

腐殖质 AQS 存在条件下腐败希瓦氏菌还原 U(VI)的特性

谢水波^{1,2}, 张亚萍¹, 刘金香², 刘迎九¹, 李仕友², 王劲松¹, 刘海燕¹

(1. 南华大学 城市建设学院, 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: 在厌氧条件下, 研究腐败希瓦氏菌还原 U(VI)的特性, 考察腐殖质模式物蒽醌-2-磺酸钠(AQS)浓度、金属离子(Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cr^{6+} 等)与有毒有机物等对 U(VI)还原的影响。结果表明: 腐败希瓦氏菌可以利用一些有机酸盐作为电子供体, 以 AQS 作为电子穿梭载体, 进行醌呼吸, 高效还原 U(VI)。当 AQS 的浓度为 0~2 mmol/L 时, 能显著加速 U(VI)的还原过程; 当 AQS 的浓度高于 2 mmol/L 时, 随着 AQS 浓度从 2 mmol/L 增加到 10 mmol/L, AQS 与 U(VI)竞争电子, 明显抑制 U(VI)的还原。同时, Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 对 U(VI)的还原均表现出较强的抑制作用, Cu^{2+} 的抑制作用通过抑制呼吸链上脱氢酶的活性实现; 但 Mn^{2+} 和 Cr^{6+} 对腐殖质还原 U(VI)的影响较小, 在 60 h 内, 未观测到溶液中 Cr^{6+} 浓度的明显变化。金属离子对还原 U(VI)抑制作用的强度与其浓度正相关。环境中甲苯、三氯乙酸和对硝基苯酚等有毒有机物可以作为电子供体被腐败希瓦氏菌利用而降解, 得到氧化降解, 同时实现 U(VI)的高效还原。

关键词: U(VI); 蒽醌-2-磺酸钠(AQS); 腐败希瓦氏菌; 重金属; 有毒有机物

中图分类号: X771

文献标志码: A

Characteristics of reducing U(VI) by *Shewanella putrefaciens* in presence of anthraquinone-2-sulfonate (AQS)

XIE Shui-bo^{1,2}, ZHANG Ya-ping¹, LIU Jin-xiang², LIU Ying-jiu¹, LI Shi-you², WANG Jin-song¹, LIU Hai-yan¹

(1. School of Urban Construction, 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: In the presence of anthraquinone-2-sulfonate(AQS), the reduction of U(VI) by *Shewanella putrefaciens* (*S.putrefaciens*) was investigated under anaerobic environment. The influences of different concentrations of AQS, heavy metal ions (e.g., Cu^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{6+}) and toxic organic compounds on the reduction of U(VI) were studied. The experimental results show *S.putrefaciens* is capable of utilizing various organic acids as electron donors and AQS as a electron shuttle vector to reduce U(VI) efficiently under anaerobic condition. At low concentration of 0–2 mmol/L AQS is an effective accelerator for bioreduction of U(VI). However, when the concentration of AQS is more than 2 mmol/L, the effect of acceleration is gradually decreased with increasing concentration of AQS (2–10 mmol/L). AQS not only acts as an electron shuttle vector during the reduction process, but also as the competitor for electron from respiration chain. Meanwhile, Cu^{2+} has a strongly negative effect on the bioreduction of U(VI), as a typical inhibitor of dehydrogenases in respiration chain. A strong inhibition of bioreduction of U(VI) by Ca^{2+} is also observed. But, the reduction of U(VI) is only weakly affected by Cr^{6+} and Mn^{2+} , and in 60 h the significant change of the concentration of Cr^{6+} in the solution is

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11175081, 21177053); 湖南省科技计划重点项目(2011SK2015); 湖南省创新平台基金资助项目(09K076); 湖南省研究生创新基金项目(CX2011B376)

收稿日期: 2011-10-29; **修订日期:** 2012-03-11

通信作者: 谢水波, 教授, 博士; 电话: 0734-8282141; E-mail: xiesbmr@263.net

not observed. The effect of metal ions on U(VI) reduction has a positive correlation with their concentrations. Some toxic organic compounds, such as toluenes, trichloroacetic acid and *p*-nitrophenol, are capable of being utilized as electron donors to reduce U(VI) efficiently by *S. putrefaciens* and be degraded at the same time.

