

矿物光电子-微生物体系重金属离子价态调控及其环境效应研究进展

董发勤^{1,2}, 刘明学^{2,3}, 郝瑞霞⁴, 程扬健⁵, 周根陶⁶

1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 2. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;
3. 西南科技大学 生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 4. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;
5. 福州大学 环境与资源学院, 福州 350116; 6. 中国科技大学 地球与空间科学学院, 合肥 230026

摘要:本文综述了典型污染区重金属离子赋存状态与环境风险评价、环境微生物多样性等环境质量因子的关系及其对土壤功能的影响;重点介绍了微生物源电子、半导体矿物光电子对重金属离子的价态调节双向控制;总结了电子穿梭体、空穴捕获剂等小分子有机物对光电子还原重金属离子的影响及机制,以及半导体矿物光电子、重金属价电子协同微生物对重金属离子的还原氧化效率与价态调控;分析了微生物及其表面基团对重金属离子的矿化与转化作用,以及微生物界面固定转化在土壤重金属污染修复中的作用。本综述可为进一步研究微生物和半导体矿物光电子协同作用对重金属离子的定向调节、电子转移途径、晶相转化机制提供指导,对深入探讨光-半导体矿物-重金属离子-微生物多相复杂体系的交互作用具有重要的环境学意义。

关键词:重金属离子;微生物;光电子;价态调控;矿化;环境效应

中图分类号:P574 文章编号:1007-2802(2018)01-0028-11 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.013

Research Advances in the Valence State Regulation of Heavy Metal Ions of Photoelectron-Microorganism System and Its Environmental Effect

DONG Fa-qin^{1,2}, LIU Ming-xue^{2,3}, HAO Rui-xia⁴, CHENG Yang-jian⁵, ZHOU Gen-tao⁶

1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China;
2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education of China, Mianyang Sichuan 621010, China;
3. Life Science and Engineering College, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China;
4. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 5. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 6. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: This study reviewed the speciation of heavy metal ions in typical contaminated area and assessed their relationship with environmental risk assessment and environmental quality such as microbial activity, as well as their influence on soil functions. This work highlighted the role of microbe electron and semiconductor mineral photoelectron on heavy metal ions valence variation, discussed the effect of small organic molecules (i.e., electron shuttle and photohole scavenger) on the reduction of heavy metal ions. We also analyzed the efficiency of redox reaction of heavy metal ions by the synergetic effect of microbes, mineral photoelectron and heavy metal ion electron. In addition, this work introduced the biomineralization process of heavy metal ions by microbes and functional groups on microbial surface and its potential on the remediation of contaminated soils. The aim of this review is try to provide the guideline to study the directional regulation of heavy metal ions valence, electron transfer pathway, and phase transformation in heavy metal ions-microorganisms-photoelectron system, which has an important environmental implication on in-depth exploring the interaction of light-semiconductor minerals-microorganisms complex system.

收稿日期:2017-09-27 收到,2017-11-20 改回

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2014CB846003);国家自然科学基金项目(41572035,41502316,41671244)

第一作者简介:董发勤(1963-),男,教授,研究方向:矿物微生物界面作用. E-mail:fqdong2004@163.com.



Key words: heavy metal ions; microorganism; photoelectron; valence state regulation; mineralization; environmental effect

重金属离子在自然界的地球化学行为及其环境效应是一个广为关注的科学问题。据统计,全国被重金属污染的土壤有 $2.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$, 约占可耕地总面积的 20% (陈楠, 2016)。近年来, 对污染排放的控制和修复治理, 2015 年我国重金属污染物排放总量比 2007 年下降 20.8% (孙宁等, 2016), 但总体形势依然严峻。地表是一个极其复杂的开放系统, 其中光-矿物-微生物-重金属离子复杂体系间的相互作用对环境重金属污染修复具有重要借鉴意义。地表系统广泛存在大量半导体矿物, 可被一定波长的可见光和紫外线激发产生具有氧化还原作用的光电子, 改变重金属离子的价态 (鲁安怀等, 2014; Lu *et al.*, 2012)。微生物作为地表系统比较活跃的一类生物, 可通过金属离子或矿物的氧化还原反应获得能量, 也可在代谢过程中通过传递电子实现对重金属离子价态的调控 (Romanenko and Korenkov, 1977; Li *et al.*, 2016)。半导体矿物-微生物二者还可协同调控重金属离子价态。如微生物可与铁氧化物自组装成导电网络, 促进电子在复杂介质间的长程传递 (Nakamura *et al.*, 2009)。在复杂的地表系统中, 光-矿物-光电子-价电子-微生物多元体系之间发生的耦合作用, 有可能是调控环境中重金属元素存在形式的关键因子, 主要包括矿物晶体中变价金属离子的溶出和水溶液中重金属离子的矿化两方面。目前关于半导体矿物-重金属离子-微生物复杂系统的研究成果仍有限, 明晰的作用机制仍未完全阐明。因此, 这种基于矿物光电子-太阳光激发的绿色调控重金属离子价态的研究, 可为低成本治理重金属污染提供新理论和新方法。开展矿物光电子协同微生物调控金属元素价电子转移机制的研究, 可为原位修复重金属污染土壤提供行之有效的途径, 同时有助于深刻理解地表物质循环机制与环境演化过程。

本综述重点总结了半导体矿物-重金属离子-微生物等共存复杂体系在地表环境中的光电子与变价重金属调控转化的作用及其环境学意义。

1 典型污染区重金属赋存状态与环境质量关系

地表重金属元素对环境的影响, 与其总含量和赋存状态有关 (Lim *et al.*, 2008; 乔敏敏等, 2013)。

同样, 重金属元素的赋存状态对其离子的毒性及其迁移转化也有重要影响。

1.1 地表重金属元素赋存状态与环境风险评价

通过重金属元素总量和赋存状态分析可评价其环境风险。江嵩鹤等 (2016) 对安溪铁观音茶园土壤重金属元素赋存形态的研究表明, Cd 和 Pb 的形态总体上分别以弱酸溶态和可还原态为主, 其余重金属元素皆以残渣态为主。本课题组的罗浪等 (2016) 采用 Tessier 法分析了某多金属矿周围牧区土壤样品中重金属的含量及其赋存状态, 认为该区域大多数重金属含量超过对照土壤背景值, 多种重金属呈不同的赋存状态组合和 Ni-Pb-Cu-Cr、Sr-Zn 两类风险群组, 且该区域周围土壤处于被污染状态, 顺序为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Sr} > \text{Pb}$, 而 Sr 处于高风险, Cr 无风险, 其余为中低风险。但两种评价方法的部分数据也有相互矛盾之处。因此, 在土壤重金属环境风险评价过程中, 重金属元素含量和形态分布数据需综合不同评价方法的结果进行合理评判 (李如忠等, 2013)。

卞凯等 (2016) 利用次生相与原生相分布比值法对某一重金属污染区的潜在生态风险进行了评价, 结果表明其中 Pb 处于中度污染水平, Cd 为首要的潜在生态风险因子。李子悦等 (2013) 指出德兴铜矿区 5 个采样点 V、Co、Pb、Mn、Ni 和 Cu 含量出现富集并都超过了江西省土壤背景值, 该区域重金属的横向分布与排污侧渗有关, 室内土柱淋滤实验结果表明, 黏土矿物在不同土壤层中对 Pb^{2+} 的吸附能力不同。Hao 等 (2009) 提出土壤中的重金属会通过迁移输送至周边大气、土壤和水体中, 这为进一步研究重金属离子从土壤中向交汇介质的迁移转化提供了参考依据。

