



零价铁对奥奈达希瓦氏菌还原 U(VI) 的影响及机制

刘金香¹, 谢水波^{1,2}, 马华龙¹, 王永华¹, 陈华柏¹, 李 标¹

(1. 南华大学 污染控制与资源化技术湖南省高校重点实验室, 衡阳 421001;

2. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 衡阳 421001)

摘 要: 采用现代分析方法探讨零价铁(ZVI)与奥奈达希瓦氏菌(*S. oneidensis*)MR-1 还原 U(VI)的效果与机制。结果表明: ZVI 与 *S. oneidensis* 均能够还原 U(VI); 在厌氧条件下, ZVI 与 *S. oneidensis* 还原 U(VI)存在协同作用。当 pH 为 7、温度为 30 °C、U(VI)的初始浓度为 20 mg/L、ZVI 的投加量为 1.0 g/L 时, 24 h *S. oneidensis* 对 U(VI) 还原率达到 96.9%; 在 0.5~2.0 g/L 范围内, U(VI)的还原率随 ZVI 投量的增加而上升; 在 U(VI)初始浓度 5.0~50.0 mg/L 内, U(VI)的还原率与其浓度正相关。ZVI、Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 均能明显促进 U(VI)的还原, 而可溶态的 Fe(III) 对 U(VI)的还原具有明显的抑制作用。其他离子 Cu²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺和 NO₃⁻对 U(VI)的还原存在抑制作用, 以 Cu²⁺ 的影响最大, Ca²⁺的影响次之, SO₄²⁻对 U(VI)的还原影响较小。XPS 分析结果表明, ZVI 表面吸附和沉积了 U(VI) 和 U(IV)两种价态的 U 元素, 反应后的铀大部分形成了稳定的 UO₂。

关键词: 零价铁; U(VI); 奥奈达希瓦氏菌; XPS 分析

中图分类号: X771

文献标志码: A

Effect and mechanism of zero-valent iron on reducing U(VI) by *S. oneidensis*

LIU Jin-xiang¹, XIE Shui-bo^{1,2}, MA Hua-long¹, WANG Yong-hua¹, CHEN Hua-bai¹, LI Biao¹

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Technology,

University of South China, Hengyang 421001, China;

2. Key Discipline Laboratory for National Defence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy,

University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: The effects and mechanism of U(VI) reduction by *Shewanella oneidensis* (*S. oneidensis*) MR-1 with zero-valent iron(ZVI) were evaluated. The results show that either ZVI or bacteria can reduce U(VI) in the solution, and under anaerobic conditions, a cooperative action of ZVI and the bacteria *S. oneidensis* is observed in reducing process of U(VI). Under condition of pH 7.0, temperature 30 °C, the initial concentration of U (VI) 20 mg/L and ZVI addition 1.0 g/L, the reduction rate of U(VI) reaches 96.9% by *S. oneidensis* reduction for 24 h. The reduction rate of U(VI) is improved with increasing amount of ZVI in the range of 0.5–2.0 g/L, and the reduction rate of U(VI) is positive correlated with its initial concentration in the range of 5.0–50.0 mg/L. Fe₃O₄, Fe₂O₃ and ZVI are effective accelerators for bioreduction of U(VI), and soluble Fe(III) can remarkably inhibit U(VI) bioreduction. The other coexistence ions, such as Cu²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺ and NO₃⁻, show a remarkable negative effect on U(VI) reduction, and among these ions, the negative effect of Cu²⁺ is the greatest and that of Ca²⁺ is the second. SO₄²⁻ has less influence on U(VI) bioreduction. XPS results indicate the deposition of U element are in forms of U(VI) and U(IV) on iron filings surface, and the reduction product U(IV) is most likely to be in the form of UO₂.

Key words: zero-valent iron (ZVI); U(VI); *Shewanella oneidensis* MR-1; XPS analysis

地下水的铀污染控制是我国铀矿冶领域亟待解决的核环境问题。地下水中的铀常以 U(VI) 和 U(IV) 两种价态存在, U(VI) 主要以可溶性 $[\text{UO}_2]^{2+}$ 形式存在, 极易随地下水流动而迁移, 构成更大范围的放射性污染和重金属毒害; U(IV) 主要以难溶的沥青铀矿 (UO_2) 形式存在, 性质稳定, 不易迁移^[1]。因此, 将六价铀转化为四价铀是地下水铀污染控制的关键。