Key words: U(VI); anthraquinone-2-sulfonate(AQS); *Shewanella putrefaciens*; heavy metal; toxic organic compounds

我国铀矿冶普遍采用溶浸采矿工艺, 产生了大量的尾矿砂和尾矿水。铀矿冶废水中常存在大量的 ^{235}U 、 ^{238}Pu 等放射性核素, Cr、Mn、Fe以及取代苯、氯化烃类天然有机物等^[1-3], 同时存在大量细菌等微生物。环境中的铀以难溶性的U(IV)和水溶性的U(VI)为主, U(VI)多以铀酰离子(UO_2^{2+})的形式在环境中迁移。在尾矿库微环境中, 残余的U(VI)、有机物、尾矿微生物等通过溶解、转化水动力作用等迁移, 构成持久性、潜在的放射性污染和重金属毒害^[4]。溶浸采矿理论的发展使铀的化学释放原理比较清晰, 但微生物对铀的直接或间接影响比较复杂, 许多问题尚不清楚。

在自然界中, 腐败希瓦氏菌(*Shewanella putrefaciens*, *S. putrefaciens*)广泛分布, 常见于铀尾矿地区有机质含量丰富的沉积底泥环境与地下厌氧环境中。LOVLEY等^[5]发现了微生物呼吸的新模式—腐殖质呼吸, 即呼吸链上的电子传递过程: 在厌氧条件下, 腐殖质还原菌通过氧化电子供体, 偶联腐殖质或腐殖质模型物还原, 从电子传递过程中贮存生命活动需要的能量。在厌氧环境中, 腐败希瓦氏菌利用腐殖质作为电子穿梭体, 使可还原态物质还原, 如 Fe(III) ^[6-10]、 Mn(IV) ^[9]、 Cr(VI) ^[11]等重金属、硝酸盐^[8]、有机污染物^[8, 10, 12-15]等, 且能促进U(VI)的生物还原^[11-12, 16]。上述发现对进一步研究铀矿冶中微生物对铀浸出的阻滞机理及含铀废水的生物处理具有重要意义。现有报道中, 关于腐败希瓦氏菌降解偶氮类^[10, 14-16]有机物的较多, 对其与U(VI)等放射性金属的作用机理报道较少。

本文作者以腐败希瓦氏菌为研究对象, 探讨重金属及有毒有机物对其还原U(VI)的影响, 以及还原U(VI)的因素与机理, 为揭示微生物对铀浸出的阻滞机理及铀矿冶废水的生物处理提供技术支持。

1 实验

1.1 材料

腐败希瓦氏菌: 购自中国工业微生物菌种保藏管理中心, CICC 编号为 22940。

培养基: NH_4Cl 0.3 g/L, NaHCO_3 2.5 g/L, MgSO_4 0.025 g/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 g/L, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.02

g/L, 酵母抽提物 0.01 g/L(提供少量维生素和微量无机盐)。

主要试剂: 腐殖质模式物蒽醌-2-磺酸钠(Anthraquinone-2-sulfonate, AQS), 分析纯, 购自 Sigma 公司; U_3O_8 (分析纯), 标准铀溶液采用 GBW04201 方法配制; 其他试剂均为分析纯。

仪器设备: T6 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司生产)。

1.2 菌株的厌氧培养

实验装置如图 1 所示。在厌氧培养反应器中, 用丁基橡胶塞密封培养瓶口, 高纯氮气和二氧化碳混合气($V(\text{N}_2):V(\text{CO}_2)=4:1$)经过装有细菌过滤器的进气橡胶管充入到培养瓶中, 此时出气管打开, 充气时间 ≥ 15 min。充气完毕后, 用夹子封住所有橡胶管, 使瓶口的剩余空间充满混合气体。水封, 快速将其密封, 于 30 °C 在生化培养箱中静置培养。每次取样后, 重新通气, 以确保厌氧环境。

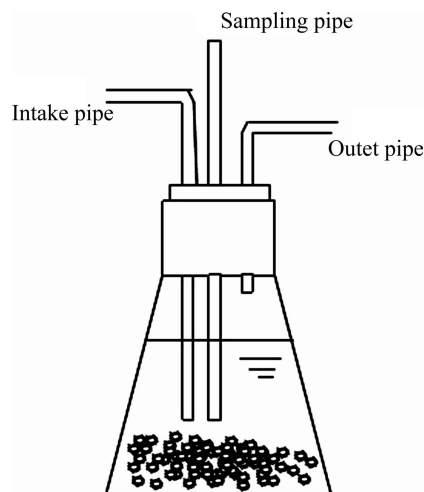


图 1 厌氧培养装置

Fig. 1 Anaerobic culture device

1.3 U(VI)的测定

样液预处理: 用注射器从取样管抽取适量体积菌体样液, 用细菌过滤器过滤, 去除样液中悬浮菌体。

U(VI)的测定: 采用国家标准 GB6768-86 分光光度法测定微量铀。

1.4 腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 实验

向 500 mL 锥形瓶中分别加入上述培养液 400 mL、5 mmol/L 乙酸钠和 1 mmol/L AQS; 用 NaOH 和 HCl 调节 pH 值, 控制悬浮菌液 $OD_{600} \approx 0.700$ (约 2.3 g/L, OD_{600} 指细菌悬浮液在 600 nm 波长处的吸光值), 接种定量菌液到培养液中。