1.2 重金属赋存状态与环境微生物多样性的关系

研究重金属赋存状态与微生物多样性之间的关系, 对于重金属的有效性分析和重金属污染环境的微生物修复具有重要意义。高水平的重金属含量显著地影响土壤微生物的种群结构, 外源有机质也会产生作用, 如有外源基质供给, 重金属胁迫环境中的土著性微生物类群可能会向发酵型微生物类群转变 (藤应等, 2004)。重金属离子的含量及其不同的化学形态对微生物群落组成有较大影响, 其中重金属总量对微生物量、真菌、总细菌及 G^+ 菌均



具有抑制作用,而重金属的各化学形态对微生物类群的影响则各不相同(刘爱菊,2010)。张倩等(2016a, 2016b)对我国西南某铀矿区水样进行的微生物培养分离研究表明,其微生物数量为 $6.40 \times 10^3 \sim 6.37 \times 10^4$ cfu/mL,土壤微生物活性随外源铀胁迫浓度的增大而减弱,铀胁迫程度的增加可使土壤微生物群落的 McIntosh 指数降低,但并未显著影响 Shannon 指数和 Simpson 指数。一定程度的重金属污染将改变土壤微生物的群落结构,并引起微生物生理代谢等功能特性的变化(宋收等,2016)。Ellis 等(2003)通过平板计数发现,可培养细菌的数量与土壤重金属含量呈负相关,16s rDNA-DGGE 分析表明,重金属污染没有显著影响细菌的遗传多样性,但可改变其生理状况。

谢学辉等(2012)发现,德兴铜矿区尾砂样品中可培养异养细菌数量比对照土壤少,且重金属对微生物多样性的影响并非简单的线性关系,在一定浓度范围内有可能促进微生物多样性的发展,重金属赋存状态的差异会不同程度地影响与其共存微生物的丰度和比例。杨诗琴等(2016)对该区土壤微生物群落组成特征的分析研究表明,尾矿坝庙山土壤表层含有细菌 111 种,古细菌 35 种,真菌 30 种。微生物在土壤剖面的分布与重金属含量具有一定的空间依存关系。

1.3 重金属赋存状态对土壤功能的影响

土壤酶活性的高低与重金属污染程度存在一定的相关性。微生物生物量、土壤酶活性、微生物熵和代谢熵等土壤质量生物学指标对自然和人为活动引起的外界条件的变化很敏感,可通过其值表征土壤受重金属污染程度(Fliebbach *et al.*, 1994)。常见的指示酶有胞内酶(如脱氢酶)和胞外酶(如脲酶、蛋白酶、磷酸酶等)(Knight *et al.*, 1997)。史长青(1995)研究了株洲市清水塘地区遭受 Cd、Pb、Cu 和 Zn 污染稻田与土壤酶活性关系,结果表明,过氧化氢酶活性与 Pb,脲酶活性与 Cd、Cu 和 Zn 含量呈显著负相关。刘树庆(1996)对保定市污灌区土壤的重金属污染与土壤酶活性关系的研究发现,随着 Pb、Cd 含量的增加,土壤脲酶和过氧化氢酶活性明显降低。Kandeler 等(1996)研究了土壤中的 13 种酶后发现,与土壤碳循环有关的酶受重金属抑制较小,而与土壤 N、P、S 循环有关的酶则受重金属抑制作用明显。费杨和王晓丽(2014)发现,土壤脲酶活性对重金属污染最敏感,可作为土壤重金属污染的敏感指标;而土壤转化酶对 Cu 非常敏感,可作为土

壤 Cu 污染的敏感指标。本课题组(张倩等,2016b)对我国西南某铀矿区土壤酶活性对外源铀胁迫响应的分析表明,外源铀浓度对土壤葡萄糖酶、过氧化氢酶和脲酶的活性具有不同程度的抑制作用,与土壤代谢熵呈显著正相关,而与微生物生物量碳、微生物生物量氮、微生物熵均呈显著负相关。

然而,重金属复合污染对土壤酶活性的复杂交互作用机理目前尚不清楚,有待进一步研究。

2 微生物及半导体矿物光电子对重金属离子价态的调控

微生物可在金属离子或矿物的氧化还原过程中获得能量,同时它们对重金属离子的价态双向调节具有重要的环境与地球化学意义。微生物可通过自身电子得失(Romanenko and Korenkov, 1977; Li *et al.*, 2016)和微生物电化学系统如微生物电池(Wang *et al.*, 2016a)等对重金属离子进行氧化还原。然而,微生物及其电化学系统还原方式还存在效率低、耗时长且系统复杂等问题。半导体矿物在太阳光激发下,可以产生具有强还原特性的光电子,也具有对重金属离子价态定向调控的作用,且还原耗能少、绿色无污染(Wang *et al.*, 2016b)。由于地球陆地表面存在许多天然半导体矿物,深入研究光电子、微生物等共存介质对重金属离子的还原有可能对环境污染治理提供新的原位治理方法。

2.1 微生物源电子对重金属离子的还原

Lovley 等(1991)报道了一些微生物可利用 U(VI)还原成 U(IV)过程中产生的电子能量进行生长代谢。他们发现这些微生物具有控制铀酰离子在环境中迁移的能力。Kashefi 等(Kashefi and Lovley, 2000; Kashefi *et al.*, 2008)发现热棒菌(*Pyrobaculum islandicum*)可以利用氢作为电子供体调控 U(VI)、Co(III)、Cr(VI)、Mn(IV)、Tc(VII)、Au(III)的价态,且在 100 °C 时可把 U(VI)还原为 UO_2 。Madden 等(2012)发现 *Thermoanaerobacter* 在弱酸性(pH = 5.7 ~ 6.2)和硝酸盐存在条件下能将铀全部还原。Li 等(2016)报道希瓦氏菌(*Shewanella oneidensis*)MR-1 在 Fe(III)和 Cd(II)共存条件下,可使 Cd(II)还原固定在针铁矿和磁铁矿中。

早期对铬污染物生物解毒研究主要集中在铬还原细菌的分离和还原效率的评价上,对微生物还原产生的 Cr(III)并不关注,并认为在自然环境中 Cr(III)主要是以 $Cr(OH)_3$ 或/和 Cr_2O_3 沉淀的形式存



在(Barnhart, 1997)。在好氧条件下, Cr(VI)在酶(MR, Yief, SR等)作用下要经过 Cr(V)或 Cr(IV)中间态才能转化为 Cr(III)。还原过程中, 菌内的 NADH、NADPH 可能作为电子供体(Ackerley *et al.*, 2004); 在厌氧条件下, Cr(VI)在呼吸链中作为最终的电子受体, 而糖类、蛋白质、氢气、NAD(P)H 等都可作为电子供体(Wang, 2000)。然而, Cheng 等(2012)在研究细菌还原铬的过程中, 发现在培养物的上清和细菌的表面有大量的有机铬[organo-Cr(III)]形成(Yang *et al.*, 2007)。在人苍白杆菌(*Ochrobactrum anthropi*)与六价铬作用中 Cr(VI)先从细菌中获得一个电子被还原成 Cr(V), Cr(V)再从细菌中获得两个电子最终被还原成 Cr(III)。韩冉等(2016)还在克氏库克菌(*Kocuria sp.*)中鉴定出参与 Cr 还原的色素分子 β -胡萝卜素, 可作为电子载体和供体。