与传统的物化处理法相比, 成本低、耗能少、效率高和无二次污染等优点的生物法成为当前的研究热点^[2]。厌氧条件下, 希瓦氏菌 (*Shewanella*) 可将水体中可溶态的 U(VI) 还原成难溶态的 U(IV), 并以晶质铀矿的形式沉淀^[3-4]。近期研究证实, *Shewanella* 也能还原其他金属 ($\text{Pd}^{[5]}$ 、 $\text{Pu}^{[6]}$ 、 $\text{Cr(VI)}^{[7]}$ 、 $\text{Mn(IV)}^{[8]}$ 、 $\text{Fe(III)}^{[9]}$) 以及有毒有机物^[10]。*Shewanella* 厌氧条件下具有还原多种高价态金属的特性而备受关注^[11]。

零件铁 (ZVI) 反应速度快、廉价易得, 可通过还原、微电解及混凝吸附等机理有效去除水中的 U(VI), 利用 ZVI 去除地下水中铀等污染物是近年发展起来的一种新技术。但 ZVI 在还原 U(VI) 过程中, 其腐蚀释放的 Fe^{2+} 容易生成 FeOOH 沉淀, 使其表面钝化, 大幅降低修复效果。近期研究表明^[12], 厌氧环境下, ZVI 可作为电子供体协同微生物对可还原态物质的还原, 如 $\text{Cr(VI)}^{[13]}$ 、 $\text{Zn(II)}^{[14]}$ 、硝酸盐^[15]、偶氮染料^[16]等。也能促进 U(VI)^[17] 的生物还原, 因此, 采用 ZVI 与厌氧微生物协同作用, 有望实现 U(VI) 的快速还原。目前, 关于 *S. oneidensis* 还原去除 U(VI) 的研究已经开展, 但在腐殖质存在条件下, 其与 ZVI 协同作用还原去除 U(VI) 的研究鲜有报道。

本文作者以 *S. oneidensis* 为实验菌株, 探讨 AQS 存在条件下, ZVI 和厌氧微生物协同还原 U(VI) 的能力、主要影响因素及机制, 以期对地下水铀污染修复提供技术支撑。

1 实验

1.1 实验菌株与培养基

实验菌株奥奈达希瓦氏菌 MR-1 购自中国海洋微生物菌种保藏管理中心 (Marine culture collection of China, MCCC), MCCC 编号 1A01706。

培养基组成如下: NaHCO_3 2.5 g/L, NH_4Cl 0.25 g/L, KCl 0.1 g/L, NaCl 0.1 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g/L, KH_2PO_4 0.04 g/L, Yeast Extract 1 g/L。还原实验中添加适量的乳酸钠作为电子供体。

1.2 主要试剂和仪器

主要试剂: 基准八氧化三铀 U_3O_8 (分析纯), 标准铀溶液采用 GBW04201 方法配制; 蒽醌-2-磺酸钠 (AQS), 分析纯, Sigma 公司生产; 铁粉 (ZVI), 分析纯, 天津志远化学试剂公司生产; 其他试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

核酸蛋白测定仪 (德国 Eppendorf), 生化培养箱 (山东省医疗器械有限公司 LRH-250-II), 光电子能谱仪 (XPS) (美国 Thermo ESCALAB 250Xi)。

1.3 实验方法

厌氧培养装置如图 1 所示。将灭菌后的培养基、10 mmol/L 乳酸钠、20.0 mg/L U(VI) 和 1 mmol/L AQS 组成的微生物培养液加入 150 mL 锥形瓶中, 用 NaOH 和 HCl 调节 pH 值至 7.0, 并定容至 100 mL。用丁基橡胶塞密封瓶口, 在装有培养液的实验瓶中充入经过细菌过滤器 (0.2 μm) 的高纯 N_2 和二氧化碳的混合气, 充气时间 ≥ 15 min, 并在气体的保护下, 将定量对数期菌悬液 (细菌悬浮液在 600 nm 波长处的吸光值 (D_{600}) 约为 0.80) 接种于培养液中, 同时加入 1 g/L ZVI, 密封所有橡胶管。将实验瓶置于 30 $^\circ\text{C}$ 、120 r/min 的恒温摇床中培养。定时取样分析, 每次取样后重新通入气体, 以保持瓶内厌氧环境。所取样液经 8000 r/min 离心 10 min, 所得上清液经 0.45 μm 滤膜过滤, 留待分析。

实验主要考察 U(VI) 初始浓度 (5、10、20、30、50 g/L)、ZVI 添加量 (0、0.2、0.5、1、2 g/L)、铁形态 (FeCl_3 、ZVI、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3)、pH 值 (2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0) 以及其他主要共存离子 (Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 等对 U(VI) 还原效果的影响。所有实验组均设置 3 个平行实验, 且取其数据的平均值作为实验结果。

