果分析可以得出: 砷在环境中的迁移不是由生物还原或者非生物的物理化学单方面作用的结果,而是两方面共同作用的结果.

2.3 铁的还原对吸附于不同介质上的砷的迁移性影响

对于作为砷的主要吸附剂的铁氧化物的还原是否是砷向环境释放的主要原因,前人的研究一直存在着争论^[35~38]. 为此,本实验对砷吸附载体中铁的还原进行了考察,如图 3 所示. 结果显示在氢氧化铁体系中培养 21.5 d 后才观察到 Fe(II) 浓度的明显增加; 在 Al:Fe 为 1:1 的铁铝氢氧化物体系中,铁的还原更晚,需培养 29.5 d 后才检测到 Fe(II) . Islam^[25]、Stüben^[14]、Horneman^[35] 和 van Geen^[36] 等曾对孟加拉地区的地下水沉积物培养,考察砷释放的机制,得出了铁的还原性溶解造成砷向环境释放的结论. 但本实验的结果(如图 2 和图 3)指出砷的还原发生在铁的还原之前,并且即使在铁开始还原并向溶液释放之后,实验中也未观察到砷的还原以及

向溶液中释放的显著增加. 在未接种的对照组中,未检测到 Fe(II) ,表明无论是砷还是铁的还原均是微生物作用的结果.

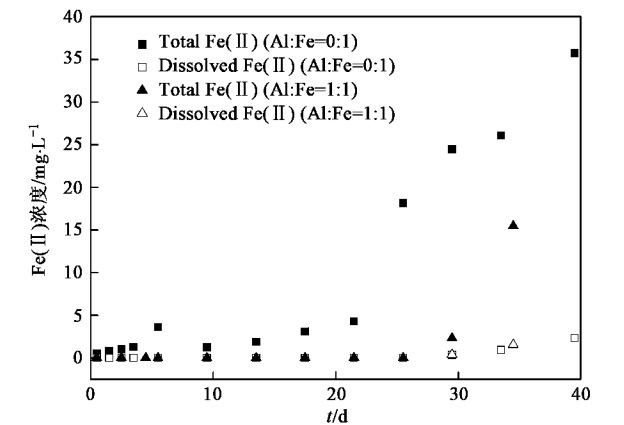


图 3 微生物对氢氧化铁和 Al:Fe 为 1:1 的铁铝氢氧化物体系中铁的还原动力学曲线
Fig.3 Microbial reduction dynamical curve of iron in the presence of 0:1 and 1:1 Al:Fe hydroxides media

因此,由本实验的结果可以得出:环境中存在一些微生物能够在厌氧环境中直接借助还原砷而不是铁达到迁移砷的目的,吸附的砷对铁氧化物表面位点的覆盖可能阻碍微生物对铁的作用;其次,图 3 指出铝的介入延迟了铁的还原,也同时降低了铁的还原速率,但提高了 As(III) 向周边释放的能力.

3 结论

(1) 本实验在厌氧条件下研究了混合砷还原菌群对吸附态砷的还原和迁移能力,结果显示接种细菌的培养基中的 As(V) 能够很快被还原为 As(III) ,并且同时能够观察到砷以 As(III) 的形式向水相中的释放,该结果指出微生物的还原作用引起了砷向环境的释放.

(2) 据报道在环境中铁铝氧化物对砷的吸附起到了重要的固定砷的作用. 因此,本实验采用 3 种不同摩尔比的铁铝氢氧化物(Al:Fe 为 1:0、1:1、0:1)考察微生物作用下它们对砷的还原作用和迁移能力的影响. 在氢氧化铁介质中,还原后的 As(III) 又再次被氢氧化铁吸附,向水相中的释放量非常低;但当铝被引入后, As(III) 的释放明显增加,尤其在氢氧化铝体系中,几乎全部的 As(III) 均被释放出来. 该结果表明在环境中,吸附于铝氧化物表面的 As(V) 的还原可能对砷的释放起着重要作用.

(3) 本实验中,砷的还原发生在铁还原之前. 该结果说明环境中砷释放的主要原因不是 Fe(III) 的

还原性溶解,而是微生物对砷的还原和不同吸附剂对砷吸附能力差距共同作用的结果。

参考文献:

- [1] Nickson R, McArthur J, Burgess W, *et al.* Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater [J]. *Nature*, 1998, **395**: 338.
- [2] Ng J C, Wang J, Shraim A. A global health problem caused by arsenic from natural sources [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1353-1359.
- [3] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Appl Geochem*, 2002, **17**: 517-568.
- [4] Nordstrom D K. Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water [J]. *Science*, 2002, **296**: 2143-2145.
- [5] WHO. Guidelines for drinking-water quality: Recommendations[M]. (Second edition). Volume 1, World Health Organisation, Geneva, 1993. 174.
- [6] USEPA. National Primary Drinking Water Regulations: arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring [J]. *Fed Regist*, 2001, **66**(14): 6976-7066.
- [7] Dixit S, Hering J G. Comparison of As(V) and As(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 4182-4189.
- [8] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 344-349.
- [9] Meng X G, Bang S, Korfiatis G P. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride [J]. *Water Res*, 2000, **34**: 255-1261.
- [10] Sullivan K A, Aller R C. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, **60**: 1465-1477.
- [11] Guo T Z, DeLaune R D, Patrick W H. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment [J]. *Environ Internat*, 1997, **23**: 305-316.
- [12] Lenoble V, Bouras O, Deluchat V, *et al.* Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides [J]. *J Colloid Interf Sci* 2002, **255**: 52-58.
- [13] Anawar H M, Akai J, Komaki K, *et al.* Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes [J]. *J Geochem Explor*, 2003, **77**: 109-131.
- [14] Stiben D, Berner Z, Chandrasekharan D, *et al.* Arsenic enrichment in groundwater of West Bengal, India: geochemical evidence for mobilization of As under reducing conditions [J]. *Appl Geochem* 2003, **18**: 1417-1434.
- [15] Aggett J, Kriegman M R. The extent of formation of arsenic(III) in sediment interstitial waters and its release to hypolimnetic waters in Lake Ohakuri [J]. *Water Res*, 1988, **22**: 407-411.
- [16] Smedley P L, Kinniburgh D G, Macdonald D M J, *et al.* Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina[J]. *Appl Geochem*, 2005, **20**: 989-1016.
- [17] Manning B A, Goldberg S. Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on soils [J]. *Soil Sci*, 1997, **162**: 886-895.
- [18] Edwards M, Patel S, McNeill L, *et al.* Considerations in As analysis and speciation [J]. *J Am Water Works Assoc*, 1998, **90**: 103-113.
- [19] Ahmann D, Roberts A L, Krumholz L R, *et al.* Microbe grows by reducing arsenic [J]. *Nature (London)*, 1994, **371**: 750.
- [20] OremLand R S, Stolz J F. The ecology of arsenic [J]. *Science*, 2003, **300**: 939-944.
- [21] Zobrist J, Dowdle P R, Davis J A, *et al.* Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**: 4747-4753.
- [22] Ahmann D, Krumholz L K, Hemond H F, *et al.* Microbial Mobilization of Arsenic from Sediments of the Aberjona Watershed [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 2923-2930.
- [23] Cummings D E, Caccavo F Jr, Fendorf S, *et al.* Arsenic Mobilization by the Dissimilatory Fe(III)-Reducing Bacterium *Shewanella alga* BrY [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 723-729.
- [24] Cummings D E, March A W, Bostick B, *et al.* Evidence for Microbial Fe(III) Reduction in Anoxic, Mining-Impacted Lake Sediments (Lake Coeur d'Alene, Idaho) [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2000, **66**: 154-162.
- [25] Islam F S, Gault A G, Boothman C, *et al.* Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments [J]. *Nature*, 2004, **430**: 68-71.
- [26] McGeehan S L, Naylor D V. Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, **58**: 337-342.
- [27] McGeehan S L. Arsenic sorption and redox reactions: Relevance to transport and remediation [J]. *J Environ Sci Health Part A-Environ Sci Engineer*, 1996, **31**(9): 2319-2336.
- [28] Reynolds J G, Naylor D V, Fendorf S E. Arsenic sorption in phosphate-amended soils during flooding and subsequent aeration [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1999, **63**: 1149-1156.
- [29] Langner H W, Inskeep W P. Microbial Reduction of Arsenate in the Presence of Ferric hydroxides [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**: 3131-3136.
- [30] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization [M]. New York: Wiley-VCH, 1991.
- [31] Hungate R E. A roll tube method for cultivation of strict anaerobes [A]. In: Norris J R, Ribbons D W. (eds). *Methods in microbiology*, vol 3B [C]. New York: Academic press, 1969. 117-132.
- [32] Silver S, Phung L T. Genes and Enzymes Involved in Bacterial Oxidation and Reduction of Inorganic Arsenic [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2005, **71**: 599-608.
- [33] Goldberg S, Johnston C T. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2001, **234**: 204-216.
- [34] Masue Y, Loeppert R H, Kramer T A. Arsenate and Arsenite Adsorption and Desorption Behavior on Coprecipitated Aluminum:

- Iron Hydroxides [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 837-842.
- [35] Horneman A, van Geen A, Kent E D V, *et al.* Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions, Part I : Evidence from sediment profiles [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, **68**: 3459-3473.
- [36] van Geen A, Rose J, Thorai S, *et al.* Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II : Evidence from sediment incubations [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, **68**: 3475-3486.
- [37] Kocar B D, Herbel M J, Tufano K J, *et al.* Contrasting Effects of Dissimilatory Iron (III) and Arsenic (V) Reduction on Arsenic Retention and Transport [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 6715-6721.
- [38] Pedersen H D, Postma D, Jakobsen R. Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, **70**: 4116-4129.