Shewanella oneidensis、*Geobacter metallireducens* 等还原细菌可利用胞外变价重金属元素及其矿物作为电子受体, 通过胞外电子传递(extracellular electron transfer, EET)实现重金属还原和自身获取能量的目的。目前, 关于胞外电子传递途径主要有以下3种观点: ①以细胞色素介导的短距离直接电子传递机制(Shi *et al.*, 2016), 细胞外膜的多种细胞色素蛋白通过直接接触将电子传递给胞外变价重金属离子等电子受体; ②以纳米导线介导的长距离直接电子传递机制(Lovley, 2011), 菌纤毛(现多称为纳米导线)等微生物胞外结构附属物将电子直接传递给变价重金属离子等电子受体; ③以电子穿梭体介导的间接电子传递机制, 微生物分泌的黄素类物质或自然界中的腐殖质等电子穿梭体将电子传递给细胞不直接接触的胞外电子受体(Coursolle *et al.*, 2010)。

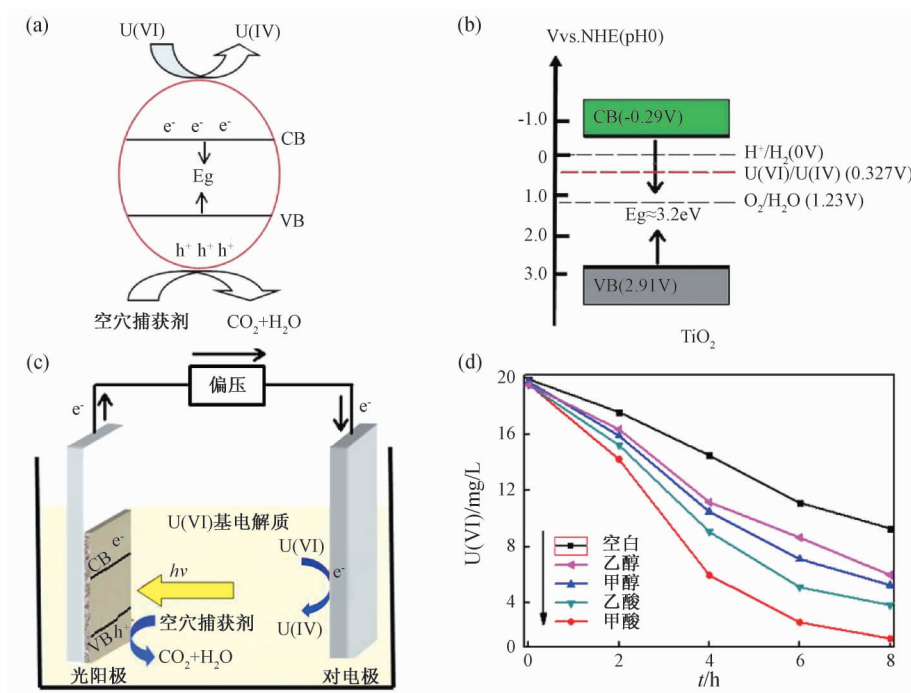
增加电子供体及电子穿梭体含量可提高微生物调控重金属离子价态的速度和效果。Chang 等(2005)在 Old Rifle 地区通过添加醋酸盐(在 20 口井中注入 1~3 mmol/L 醋酸盐)促进微生物还原地下水中的 U(VI), 50 天后水中铀含量降到预期的 0.18 mol/L 以下, 地杆菌、硫酸盐被还原及其他微生物在不同阶段发挥作用。Barlett 等(2012)通过在微生物群落中添加植物油、氢释放化合物(HRC)、乙酸盐、乳酸盐等不同种类电子供体, 发现植物油和 HRC 对微生物还原 U(VI)反应有较好的促进作用。Hwang 等(2014)在 Zn 污染土壤中加入

AQDS 作为电子穿梭体, 发现 Fe(II)和 As(III)迅速被还原而释放出来。表明介质中微生物类群、电子供体以及电子穿梭体的不同, 对重金属离子的还原和释放、迁移等有明显影响。

2.2 半导体矿物光电子对重金属离子的还原及效率

半导体矿物可被特定能量的光子($h\nu > E_g$)激发而在其导带中产生光电子(图 1a)。当半导体矿物导带位置电位(E_{cb})小于高价重金属离子还原为低价金属离子或单质的标准反应电位时, 矿物光电子具有足够能量调控还原该重金属离子价态(Kabra *et al.*, 2008)(图 1b)。至今已报道多种金属离子, 如 U(VI)、Cr(VI)、Cu(II)、Mn(II)、Cd(II)、Hg(II)、Ag(I)、Au(III)等, 可以被部分半导体矿物光电子还原。很多学者近三十年从空穴捕获剂、半导体掺杂、染料敏化等不同角度开展了大量半导体矿物光生电子还原金属离子的相关研究。Eliet 和 Bidoglio(1998)分析了 U(VI)在溶液中的不同赋存形态对其还原的影响, 认为 TiO_2 光生电子只能还原吸附在 TiO_2 表面的 U(VI)。Qin 等(2015)对比了 Cu_2O 不同晶面对 Cr(VI)还原的影响, 发现不同晶面 Cu_2O 光催化还原 Cr(VI)的活性次序为 $\{111\} > \{110\} > \{100\}$, 不饱和 Cu 可作为活性位点, 从而提高光催化还原 Cr(VI)的效率。

在半导体矿物电极-重金属离子水溶液体系中, 矿物电极在光照下产生的光电子可以在外加偏压下转移到对电极上, 使得光空穴和光电子在不同电极空间上分别反应, 得到金属离子还原产物纯度较高。汪青等(2012)基于 Cr(VI)与 Cr(III)毒性和溶解性差异, 研究了锐钛矿 TiO_2 光电子调控还原 Cr(VI)的结果表明, 锐钛矿 TiO_2 光电子在脉冲电压调节下, 可使水中 Cr(VI)还原为 Cr(III)。Kim 等(2014)发现 WO_3 光电子可以有效还原水中 Cu(II)、Ni(II), 使其转化为单质 Cu 和 Ni。宗美荣和董发勤等(2016a)研究了钠盐溶液中 U(VI)还原转化为低价态铀的价电子转移, 结果表明: U(VI)电化学还原为 U(IV)过程中存在 U(V)的中间态。同时, 因溶液 pH 影响 U(VI)与水中共存离子的络合共存形态, U(VI)电化学还原过程受溶液 pH 影响较大。基于该规律, 本课题组进一步利用锐钛矿光电子对钠盐溶液中 U(VI)进行了还原处理, 使其结晶矿化为固态的 UO_2 和 U_3O_8 等物质(He *et al.*, 2017)。详见图 1a、1b、1c。



图件引自:宗美荣等(2016a, 2016b);罗昭培(2017);He等(2017)

图1 (a) 半导体光电子及光生空穴的产生与重金属离子及空穴捕获剂作用示意图;(b) 锐钛矿能带电势位置与水解电势及 U(VI) 还原电势位置关系;(c) 锐钛矿基光电化学池调控还原水中 U(VI) 作用示意图;(d) 不同空穴捕获剂对铀酰离子还原的影响

Fig.1 (a) Generation of semiconductor photoelectrons, photo-generated holes, heavy metal ions and hole-trapping agents; (b) The relationship between potential energy position and hydrolytic potential of anatase bands and U(VI) reduction potential; (c) A cartoon showing anatase-based photoelectrochemical cell regulated reducing water U(VI); (d) Effect of different hole capture agents on the reduction of uranyl ion