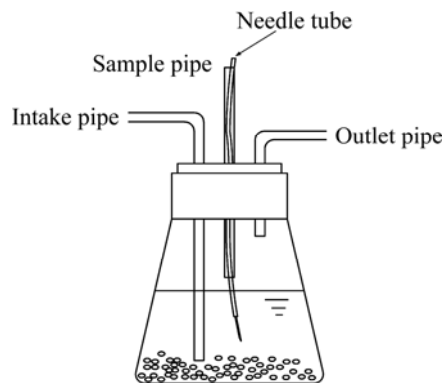


图 1 厌氧培养装置

Fig. 1 Anaerobic culture device

每组实验不同条件值均使用同一批微生物同时进行实验,以确保实验比较的可靠性。

1.4 分析测试方法

U(VI)的测定:采用国家标准 GB 6768—86 分光光度法测定微量铀。

U(VI)的去除率 $E=(c_0-c_1)/c_0 \times 100\%$ (式中: c_0 、 c_1 分别为反应前后溶液中 U(VI) 的浓度)。

对反应后的铁粉进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,以单色 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV, 功率 150 W, 500 μm 束斑)作为放射源,结合能以 C1s 284.8 校准。

2 结果与分析

2.1 不同体系还原 U(VI) 的效果对比

土壤、水体沉积物等厌氧环境中普遍存在着的腐殖质能有效促进希瓦氏菌属对 U(VI) 的还原^[18]。因此,实验中以腐殖质模式物 AQS 作为腐殖质的替代物,设置 5 种体系进行对照实验。即单独投加 ZVI、单独投加菌体、菌体+AQS、ZVI+菌体、ZVI+菌体+AQS。在 AQS 投加量为 1 mmol/L、ZVI 投加量为 1 g/L、pH 为 7 的条件下各实验组对 U(VI) 的还原率如图 2 所示。从图 2 可看出,ZVI、菌体及它们的组合均可去除溶液中的 U(VI),在菌体还原 U(VI) 的过程中,24 h 内,同时投加菌体和 ZVI 的实验组其 U(VI) 还原率为 61.67%,比单独投加菌体的实验组的 U(VI) 还原率提高了近 8 倍,比单独投加 ZVI 的实验组的 U(VI) 还原率提高了近 6 倍。且 ZVI+菌体实验组 24 h 内,其 U(VI) 的去除率明显高于单独添加 ZVI 或菌体实验组的 U(VI) 去除率的叠加。表明厌氧条件下,ZVI 和 *S. oneidensis* 还原 U(VI) 存在协同作用。

单独投加 ZVI 的实验组在 6 h 内 U(VI) 去除率达到 10.3% 后,基本趋于稳定,48 h 后,仍只有 12.3%。原因在于 ZVI 对 U(VI) 的去除是发生在 ZVI 表面的氧化还原反应,其动力主要来源于 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ ^[19],ZVI 表层与水相反应被氧化成 $\text{Fe(II)}(\text{Fe}^0+2\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}^{2+}+2\text{OH}^-+\text{H}_2)$,水相中 U(VI) 与 ZVI 表面接触时,与 Fe(II) 发生反应并被快速还原为 U(IV),沉积于 ZVI 表面的 U(IV) 阻碍了 U(VI) 的进一步还原。在中性或碱性条件下,这种钝化作用更明显。因此,添加 ZVI 的实验组在反应初始阶段能得到比较稳定的 U(VI) 去除率,而后期 U(VI) 去除率不再继续增加。

与 ZVI+菌体、菌体+AQS 实验组相比,同时添加 ZVI、菌体和 AQS 的实验组对 U(VI) 的去除最为迅速,

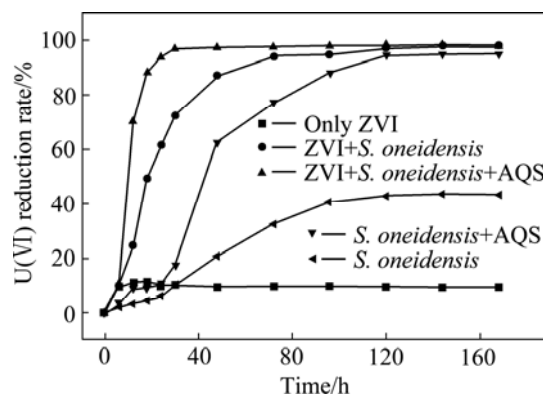


图2 不同体系对 U(VI) 还原率的影响

Fig. 2 Reduction effects of different systems on U(VI) reduction rate

24 h 内,其 U(VI) 去除率达到 96.9%,比 ZVI+菌体实验组的 U(VI) 去除率提高 35.2%,比菌体+AQS 实验组的 U(VI) 去除率增加了 86.3%。由此可见,AQS 存在条件下,ZVI 能更加快速地促进 *S. oneidensis* 对 U(VI) 的还原,后续实验中均添加 1 mmol/L AQS。