按 1.2 节操作后, 定时取样分析, 测定培养液中剩余 U(VI) 浓度。

U(VI) 初始浓度影响实验: U(VI) 的初始浓度为 10~80 mg/L, 设有浓度梯度。

菌体投加量影响实验: 以悬浮菌液量表示, 在 0.50~10.0 mL 的范围内, 设置体积梯度。

AQS 用量影响实验: AQS 浓度为 0~10 mmol/L, 设置浓度梯度。

电子供体影响实验: 以 5 mmol/L 的甲酸钠、乙酸钠、乳酸钠为外加电子供体, 以无外加电子供体作空白。

在单因素实验中, 研究确定 pH 值对腐败希瓦氏菌腐殖质还原 U(VI) 的影响, 结果表明, pH 值约为 7.0 时, U(VI) 还原效率较高。因此, 在本研究中, 主要实验均在初始 pH 值约为 7.0 条件下完成。

1.5 有毒物质对腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的影响

有毒有机物对 U(VI) 还原的影响: 分别以 5 mmol/L 甲苯、三氯乙酸和对硝基苯酚 3 种有毒有机物作为电子供体, 无外加电子供体作为空白, 进行实验。

金属离子对 U(VI) 还原的影响: 分别加入一定浓度的 Mn^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} , 以无外加金属离子培养液作为对照, 进行实验。

其他实验操作同 1.2 节。

2 结果与分析

2.1 U(VI) 初始浓度对腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的影响

在还原实验中, U(VI) 初始浓度为 10~80 mg/L, 实验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在最初的 10 h 内, 腐败希瓦氏菌对 U(VI) 均表现出较强的还原能力; 24 h 后, 在不同 U(VI) 初始浓度下的还原率由高到低的顺序为 30 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、10 mg/L、80 mg/L。

目标菌株对 U(VI) 耐受性实验结果表明: 当 U(VI) 的浓度为 20 mg/L 时, 菌株的耐受性较好; 当浓度为 50 mg/L 时, 其生长受到较大抑制。当 U(VI) 初始浓度

为 50 mg/L 时, 仍具有一定的还原效果, 这是因为培养基中微量的 $H_2PO_4^-$ 与 U(VI) 结合, 起缓冲作用, 降低了 U(VI) 对菌体的生物毒性。当 U(VI) 初始浓度为 10 mg/L 时, 24 h 内 U(VI) 的还原效率缓慢增加, 推断该过程是磷酸铀酰分子缓慢被腐殖质还原的过程。LING 和 SZYMANOWSKI^[17] 报道, 在培养液中加入一定量 EDTA 后, 吸附在菌体表面的 U(VI) 浓度升高, 促进了 U(VI) 的还原。这也可以用来解释微量 $H_2PO_4^-$ 对 U(VI) 还原的促进作用。

当 U(VI) 的初始浓度为 30 mg/L 时, 在 24 h 内, U(VI) 的还原效率可达 96%, 具有较高的还原效率, 以下实验均在此初始浓度条件下进行。

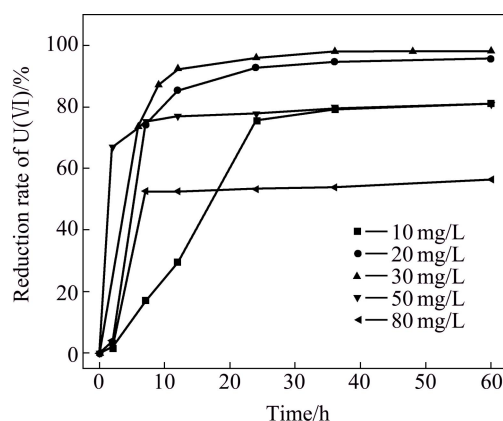


图 2 U(VI) 初始浓度对 U(VI) 还原的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration of U(VI) on U(VI) reduction by *S. putrefaciens*

2.2 菌体投加量对腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的影响

图 3 所示为菌体投加量的实验结果。结果表明, 在前 10 h, U(VI) 的还原效率随菌体投加量的增加均显著增大。当菌体投加量为 2 mL 时, U(VI) 的还原效率

