

硫酸盐还原菌脱硫弧菌 S5 还原硫酸盐和重金属 Cr(VI)的性质分析

吴雨菲, 孙军柯, 庞安冉, 汪艳蓉, 刘森, 刘洪艳*

天津科技大学 海洋与环境学院, 天津

吴雨菲, 孙军柯, 庞安冉, 汪艳蓉, 刘森, 刘洪艳. 硫酸盐还原菌脱硫弧菌 S5 还原硫酸盐和重金属 Cr(VI)的性质分析[J]. 微生物学报, 2025, 65(11): 5022-5036.

WU Yufei, SUN Junke, PANG Anran, WANG Yanrong, LIU Miao, LIU Hongyan. Properties of *Desulfovibrio* sp. S5 in reducing sulfate and Cr(VI)[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2025, 65(11): 5022-5036.

摘要: 硫酸盐还原菌因其独特的还原能力可在还原硫酸盐的同时去除重金属, 在重金属污染修复领域具有应用潜力。【目的】从海洋沉积物中分离出高效的硫酸盐还原菌株, 探究其还原特性及其在 Cr(VI)污染修复中的应用前景。【方法】通过富集筛选获得一株高效硫酸盐还原菌, 分析该菌株的硫酸盐还原效率、Cr(VI)去除效率, 以及在环境胁迫(如 pH、硫酸盐浓度、重金属浓度)条件下的菌株代谢响应特性。利用该菌株制备生物硫铁复合材料, 并采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪分析生物硫铁复合材料的表征特性, 探索该生物硫铁复合材料在 Cr(VI)污染修复中的可行性。【结果】经鉴定菌株 S5 为脱硫弧菌(*Desulfovibrio* sp.), GenBank 登录号为 OR140726。菌株 S5 的蛋白质浓度和硫酸盐还原过程符合 S 型曲线; 该菌株具有一定的耐酸性, 在 pH 为 5.0 的培养条件下, 其 OD_{600} 值和硫酸盐还原率分别可达 0.16 ± 0.01 和 $(83.71\pm 1.49)\%$ 。该菌株在硫酸盐浓度为 0.5–1.3 g/L 范围内均能表现出硫酸盐还原能力, 最高还原率可达 $(92.27\pm 1.20)\%$; 在 Cr(VI)浓度为 10–30 mg/L 条件下, 菌株 S5 具有高效的 Cr(VI)去除能力。然而, 当 Cr(VI)浓度高于 30 mg/L 时 Cr(VI)去除率显著下降。基于菌株 S5 制备的生物硫铁复合材料具有富含 C=O、N-H、Fe-S 等官能团及多孔隙、非晶态等表征特性, 在较高 Cr(VI)浓度范围内 Cr(VI)去除率无显著差异, 均在 85% 以上。【结论】菌株 *Desulfovibrio* sp. S5 是一株具有高效硫酸盐还原能力和 Cr(VI)去除能力的菌株, 以其制备的生物硫铁复合材料能够克服较高 Cr(VI)浓度的限制, 保持较高的 Cr(VI)去除率, 在 Cr(VI)污染修复方面具有明显优势。研究结果为硫酸盐还原菌应用于 Cr(VI)污染环境的生物修复提供了基础和科学依据。

关键词: 硫酸盐还原菌; 分离鉴定; 生物硫铁复合材料; 硫酸盐还原; Cr(VI)去除

资助项目: 国家自然科学基金(42306106)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (42306106).

*Corresponding author. E-mail: hongyanliu1214@163.com

Received: 2025-04-09; Accepted: 2025-06-20; Published online: 2025-07-14

Properties of *Desulfovibrio* sp. S5 in reducing sulfate and Cr(VI)

WU Yufei, SUN Junke, PANG Anran, WANG Yanrong, LIU Miao, LIU Hongyan*

College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin, China

Abstract: Sulfate-reducing bacteria (SRB) with unique reductive capabilities enable simultaneous sulfate reduction and heavy metal removal, demonstrating potential in heavy metal pollution remediation. **[Objective]** To isolate efficient SRB strains from marine sediments and investigate their reductive characteristics and application prospects in Cr(VI) contamination remediation. **[Methods]** We enriched and screened out an efficient SRB strain and systematically analyzed its sulfate reduction efficiency, Cr(VI) removal efficiency, and metabolic responses under environmental stressors (such as pH, sulfate concentration, and heavy metal concentration). This strain was then used to synthesize biological iron sulfide composite, the physicochemical characteristics of which were then investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Furthermore, the feasibility of applying the biological iron sulfide composite in the remediation of Cr(VI)-contaminated environments was explored. **[Results]** Strain S5 was identified as *Desulfovibrio* sp. with GenBank accession number OR140726. Its protein concentration and sulfate reduction followed an S-shaped curve. This strain exhibited a certain degree of acid tolerance, with the OD_{600} and sulfate reduction rate reaching 0.16 ± 0.01 and $(83.71 \pm 1.49)\%$ at pH 5.0, respectively. The strain exhibited sulfate reduction capability in the presence of 0.5–1.3 g/L sulfate, achieving a maximum reduction rate of $(92.27 \pm 1.20)\%$. In the presence of 10–30 mg/L Cr(VI), strain S5 demonstrated efficient Cr(VI) removal. However, when the Cr(VI) concentration was higher than 30 mg/L, the Cr(VI) removal rate of this strain decreased significantly. The biological iron sulfide composite prepared based on strain S5 was porous, amorphous, and rich in functional groups such as C=O, N–H, and Fe–S, and its Cr(VI) removal rates were above 85% and did not differ significantly when exposed to Cr(VI) at high concentrations. **[Conclusion]** *Desulfovibrio* sp. S5 is a strain with high efficiency of sulfate reduction and Cr(VI) removal, and the biological iron sulfide composite prepared with it can overcome the limitation of higher Cr(VI) concentration and maintain high Cr(VI) removal rate, which has obvious advantages in the remediation of Cr(VI) pollution. The results of this study can provide a scientific basis for the application of SRB in the bioremediation of Cr(VI)-polluted environments.

Keywords: sulfate-reducing bacteria; isolation and identification; biological iron sulfide composite; sulfate reduction; Cr(VI) removal

硫酸盐是由硫酸根离子(SO_4^{2-})与金属离子结合形成的化合物,广泛存在于天然水体和工业废水中^[1]。世界卫生组织(world health organization, WHO)规定硫酸盐的临界浓度为

250 mg/L,最大允许浓度为 400 mg/L^[2]。然而,制革、电镀、冶金和采矿等行业的废水中硫酸盐浓度通常高于这个范围。García 等^[3]研究发现,工业酸性矿井水的硫酸盐浓度为

400–500 mg/L。Talinli^[4]研究的制革废水的硫酸盐浓度为 1 200–2 000 mg/L。大多数硫酸盐浓度过高的废水通常伴随有重金属污染问题^[5]。Gu 等^[6]研究发现铅酸电池的废电解液经熟石灰沉淀和碳酸化过程处理后，废水中仍然存在相对高浓度的硫酸盐(约 3 000 mg/L)和重金属 Pb、Cd。韩国日光矿区释放的废水中硫酸盐、Fe 和 Mn 的含量分别为 1 997、440 和 14.30 mg/L^[7]。这些含硫酸盐和重金属废水的不当排放造成了严重的环境风险和健康风险^[8]。

硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)是一类在厌氧条件下能够将硫酸盐还原为硫化物的微生物，广泛分布于盐湖、温泉、油田地下水、淡水沉积物等厌氧环境中。硫酸盐还原菌的代谢产物硫化物能与重金属离子结合形成金属硫化物沉淀，从而有效去除硫酸盐和重金属污染^[9]。硫酸盐还原菌因具备环境友好、操作简便和成本低等优点，在去除硫酸盐和重金属方面受到研究者的广泛关注^[10]。蔡云等^[11]从酸性煤矸石堆场分离出的硫酸盐还原菌枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*) S-19 能够同时去除 48.25% 的硫酸盐离子和 88.40% 的重金属离子。陈新等^[12]利用硫酸盐还原菌 AISXC21Q 还原硫酸盐和重金属铀，硫酸盐和铀的去除率可达到 95% 左右。由此可见，硫酸盐还原菌在生长过程中可利用硫酸盐作为电子受体，并通过生成的硫化物固定重金属，从而实现硫酸盐的还原和重金属的转化，可应用于处理含硫酸盐和重金属污染的废水^[13]。

重金属 Cr(VI)在水中主要以 CrO_4^{2-} 形式存在，具有较强的氧化性，硫酸盐还原菌可以通过还原作用去除 Cr(VI)^[14]。在硫酸盐还原菌处理硫酸盐和重金属 Cr(VI)污染的过程中硫酸盐和 Cr(VI)的浓度是重要影响因素。孔赞等^[15]发现硫酸盐还原菌 SRB-X2 在硫酸盐浓度为 200 mg/L 时硫酸盐还原率为 95.60%，随着硫酸盐浓度升至 1 000 mg/L 时 SRB-X2 的硫酸盐还原率降低为 67.50%。王浩东等^[16]研究表明，当