2.2 U(VI) 初始浓度对其还原性能的影响

本实验室前期开展的 *S. oneidensis* 对 U(VI) 的耐受性实验表明,U(VI) 初始浓度为 50 mg/L 时,菌体的生长受到明显抑制,U(VI) 初始浓度为 80 mg/L 时,菌体的结构受到破坏甚至死亡。因此,实验中 U(VI) 初始浓度范围设置为 5~50 mg/L,图 3 显示 U(VI) 初始浓度对其还原的影响。由图 3 可看出,U(VI) 的还原率与其初始浓度呈正相关。当 U(VI) 的初始浓度为 5 mg/L 时,其还原率在 18 h 和 48 h 内,U(VI) 的还原率分别为 44.32% 和 71.81%;当 U(VI) 的初始浓度为 10 mg/L 时,

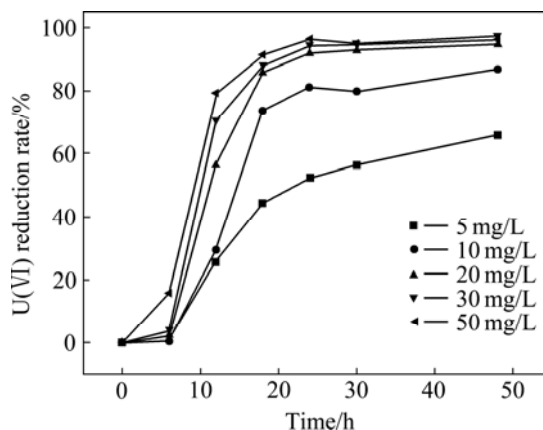


图3 U(VI) 初始浓度对 U(VI) 还原率的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration of U(VI) on U(VI) reduction rate

在 18 h 和 48 h 内, U(VI)的还原率分别为 73.85%和 86.75%; 当 U(VI)的初始浓度增为 20 mg/L 时, U(VI)的还原率在 18 h 和 48 h 内分别为 85.86%和 94.64%。当 U(VI)的初始浓度为 5~20 mg/L, U(VI)的还原率随其初始浓度的增加而明显增加。继续增加 U(VI)的初始浓度至 50 mg/L 时, 其还原率增加不明显。

实验证实, 在 20 mg/L U(VI)初始浓度条件下, ZVI+菌体+AQS 还原体系对 U(VI)的还原率已较理想, 当 U(VI)初始浓度增至 50 mg/L 时, 体系仍然对 U(VI)有较强的适应能力。这可能是由于添加的 ZVI 和 AQS 均能快速还原部分 U(VI), 减缓其对菌体的毒性。另外, 培养基中微量的 H_2PO_4^- 能与 U(VI)结合, 也可部分缓解 U(VI)对菌体的毒性。考虑到铀污染水体中铀含量的实际情况, 本实验中 U(VI)初始浓度均采用 20 mg/L。

2.3 ZVI 的投加量对 U(VI)还原的影响

ZVI 投加量对 U(VI) 还原过程的影响如图 4 所示。图 4 表明, 不同的 ZVI 添加量对 *S. oneidensis* 还原 U(VI)产生不同程度的促进作用。当 ZVI 添加量从 0.2 g/L 增加至 1 g/L 时, 12 h 内, U(VI)的还原率从 67.45%升至 70.34%; 24 h 内, U(VI)的还原率从 88.88%升至 95.02%。当 ZVI 投加量为 0.2~1 g/L 时, U(VI)的还原率随 ZVI 添加量的增加而明显增加。当 ZVI 增至 2 g/L 时, U(VI)的还原率升高不明显。这与 ZVI 与厌氧微生物协同还原地下水中硝基苯时获得结果一致^[20]。这可能是由于溶液中 ZVI 添加量不足时, ZVI 的增加可提供更多的活性点位和更多的 H_2 电子供体, 从而提高了 U(VI)的还原率。另外, U(VI)的还原反应在 ZVI 的表面进行, ZVI 添加量的增加直接增加了其

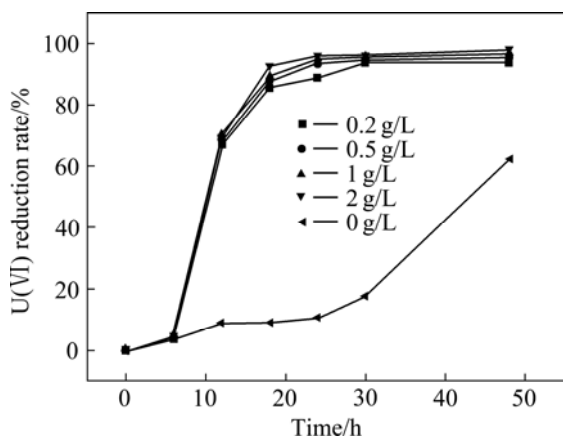


图 4 ZVI 投加量对 U(VI)还原率的影响

Fig. 4 Effect of ZVI addition on U(VI) reduction rate

表面积, 有利于 U(VI)的还原。但当 ZVI 增加到一定程度, 其产 H_2 速度超过微生物利用速度时, ZVI 添加量的增加对 U(VI)的还原促进作用减小。因此, 本研究中 ZVI 的添加量取 1 g/L。