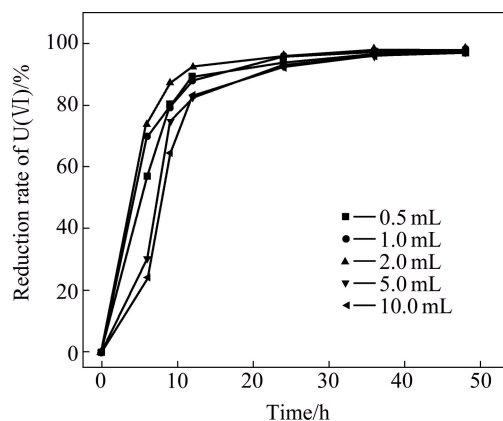


图 3 菌体投加量对 U(VI) 的还原影响

Fig. 3 Effect of bacteria volume on U(VI) reduction by *S. putrefaciens*

达到最高,超过阈值,U(VI)还原效率随着菌体浓度的增加而略有降低。分析认为,在腐败希瓦氏菌还原U(VI)的过程中,需要一定的营养物质、电子供体、AQS等,在适当的环境(配比)下,将出现较高还原效率。在最初阶段中,随着菌体量的增加,菌株间对营养物质的竞争作用增加,使得U(VI)的还原效率略有下降。24 h后,菌体投加量对U(VI)的还原效率的影响不大。

2.3 AQS用量对腐败希瓦氏菌还原U(VI)的影响

AQS对腐败希瓦氏菌还原U(VI)的实验结果如图4和5所示。结果表明,不同浓度的AQS对腐败希瓦氏菌还原U(VI)的影响存在差异。

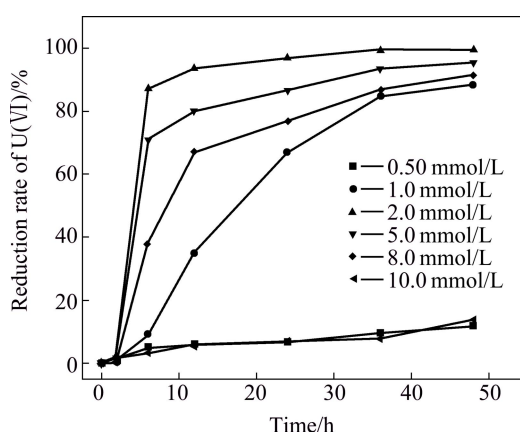


图4 AQS浓度对U(VI)还原的影响

Fig. 4 Effect of AQS concentration on U(VI) reduction by *S. putrefaciens*

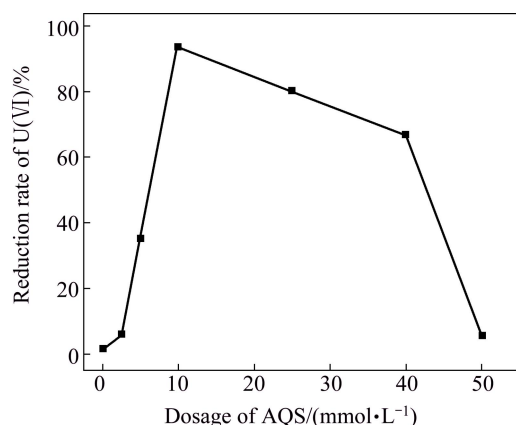


图5 12 h时AQS浓度对U(VI)的还原效率的影响

Fig. 5 Effect of AQS concentration on reduction of U(VI) in 12 h by *S. putrefaciens*

当AQS浓度在0~2 mmol/L范围时,能显著加速U(VI)的还原;当AQS浓度为2 mmol/L时,在12 h内,可将溶液中U(VI)浓度从30 mg/L降至1.91 mg/L,U(VI)还原效率达90%以上;当其浓度高于2 mmol/L

时,随着AQS浓度的增加,U(VI)还原效率下降,AQS对U(VI)还原存在较强的抑制作用。这一结果表明,腐殖质确实可作为氧化还原中间体穿梭于电子供体与U(VI)之间,促进U(VI)的还原。但当其浓度达到某一阈值时,它与U(VI)存在电子竞争,使U(VI)还原效率反而下降。其原因在于其氧化还原电势存在差异,细菌呼吸链的电子载体对AQS和U(VI)的亲合力不同,使AQS浓度对U(VI)还原产生影响。