Cr(VI)浓度为 10 mg/L 时硫酸盐还原菌对 Cr(VI)的去除率可达到 100%，当 Cr(VI)浓度为 50 mg/L 时去除率仅为 40%。由此可见，硫酸盐还原菌的生长代谢受到硫酸盐浓度和 Cr(VI)浓度的影响，特别是硫酸盐浓度和 Cr(VI)浓度过高时会通过抑制关键酶活性干扰菌株代谢过程，导致去除效率下降。实际上，微生物在处理包括重金属在内的污染物时都会遇到类似的问题^[17]。霍鹏等^[18]发现，硫酸盐浓度过高会对产酸菌、产甲烷菌、厌氧氨氧化菌、硫酸盐型厌氧氨氧化菌、硝化细菌等产生毒害和抑制作用。张晓青等^[19]研究发现，Pb(II)浓度是影响耐铅菌株 NY-3 去除重金属 Pb(II)的重要因素，当 Pb(II)浓度低于 100 mg/L 时去除率大于 90%，而当 Pb(II)浓度为 300 mg/L 时去除率仅为 22.30%。这种污染物浓度与微生物活性的负相关性限制了微生物的规模化应用。

为了突破污染物浓度对微生物活性的限制瓶颈，研究者利用微生物制备生物复合材料去除污染物^[20]。在处理 Cr(VI)污染时生物复合材料提供了一种可行的替代方案^[21]。Watts 等^[22]基于 Fe(III)还原细菌硫还原地杆菌(*Geobacter sulfurreducens*)合成的生物纳米磁铁矿(biogenic nano-magnetite, BNM)能够显著去除 Cr(VI)。研究发现亚铁氧化酸硫杆状菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)和黄铁矿结合时可以显著增强对 Cr(VI)的去除作用^[23]。谢翼飞等^[24]发现基于硫酸盐还原菌制备的生物硫铁复合材料可以处理含 Cr(VI)废水。生物硫铁复合材料由 FeS 等硫铁活性组分、硫酸盐还原菌及其代谢产物组成^[25]。其中，FeS 作为核心成分具有较强的还原能力，可将 Cr(VI)还原为 Cr(III)，形成低溶解度的 Cr(III)硫化物沉淀，从而实现 Cr(VI)的有效去除^[26]。该材料兼具生物活性与材料稳定性优势，但其制备过程与菌种种属有关，去除 Cr(VI)过程依赖于硫铁组分的化学还原与生物还原的协同耦合机制。相比之下，目前关于生物硫铁复合材料去除 Cr(VI)的机制研究还有限，为了进一步

提高 Cr(VI)去除效率需要进一步分析材料性质及 Cr(VI)去除机制^[27]。

本研究从海洋沉积物中分离鉴定得到一株硫酸盐还原菌 S5, 对其生长条件进行优化并测定该菌株的硫酸盐还原能力。在分析 Cr(VI)浓度对菌株 Cr(VI)去除效率影响的基础上, 通过制备生物硫铁复合材料探索其去除 Cr(VI)的应用范围, 以期拓宽微生物法同步去除硫酸盐和 Cr(VI)的应用场景提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 菌株来源

本研究以渤海天津海域潮间带沉积物(水深约 10 m)为研究材料, 采集样品后立即带回实验室, 置于 4 °C 冰箱保存以供后续实验使用。

1.1.2 培养基

液体培养基 (g/L): 乳酸钠 3.5, MgSO₄ · 7H₂O 0.3, NH₄Cl 1.0, Na₂SO₄ 0.3, CaCl₂ · 7H₂O 0.1, 酵母浸汁 1.0。加入的 FeSO₄ · 7H₂O 作为指示剂, 固体培养基加入 2% 的琼脂粉。

1.2 菌株的富集筛选及分离

准确称取 10 g 沉积物置于烧杯中, 采用热休克(80 °C 10 min)方法选择性富集目标菌株^[28]。随后将其接种于装有 100 mL 液体培养基的厌氧瓶中, 盖好瓶塞, 充氮气 10 min, 置于 35 °C、150 r/min 培养 72 h 后, 测定蛋白质浓度和硫酸盐浓度, 分析其硫酸盐还原能力, 重复传代培养 3 次。最后以蛋白质浓度高低及硫酸盐还原能力大小为指标, 富集硫酸盐还原菌群。硫酸盐还原菌的纯化分离采用三层平板法: 在超净工作台向培养皿倒入一层固体培养基, 待其完全凝固后用平板涂布分离法将菌液接种于固体培养基上; 待菌液干燥后倒入第二层固体培养基, 使其完全覆盖第一层平板; 待第二层完全凝固后, 最后倒入一层无菌石蜡, 于 35 °C 倒

置培养 72 h。之后挑选培养基中出现的黑色单菌落作为候选菌株, 将菌落分别接种于装满培养基的厌氧螺口管中, 置于厌氧培养罐(Thermo Fisher Scientific 公司)内, 于 35 °C 培养 72 h 后, 测定蛋白质浓度和硫酸盐浓度, 重复上述接种和培养步骤, 直至获得硫酸盐还原菌纯菌株。

1.3 菌株鉴定

将分离得到的纯菌株 S5 接种于液体培养基, 35 °C 培养 72 h 后, 利用革兰氏染色、光学显微镜和扫描电子显微镜进一步观察菌株 S5 的细胞形态。

菌株的基因组 DNA 提取参照细菌样本基因组 DNA 提取试剂盒(北京兰杰柯科技有限公司)说明书进行。采用 16S rRNA 基因通用引物 27F (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') 和 1492R (5'-GGTTACCTTGTTACGACTT-3') 进行 PCR 扩增。PCR 反应体系(20 μL): DNA 模板 1 μL, PCR buffer 5 μL, 上、下游引物(10 μmol/L)各 1 μL, dNTPs 1 μL, Taq 酶(5 U/μL) 1 μL, ddH₂O 10 μL。PCR 反应条件: 95 °C 4 min; 94 °C 30 s, 56 °C 30 s, 72 °C 2 min, 共 30 个循环; 72 °C 10 min。PCR 产物经 1% 琼脂糖凝胶电泳检测后, 送北京六合华大基因科技有限公司测序。测序结果在 NCBI 数据库中进行 BLAST 同源性比对分析, 利用 MEGA 12 构建系统发育树。

1.4 菌株 S5 的硫酸盐还原能力及其影响因素

为分析培养时间、pH 值和硫酸盐浓度对菌株 S5 硫酸盐还原性质的影响, 分别设置培养时间间隔为 24、48、60、72、84 h, pH 值为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0, 硫酸盐浓度为 0.0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5 g/L。按 1% 接种量将菌株接种于厌氧螺口管(装满培养基), 置于厌氧培养罐内, 培养温度为 35 °C。分析培养时间的影响时分别于不同时间点取样, 测定菌株的生长指标 OD₆₀₀、蛋白质浓度及硫酸

盐还原率；分析 pH 值与硫酸盐浓度的影响时均培养至 72 h，测定菌株生长指标 OD_{600} 、蛋白质浓度及硫酸盐还原率，分析硫酸盐还原性质，每组实验重复 3 次。

1.5 对重金属 Cr(VI) 的去除能力

1.5.1 菌株 S5 去除重金属 Cr(VI)

为探究 Cr(VI) 浓度对菌株 S5 去除 Cr(VI) 性质的影响，预先将培养基 Cr(VI) 浓度分别调整至 0、10、20、30、40、50、60、80 mg/L。培养至 72 h 后测定 Cr(VI) 去除率，分析菌株对 Cr(VI) 的去除能力，每组实验重复 3 次。

1.5.2 生物硫铁复合材料去除重金属 Cr(VI)

生物硫铁复合材料的合成：取 1 mL 菌株 S5 的菌液，接种于含液体培养基的 100 mL 厌氧瓶中。为促进菌株代谢产生的 S^{2-} 与外源添加的 Fe^{2+} 充分反应，制备高效的生物硫铁复合材料， Fe^{2+} 与 SO_4^{2-} 按物质的量比 1:1 加入 $FeCl_2$ 粉末，其中 SO_4^{2-} 浓度为 0.9 g/L^[29]。35 °C 厌氧培养 72 h 后，将培养物 10 000 r/min 离心 5 min，所得沉淀物真空干燥 24 h，干燥后的黑色粉末即为生物硫铁复合材料粗提物。

利用扫描电子显微镜观察生物硫铁复合材料表面；采用 X 射线衍射仪(XRD, Shimadzu 公司)对生物硫铁复合材料的晶体结构进行表征；采用傅里叶变换红外光谱分析仪(FTIR, Bruker Optics 公司)对生物硫铁复合材料的官能团进行表征。硫化亚铁的预处理条件、表征方法均与生物硫铁复合材料一致。

为探究 Cr(VI) 浓度对生物硫铁复合材料去除 Cr(VI) 的影响，依据生物硫铁复合材料投加量对 Cr(VI) 去除率的结果选择 700 mg/L 作为实验投加量。将生物硫铁复合材料按 700 mg/L 加入到浓度分别为 20、40、60、80、100、200 mg/L 的 Cr(VI) 溶液中，25 °C、120 r/min 振荡 60 min 后测定 Cr(VI) 去除率，分析生物硫铁复合材料对不同浓度 Cr(VI) 的去除能力，每组实验重复 3 次。