2.3 小分子有机物对光电子还原重金属离子的影响及机制

2.3.1 电子穿梭体 (electron shuttle, ES) Watanabe 等(2009)提出小分子物质可作为氧化还原介体而充当光电子载体可逆的参与氧化还原反应过程。Li 等(2012)指出小分子有机物在介导半导体矿物光电子传递过程中可充当 ES 的作用。电子穿梭体介导光电子传递的基本过程为:氧化态电子穿梭体 (ES_{ox}) 接受电子变成还原态 (ES_{red}), ES_{red} 传递电子给胞外电子受体, 自身再次氧化成 ES_{ox}, 从而循环往复。这一过程使得体系具有更低的传递内阻, 进而使得还原重金属离子的反应更容易实现。本课题组(张格格等, 2016)发现当在矿物光电子还原铀体系中加入 Na₃C₆H₅O₇、CH₃COONa 和 C₂H₅OH 3 种有机小分子后, 有利于光电子的快速传递。

2.3.2 空穴捕获剂 防止光生电子和光生空穴的复合是利用半导体光电子有效还原去除重金属离子的关键步骤。在半导体矿物光电子调控重金属离子价态过程中, 因矿物光空穴的存在及干扰, 常采

用添加空穴捕获剂的策略进行控制处理。Kabra 等(2008)研究发现柠檬酸作为空穴捕获剂添加在 TiO₂ 光还原 Cu(II)、Ni(II)、Zn(II) 和 Pb(II) 体系中, 可以改变光还原反应的效果, 同时影响几种金属离子的还原沉积速度。柠檬酸盐等有机小分子在大部分电子转移中是作为电子供体的而起作用的, 并在光电子还原中作为空穴捕获剂, 来延长电子/空穴分离的时间, 提高光电子对重金属离子的还原效率 (Cao *et al.*, 2012)。丁竑瑞等(2010)发现微生物存在时, 金红石阴极可从外电路获得电子以捕获光生空穴, 提升体系还原去除 Cr(IV) 与甲基橙(MO)的能力。其可能的原因是微生物分泌的一些有机小分子扮演了空穴捕获剂的角色。Wang 等(2015)发现, 甲酸钠作为空穴捕获剂可以提高 U(VI) 在锐钛矿颗粒表面的吸附及光还原特性。本课题组分别在钠盐溶液中添加甲酸、甲醇、乙酸、乙醇作为空穴捕获剂, 可以提高 P25 光电子还原 U(VI) 的效率, 其中添加甲酸效果最好(罗昭培等, 2017)(图 1d)。

2.4 半导体矿物光电子协同微生物对重金属离子的还原

在太阳光作用下,地表丰富的半导体矿物、微生物、水以及某些重金属离子构成的共存体系进行着活跃的物质和能量交换,因此利用半导体矿物光电子协同微生物还原重金属离子在土壤环境中会是一种重要的方式(如图2所示)。

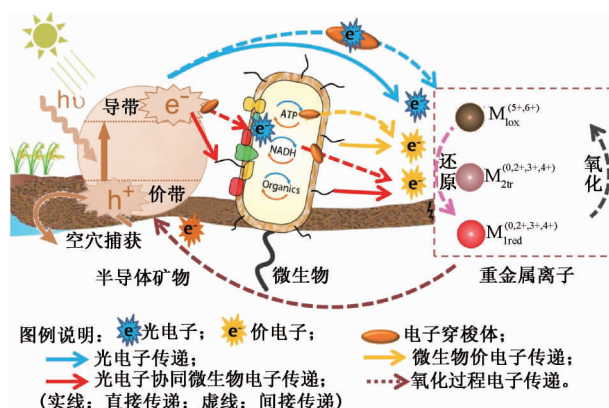


图2 半导体矿物光电子-重金属离子-微生物复杂作用体系间的相互作用及其环境学意义

Fig.2 Interaction in the semiconductor mineral photoelectrons-heavy metal ions-microbial complex system and its environmental significance

半导体矿物可以通过促进微生物生长进而提高对铀的还原率。Shumilin 等(1992)较早地从产碱杆菌 *Alcaligenes eutrophus* 菌体中提取的 NAD 辅酶,能够被半导体矿物 CdS 光催化产生的光电子还原为 NADH,表明半导体矿物光电子能够在分子水平上直接参与微生物胞内生物化学过程。余萍等(2013)研究发现天然金红石光电子能够促进粪产碱杆菌生长,并使菌细胞浓度显著上升。Gauger 等(2015)发现在厌氧条件下,光合亚铁氧化菌 *Rhodospseudomonas palustris* TIE-1 和 *Rhodobacter ferrooxidans* SW2 可以氧化溶解态亚铁离子生成三价铁,进而形成纳米尺寸的水铁矿,而铁矿物对紫外光的吸收特性可使微生物细胞免于被紫外线破坏。

目前,利用半导体矿物光电子协同微生物还原重金属的相关研究报道还较少,主要集中在金属氧化物半导体(如 TiO_2 , Fe_2O_3 等)和单一重金属(U, Cr, Pb, As 等)。Li 等(2009)在微生物燃料电池中采用金红石电极作为阴极,光照 26 h 后,Cr(VI)的还原率为 97%。推测光电子存在下,阴极的电势降低,从而电子从阴极至 Cr(VI)的转移率增大。Feng 等(2016)构建了一套光电极($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和生物电极构成的复合电极,其电阻约为 46.6 Ω ,是电化

学系统的一半,利用激光共聚焦扫描显微镜(LCSM)观察到光可加速生物膜的形成和外源电子的富集。本课题组(宗美荣等,2016)研究发现,在单室体系中, TiO_2 光电子对 U(VI)的还原率约 58%,光电子利用效率高达 82%;在双室体系中,微生物对 U(VI)的平均还原率为 26%,光生电子对 U(VI)的平均还原率为 20%,两者共同作用时 U(VI)的还原率提高到 56%,表明光电子可以协同微生物实现对变价重金属离子的还原。目前,利用半导体矿物协同微生物还原重金属的分子作用机理还不清楚。

2.5 微生物介导的共存金属离子氧化还原调控

如前所述,自然界存在许多还原微生物,它们可通过还原高价重离子来获取生长代谢所需的能量,同时也存在许多自氧微生物如氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌,它们的代谢产物对某些矿物和重金属离子具有氧化作用,并将不溶性的硫化物转化为可溶性的硫酸盐,从而获得微生物生命所需的能量。利用氧化亚铁硫杆菌氧化含铀硫化矿的微生物浸矿方式目前已在国内外广泛研究和应用(李乾,2012),其机理主要是 Fe(III)把 U(IV)氧化为易溶性的 U(VI),而细菌的作用就是将这一反应生成的 Fe^{2+} 又氧化成 Fe^{3+} 。细菌既可以通过直接吸附后氧化矿物或重金属离子,也可以通过铁离子的氧化间接起作用,例如毒砂的微生物氧化(将毒性较大的 FeAsS 氧化为毒性较小的 H_3AsO_4),就是两种方式共同作用的结果(颜丽,2010)。汪明霞(2014)开展了 *Shewanella oneidensis* MR-1 异化还原 Fe(III)介导的砷氧化还原转化研究,结果表明环境中的温度和 pH 值都会直接影响微生物介导的酶促还原即微生物异化 Fe(III)还原过程,弱碱性环境相对于酸性和强碱性环境更有利于 As(III)氧化转化。铀和砷与其他共存重金属离子不同,从环境毒性来说,铀从高价还原至低价是毒性降低的过程,而砷则相反,砷(III)更易迁移且生物毒性更强;在复杂条件下,铀、砷共存时存在多种络合形式,如 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 等络合;在一定条件下, UO_2^{2+} 也可以与 AsO_4^{3-} 结合,甚至可形成砷铀矿 $[\text{UO}_2\text{HAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、钠铀云母 $[\text{Na}_2(\text{UO}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 等相对稳定的铀砷酸盐矿物,从而影响铀和砷的迁移扩散以及与其他还原物质的相互作用,其络合机理与 PO_4^{3-} 类似。全世界已知的约 200 种铀矿物中,约有 1/3 以磷酸铀酰和砷酸铀酰类矿物形式存在。因此,共存金属离子如铀砷的价态调控过程中环境毒