2.4 铁形态对 U(VI)还原的影响

不同形态的铁对 U(VI)还原能力的影响如图 5 所示。结果显示, 铁的形态对 U(VI)的还原有显著的影响。在 ZVI 添加量为 1 g/L, Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 FeCl_3 添加量均为 20 mmol/L 的条件下, ZVI、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 实验组 12 h 内 U(VI)的还原率分别为 70.35%、71.61%和 79.09%; 24 h 内 U(VI)的还原率均达到 95%以上, 比空白组(未添加任何形态铁)的 U(VI)还原率提高近 85%, 说明难溶态的铁(ZVI、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3)均能明显促进 U(VI)的还原。对添加 FeCl_3 的实验组, 48 h 内, 仅去除了 10%左右的 U(VI), 比空白组的 U(VI)还原率降低了近 50%, 表明可溶态的 Fe(III)对 U(VI)的还原具有明显抑制作用。这与何云晓等^[21]研究的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对微生物生长及去除溶液中 Cr(VI)的影响实验获得的结果一致。

可溶性的 Fe(III)对 U(VI)的还原表现为强烈的抑制作用, 这可能是由于可溶性的 Fe(III)通过细胞膜上的通道进入细胞内与细胞蛋白质结合使之变性, 或者是 Fe(III)进入细胞后与酶上的—SH 基结合而使其失去活性, 也可能是 Fe(III)与代谢中间产物结合而使代谢受阻。而难溶态的 Fe(III)对 U(VI)的还原表现为促进作用, 这可能是由于 *S. oneidensis* 对 U(VI)的还原反应发生在菌体表面, Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 在细胞膜上仅具有低渗透性, Fe(III)氧化物通过菌体的厌氧代谢被还原, 产生的 Fe(II)进一步将电子传递到 U(VI), 促进其还原^[22]。

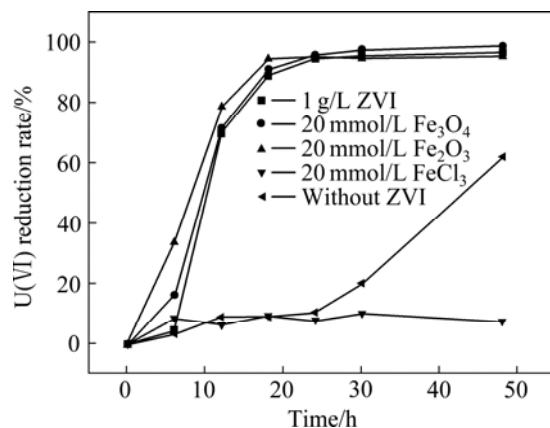


图 5 铁形态对 U(VI)还原率的影响

Fig. 5 Effect of iron species on U(VI) reduction rate

2.5 pH对U(VI)还原的影响

pH不仅影响微生物的生长,也影响ZVI对U(VI)的还原效果。研究表明,ZVI还原去除水体中的U(VI)在酸性条件下效果更好;*S. oneidensis*属耐酸耐铀菌,在极端环境条件下(pH>2)仍能存活,但其生长受到较大程度的抑制,其最适pH值为7.0。反应初始pH值对ZVI-微生物协同去除U(VI)效果的影响如图6所示。由图6可知,在初始pH为2~6条件下,12 h内,各实验组的U(VI)还原率可达到95%以上;而pH为7的实验组,12 h内仅能还原52%左右的U(VI),达到95%以上的U(VI)还原率需要24 h。由此可见,酸性条件下,U(VI)的还原去除较中性环境下的更迅速。可能由以下原因所致:酸性条件下,ZVI的腐蚀速率远大于中性及碱性条件,厌氧微生物可快速获得充足的电子供体,而且ZVI腐蚀产生的FeOOH沉淀也不会覆盖其表面产生钝化,显著提高ZVI对U(VI)的还原去除效果。因此,酸性环境下,菌株的生长虽受到较大程度的抑制,然而U(VI)的还原去除率反而增加。ZVI+菌体+AQS体系在中性条件也可取得良好效果,考虑到铀污染地下水环境的实际情况,本文作者其他研究中的初始pH取7。