1.6 数据分析方法

硫酸盐还原率采用公式(1)计算，Cr(VI) 去除率采用公式(2)计算。

$$R_1 = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100\% \quad (1)$$

$$R_2 = (C_3 - C_4) / C_3 \times 100\% \quad (2)$$

式中： R_1 为硫酸盐还原率(%)， C_1 为初始硫酸盐浓度(g/L)， C_2 为结束时硫酸盐浓度(g/L)； R_2 为 Cr(VI) 去除率(%)， C_3 为初始 Cr(VI) 浓度(mg/L)， C_4 为结束时 Cr(VI) 浓度(mg/L)。

试验数据均采用 SPSS 27.0 进行单因素方差分析， $P < 0.001$ 表示结果具有极显著差异， $P < 0.05$ 表示结果具有显著差异，并使用 Origin 2024 软件绘制图表。 OD_{600} 利用分光光度法测定。蛋白质浓度、硫酸盐浓度、Cr(VI) 浓度分别采用考马斯亮蓝染色法^[30]、硫酸钡比浊法^[31]、二苯碳酰二肼分光光度法^[32]测定。

2 结果与分析

2.1 硫酸盐还原菌的分离鉴定

以海洋沉积物富集的硫酸盐还原混合菌群为材料，以蛋白质浓度和硫酸盐还原率为筛选指标，采用三层平板法分离筛选厌氧硫酸盐还原菌。根据五轮筛选结果，选择蛋白质浓度和硫酸盐还原率均最高的菌株 S5-5-5-3-3 作为后续实验菌株，简称为菌株 S5。为确定菌株 S5 的形态学特征对其进行了革兰氏染色和光学形态观察。革兰氏染色结果呈阴性，在光学显微镜下菌株 S5 形态一致。采用扫描电子显微镜观察其形态，如图 1 所示。菌株 S5 细胞呈短杆状弧型，菌体长度为 1.00–2.50 μm ，宽度约为 0.50 μm 。

将测序所得的 16S rRNA 基因序列提交至 NCBI 数据库进行 BLAST 比对，并使用 MEGA 12 软件以邻接法构建系统发育树，随后在 GenBank 进行注册，登录号为 OR140726。如图 2 所示，菌株 S5 与普通脱硫弧菌属成员 *Desulfovibrio* sp. A2 (AY770382.1) 的 16S rRNA 基因序列相似性最高，达 99.93%。结合形态学

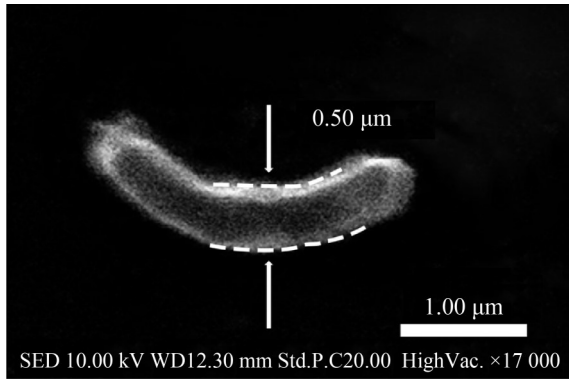


图1 扫描电子显微镜下菌株S5的细胞形态
 Figure 1 Cell morphology of strain S5 under scanning electron microscope.

特征与分子鉴定结果, 可确定菌株 S5 属于脱硫弧菌属成员, 将其命名为 *Desulfovibrio* sp. S5。

2.2 菌株 S5 的硫酸盐还原性质及影响因素

2.2.1 菌株 S5 的硫酸盐还原性质

不同培养时间下硫酸盐还原菌 S5 的生长、蛋白质浓度和硫酸盐还原率如图 3 所示。从图 3 可以看出, 培养 24 h 时菌株生长缓慢, 蛋白

质浓度和硫酸盐还原率均处于较低水平; 培养 24–48 h 之间菌株 S5 的生长指标 OD_{600} 极显著上升 ($P < 0.001$), 48 h 时达到峰值, 为 0.26 ± 0.04 , 48 h 后 OD_{600} 下降, 菌株 S5 开始进入衰亡期; 培养 24–72 h 之间菌株的蛋白质浓度和硫酸盐还原率极显著上升 ($P < 0.001$), 在 72 h 时达到峰值, 分别为 (124.98 ± 7.04) mg/L 和 $(97.70 \pm 0.01)\%$, 72 h 后蛋白质浓度下降, 硫酸盐还原率无显著差异。

整个过程中, 硫酸盐还原率与菌株的蛋白质浓度呈现相同趋势, 这表明两者存在明显耦联作用。菌株 S5 的蛋白质浓度与硫酸盐还原率的相关性拟合曲线如图 4 所示。对菌株 S5 的蛋白质浓度和硫酸盐还原率分别进行 S 型函数拟合、线性拟合和指数拟合分析, 通过对比拟合系数 R^2 , 发现 S 型拟合 > 指数拟合 > 线性拟合。由此可见, 菌株 S5 的蛋白质浓度对硫酸盐还原率的影响符合 S 型曲线方程。在生长初期蛋白质浓度较低, 硫酸盐还原率也处于较低水平; 在指数生长期蛋白质浓度随生长指标 OD_{600} 的增加而增加, 菌株 S5 的还原能力也随之增强; 当

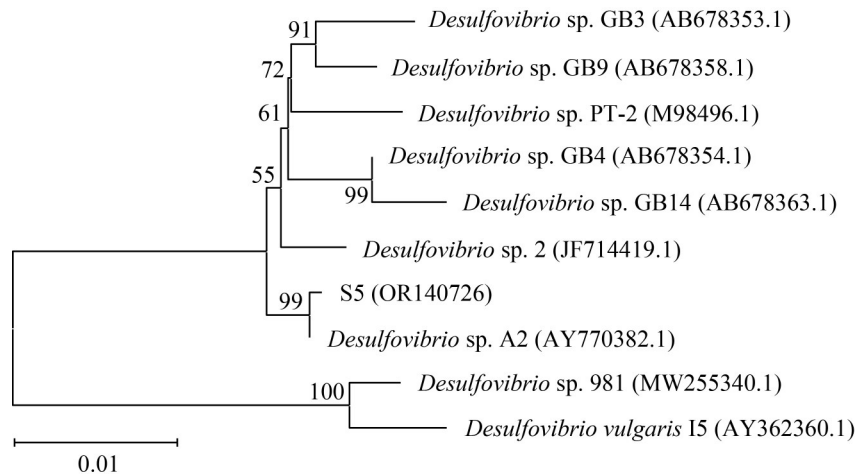


图2 菌株S5基于16S rRNA基因序列构建的系统发育树。GenBank登录号标注在括号内; 分支节点上的自展值表示1 000次重复的百分比; 刻度条代表每个碱基位置的替换数。

Figure 2 Phylogenetic tree of strain S5 based on 16S rRNA gene sequence. The GenBank accession number is indicated in parentheses; The bootstrap value on a branch node represents the percentage of 1 000 repetitions; The scale bar represents the number of substitutions per base position.

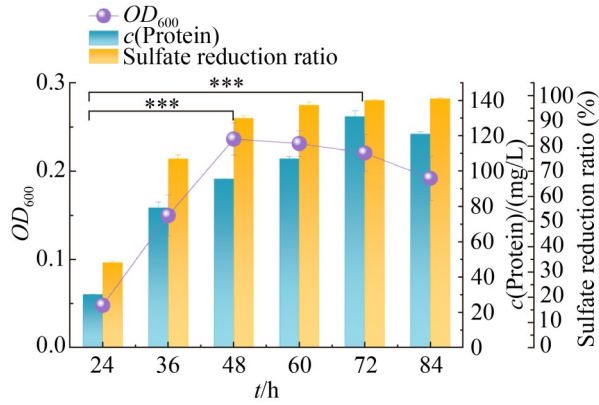


图3 培养时间对菌株S5的生长、蛋白质浓度和硫酸盐还原率的影响

Figure 3 Effect of incubation time on growth, protein concentration, and sulfate reduction rate of strain S5. ***: $P < 0.001$.

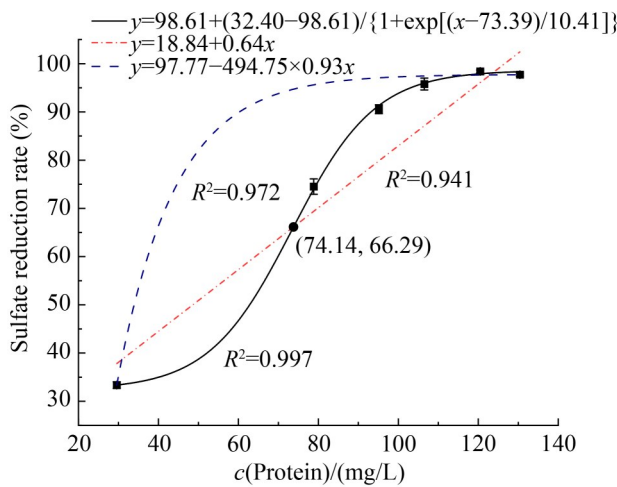


图4 蛋白质浓度与硫酸盐还原率相关性拟合曲线

Figure 4 Fitted curve of correlation between protein concentration and sulfate reduction rate.