2.4 电子供体对腐败希瓦氏菌还原U(VI)的影响

外加电子供体对腐败希瓦氏菌还原U(VI)的影响如图6所示。由图6可知,外加电子供体是影响腐败希瓦氏菌还原U(VI)的另一个重要因素。在12 h内,加入甲酸钠、乙酸钠和乳酸钠等外加电子供体的培养液,U(VI)的还原效率均在80%以上,与无外加电子供体的培养液相比,U(VI)的还原效率更高。外加电子供体不同,U(VI)的还原效率也略有差异。其原因如下:乳酸钠、甲酸钠和乙酸钠的氧化还原电势不同,如 $\varphi^\ominus(\text{乙酸钠}) = -120 \text{ mV}$, $\varphi^\ominus(\text{甲酸钠}) = -430 \text{ mV}^{[10]}$,甲酸钠的失电子能力较乙酸钠的更强,细菌对甲酸钠的利用效率更高,因此,含甲酸钠的培养液中U(VI)的还原效率也更高。在无外加电子供体培养液中也观测到一定的U(VI)被还原,可能是溶液中存在的微量酵母菌膏充当了电子供体。

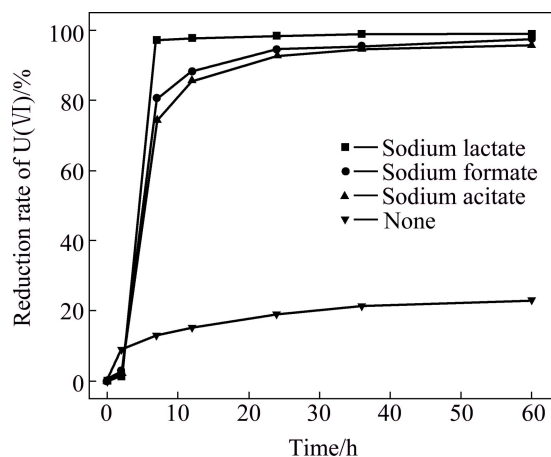


图6 电子供体对腐败希瓦氏菌还原U(VI)的影响

Fig. 6 Effect of electron donors on U(VI) reduction by *S. putrefaciens*

3 环境有毒物质对腐败希瓦氏菌还原U(VI)的影响

3.1 有毒有机物对腐败希瓦氏菌还原U(VI)的影响

在本实验中,分别以甲苯、三氯乙酸和对硝基苯

酚为电子供体, 考察其对腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的影响, 实验结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 3 种物质均可以作为电子供体支持 U(VI) 的高效还原。在 12 h 内, 菌体利用甲苯、三氯乙酸和对硝基苯酚腐殖质还原 U(VI) 的效率分别达到 76.80%、94.89% 和 96.59%。与未加电子供体的培养液相比, 显著地促进了 U(VI) 的还原。

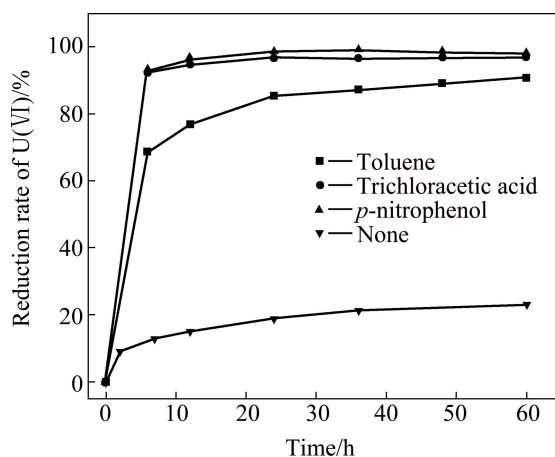


图 7 有毒有机物对 U(VI) 还原的影响

Fig. 7 Effect of toxic organic compounds on U(VI) reduction by *S. putrefaciens*

图 8 所示为有毒有机物作为电子供体促进 U(VI) 还原的原理图。腐败希瓦氏菌通过酶促反应氧化甲苯等有机物, AQS 作为氧化还原中间体接受来自甲苯等提供的电子, 其自身被还原, 生成羟醌。还原态的 AQS 再将电子传递给 U(VI), 完成还原过程。随着 AQS 氧化态与还原态形式的循环转换, 对 U(VI) 还原起明显的促进作用。同时, 甲苯失去电子被氧化降解为 CO_2 [10]。许志诚等 [15] 在利用希瓦氏菌还原偶氮染料的实验中也有类似报道, 推测存在更多有毒有机物质可以作为电子供体支持腐败希瓦氏菌腐殖质还原 U(VI), 但有待进一步的实验证明。这一工作对修复铀尾矿库区域的复合型污染具有一定的实用价值, 对有毒有机物的降解具有重要的环境学意义。

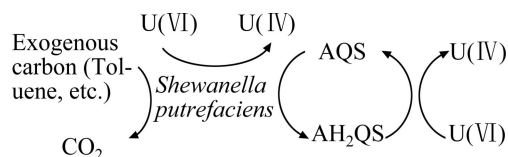


图 8 有毒有机物作为电子供体促进 U(VI) 还原的原理图

Fig. 8 Mechanism of AQS mediated reduction of U(VI) with exogenous carbon as electron donors