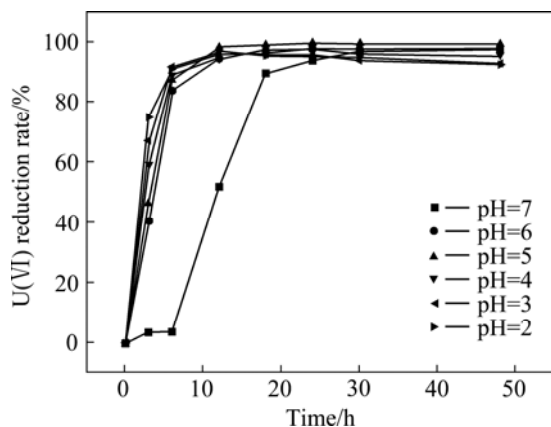


图6 初始pH对U(VI)还原率的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on U(VI) reduction rate

2.6 共存离子对U(VI)的还原影响

铀污染水体中其他离子的存在会对U(VI)的还原产生影响,保持其他条件不变,在微生物培养液中分别加入50 mg/L的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 和1 mol/L的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子,考察其对U(VI)还原能力的影响,图7所示为外加离子对U(VI)还原的影响。从图7可看出,添加了金属离子 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 的实验组,12 h内,U(VI)的还原率分别为3.58%、14.15%、60.76%,无外加离子的对照组的U(VI)还原率达到了75.16%,这说明 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 对U(VI)的还原均有不同程度的

抑制作用,其中 Cu^{2+} 的影响最为显著, Ca^{2+} 的次之, Mn^{2+} 的最小。 Cu^{2+} 的抑制作用可能是由于*S. oneidensis*的细胞膜上具有还原酶活性的蛋白质,外加的 Cu^{2+} 与呼吸链始端脱氢酶蛋白的活性中心相结合,破坏了蛋白的活性中心,从而使该蛋白失去氧化电子供体的能力^[23],对U(VI)的还原产生了不利影响。研究表明^[24]:ZVI可还原 Cu^{2+} ,从而削弱了ZVI对U(VI)还原的促进作用。 Ca^{2+} 的抑制作用可能是其与U(VI)生成性质稳定的钙铀碳酸盐络合物,U(VI)作为电子受体时,其活性键不易重新释放,降低了U(VI)的还原活性,从而影响U(VI)的生物还原。

与对照组相比,第12 h时,添加了 NO_3^- 的实验组U(VI)的还原率降低了近58%,添加了 SO_4^{2-} 的实验组仅降低了约4%。说明 SO_4^{2-} 对U(VI)的还原影响较小,而 NO_3^- 对U(VI)的还原具有明显抑制。 NO_3^- 的抑制作用是由于 NO_3^- 中氧化态的 N^{5+} 在厌氧反应体系中具有较强氧化性,与U(VI)存在自由电子竞争,以致对U(VI)的还原产生了抑制。

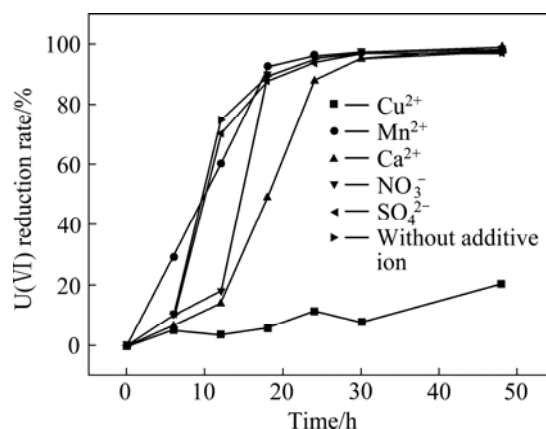


图7 共存离子对U(VI)还原率的影响

Fig. 7 Effect of coexisting ions on U(VI) reduction rate

3 U(VI)还原产物形态分析

为了进一步验证U(VI)还原产物在ZVI表面的沉积,对ZVI表面铀的形态特征进行XPS分析,结果如图8所示。

从图8可知,U4f_{7/2}轨道和U4f_{5/2}轨道分别在结合能为380~382和392~393 eV处有明显的出峰。根据XPS手册分析可知,U4f_{7/2}轨道处的出峰由 $\text{UO}_2(\text{U(IV)})$ 在(380.3±0.4) eV处的峰和 $\text{UO}_3(\text{U(VI)})$ 在(381.6±0.3) eV处的峰叠加而成,其含量比约为9:4;U4f_{5/2}轨道处的出峰由 U_3O_8 在392 eV处的峰和 $\text{UO}_3(\text{U(VI)})$ 在