蛋白质浓度达到一定阈值时菌株进入生长衰亡期，硫酸盐还原率增长平缓。这可能是因为参与硫酸盐还原途径的相关酶在一定浓度下达到饱和，酶活性不再随蛋白质浓度增加而显著提高^[33]。S型曲线的方程为 $y = 98.61 + \frac{32.40 - 98.61}{1 + \exp(\frac{x - 73.39}{10.41})}$ 。其中，曲线的上限、下限、

转折点分别为 $L_{\max} = 98.61$ 、 $L_{\min} = 32.40$ 、 $x_0 =$

73.39，曲线的斜率 $k = 10.41$ ，代表曲线的陡峭程度。 k 值越大，曲线越陡峭，意味着菌株的硫酸盐还原能力对蛋白质浓度的变化越敏锐，即菌株利用硫酸盐作为电子受体进行生长和硫酸盐还原的效率越高^[34]。

2.2.2 pH对菌株S5硫酸盐还原性质的影响

不同pH值下菌株S5的生长、蛋白质浓度和硫酸盐还原率如图5所示。在设定的pH范围内菌株S5的生长指标 OD_{600} 、蛋白质浓度和硫酸盐还原率均呈现先上升后下降的趋势。pH值对生长指标 OD_{600} 的影响具有显著差异，当pH值为6.0时生长指标 OD_{600} 达到峰值，为 0.21 ± 0.01 。当pH值为4.0时菌株S5的蛋白质浓度和硫酸盐还原率均处于较低水平。当pH值为5.0和6.0时蛋白质浓度和硫酸盐还原率极显著增加 ($P < 0.001$)，但pH值为5.0和6.0之间无显著差异，且pH值为6.0时蛋白质浓度和硫酸盐还原率达到峰值，分别为 (141.43 ± 5.67) mg/L 和 $(88.21 \pm 3.80)\%$ 。随着pH值继续增加，蛋白质浓度和硫酸盐还原率开始下降，当pH值为9.0时蛋白质浓度和硫酸盐还原率降至最低。

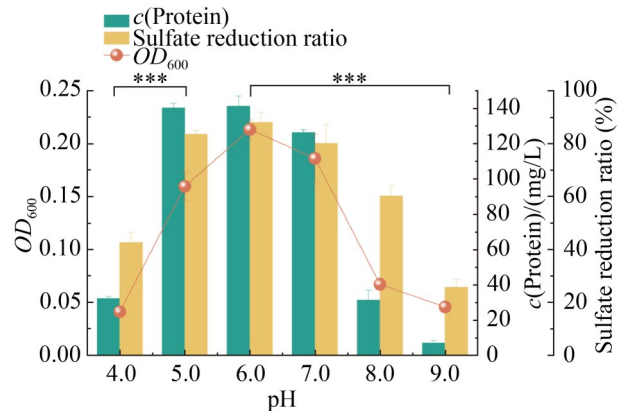


图5 pH对菌株S5的生长、蛋白质浓度和硫酸盐还原率的影响

Figure 5 Effect of pH on growth, protein concentration and sulfate reduction rate of strain S5. ***: $P < 0.001$.

2.2.3 硫酸盐浓度对菌株 S5 硫酸盐还原性质的影响

不同硫酸盐浓度下菌株 S5 的生长、蛋白质浓度和硫酸盐还原率如图 6 所示。在设定的硫酸盐浓度范围内，菌株 S5 的生长指标 OD_{600} 、蛋白质浓度和硫酸盐还原率均呈现先上升后下降的趋势，且添加硫酸盐的实验组的 OD_{600} 、蛋白质浓度和硫酸盐还原率均高于不添加硫酸盐的对照组。相较于不添加硫酸盐的对照组，当硫酸盐浓度为 0.1–1.1 g/L 时菌株的生长指标 OD_{600} 、蛋白质浓度和硫酸盐还原率均极显著上升 ($P < 0.001$)，并在硫酸盐浓度为 1.1 g/L 时达到峰值，分别为 (0.48 ± 0.01) 、 (184.65 ± 2.24) mg/L 和 $(92.27 \pm 1.20)\%$ ，随后逐渐下降。

2.3 菌株 S5 去除重金属 Cr(VI)

Cr(VI)浓度对菌株 S5 Cr(VI)去除率的影响如图 7 所示。在设定的 Cr(VI)浓度范围内，随着 Cr(VI)浓度的增加 Cr(VI)去除率呈现逐渐下降

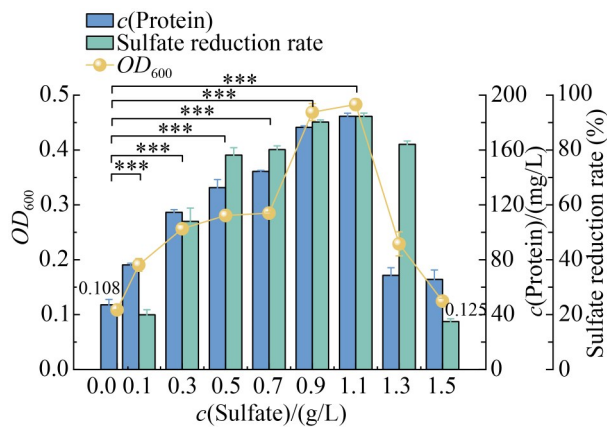


图6 硫酸盐浓度对菌株S5的生长、蛋白质浓度和硫酸盐还原率的影响。0.108和0.125分别为菌株S5在硫酸盐浓度为0 g/L和1.5 g/L时的生长指标 OD_{600} 值。

Figure 6 Effect of sulfate concentration on growth, protein concentration, and sulfate reduction rate of strain S5. ***: $P < 0.001$. 0.108 and 0.125 represent the OD_{600} values of strain S5 under sulfate concentrations of 0 g/L and 1.5 g/L, respectively.

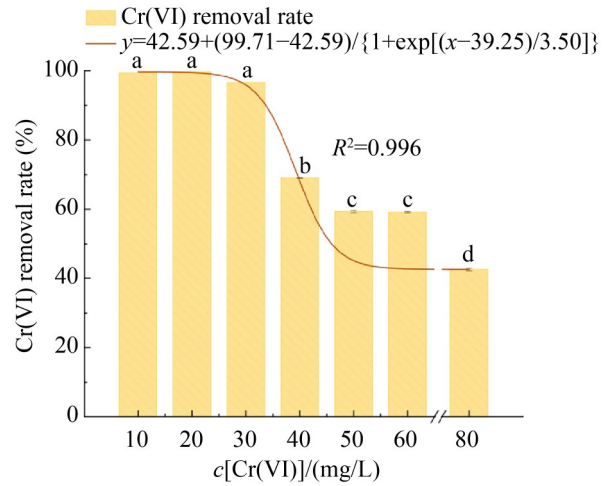


图7 Cr(VI)浓度对菌株S5 Cr(VI)去除率的影响

Figure 7 Effect of Cr(VI) concentration on the removal rate of Cr(VI) by strain S5. The difference of small letters is significant ($P < 0.05$).

的趋势。当 Cr(VI)浓度在 10–30 mg/L 范围时 Cr(VI)去除率均无显著差异(用相同字母 a 表示)，Cr(VI)去除率均达到 95.00% 以上。当 Cr(VI)浓度为 40 mg/L 时 Cr(VI)去除率显著下降(用字母 b 表示)，为 $(69.09 \pm 0.14)\%$ 。当 Cr(VI)浓度为 80 mg/L 时 Cr(VI)去除率下降到最低(用字母 d 表示)，为 $(42.59 \pm 0.34)\%$ 。

对 Cr(VI)浓度和 Cr(VI)去除率进行相关拟合分析，符合 S 型曲线方程，S 型曲线的方程为 $y = 42.59 + \frac{99.71 - 42.59}{1 + \exp(\frac{x - 39.25}{3.50})}$ ， R^2 值为 0.996。

代表 Cr(VI)去除率， x 代表 Cr(VI)浓度，曲线的上限、下限、转折点、斜率分别为 $L_{\max} = 99.71$ 、 $L_{\min} = 42.59$ 、 $x_0 = 39.25$ 、 $k = 3.50$ 。 Δy (菌株 S5) = $L_{\max} - L_{\min} = 57.12$ 代表 Cr(VI)去除率在不同 Cr(VI)浓度条件下的最大变化量。 Δy 越大说明 Cr(VI)去除率随 Cr(VI)浓度变化越显著，即菌株 S5 的 Cr(VI)去除率易受到 Cr(VI)浓度的影响。

2.4 生物硫铁复合材料去除重金属 Cr(VI)

2.4.1 生物硫铁复合材料表征特性

基于硫酸盐还原菌制备的生物硫铁复合材

料的扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 图像如图 8 所示。以化学合成的硫化亚铁作为对照组, 当放大倍数为 800 倍时生物硫铁复合材料呈不规则形状分布。与硫化亚铁相比, 生物硫铁复合材料的表面更粗糙, 颗粒大小更小且更均匀。当放大倍数为 6 500 倍时生物硫铁复合材料呈鳞片状, 有明显的孔隙。

基于 *Desulfovibrio* sp. S5 制备的生物硫铁复合材料的 X 射线衍射图谱 (XRD) 如图 9 所示。依据 JCPDS 数据库里硫化亚铁的标准衍射卡片 (PDF#75-2165), 可见生物硫铁复合材料在 $2\theta=30.940^\circ$ 、 35.020° 、 42.461° 、 47.558° 出现了硫化亚铁的衍射峰, 另外生物硫铁复合材料还存在 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{F}$ 、 $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 等的衍射峰。这表明生物硫铁复合材料并非单一硫化亚铁的