3.2 金属离子对腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的影响

考察 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cr^{6+} 和 Mn^{2+} 对 U(VI) 还原的影响, 且研究菌株对各种离子的耐受性。结果表明, 浓度为 2.0 mmol/L 的 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 均在菌株的耐受范围内。图 9~11 所示为金属离子作用下腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的结果。结果表明, 在 4 种金属离子中, Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 对 U(VI) 的还原影响显著。与无外加金属离子相比, 60 h 内, 2 mmol/L Ca^{2+} 使 U(VI) 的还原效率由 97% 降至 42%。这可能是因为在水溶液中, Ca^{2+} 与 U(VI) 生成钙铀碳酸盐络合物, 使 U(VI) 的活性键被占用。钙铀碳酸盐络合物稳定性较高, 在 U(VI) 接受电子时, U(VI) 的活性键不易重新释放, 从而降低了 U(VI) 的氧化还原活性, 影响了 U(VI) 的生物还原 [17-18]。

从图 9 和 10 可以看出, Mn^{2+} 和 Cr^{6+} 对腐殖质还

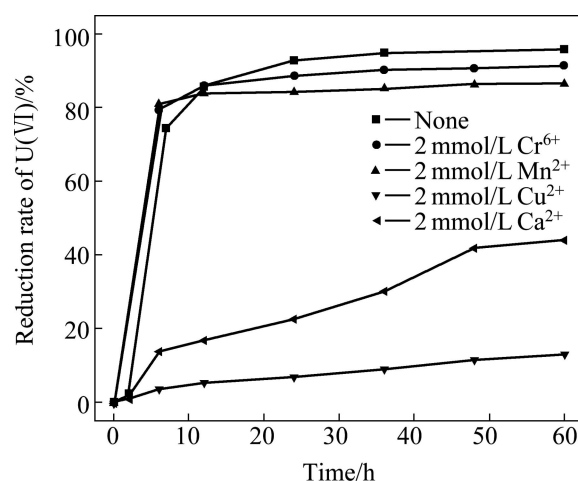


图 9 重金属离子对 U(VI) 还原的影响

Fig. 9 Effect of heavy metal ions on U(VI) reduction by *S. putrefaciens*

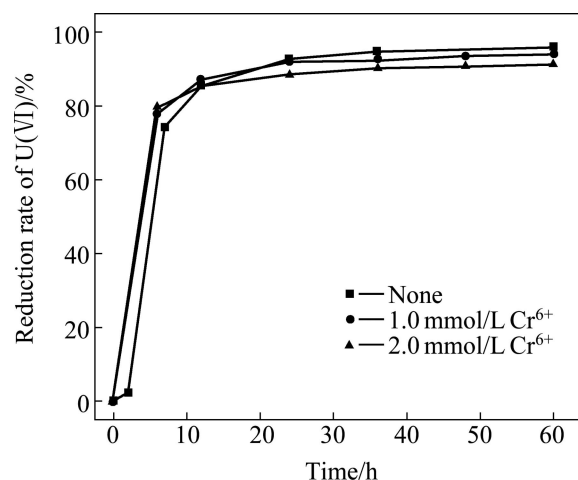


图 10 Cr^{6+} 浓度对 U(VI) 还原的影响

Fig. 10 Effect of Cr^{6+} concentration on U(VI) reduction by *S. putrefaciens*

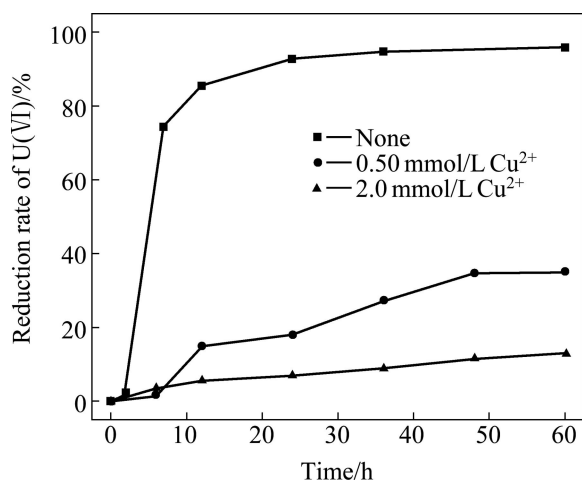


图 11 Cu^{2+} 浓度对 U(VI) 还原的影响

Fig. 11 Effect of Cu^{2+} concentration on U(VI) reduction by *S. putrefaciens*

原 U(VI) 的影响较小。在 60 h 内, 与没有外加重金属离子的实验样液对照, 添加 1.0 mmol/L Cr^{6+} 、2.0 mmol/L Cr^{6+} 、2.0 mmol/L Mn^{2+} 于培养液中, U(VI) 的还原效率分别降低了 1.85%、4.38% 和 9.31% 左右。VERRAMANI 等^[19]发现 Mn^{2+} 对微生物还原 U(VI) 的成矿作用和反应生成的沥青铀矿结构均有一定影响。本研究采用二苯碳酰二肼法测定了培养液中 Cr^{6+} 的浓度, 未观察到 Cr^{6+} 浓度的明显变化。这是因为在中性环境中, $\varphi^{\circ}(\text{Mn(II)}/\text{Mn(s)}) = -1.029 \text{ mV}$ 、 $\varphi^{\circ}(\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}) = -130 \text{ mV}$ ^[11], 而 $\varphi^{\circ}(\text{U(VI)}/\text{U(IV)}) = +273 \text{ mV}$, Cr(VI) 和 Mn(II) 的得电子能力远弱于 U(VI) 的得电子能力。因此, 在电子传递过程中, Cr^{6+} 和 Mn^{2+} 对 U(VI) 还原影响较小。GU 和 CHEN^[11] 研究结果表明, 在 pH=3 的酸性环境中, Cr^{6+} 被 AQS 化学还原; 但在中性环境中, Cr^{6+} 生物还原作用不明显, 还原过程缓慢^[20], 与本研究结果基本一致。当环境变化时, Cr^{6+} 、 Mn^{2+} 及 U(VI) 的氧化还原电位也发生变化, 可能会得到不同的实验结果。