(392.65±0.15) eV 处的峰叠加而成, 其含量比约为 6:1。由此可见, 菌体表面吸附和沉积了 U(VI)和 U(IV)两种价态的 U 元素, U(VI)处理后, 大部分形成了稳定 UO_2 , 同时也还残留部分 $\text{UO}_3(\text{U(VI)})$, 该部分可能是菌体吸附所致。

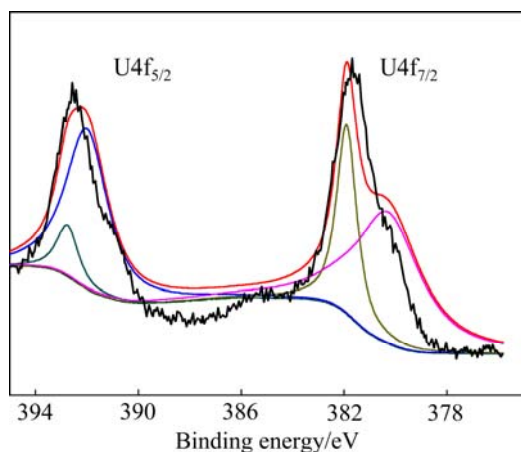


图 8 ZVI 表面 XPS 谱

Fig. 8 XPS spectra of ZVI surface

4 结论

1) 在厌氧环境下, ZVI 与 *S. oneidensis* 还原 U(VI) 存在明显的协同作用, 在 ZVI 投加量为 1 g/L、U(VI) 的初始浓度为 20 mg/L 条件下, 24 h 内可还原去除 96.9% 的 U(VI)。ZVI 投加量的增加有利于 U(VI) 的去除, U(VI) 的还原率与其初始浓度正相关。

2) ZVI、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 对菌体还原 U(VI) 的促进作用显著, 而 Fe^{3+} 对 U(VI) 的还原有明显的抑制作用。

3) Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 等离子对 U(VI) 的还原均有一定程度的抑制作用, SO_4^{2-} 对 U(VI) 的还原影响不明显。

4) 菌体表面吸附和沉积了 U(VI)和 U(IV)两种价态的铀元素, 反应后的铀大部分形成稳定的 UO_2 。

REFERENCES

[1] 唐志坚, 张平, 左社强. 低浓度含铀废水处理技术的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(4): 9–13.
TANG Zhi-jian, ZHANG Ping, ZUO She-qiang. Development of study on treatment technology for wastewater with low-level uranium content[J]. Industrial Water & Wastewater, 2003, 34(4): 9–13.

[2] NEWSOME L, MORRIS K, LLOYD J R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority

radionuclides[J]. Chemical Geology, 2014, 363: 164–184.

[3] 谢水波, 张亚萍, 刘金香, 刘迎九, 李仕友, 王劲松, 刘海燕. 腐殖质 AQS 存在条件下腐败希瓦氏菌还原 U(VI)的特性[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3285–3292.
XIE Shui-bo, ZHANG Ya-ping, LIU Jin-xiang, LIU Ying-jiu, LI Shi-you, WANG Jin-song, LIU Hai-yan. Characteristics of reducing U(VI) by *Shewanella putrefaciens* in presence of anthraquinone-2-sulfonate(AQS)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3285–3291.

[4] 王永华, 谢水波, 刘金香, 马华龙, 凌辉, 吴宇琦. 奥奈达希瓦氏菌 MR-1 还原 U(VI)的特性及其影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(11): 2942–2949.
WANG Yong-hua, XIE Shui-bo, LIU Jin-xiang, MA Hua-long, LING Hui, WU Yu-qi. Characteristics of reducing U(VI) by *Shewanella oneidensis* MR-1 and impact factors[J]. China Environmental Science, 2014, 34(11): 2942–2949.

[5] WINDT D W, BOON N, BULCKE J V D, RUBBERECHT L, PRATA F, Mast J, HENNEBEL T, WILLY V. Biological control of the size and reactivity of catalytic Pd(0) produced by *Shewanella oneidensis*[J]. Antonie Van Leeuwenhoek, 2006, 90(4): 377–389.

[6] ICOPINI G A, LACK J G, HERSMAN L E, NEU M P, BOUKHALFA H. Plutonium(V/VI) reduction by the metal-reducing bacteria *Geobacter metallireducens* GS-15 and *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2009, 75(11): 3641–3647.

[7] YAN F F, WU C, CHENG Y Y, HE Y R, LI W W, YU H Q. Carbon nanotubes promote Cr(VI) reduction by alginate-immobilized *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. Biochemical Engineering Journal, 2013, 77(1): 183–189.

[8] OLLHOPF M E, NEALSON K H, SIMON D M, LUTHER G W. Kinetics of Fe(III) and Mn(IV) reduction by the black sea strain of *Shewanella putrefaciens* using in situ solid state voltammetric Au/Hg electrodes[J]. Marine Chemistry, 2000, 70(1): 171–180.