简单产物, 而是一种含硫和铁的混合物^[35]。正是硫和铁的存在使生物硫铁复合材料具有一定的去除能力^[27]。此外, 生物硫铁复合材料的衍射峰表现出多个弱强度峰和宽峰, 这可能是由于其结晶度较差^[36]。由此可见, 生物硫铁复合材料的结晶度较差, 主要以非晶态的硫铁混合物存在。

基于 *Desulfovibrio* sp. S5 制备的生物硫铁复合材料的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 如图 10 所示。通过比较两组红外光谱发现图谱的整体峰形无显著变化, 这表明硫化亚铁与生物硫铁复合材料表面的官能团种类无明显差异。硫化亚铁中出现 C-H、C=O 和 N-H 等官能团, 这可能与其在预处理过程中接触菌液有关。在 $3\ 400\text{--}3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处硫化亚铁和生物硫铁复合材料均表现出吸收峰, 峰位置出现轻微的位

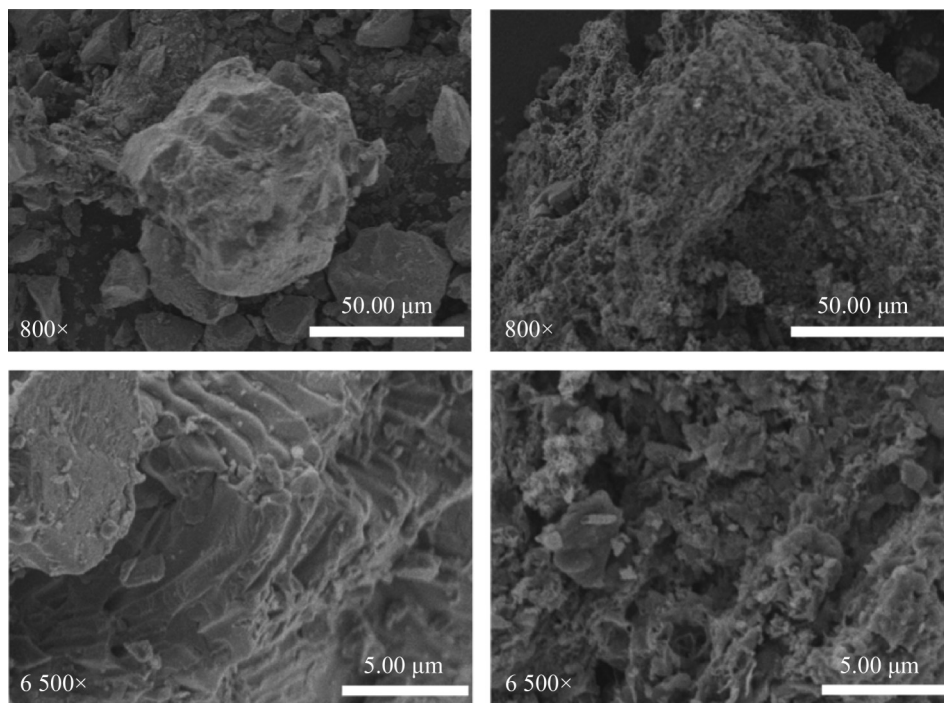


图8 生物硫铁复合材料的SEM图。A: 放大倍数为800倍的硫化亚铁; B: 放大倍数为800倍的生物硫铁复合材料; C: 放大倍数为6 500倍的硫化亚铁; D: 放大倍数为6 500倍的生物硫铁复合材料。

Figure 8 SEM images of biological iron sulfide composites. A: Pyrite with a magnification of 800 times; B: Biological iron sulfide composites with a magnification of 800 times; C: Pyrite with a magnification of 6 500 times; D: Biological iron sulfide composites with a magnification of 6 500 times.

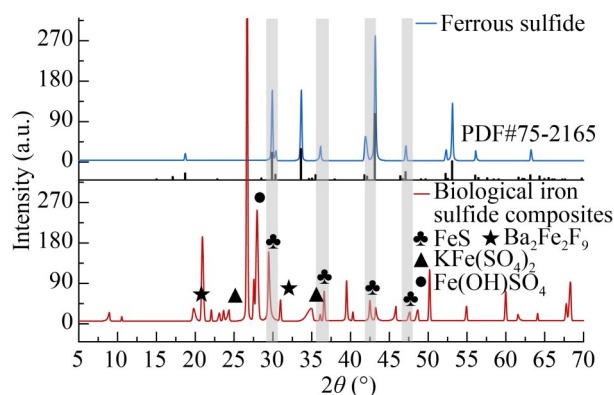


图9 生物硫铁复合材料的XRD图谱
Figure 9 XRD spectra of biological iron sulfide composites.

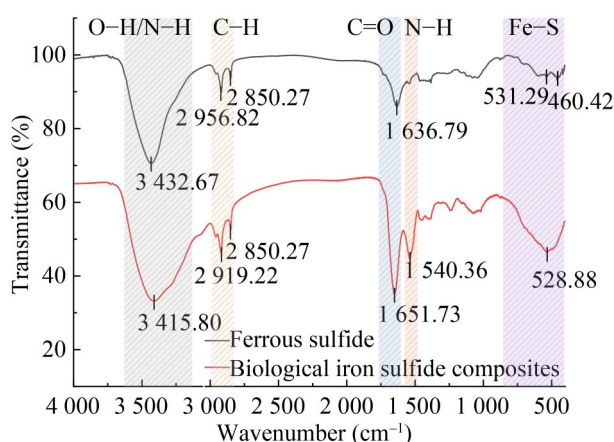


图10 生物硫铁复合材料的FTIR图谱
Figure 10 FTIR spectra of biological iron sulfide composites.

移，这是由于 O-H 和 N-H 的伸缩振动；在 3 000–2 800 cm^{-1} 处 2 种物质峰形较为一致，生物硫铁复合材料的峰强增强，其 C-H 的不对称伸缩峰从 2 956.82 cm^{-1} 红移至 2 919.22 cm^{-1} ，这可能是由于生物硫铁复合材料样品含有更多的多糖；在 1 730–1 640 cm^{-1} 处观察到的吸收峰归因于羰基 C=O 的伸缩振动；在 1 640–1 540 cm^{-1} 处观察到的吸收峰是蛋白质酰胺 II 带的伸缩振动峰；在 800–450 cm^{-1} 处出现的吸收峰常与 Fe-S 键的振动相关，Fe-S 键是硫化亚铁的重要特征^[37]。生物硫铁复合材料在 1 651.73 cm^{-1} 、

1 540.36 cm^{-1} 和 528.88 cm^{-1} 处的吸收峰振动强度强于硫化亚铁，说明生物硫铁复合材料中 C=O、N-H、Fe-S 的官能团数量更多^[38]。

2.4.2 Cr(VI)浓度对生物硫铁复合材料去除 Cr(VI)的影响

Cr(VI)浓度对生物硫铁复合材料去除 Cr(VI)的影响如图 11 所示。当 Cr(VI)浓度在 20–40 mg/L 范围内时 Cr(VI)去除率无显著差异(用相同字母 a 表示)。当 Cr(VI)浓度在 80–200 mg/L 范围内时 Cr(VI)去除率保持在 85% 左右，无显著差异(用相同字母 c 表示)。在 Cr(VI)浓度为 20 mg/L 时菌株 S5 和生物硫铁复合材料均展现出超过 90% 的高效 Cr(VI)去除能力；然而，当 Cr(VI)浓度增加至 80 mg/L 时菌株 S5 的 Cr(VI)去除率显著下降至 40% 左右，相比之下，生物硫铁复合材料仍能维持约 85% 的去除率，显示出更强的耐 Cr(VI)能力。

对 Cr(VI)浓度和 Cr(VI)去除率进行相关拟合分析，符合 S 型曲线方程，S 型曲线的方程为

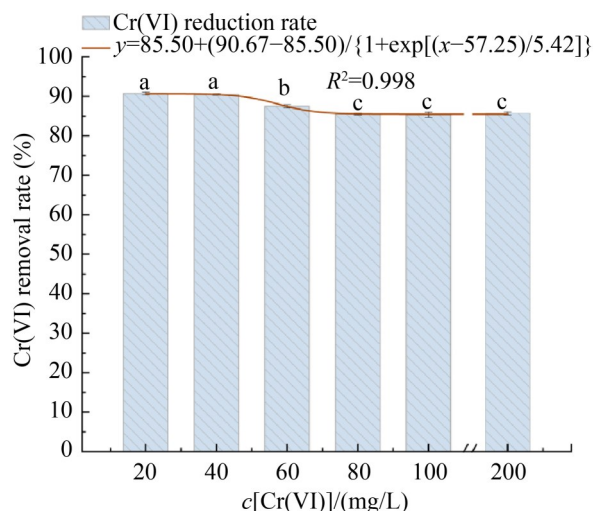


图11 Cr(VI)浓度对生物硫铁复合材料Cr(VI)去除率的影响

Figure 11 Effect of Cr(VI) concentration on Cr(VI) removal in biological iron sulfide composites. The difference of small letters is significant ($P < 0.05$).

$$y = 85.50 + \frac{90.67 - 85.50}{1 + \exp\left(\frac{x - 57.25}{5.42}\right)}, R^2 \text{ 值为 } 0.998。 \text{ 曲}$$