当 Cu^{2+} 存在时, 腐败希瓦氏菌对 U(VI) 的还原结果如图 11 所示。从图 11 可以看出, Cu^{2+} 对 U(VI) 的还原具有强烈的抑制作用。当 Cu^{2+} 浓度为 2 mmol/L 时, 在 60 h 内, U(VI) 的还原效率仅为 12.7%。本课题组也研究了 Cu^{2+} 对硫酸盐还原菌(SRB)还原 U(VI) 的影响^[18, 21], 实验结果证明, Cu^{2+} 与呼吸链始端脱氢酶的 FeS 蛋白的活性中心相结合, 破坏了蛋白的活性中心, 从而使该蛋白质失去氧化电子供体的能力, 降低了 U(VI) 的生物还原效率^[22]。本研究更进一步证明了腐败希瓦氏菌腐殖质还原 U(VI) 的过程与电子传递链密切相关。

4 结论

1) 在浓度为 0~2 mmol/L 范围内, AQS 能显著加速菌体对 U(VI) 的还原。当 AQS 浓度为 2 mmol/L 时, U(VI) 的还原效率达到最大值, 在 12 h 内, U(VI) 还原效率可达 90% 以上; 当 AQS 浓度高于 2 mmol/L 的浓度阈值时, 随着 AQS 浓度的增加, U(VI) 的还原效率逐步降低。

2) 在厌氧条件下, 腐败希瓦氏菌能利用多种有机酸盐作为电子供体, 以 AQS 作为电子穿梭载体, 高效还原 U(VI)。当分别以 5 mmol/L 的甲酸钠、乙酸钠和乳酸钠作为腐败希瓦氏菌的外加电子供体时, U(VI) 的还原效率由高到低的顺序为乳酸钠、甲酸钠、乙酸钠。

3) 甲苯、三氯乙酸和对硝基苯酚 3 种物质均可以作为腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的电子供体, 且具有较高 U(VI) 还原效率。腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的同时, 可将甲苯、三氯乙酸和对硝基苯酚氧化降解。

4) 环境有毒物质对腐败希瓦氏还原 U(VI) 的影响较大。 Cr^{6+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 4 种金属离子对腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 的影响存在较大差异。 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 对腐败希瓦氏菌还原 U(VI) 存在较强的抑制作用; Cr^{6+} 和 Mn^{2+} 对还原 U(VI) 的影响相对较小。金属离子对 U(VI) 还原的影响强弱与其离子浓度正相关。

REFERENCES

- [1] 徐乐昌, 薛建新, 高尚雄. 铀矿冶设施退役治理中若干问题的探讨[J]. 辐射防护, 2007, 27(2): 111-118.
XU Le-chang, XUE Jian-xin, GAO Shang-xiong. Several issues on the decommissioning of uranium mining/milling facilities[J]. Radiation Protection, 2007, 27(2): 111-118.
- [2] 吕俊文, 杨 勇, 徐乐昌. 我国西南某铀矿水冶尾矿库的退役治理[J]. 金属矿山, 2007, 7: 83-86.
LUE Jun-wen, YANG Yong, XU Le-chang. Remediation of out-of-service tailing reservoir of a uranium mill in southwest China[J]. Metal Mine, 2007, 7: 83-86.
- [3] BLEISE A, DANESI P R, BURKART W. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): A general overview[J]. Environmental Radioactivity, 2003, 64: 93-112.
- [4] GAVRILESCU M, PAVEL L V, CRETESCU I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium[J]. Hazardous Materials, 2009, 163: 475-510.
- [5] LOVLEY D R, COATES J D, BLUNT HARRIS E L. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J].