性的可转化、铀砷共存体系络合形式的复杂性,是利用生物/化学/光电子等手段调控铀砷这类复合污染必须考虑的重要问题。

3 微生物与重金属离子矿化的界面调控及其机理

重金属离子被氧化还原后,要在环境中稳定存在,最好的方式是形成难溶的矿物。微生物可通过控制、诱导影响介导生物矿化过程,即在其代谢过程中改变金属离子的饱和度或价态而使其进入特定物相,并产生各种有机分子促进或抑制晶核的形成,也可影响晶体生长方向和形貌。因此,微生物在氧化还原金属离子过程中介导的矿化行为可为进一步了解生物矿化机制打开窗口,也为光电子协同微生物的固定转化途径提供可行的方法。

3.1 微生物及其表面基团对重金属离子的矿化与转化作用

微生物对重金属的原位生物矿化行为与微生物的壁膜结构、新陈代谢活动及所处的环境密切相关,一般表现为活细胞的代谢活动诱导矿化、死细胞有机质影响矿化。本课题组系统开展了微生物对铀的原位矿化行为研究,发现铀首先会在微生物表面吸附富集;无论活体、死体还是固定化颗粒,微生物与铀作用后产物均为铀的磷酸盐,矿化产物经 HCl、Na₂CO₃ 反复解析后仍然稳定存在于细胞内外 (Nie *et al.*, 2015)。活体微生物对铀的矿化作用首先与菌体表面的活性基团尤其是含磷基团络合,然后在酸性条件下 (pH = 3~6) 与胞内外分解释放的无机磷结合,24 h 后成核矿化为纳米片状晶体磷酸氢铀酰 [氢铀云母, $[(H_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O)]$] 而赋存在细胞内外 (黄荣等, 2016); 革兰氏阴性菌 (腐败希瓦氏菌和大肠杆菌) 在矿化前期可出现细胞团聚的前驱行为 (黄荣等, 2015; Huang *et al.*, 2017), 这与碳酸盐矿化过程中非晶碳酸钙 (ACC) 作为前驱体通过介观尺度的转变影响最终物相的形成类似 (Guan *et al.*, 2010); 随着时间的延长, 铀的原位活体生物矿化体稳定性逐渐增加, 经过水热 (200 ℃) 和灰化 (600 ℃) 分别处理后, 纳米 (500 nm 左右) 片状磷酸氢铀酰 HUP 分别转化为球状纳米 UO₂ (100~200 nm) 和无定型的铀化合物 (Nie *et al.*, 2017a, 2017b)。A. *hygrophila* 等 5 种细菌都能促进 U(VI)-P 的水热转化 (Cheng *et al.*, 2014)。有机质与无机离子之间的相互作用是生物矿化中的主要作用过程 (Addadi *et al.*, 2006), 具体表现为细胞分泌的有机基质在无机矿物的成核、成长、形貌、多型

和结晶学定向等过程中所起的调控作用 (Zhou *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2017)。生物矿物的结构和形貌不仅受到生物矿化相关的生物大分子中特定官能团的调控, 还与生物大分子构象结构有关 (Wang *et al.*, 2013)。生物成因的有机铬 [organo-Cr(Ⅲ)] 也可通过水热转化, 高度、长时间都能促进细胞有机铬从无定型物质向晶体物质转化, 形成 α-CrOOH 和 β-CrOOH, 呈晶须状纳米晶体结构 (Cheng *et al.*, 2016)。因此, 微生物在重金属矿物形成和地球化学循环过程中扮演着重要角色, 也为重金属的生物回收提供可能。

本课题组对不同微生物及其表面基团在生物矿化中的作用及其生命效应作了系统研究, 发现微生物代谢活动具有很强的调控作用 (黄婷等, 2015), 如颗石藻在钙锶体系下会造成放射性元素锶离子的相对富集, 影响重金属生物矿化体的形成 (刘明学等, 2013; 刘媛媛, 2016)。这些结果可为锶与共生重金属离子的生物固化、碳酸盐矿物迁移、转化及环境修复提供依据。

3.2 微生物界面固定转化与土壤重金属污染修复

微生物修复是土壤、湿地和地下水环境中 U、As、Pb、Cr、Cd 等重金属污染治理的重要方式, 重金属离子在微生物界面的固定转化是其关键。在微生物与重金属离子相互作用过程中, 重金属离子首先被吸附固定, 并在其膜界面发生固定和转化, 进而在微生物表面或胞内富集, 最终可通过腐败富集或灰化富集达到减量化和回收的目的。

本课题组从土壤中分离纯化出 1 株真菌, 4 株放线菌及 7 株细菌, 1 株栅藻, 对比研究了对废液中放射性元素 U、Sr 吸附能力, 考察了共存离子、培养时间、离子初始浓度等因素对微生物吸附能力的影响。发现 U 和 Sr 主要赋存在微生物的细胞壁, 首先通过与羟基、羧基等活性基团络合的方式吸附在细胞表面, 进而在壁膜损伤的条件下, 部分铀和锶进入到胞内 (Liu *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2016)。而微生物对 Pb(Ⅱ)、Cr(VI)、As(V) 等也具有类似的界面作用过程。代群威等 (2009) 以废弃啤酒酵母菌为原料, 研究对 Pb(Ⅱ) 的吸附行为, 即啤酒酵母菌对铅的吸附是一个快速过程, 30 min 时的吸附量为 47.6 mg/g, 去除效率已达 91.6%。啤酒酵母菌细胞上的多糖、蛋白质酰胺参与了对 Pb 的吸附, 被吸附的铅主要以 PbCO₃ 形式存在。Zhao 等 (2017) 研究土壤中黏土矿物与微生物复合体系对放射性元素锶的去除时发现, 在蒙脱石-荧光假单胞菌混悬液体系中, 蒙脱石可促进细菌生长, 并在初期起快速吸



附作用,占系统吸附率的75%,去除率仅28.5%;随着细菌生长代谢产物增多、菌体的衰亡腐败,在镉离子去除后期阶段,菌体代谢产物及死菌体占整体吸附率的83%,去除率达87.7%,该结果对黏土矿物-微生物协同去除土壤或水环境中重金属离子有重要指导意义。本课题组利用微生物及其代谢产物FeS包覆在灰岩表面,大大提高了灰岩对砷、铬的吸附能力[517 (As) $\mu\text{g/g}$, 1160 (Cr) $\mu\text{g/g}$],分别是纯灰岩最大吸附量的35和126倍,吸附率均达95%以上;其中As被还原至低价态,主要以As(III)-O, As(0)和As(II)-S形式被吸附,铬也被还原至毒性更低的三价态[以Cr(III)-O和Cr(III)-S形式被吸附](Liu *et al.*, 2016b; Zhou *et al.*, 2017)。上述研究筛选出的微生物对重金属离子具有较好的吸附固定效果,可为环境重金属污染的原位修复提供理论依据和可行的技术方法。

4 半导体矿物光电子-重金属离子-微生物复杂作用体系的环境学意义

地球表层环境中存在众多重金属离子及与介质的交互作用,微生物种类丰富多样,作为一个有机-无机共存的物质流、能量流、生物流多层级作用与转化的“黑箱”,地球表层系统内部复杂多变。地球表层半导体矿物光催化普遍存在,但对它们和微生物的协同作用知之甚少,开展半导体矿物光催化-重金属离子-微生物复杂作用体系的新选题研究,可为地球表层系统元素循环、微生物种源构成与变化、矿物相构成与演化、有机质构成与含量变化以及内外源有害物质的赋存、迁移与转化,地球表层环境修复及生态系统健康等多方面的研究提供新的思路,在多介质环境地球化学循环功能与关键带地球表层环境演变与生态效应研究上有重要意义(图2所示)。