线的上限、转折点、斜率分别为 $L_{\max}=90.67$ 、 $x_0=57.25$ 、 $k=5.42$ 。曲线的下限 $L_{\min}=85.50$ ，说明在 Cr(VI)浓度为 20–200 mg/L 范围内 Cr(VI)去除率均保持在 85.50% 以上。 Δy (生物硫铁复合材料) = $L_{\max} - L_{\min} = 5.17$ 显著小于 Δy (菌株 S5) = 57.12，即与菌株 S5 相比，生物硫铁复合材料的 Cr(VI)去除率不易受到 Cr(VI)浓度的影响。

3 讨论

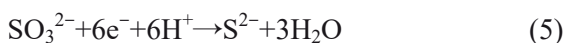
菌株的硫酸盐还原速率受环境质子浓度的影响。硫酸盐还原是一个消耗质子的过程，在较高的质子浓度下菌株通过消耗培养液中的质子提高了硫酸盐还原速率。然而，质子浓度过高会抑制硫酸盐还原菌的生长和还原能力，这是因为质子能与细胞中的酶相互作用，影响菌体活动^[39]。根据硫酸盐还原途径， SO_4^{2-} 首先消耗 ATP 被激活为 APS，反应式见(3)。



生成的 APS 在 APS 还原酶的作用下继续转化为 SO_3^{2-} 和 AMP，反应式见(4)。



SO_3^{2-} 中硫原子拥有自由电子对，得到 6 个电子被还原为 S^{2-} ，反应式见(5)。



Janyasuthiwong 等^[40]研究表明，在 pH 7.0 时硫酸盐还原菌的还原率为 74.40%，而在 pH 5.0 时仅为 50.40%。周天然等^[41]也发现，pH 值过低会抑制硫酸盐还原菌的硫酸盐还原率，当 pH 为 7.0 时菌株的硫酸盐还原率为 84.77%，而当 pH 为 5.0 时硫酸盐还原率仅为 55.74%。本研究中菌株 S5 在 pH 7.0 时硫酸盐还原率为 (80.27±7.07)%，当 pH 5.0 时硫酸盐还原率为 (83.71±1.49)%，菌株在 pH 5.0 时表现出较高的硫酸盐还原能力，具有一定的耐酸性，适用于较低 pH 条件下的废水处理。

硫酸盐浓度同样会影响菌株的硫酸盐还原性质。当硫酸盐浓度过高时硫酸盐还原菌会产生大量硫化物，这些硫化物会对菌株自身造成毒害，进而导致硫酸盐还原率下降^[12]。孙晓宇等^[42]发现，硫酸盐浓度会影响硫酸盐还原效果，当硫酸盐浓度为 0.8–1.6 g/L 时硫酸盐还原率在 60% 以上；当硫酸盐浓度提升到 1.6 g/L 时硫酸盐还原率只有 50% 左右。在本研究中菌株也受硫酸盐浓度的影响，在硫酸盐浓度为 0.5–1.3 g/L 范围内菌株 S5 都能还原硫酸盐；当硫酸盐浓度提升到 1.5 g/L 时硫酸盐还原率只有 (17.46±0.01)%。随着硫酸盐浓度的增加，菌株的硫酸盐还原率呈现先上升后下降的趋势，符合产物抑制模型的特征^[43]，这限制了其在处理硫酸盐污染中的规模化应用。

硫酸盐还原菌可通过分泌还原酶直接去除 Cr(VI)，也可通过生成硫化物间接去除 Cr(VI)^[44]。无论是直接去除 Cr(VI)还是间接去除 Cr(VI)，硫酸盐还原菌去除 Cr(VI)都会受到 Cr(VI)浓度的制约。Han 等^[45]利用硫酸盐还原菌污泥去除 Cr(VI)时发现，随着 Cr(VI)浓度的增加硫酸盐还原菌污泥的 Cr(VI)去除率显著降低。韩建均等^[46]利用从污泥及 Cr(VI)污染土壤中分离的硫酸盐还原菌脱硫脱硫弧菌 (*Desulfovibrio desulfuricans*) S-7 去除 Cr(VI)，当 Cr(VI)浓度较低时能够去除 Cr(VI)，但当 Cr(VI)浓度增加到 100 mg/L 时菌株的生长代谢完全受到抑制。这可能是由于重金属 Cr(VI)不仅会引起菌体内酶变性影响菌株生长，还会导致菌体产生活性氧 (reactive oxygen species, ROS)，损害细胞并干扰代谢过程^[47]。由此可见，Cr(VI)浓度是硫酸盐还原菌去除重金属 Cr(VI)的关键因素，其限制了硫酸盐还原菌去除 Cr(VI)的应用范围。

为突破 Cr(VI)浓度对硫酸盐还原菌生长代谢的限制，研究者制备了生物硫铁复合材料以实现 Cr(VI)的高效去除。Yu 等^[48]利用基于希瓦氏菌属 (*Shewanella*) MR-1 制备的生物硫铁复合材料去除 Cr(VI)，当 Cr(VI)浓度增加到

1 000 $\mu\text{mol/L}$ 时生物硫铁复合材料的 Cr(VI) 去除率保持在 70% 左右。Yang 等^[49] 基于梭菌属 (*Clostridium*) YY 制备的生物硫铁复合材料在 Cr(VI) 浓度为 1 923 $\mu\text{mol/L}$ 时 Cr(VI) 去除率最高可达 78.27%。在本研究中, 基于菌株 *Desulfovibrio* sp. S5 制备的生物硫铁复合材料, 在 Cr(VI) 浓度为 20–200 mg/L (约为 40–4 000 $\mu\text{mol/L}$) 范围内 Cr(VI) 去除率均在 85% 以上。不同生物硫铁复合材料的 Cr(VI) 去除效率不同, 这可能与制备生物硫铁复合材料的菌株来源不同有关。与硫酸盐还原菌去除 Cr(VI) 相比, 采用生物硫铁复合材料不仅能避免高浓度 Cr(VI) 对菌株的毒害, 还能更高效地去除重金属 Cr(VI), 这可能和生物硫铁复合材料的结构相关。在本研究中, 通过 SEM 观察生物硫铁复合材料具有多孔隙的特点, 孔隙多说明能提供更多的反应位点, 这有助于生物硫铁复合材料去除 Cr(VI)^[50]。通过 XRD 分析, 生物硫铁复合材料具有非晶态的特点。非晶态的材料因原子排列无序, 表面存在大量悬空键、空位及未饱和配位点, 显著增加了反应活性位点密度^[51]。通过 FTIR 分析, 生物硫铁复合材料能高效去除 Cr(VI), 这可能与官能团 Fe–S 有关。Fe–S 具有强还原性, 可将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 生成低溶解度的 Cr(III) 硫化物沉淀。此外, 生物硫铁复合材料里的 C=O、N–H 等官能团可能与 FeS 协同作用, 从而增强对 Cr(VI) 的去除能力^[52]。由此可见, 生物硫铁复合材料凭借其多孔隙、非晶态结构以及丰富的官能团(如 C=O、N–H、Fe–S 等)等特点实现了对高浓度 Cr(VI) 的高效去除, 展现了其在重金属污染治理中的应用潜力。

在污染治理领域, 材料的制备成本是评估其实际应用价值的重要依据之一^[53]。与硫酸盐还原菌、活性炭等常见修复材料相比, 生物硫铁复合材料在功能性与经济性方面展现出更优的综合表现。硫酸盐还原菌培养成本较低(市场价约 7–15 元/L), 但其对高浓度 Cr(VI) (>100 mg/L) 耐受性差, 易导致活性下降或失活^[46]。活性炭

虽价格低廉(市场价约 3 600–9 000 元/t), 但其作用机制以物理吸附为主, 缺乏选择性, 再生成本较高^[54]。生物硫铁复合材料虽需控制厌氧条件并添加少量 Fe^{2+} , 但其原料来源广泛、工艺简便。本研究所用培养基成本约为 10 元/L, FeCl_2 粉末成本约 0.72 元/L, 整体成本约 17.87 元/g, 具备良好的经济性和规模化应用潜力。通过优化原材料选择、改进生产工艺、实现规模化与自动化控制等方法可进一步降低生物硫铁复合材料的生产成本, 提升其经济性与规模化应用潜力。

4 结论

从海洋沉积物中分离出一株硫酸盐还原菌, 为脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*), 将其命名为 *Desulfovibrio* sp. S5。菌株 S5 的生长和硫酸盐还原过程符合 S 型曲线, 最高可达(97.70 \pm 0.01)%, 说明菌株 S5 具有高效的硫酸盐还原能力。菌株 S5 能适应一定的酸性环境及硫酸盐浓度范围。当 pH 范围为 5.0–7.0, 硫酸盐浓度范围为 0.5–1.3 g/L 时菌株均能正常生长并表现出良好的硫酸盐还原能力。菌株 S5 能够去除重金属 Cr(VI), 但当 Cr(VI) 浓度超过 30 mg/L 时 Cr(VI) 去除率显著下降。基于此, 利用菌株 S5 制备的生物硫铁复合材料因具备富含 C=O、N–H、Fe–S 等官能团及多孔隙、非晶态等表征特性, 在 Cr(VI) 浓度为 200 mg/L 内均能够保持 85% 以上的高效 Cr(VI) 去除能力。这表明菌株 *Desulfovibrio* sp. S5 兼具高效的硫酸盐还原能力和重金属修复潜力, 其制备的生物硫铁复合材料在高浓度重金属污染修复中展现出更大的应用潜力, 为该类污染治理提供了可行方案。研究结果可拓宽硫酸盐还原菌种质资源, 为硫酸盐还原菌在微生物环境治理方面的应用提供实验支持, 并为将来生物硫铁复合材料的广泛应用作出了贡献。