[9] CROSBY H A, RODEN E E, JOHNSON C M, BEARD B L. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*[J]. Geobiology, 2007, 5(1): 169–189.

[10] RALNICK J A G, VALI H, LIES D P, NEWMAN D K. Extracellular respiration of dimethyl sulfoxide by *Shewanella oneidensis* strain MR-1[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103(12): 4669–4674.

[11] FREDRICKSON J K, ROMINE M F, BELIAEV A S, AUCHTUNG J M. Towards environmental systems biology of *Shewanella*[J]. Nature Reviews Microbiology, 2008, 6(8): 592–603.

[12] KARRI S, SIERRA-ALVAREZ R, FIELD J A. Zero-valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005,

- 92(7): 810–819.
- [13] 汤洁, 王卓行, 徐新华. 铁屑-微生物协同还原去除水体中Cr(VI)研究[J]. 环境科学, 2013, 34(7): 2650–2657.
- TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua. Removal of Cr(VI) by iron filings with microorganisms to recover iron reactivity[J]. Environmental Science, 2013, 34(7): 2650–2657.
- [14] 常晓雷, 康勇, 冯颖. 硫酸盐还原菌与单质铁协同作用处理酸性含锌废水[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(9): 1647–1653.
- CHANG Xiao-lei, KANG Yong, FENG Ying. Treatment of acid zinc wastewater by sulfate reducing bacteria cooperated with iron[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(9): 1647–1653.
- [15] SHIN K H, CHA D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2008, 72(2): 257–262.
- [16] 周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英. 零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用[J]. 环境科学, 2013, 34(7): 2855–2861.
- ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, SUN Guo-ping, XU Mei-ying. Zero valent iron enhanced azoreduction by the *Shewanella decolorationis* S12[J]. Environmental Science, 2013, 34(7): 2855–2861.
- [17] 周泉宇, 谭凯旋, 曾晟, 刘栋. 硫酸盐还原菌和零价铁协同处理含铀废水[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(9): 808–812.
- ZHOU Quan-yu, TAN Kai-xuan, ZENG Sheng, LIU Dong. Synergistic treatment of uranium-bearing wastewater with sulfate reducing bacteria and zero valent iron[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2009, 43(9): 808–812.
- [18] LOVLEY D R, COATES J D, BLUNT HARRIS E L. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996, 382(6590): 445–448.
- [19] CRANE R A, DICKINSON M, POPESCU I C, POPESCU B, SCOTT T B. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water[J]. Water Research, 2011, 45(9): 2931–2942.
- [20] 梁俊倩, 吴锦华, 李平, 王向德, 杨波. 零价铁与厌氧微生物协同还原地下水中的硝基苯[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2512–2516.
- LIAN Jun-qian, WU Jin-hua, LI Ping, WANG Xian-de, Yang Bo. Reduction of nitrobenzene in ground water by the combination of zero valent iron and anaerobic microorganism[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(8): 2512–2516.
- [21] 何云晓, 严万里, 陈晓明, 楚士晋. Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对微生物生长及去除溶液中Cr(VI)的影响研究[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(4): 37–41.
- HE Xiao-yun, YAN Wan-li, CHEN Xiao-ming, CHU Shi-jin. Influence of Cu^{2+} , Fe^{3+} on the growth of microbes and removal of Cr(VI) in the solution[J]. Journal of Safety and Environment, 2013, 13(4): 37–41.
- [22] 武春媛, 周顺桂, 李芳柏. 腐殖质/铁氧化物协同促进2,4-D微生物厌氧降解[J]. 现代农药, 2012, 11(5): 15–19.
- WU Chun-yuan, ZHOU Shun-gui, LI Fang-bai. Enhanced Biotransformation of 2,4-D by Fe(III)/Humus-reducing Bacteria with Addition of Iron Oxide and Humus Analog[J]. Modern Agrochemicals, 2012, 11(5): 15–19.
- [23] FERNANDEZ V M, RUA M L, REYES P, CAMMACK R, HATCHIKIAN E C. Inhibition of desulfovibrio gigas hydrogenase with copper salts and other metal ions[J]. European Journal of Biochemistry, 1989, 185(2): 449–454.
- [24] 陈玉伟, 王建龙. 零价铁(ZVI)去除 Cu^{2+} 的特性及机制研究[J]. 环境科学, 2009, 30(11): 3353–3357.
- CHEN Yu-wei, WANG Jian-long. Characteristics and mechanism of Cu^{2+} removal by zero-valent iron (ZVI) from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2009, 30(11): 3353–3357.

(编辑 李艳红)