半导体矿物光催化产生的光电子-空穴对具有氧化还原作用,这一过程可参与地球表层C、H、O、N、P、S以及Fe、Si等元素的地球化学循环。以地球表层碳循环为例,半导体矿物介导的光生电子可协同微生物将光能转化为化学能并实现小分子有机物,如含碳小分子之间的相互转化(Chen *et al.*, 1999)。半导体矿物光电子可促成重金属离子间的价态转变,这些价电子和光电子参与土壤酶中的金属离子和有机小分子基团的电子转移过程,从而影响土壤酶和生物酶活性及其功能过程。上述过程与微生物代谢过程中的物质-能量-电子交换与转化的特别方式可实现有毒有害金属离子的钝化、减毒

及迁移控制,实现土壤环境的修复。半导体矿物光催化-重金属离子-微生物复杂作用体系研究的最终目标是实现环境生态系统的平衡、循环和健康,保证环境生态系统的稳定性和持续性,即在时间上具有维持其组织机构,自我调节和应对胁迫的能力。

5 结论与展望

综上所述,重金属赋存状态对土壤微生物多样性、土壤功能等方面都有着明显的作用,因此重金属对环境质量的影响,既要评价其总的含量,更要详查其赋存状态与组合的影响。微生物可通过价电子还原重金属离子,也可在光电子协同作用下发挥更强的还原作用,同时,微生物自身代谢分子或外源小分子可对还原过程起促进作用。而在地表氧化条件下或在自然与人工的Fe、Al、C等纳米活性颗粒参与下还原与氧化的复杂演进过程更加多样和难于控制。

重金属离子在还原过程中可在微生物细胞界面进行原位矿化作用,而微生物表面基团对矿化过程起调控作用。重金属离子在微生物及光电子作用下价态受到调控,也改变了其赋存状态,影响了其迁移性与毒性,为重金属污染废物处理提供了良好的思路。同时,半导体矿物-重金属离子-微生物复杂体系在物质、能量循环等方面也具有重要的地球化学意义。

在今后的研究中,要加强光调节、电子调节、元素调节、矿物相调节、有机分子调节、微生物种类调节的机理及其组合调制的效果研究,大力丰富地质环境学研究的方式与内容和组合施用手段,为探索环境修复打开新视野。同时应在重金属离子的原位矿化、赋存状态调控与分离、减量化等方面继续深入研究,提出更多人工干预环境响应的新方法。

致谢:本文成文和修改过程中,得到了西南科技大学的聂小琴老师、丁聪聪老师、陈晓明老师、杨刚老师、何辉超老师和胡文远老师,以及周磊博士、王旭辉研究生等的大力支持,在此一并致谢!

参考文献(References):

- Ackerley D F, Gonzalez C F, Keyhan M, Blake R, Matin A. 2004. Mechanism of chromate reduction by the Escherichia coli protein, NfsA, and the role of different chromate reductases in minimizing oxidative stress during chromate reduction. *Environmental Microbiology*, 6(8): 851-860
- Addadi L, Joester D, Nudelman F, Wwiner S. 2006. Mollusk shell formation: a source of new concepts for understanding biomineralization



- processes. *Chemistry—A European Journal*, 12(4): 980–987
- Amadelli R, Maldotti A, Sostero S, Carassiti V. 1991. Photodeposition of uranium oxides onto TiO_2 from aqueous uranyl solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(19): 3267–3273
- Barlett M, Moon H S, Peacock A A, Hedrick D B, Williams K H, Long P E, Lovley D, Jaffe P R. 2012. Uranium reduction and microbial community development in response to stimulation with different electron donors. *Biodegradation*, 23(4): 535–546
- Barnhart J. 1997. Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *Journal of Soil Contamination*, 6(6): 561–568
- Cao J Y, Zhang G J, Mao Z S, Mao Z S, Li Y Y, Fang Z H, Yang C. 2012. Influence of electron donors on the growth and activity of sulfate-reducing bacteria. *International Journal of Mineral Processing*, 106–109: 58–64
- Chang Y J, Long P E, Geyer R, Peacock A D, Resch C T, Sublette K, Pfiffner S, Smithgall A, Anderson R, Vrionis H A, Stephen J R, Dayvault R, Ortiz-Bernad I, Lovley D R, White D C. 2005. Microbial Incorporation of ^{13}C -labeled acetate at the field scale: detection of microbes responsible for reduction of U(VI). *Environmental Science and Technology*, 39(23): 9039–9048
- Chen J N, Ollis D F, Rulkens W H, Bruning H. 1999. Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium (VI) from TiO_2 suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151(1–2): 339–349
- Cheng Y J, Holman H Y, Li Z. 2012. Remediation of chromium and uranium contamination by microbial activity. *Elements*, 8(2): 107–112
- Cheng Y J, Xu X Y, Lin W T, Han R, Liu M H. 2016. Transformation from organo-Cr(III) trivalent chromium mineral (guyanaite/grimaldiite) and its environmental implication. *Geomicrobiology*, 33(10): 948–953
- Cheng Y J, Xu X Y, Yin S G, Pan X H, Chen Z, Lin Z. 2014. Hydrothermal growth of large-size UO_2 nano-particles mediated by biomass and environmental implications. *RSC Advances*, 4(107): 62476–62482
- Coursolle D, Baron D B, Bond D R, Gralnick J A. 2010. The Mtr respiratory pathway is essential for reducing flavins and electrodes in *Shewanella oneidensis*. *Journal of Bacteriology*, 192(2): 467–474
- Eliet V, Bidoglio G. 1998. Kinetics of the laser-induced photoreduction of U(VI) in aqueous suspensions of TiO_2 particles. *Environmental Science and Technology*, 32(20): 3155–3161
- Ellis R J, Morgan P, Weightman A J, Fry J C. 2003. Cultivation-dependent and independent approaches for determining bacterial diversity in heavy-metal-contaminated soil. *American Society for Microbiology*, 69(6): 3223–3230
- Feng H J, Liang Y X, Guo K, Li N, Shen D S, Cong Y Q, Zhou Y Y, Wang Y F, Wang M Z, Long Y Y. 2016. Hybridization of photoanode and bioanode to enhance the current production of bioelectrochemical systems. *Water Research*, 102: 428–435
- Fließbach A, Martens R, Reber H H. 1994. Soil microbial biomass and activity in soil treated with heavy metal contaminated sewage sludge. *Soil Biology and Biochemistry*, 26(9): 1201–1205
- Gauger T, Konhauser K, Kappler A. 2015. Protection of phototrophic iron(II)-oxidizing bacteria from UV irradiation by biogenic iron(III) minerals: Implications for early Archean banded iron formation. *Geology*, 43(12): 1067–1070
- Guan Y B, Zhou G T, Yao Q Z, Fu S Q. 2010. Crystallization of calcite in biomineral-like structures and insight into biomineralization. *Journal of Earth Science*, 21(S1): 289–292
- Hao X Z, Zhou D M, Huang D Q, Gang L, Zhang H L, Wang H. 2009. Heavy metal transfer from soil to vegetable in southern Jiangsu Province, China. *Pedosphere*, 19(3): 305–311
- He H C, Zong M R, Dong F Q, Yang P P, Ke G L, Liu M X, Nie X Q, Ren W, Bian L. 2017. Simultaneous removal and recovery of uranium from aqueous solution using TiO_2 photoelectrochemical reduction method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 313(1): 59–67
- Hwang Y H, Shim M J, OH D H, Yang J S, Kwon M J. 2014. Effects of extracellular electron shuttles on microbial iron reduction and heavy metals release from contaminated soils. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 19(2): 16–24
- Huang W B, Nie X Q, Dong F Q, Ding C C, Huang R, Qin Y L, Liu M X, Sun S Y. 2017. Kinetics and pH-dependent uranium bioprecipitation by *Shewanella putrefaciens* under aerobic conditions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 312(3): 531–541
- Kabra K, Chaudhary R, Sawhney R L. 2008. Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): Speciation modeling of metal-citric acid complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3): 424–432
- Kandeler F, Kampichler C, Horak O. 1996. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities. *Biology and Fertility of Soils*, 23(3): 299–306
- Kashefi K, Lovley D R. 2000. Reduction of Fe(III), Mn(IV), and toxic metals at 100 degrees C by *Pyrobaculum islandicum*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(3): 1050–1056
- Kashefi K, Moskowitz B M, Lovley D R. 2008. Characterization of extracellular minerals produced during dissimilatory Fe(III) and U(VI) reduction at 100°C by *Pyrobaculum islandicum*. *Geobiology*, 6(2): 147–154
- Kim G, Igounu E T, Chen G Z. 2014. A sunlight assisted dual purpose photoelectrochemical cell for low voltage removal of heavy metals and organic pollutants in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 244: 411–421
- Knight B P, McGrath S P, Chaudri A M. 1997. Biomass carbon measurements and substrate utilization patterns of microbial populations from soils amended with cadmium, copper, or zinc. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(1): 39–43
- Li C C, Yi X Y, Dang Z, Yu H, Zeng T, Wei C H, Feng C H. 2016. Fate of Fe and Cd upon microbial reduction of Cd-loaded polyferric flocs by *Shewanella oneidensis* MR-1. *Chemosphere*, 144: 2065–2072
- Li H, Yao Q Z, Yu S H, Huang Y R, Chen X D, Fu S Q, Zhou G T. 2017. Bacterially mediated morphogenesis of struvite and its implication for phosphorus recovery. *American Mineralogist*, 102(2): 381–390
- Li R, Tiedje J M, Chiu C, Worden R M. 2012. Soluble electron shuttles