作者贡献声明

吴雨菲: 数据收集与监督、数据分析、执行调研、完成呈现、撰写文章、编辑、撰写;

孙军柯：数据收集与监督、执行调研、提供资源、软件程序、验证；庞安冉：提供资源、软件程序、审阅；汪艳蓉：数据收集与监督、执行调研、方法论、验证；刘森：提出概念、数据收集与监督、执行调研、方法论；刘洪艳：提出概念、获得基金、方法论、项目管理、提供资源、监督管理、审阅。

作者利益冲突公开声明

作者声明不存在任何可能会影响本文所报告工作的已知经济利益或个人关系。

参考文献

- [1] 李宽峰, 吴鹏, 沈耀良, 徐融, 张海芹. 含硫酸盐废水处理研究现状与展望[J]. 水处理技术, 2013, 39(11): 17-22. LI KF, WU P, SHEN YL, XU R, ZHANG HQ. Development and prospects of the sulfate wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(11): 17-22 (in Chinese).
- [2] VISSER TJK, MODISE SJ, KRIEG HM, KEIZER K. The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration[J]. *Desalination*, 2001, 140(1): 79-86.
- [3] GARCÍA C, MORENO DA, BALLESTER A, BLÁZQUEZ ML, GONZÁLEZ F. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria[J]. *Minerals Engineering*, 2001, 14(9): 997-1008.
- [4] TALINLI I. Pretreatment of tannery wastewaters[J]. *Water Science and Technology*, 1994, 29(9): 175-178.
- [5] GOPI KIRAN M, PAKSHIRAJAN K, DAS G. An overview of sulfidogenic biological reactors for the simultaneous treatment of sulfate and heavy metal rich wastewater[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158: 606-620.
- [6] GU S, FU BT, AHN JW. Simultaneous removal of residual sulfate and heavy metals from spent electrolyte of lead-acid battery after precipitation and carbonation[J]. *Sustainability*, 2020, 12(3): 1263.
- [7] LEE G, HAN J, JANG M, KIM M. Long-term treatment of acid mine drainage by alkali diffusion ceramic reactor: simultaneous metal removal mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134186.
- [8] NAZ S, FAZIO F, HABIB SS, NAWAZ G, ATTAULLAH S, ULLAH M, HAYAT A, AHMED I. Incidence of heavy metals in the application of fertilizers to crops (wheat and rice), a fish (common carp) pond and a human health risk assessment[J]. *Sustainability*, 2022, 14(20): 13441.
- [9] 胡语婕, 余跃惠, 张凡, 孙珊珊, 董浩. 高温油藏生物膜内硫酸盐还原菌的腐蚀机理及防治策略[J]. 微生物学通报, 2022, 49(8): 3435-3450. HU YJ, SHE YH, ZHANG F, SUN SS, DONG H. Corrosion mechanism of sulfate-reducing bacteria in biofilms in high-temperature oil reservoirs and inhibition strategies[J]. *Microbiology China*, 2022, 49(8): 3435-3450 (in Chinese).
- [10] 韩建均, 柴陆军, 张娟, 梁雪杰. 硫酸盐还原菌原位修复六价铬污染土壤[J]. 化工环保, 2020, 40(6): 613-618. HAN JJ, CHAI LJ, ZHANG J, LIANG XJ. *In situ* remediation of hexavalent chromic-contaminated soil with sulfate-reducing bacteria[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020, 40(6): 613-618 (in Chinese).
- [11] 蔡云, 朱琦, 胡振琪. 某硫酸盐还原菌株的分离及其在煤矸石山酸化污染修复中的应用[J]. 金属矿山, 2023(7): 254-260. CAI Y, ZHU Q, HU ZQ. Isolation of an SRB strain and its application in remediation of coal gangue acidification pollution[J]. *Metal Mine*, 2023(7): 254-260 (in Chinese).
- [12] 陈新, 刘亚洁, 陈宏亮, 赵贝, 刘森, 孙占学, 陈箭光, 徐屹群. 一株硫酸盐还原菌脱硫固铀性能及其固铀稳定性研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(6): 154-162. CHEN X, LIU YJ, CHEN HL, ZHAO B, LIU M, SUN ZY, CHEN JG, XU YQ. Study on the performance of desulfurization and uranium fixation by a strain of sulfate-reducing bacteria and the stability of uranium fixation[J]. *Nonferrous Metals (Smelting)*, 2024(6): 154-162 (in Chinese).
- [13] BARBOSA LP, COSTA PF, BERTOLINO SM, SILVA JCC, GUERRA-SÁ R, LEÃO VA, TEIXEIRA MC. Nickel, manganese and copper removal by a mixed consortium of sulfate reducing bacteria at a high COD/sulfate ratio[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2014, 30(8): 2171-2180.
- [14] ALAM R, McPHEDRAN K. Applications of biological sulfate reduction for remediation of arsenic: a review[J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 932-944.
- [15] 孔赞, 叶建龙, 杜昊臻, 李哲天, 鲁浩, 贺武明, 廉晶晶, 陈奇. 硫酸盐还原菌的分离纯化及脱硫性能研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2022, 19(4): 68-74. KONG Y, YE JL, DU HZ, LI ZT, LU H, HE WM LIAN JJ, CHEN Q. Isolation and purification of sulfate-reducing bacteria and desulfurization performance[J]. *Journal of Changjiang University (Natural Science Edition)*, 2022, 19(4): 68-74 (in Chinese).
- [16] 王浩东, 李群, 杨琦. SRB去除废水中Cr(VI)的动力学和热力学研究[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S2): 37-42. WANG HD, LI Q, YANG Q. Kinetic and thermodynamic research on removal of Cr(VI) from wastewater by sulfate-reducing bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(S2): 37-42 (in Chinese).
- [17] 林琳, 陈渝, 张恒星, 张庆明, 张伟, 周磊, 崔兴兰, 韩颖. 硫酸盐还原菌在环境污染治理中的应用进展[J]. 铜业工程, 2024(6): 1-10. LIN L, CHEN Y, ZHANG HX, ZHANG QM, ZHANG W, ZHOU L, CUI XL, HAN Y. Application of sulfate-reducing bacteria in environmental pollution control[J]. *Copper Engineering*, 2024(6): 1-10 (in Chinese).
- [18] 霍鹏, 刘森. 硫酸盐对AO污水处理系统COD和氨氮降解的影响[J]. 工程设计与施工, 2020(12): 25-27. HUO P, LIU M. The effect of sulfate on COD and