- Nature, 1996, 382: 445–448.
- [6] EDWARD J, LOUGHLIN O. Effects of electron transfer mediators on the bioreduction of lepidocrocite(γ -FeOOH) by *Shewanella putrefaciens* CN32[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42: 6876–6882.
- [7] CROSBY H, RODEN E. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*[J]. Geobiology, 2007, 5: 169–189.
- [8] LUAN F, BURGOS W D. Bioreduction of nitrobenzene, natural organic matter, and hematite by *Shewanella putrefaciens* CN32[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 184–190.
- [9] DOLLHOPF 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: 171–180.
- [10] RAU J, KNACKMUSS H J, STOLZ A. Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dye by bacteria[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 1497–1504.
- [11] GU B H, CHEN J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 63(19): 3575–3582.
- [12] YOSHINORI S, KAZUYA T, NAOFUMI K, TOSHIHIKO O. Effects of citrate, NTA, and EDTA on the reduction of U(VI) by *Shewanella putrefaciens*[J]. Geomicrobiology Journal, 2010, 27: 245–250.
- [13] LUO Wen-sui, GU Bao-hua. Dissolution and mobilization of uranium in a reduced sediment by natural humic substances under anaerobic conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43: 152–156.
- [14] LI T, GUTHRIE J T. Colour removal from aqueous solutions of metal-complex azo dyes using bacterial cells of *Shewanella strain* J18-143[J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 4291–4295.
- [15] 许志诚, 洪义国, 罗 微, 陈杏娟, 孙国萍. 中国希瓦氏菌 D14^T 的厌氧腐殖质呼吸[J]. 微生物学报, 2006, 46(6): 973–978.
- XU Zhi-cheng, HONG Yi-guo, LUO We, CHEN Xing-juan, SUN Guo-ping. Anaerobic humus respiration by *Shewanella cinica* D14^T[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2006, 46(6): 973–978.
- [16] 许志诚, 洪义国, 罗 微, 许玫英, 孙国萍. 厌氧条件下希瓦氏菌腐殖质还原对偶氮还原的影响[J]. 微生物学报, 2006, 46(4): 591–597.
- XU Zhi-cheng, HONG Yi-guo, LUO We, XU Mei-ying, SUN Guo-ping. The effects of the humic substances on azoreduct ion by *Shewanella* spp[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2006, 46(4): 591–597.
- [17] LING Sheng, SZYMANOWSKI J. The effects of uranium speciation on the rate of U(VI) reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 3558–3567.
- [18] 谢水波, 王水云, 张浩江, 刘迎九, 王劲松. 硫酸盐还原菌还原 U(VI) 的影响因素与机制[J]. 环境科学, 2009, 30(7): 1962–1967.
- XIE Shui-bo, WANG Shui-yun, ZHANG Hao-jiang, LIU Ying-jiu, WANG Jin-song. Efficiency and mechanism on reduction of U(VI) by sulfate reducing bacteria[J]. Environmental Science, 2009, 30(7): 1962–1967.
- [19] VERRAMANI H, SCHOFIELD E J, SHARP J O, SUVOROVA E I, ULRICH K U, MEHTA A, GIAMMAR D E, BARGAR J R, BERNIER-LATMANI R. Effect of Mn(II) on the structure and reactivity of biogenic uraninite[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 6541–6547.
- [20] CHEN Hong, LI Xiao-juan, XU Zhi-wei. Cr(VI) remediation by enriched sediment with anthraquinone-2, 6-disulfonate as electron shuttles[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2011, 36: 451–454.
- [21] LIU Yue-lin, XIE Shui-bo, LING Hui, WANG Wen-tao, LI Shi-you, LIU Ying-jiu. Influence and mechanism of Cu²⁺ on removal of U(VI) by sulfate reducing bacteria[J]. Advanced Materials Research, 2011, 236/238: 903–908.
- [22] SANI R K, PEYTON B M, BROWN L T. Copper-induced inhibition of growth of *Desulfovibrio desulfuricans* G20: Assessment of its toxicity and correlation with those of zinc and lead[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(10): 4765–4772.

(编辑 陈卫萍)