- can mediate energy taxis toward insoluble electron acceptors. *Environmental Science and Technology*, 46(5): 2813–2820
- Li Y, Lu A H, Ding H R, Jin S, Yan H H, Wang C Q, Ren C P, Wang X. 2009. Cr (VI) reduction at rutile-catalyzed cathode in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 11(7): 1496–1499
- Lim H S, Lee J S, Chon H T, Sager M. 2008. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2–3): 223–230
- Liu J, Zhou L, Dong F Q, Hudson-Edwards K A. 2016b. Enhancing As (V) adsorption and passivation using biologically formed nano-sized FeS coatings on limestone: Implications for acid mine drainage treatment and neutralization. *Chemosphere*, 168: 529–538
- Liu M X, Dong F Q, Yan X Y, Zeng W M, Hou L Y, Pang X F. 2010. Biosorption of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and surface interactions under culture conditions. *Bioresource Technology*, 101(22): 8573–8580
- Liu M X, Dong F Q, Zhang W, Nie X Q, Sun S Y, Wei H F, Luo L, Xiang S, Zhang G G. 2016a. Programmed gradient descent biosorption of strontium ions by *Saccaromyces cerevisiae* and ashing analysis: A decrement solution for nuclide and heavy metal disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 314: 295–303
- Lovley D R. 2011. Live wires: direct extracellular electron exchange for bioenergy and the bioremediation of energy-related contamination. *Energy & Environmental Science*, 4(12): 4896–4906
- Lovley D R, Phillips E J P, Gorby Y A, Landa E R. 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature*, 350(6317): 413–416
- Lu A H, Li Y, Jin S, Wang X, Wu X L, Zeng C P, Li Y, Ding H R, Hao R X, Lv M, Wang C Q, Tang Y Q, Dong H L. 2012. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis. *Nature Communications*, 3: 768
- Madden A S, Swindle A L, Beazley M J, Moon J W, Ravel B, Phelps T J. 2012. Long-term solid-phase fate of co-precipitated U (VI)–Fe (III) following biological iron reduction by *Thermoanaerobacter*. *American Mineralogist*, 97(10): 1641–1652
- Nakamura R, Kai F, Okamoto A, Newton G J, Hashimoto K. 2009. Self-constructed electrically conductive bacterial networks. *Angewandte Chemie*, 48(3): 508–511
- Nie X Q, Dong F Q, Bian L, Liu M X, Ding C C, He H C, Yang G, Sun S Y, Qin Y L, Huang R, Li Z, Ren W, Wang L. 2017a. Uranium binding on *Landoltia punctata* as a result of formation of insoluble nano-U (VI) and U (IV) phosphate minerals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(2): 1494–1502
- Nie X Q, Dong F Q, Liu M X, He H C, Sun S Y, Bian L, Yang G, Zhang W, Qin Y L, Huang R, Li Z, Ren W, Wang L. 2017b. Microbially mediated stable uranium phosphate nano-biomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 6771–6780
- Nie X Q, Dong F Q, Liu N, Liu M X, Zhang D, Kang W, Sun S S, Zhang W B, Yang J. 2015. Subcellular distribution of uranium in the roots of *Spirodela punctata* and surface interactions. *Applied Surface Science*, 347: 122–130
- Qin B, Zhao Y B, Li H, Qiu L, Fan Z. 2015. Facet-dependent performance of Cu₂O nanocrystal for photocatalytic reduction of Cr (VI). *Chinese Journal of Catalysis*, 36(8): 1321–1325
- Romanenko V I, Korenkov V N. 1977. A pure culture of bacterial cells assimilation chromates and bichromates as hydrogen acceptors when grown under anaerobic conditions. *Microbiology*, 46(3): 414–417.
- Shi L, Dong H L, Reguera G, Beyenal H, Lu A H, Liu J, Yu H Q, Fredrickson J K. 2016. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals. *Nature Reviews Microbiology*, 14(10): 651–662
- Shumilin I A, Nikandrov V V, Popov V O, Krasnovsky A A. 1992. Photogeneration of NADH under coupled action of CdS semiconductor and hydrogenase from *Alcaligenes eutrophus* without exogenous mediators. *FEBS Letters*, 306(2–3): 125–128
- Wang C C, Du X D, Li J, Guo X X, Wang P, Zhang J. 2016b. Photocatalytic Cr (VI) reduction in metal-organic frameworks: a mini-review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193: 198–216
- Wang C, Deng H, Zhao F. 2016a. The remediation of chromium (VI)-contaminated soils using microbial fuel cells. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 25(1): 1–12
- Wang G H, Zhen J, Zhou L M, Wu F, Deng N S. 2015. Adsorption and photocatalytic reduction of U (VI) in aqueous TiO₂ suspensions enhanced with sodium formate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 304(2): 579–585
- Wang Y T. 2000. Microbial reduction of chromate. In: Lovley D R (ed). *Environmental microbe-metal Interactions*. Washington D. C.: American Society for Microbiology, 225–235
- Wang Y Y, Yao Q Z, Zhou G T, Fu S Q. 2013. Formation of elongated calcite mesocrystals and implication for biomineralization. *Chemical Geology*, 360–361: 126–133
- Watanabe K, Manfield M, Lee M, Kouzuma A. 2009. Electron shuttles in biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, 20(6): 633–641
- Yang C P, Cheng Y J, Ma X Y, Zhu Y, Holman H Y, Lin Z, Wang C. 2007. Surface-mediated chromate-resistant mechanism of *Enterobacter Cloacae* bacteria investigated by atomic force microscopy. *Langmuir*, 23(8): 4480–4486
- Zhao Y L, Dai Q W, Dong F Q, Han L B, Dang Z. 2017. Microbially retention process of Sr (II) ions mediated by metabolite and putrefaction in montmorillonite-*Pseudomonas fluorescens* aqueous system. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 6597–6602
- Zhou G T, Yao Q Z, Ni J, Jin G. 2009. Formation of aragonite mesocrystals and implication for biomineralization. *American Mineralogist*, 94(2–3): 293–302
- Zhou L, Dong F Q, Liu J, Hudson-Edwards K A. 2017. Coupling effect of Fe³⁺(aq), and biological, nano-sized FeS-coated limestone on the removal of redox-sensitive contaminants (As, Sb and Cr): Implications for *in situ* passive treatment of acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 80: 102–111
- 卞凯, 于瑞莲, 胡恭任, 苏光明. 2016. 农业区旱地垂直剖面土壤中重金属赋存形态与生态风险评价. *地球与环境*, 44(5): 542–548
- 陈楠. 2016. 微生物在重金属污染土壤修复中的作用研究. *环境科学与管理*, 41(2): 86–90