- ammonia nitrogen degradation in AO sewage treatment system[J]. *Engineering Design and Construction*, 2020(12): 25-27 (in Chinese).
- [19] 张晓青, 杜瑾, 曹军瑞, 司晓光, 张爱君, 任华峰. 一株耐铅菌株 NY-3 的分离鉴定及其吸附特性研究[J]. *生物技术通讯*, 2018, 29(6): 783-788.
ZHANG XQ, DU J, CAO JR, SI XG, ZHANG AJ, REN HF. Isolation, identification and biosorption characteristics of a lead resistant strain NY-3[J]. *Letters in Biotechnology*, 2018, 29(6): 783-788 (in Chinese).
- [20] 孙漱玉, 黄梦鑫, 孔强, 张焕新, 刘继伟. 生物炭固定化菌复合材料在环境修复中的应用研究进展[J]. *环境科学*, 2024, 45(4): 2185-2194.
SUN SY, HUANG MX, KONG Q, ZHANG HX, LIU JW. Research progress in application of biochar-immobilized bacteria composites in environmental remediation[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(4): 2185-2194 (in Chinese).
- [21] 袁伟, 谢翼飞, 李旭东, 兰书焕, 梁雅洁. 生物硫铁复合材料对 Cr(VI) 污染水体中斑马鱼的保护作用[J]. *应用与环境生物学报*, 2017, 23(5): 886-891.
YUAN W, XIE YF, LI XD, LAN SH, LIANG YJ. Protective effect of biological iron sulfide composites against chromium(VI) pollution in zebrafish[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2017, 23(5): 886-891 (in Chinese).
- [22] WATTS MP, COKER VS, PARRY SA, PATTRICK RAD, THOMAS RAP, KALIN R, LLOYD JR. Biogenic nanomagnetite and nano-zero valent iron treatment of alkaline Cr(VI) leachate and chromite ore processing residue[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 54: 27-42.
- [23] GAN M, LI JY, SUN SJ, CAO YY, ZHENG ZH, ZHU JY, LIU XX, WANG J, QIU GZ. The enhanced effect of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on pyrite based Cr(VI) reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 27-36.
- [24] 谢翼飞, 李旭东, 李福德. 生物硫铁纳米材料特性分析及其处理高浓度含铬废水研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 1060-1065.
XIE YF, LI XD, LI FD. Property analysis of nanosized iron sulfide produced by sulfate reducing bacteria and its application in the treatment of wastewater containing high concentration of Cr(VI)[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(4): 1060-1065 (in Chinese).
- [25] HUO YC, LI WW, CHEN CB, LI CX, ZENG R, LAU TC, HUANG TY. Biogenic FeS accelerates reductive dechlorination of carbon tetrachloride by *Shewanella putrefaciens* CN32[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2016, 95: 236-241.
- [26] 陈雪茹, 吴夏莞, 陈子璇, 崔衍, 潘正勇, 白佳莹, 周俊, 雍晓雨, 谢欣欣, 贾红华, 韦萍. 纳米硫铁的生物合成及其强化电子传递和污染物去除的研究进展[J]. *生物加工过程*, 2020, 18(3): 295-302.
CHEN XR, WU XY, CHEN ZX, CUI Y, PAN ZY, BAI JY, ZHOU J, YONG XY, XIE XX, JIA HH, WEI P. Progress in biosynthetic iron sulfide nanoparticles for enhancing electron transfer and pollutant degradation[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2020, 18(3): 295-302 (in Chinese).
- [27] DONG XC, ZHAI XF, YANG J, PEI YY, GUAN F, CHEN YD, DUAN JZ, HOU BR. *Desulfovibrio*-induced gauzy FeS for efficient hexavalent chromium removal: the influence of SRB metabolism regulated by carbon source and electron carriers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 674: 938-950.
- [28] 王熠晗. 鞘氨醇单胞菌 TY 温度响应机制及应激因子功能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
WANG YH. Study on the response mechanism to temperature and function of tolerant devices in *Sphingomonas Melonis* TY[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023 (in Chinese).
- [29] 廖伟, 曾涛涛, 刘迎九, 谢水波, 熊芬, 蒋小梅. 生物硫铁复合材料对水中 U(VI) 的去除性能及作用机理[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(1): 241-246.
LIAO W, ZENG TT, LIU YJ, XIE SB, XIONG F, JIANG XM. Mechanism and function of the biological iron sulfide composites for treating the U(VI) containing sewage[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(1): 241-246 (in Chinese).
- [30] 王孝平, 邢树礼. 考马斯亮蓝法测定蛋白含量的研究[J]. *天津化工*, 2009, 23(3): 40-42.
WANG XP, XING SL. Determination of protein quantitation using the method of Coomassie brilliant blue[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2009, 23(3): 40-42 (in Chinese).
- [31] KOLMERT Å, WIKSTRÖM P, HALLBERG KB. A fast and simple turbidimetric method for the determination of sulfate in sulfate-reducing bacterial cultures[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2000, 41(3): 179-184.
- [32] PENG L, LIU YW, GAO SH, DAI XH, NI BJ. Assessing chromate reduction by dissimilatory iron reducing bacteria using mathematical modeling[J]. *Chemosphere*, 2015, 139: 334-339.
- [33] NETHE-JAENCHEN R, THAUER RK. Growth yields and saturation constant of *Desulfovibrio vulgaris* in chemostat culture[J]. *Archives of Microbiology*, 1984, 137(3): 236-240.
- [34] 庞安冉, 张晓丹, 刘森, 刘洪艳. 不同 pH 值条件下硫酸盐还原菌组成及硫酸盐还原机制分析[J]. *微生物学报*, 2024, 64(4): 1081-1094.
PANG AR, ZHANG XD, LIU M, LIU HY. Dominant sulfate-reducing bacteria at different pH and mechanism of sulfate reduction[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2024, 64(4): 1081-1094 (in Chinese).
- [35] JIANG XC, HU JS, LIEBER AM, JACKAN CS, BIFFINGER JC, FITZGERALD LA, RINGEISEN BR, LIEBER CM. Nanoparticle facilitated extracellular electron transfer in microbial fuel cells[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6737-6742.
- [36] DANG Z, GUAN Y, WU Z, TAO XY, XIONG Y, BAI HB, SHAO CS, LIU G, HUANG Q, TIAN LJ, TIAN YC. Regulating the synthesis rate and yield of bio-assembled FeS nanoparticles for efficient cancer therapy[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(45): 18977-18986.
- [37] GENCHEV G, ERBE A. Raman spectroscopy of mackinawite FeS in anodic iron sulfide corrosion products[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(6): C333-C338.

- [38] 段浩楠, 吕宏虹, 王夫美, 沈伯雄. 生物炭/铁复合材料的制备及其在环境修复中的应用研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(3): 774-790.
DUAN HN, LÜ HH, WANG FM, SHEN BX. Preparation of biochar/iron composite and its application in environmental remediation[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(3): 774-790 (in Chinese).
- [39] LU J, CHEN TH, WU J, CHRIS WILSON P, HAO XY, QIAN JZ. Acid tolerance of an acid mine drainage bioremediation system based on biological sulfate reduction[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(22): 10401-10406.
- [40] JANYASUTHIWONG S, RENE ER, ESPOSITO G, LENS PNL. Effect of pH on the performance of sulfate and thiosulfate-fed sulfate reducing inverse fluidized bed reactors[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 142(9): C4015012.
- [41] 周天然, 狄军贞. 硫酸盐还原菌的生长因子分析及脱硫性能研究[J]. 工业水处理, 2024, 44(3): 120-126.
ZHOU TR, DI JZ. Growth factor analysis and desulfurization performance of sulfate-reducing bacteria[J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44(3): 120-126 (in Chinese).
- [42] 孙晓宇, 李泽兵, 王森, 陈诗怡, 孙占学, 袁志华, 郑增军, 龚慧纯. 微生物反应器硫酸盐还原影响因素试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(6): 84-90.
SUN XY, LI ZB, WANG M, CHEN SY, SUN ZX, YUAN ZH, ZHENG ZJ, GONG HC. Experiment on influencing factors of sulfate reduction in microbial reactors[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(6): 84-90 (in Chinese).
- [43] MAZZOLENI S, LANDI C, CARTENI F, de ALTERIIS E, GIANNINO F, PACIELLO L, PARASCANDOLA P. A novel process-based model of microbial growth: self-inhibition in *Saccharomyces cerevisiae* aerobic fed-batch cultures[J]. Microbial Cell Factories, 2015, 14: 109.
- [44] 张佳雯. 乙醇驯化的硫酸盐还原菌处理高浓度含铬废水实验研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2017.
ZHANG JW. Ethanol domestication of sulfate reducing bacteria dealing with high concentration of experimental study on chromium containing waste water[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2017 (in Chinese).
- [45] HAN X, ZHOU TX, XU SW, LI Y, WANG YF, LIU Y. Removal of Cr(VI) and phenol coupled with the reduction of sulfate by sulfate-reducing bacteria sludge[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2017, 14(10): 2173-2180.
- [46] 韩建均, 柴陆军, 王国金, 张瑜, 秦康佳, 周曼, 梁雪杰, 郝俊鹏, 王慧. 新型硫酸盐还原菌的分离鉴定及其对六价铬污染物的原位修复效果[J]. 环境工程, 2024, 42(2): 192-198.
HAN JJ, CHAI LJ, WANG GJ, ZHANG Y, QIN KJ, ZHOU M, LIANG XJ, HAO JP, WANG H. Isolation and identification of a new sulfate-reducing bacterium and its *in situ* remediation effect of hexavalent chromium-contaminated soil[J]. Environmental Engineering, 2024, 42(2): 192-198 (in Chinese).
- [47] XIE SJ. Water contamination due to hexavalent chromium and its health impacts: exploring green technology for Cr(VI) remediation[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2024, 17(1): 2356614.
- [48] YU YY, CHENG QW, SHA C, CHEN YX, NARAGINTI S, YONG YC. Size-controlled biosynthesis of FeS nanoparticles for efficient removal of aqueous Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122404.
- [49] YANG Y, XIE YF, LI XD, ZHOU JC, LIU JW. Microscopic characteristic of biological iron sulfide composites during the generation process and the association with treatment effect on heavy metal wastewater[J]. Water Science and Technology, 2014, 70(7): 1292-1297.
- [50] WANG XB, LIU J, ZHAO DL, SONG XJ. Preparation of CMC-stabilized FeS nanoparticles and their enhanced performance for Cr(VI) removal[J]. Advanced Materials Research, 2011, 287/288/289/290: 96-99.
- [51] CHEN CJ, YAN XP, WU YH, ZHANG XD, LIU SJ, ZHANG FY, SUN XF, ZHU QG, ZHENG LR, ZHANG J, XING XQ, WU ZH, HAN BX. Oxidation of metallic Cu by supercritical CO₂ and control synthesis of amorphous nano-metal catalysts for CO₂ electroreduction[J]. Nature Communications, 2023, 14: 1092.
- [52] 吕思璐, 刘天, 王旭, 左开霞, 谢燕华. 硫化亚铁改性生物炭对水中Cr(VI)的去除机理研究[J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 3935-3945.
LÜ SL, LIU T, WANG X, ZUO KX, XIE YH. Removal and mechanism study of Cr(VI) in water by sludge biochar-supported nano-ferrous sulfide[J]. China Environmental Science, 2023, 43(8): 3935-3945 (in Chinese).
- [53] 黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵娴, 冯华军. 新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1716-1724.
HUANG L, XU YF, XIE QQ, ZHAO X, FENG HJ. 3D porous photothermal materials for high salt wastewater treatment[J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1716-1724 (in Chinese).
- [54] 陈丽珠. 某水厂的活性炭筛选及水处理效果研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(11): 50-53.
CHEN LZ. Selection of activated carbon and its treatment effect in a water supply plant[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(11): 50-53 (in Chinese).