- 代群威,董发勤,张伟. 2009. 干废弃啤酒酵母菌对铅离子的吸附及 FTIR 分析. 光谱学与光谱分析, 29(7): 1788-1792
- 丁竑瑞,李艳,鲁安怀,王长秋. 2010. 微生物-金红石协同催化体系还原降解污染物的初步研究. 矿物学报, (S1): 200-201
- 费杨,王晓丽. 2014. 重金属污染对土壤酶活性的影响. 安徽农业科学, 42(1): 99-101
- 黄荣,聂小琴,董发勤,张东,亢武,杨杰,马佳林,周娴,龚运军,龚俊源. 2015. 枯草芽孢杆菌与水体中 U(VI) 的作用机制. 化工学报, 66(2): 764-772
- 黄荣,覃怡琳,聂小琴,董发勤,刘明学,杨刚,马佳林,龚俊源,黄文波,陈博. 2016. 大肠杆菌与水体中 U(VI) 的作用行为和产物研究. 中国环境科学, 36(6): 1780-1787
- 黄婷,刘明学,董发勤,刘媛媛,郭玉婷. 2015. 不同微生物诱导钙锶生物矿化的比较研究. 高校地质学报, 21(4): 584-593
- 江嵩鹤,胡恭任,于瑞莲,卞凯,黄小双. 2016. 安溪铁观音茶园土壤重金属赋存形态及生态风险评估. 地球与环境, 44(3): 359-369
- 李乾. 2012. 低品位铀矿生物浸出及浸矿菌种耐氟机理研究. 博士学位论文. 长沙:中南大学
- 李如忠,姜艳敏,潘成荣,陈婧,徐晶晶. 2013. 典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估. 环境科学, 34(3): 1067-1075
- 李子悦,吴洋,郝瑞霞. 2013. 德兴铜矿地区土壤的基本特征及其对重金属元素的吸附研究. 岩石矿物学杂志, 32(6): 1013-1021
- 刘爱菊,王洪海,潘嘉芬,李梦红. 2010. 孝妇河表层沉积物中重金属赋存形态与微生物群落组成. 中国环境科学, 30(8): 1103-1109
- 刘明学,董发勤,张伟,张东,亢武. 2013. 微生物在铀资源利用、循环与污染防治中的作用. 矿物学报, 33(2): 170-174
- 刘树庆. 1996. 保定市污灌区土壤的 Pb、Cd 污染与土壤酶活性关系研究. 土壤学报, 32(2): 175-182
- 刘媛媛. 2016. 藻对钙锶生物矿化中的生命效应研究. 硕士学位论文. 绵阳:西南科技大学
- 鲁安怀,李艳,王鑫,丁竑瑞,刘熠,王长秋. 2014. 关键带中天然半导体矿物光电子的产生与作用. 地学前缘, 21(3): 256-264
- 罗浪,刘明学,董发勤,向莎,张格格,宗美荣,杨刚,张倩,张伟. 2016. 某多金属矿周围牧区土壤重金属形态及环境风险评测. 农业环境科学学报, 35(8): 1523-1531
- 罗昭培,董发勤,何辉超,刘明学,代群威,宗美荣,王萍萍,王岩,李刚,马杰. 2017. P25 半导体矿物光催化还原 U(VI). 核化学与放射化学, 39(1): 30-35
- 乔敏敏,季宏兵,朱先芳,陈岩. 2013. 密云水库入库河流沉积物中重金属形态分析及风险评价. 环境科学学报, 33(12): 3324-3333
- 史长青. 1995. 重金属污染对水稻土酶活性的影响. 土壤通报, 26(1): 34-35
- 宋收,陈晓明,肖伟,伍迪,郝希超,张祥辉,张倩,罗学刚. 2016. 基于 BIOLOG 指纹解析土壤可培微生物对铀污染的响应. 核农学报, 30(6): 1169-1177
- 孙宁,王兆苏,卢然,贾杰林. 2016. “十三五”重金属污染综合治理思路和对策研究. 环境保护科学, 42(2): 1-7
- 汪明霞. 2014. *Shewanella oneidensis* MR-1 异化还原 Fe(III) 介导的砷氧化还原转化研究. 硕士学位论文. 合肥:安徽农业大学
- 汪青,尚静,宋寒. 2012. TiO₂ 纳米管半波脉冲直流光电催化还原 Cr(VI). 化学学报, 70(4): 405-410
- 谢学辉,范凤霞,袁学武,朱文祥,刘娜,平婧,柳建设. 2012. 德兴铜矿尾矿重金属污染对土壤中微生物多样性的影响. 微生物学通报, 39(5): 624-637
- 颜丽. 2010. 氧化亚铁硫杆菌对毒砂的氧化作用实验研究. 硕士学位论文. 广州:中山大学
- 杨诗琴,郝瑞霞,吴洋,姜源. 2016. 德兴铜矿地区土壤微生物的分布特征研究. 北京大学学报(自然科学版), 52(2): 287-294
- 余萍. 2013. 模拟半导体矿物光电子调控粪产碱杆菌生长代谢研究. 硕士学位论文. 北京:北京大学
- 张格格,刘明学,董发勤,何辉超,向莎,罗浪,宗美荣. 2016. 三种小分子对光电子还原铀的影响及机理研究. 环境科学与技术, 39(11): 79-84, 94
- 张倩,陈晓明,董发勤,宋收,郝希超. 2016a. 外源铀胁迫对铀矿区土壤微生物群落的影响. 安全与环境学报, 16(2): 382-386
- 张倩,陈晓明,余昊,智元杰. 2016b. 外源铀胁迫对铀矿区土壤环境质量生物学指标的影响. 安徽农业科学, 44(15): 202-206
- 宗美荣,何辉超,董发勤,何平,孙仕勇,刘明学,聂小琴. 2016. 钠盐溶液中 U(VI) 的电化学电子转移与晶化研究. 高等学校化学学报, 37(9): 1701-1709
- 滕应,黄昌勇,骆永明,龙健,姚槐应,李振高. 2004. 重金属复合污染下土壤微生物群落功能多样性动力学特征. 土壤学报, 41(5): 735-741

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:高剑峰)