

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.08.017

微生物法修复铀污染环境研究进展

李龙祥^{1,2}, 周仲魁^{1,2}, 张益硕^{1,2}, 孙占学^{1,2}

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;

2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 南昌 330013)

摘要:随着我国核工业的快速发展,铀资源的开采量不断增加,由此带来铀尾矿的大量堆积,导致铀及其化合物在周围生态环境中的含量迅速增加,对环境造成污染。因此,如何安全、高效治理铀污染环境,已成为亟需解决的环境科学与工程问题。传统针对铀污染环境的修复技术多采用物理、化学等方法,但这些修复技术具有成本高、易造成环境二次污染的局限性,而微生物修复技术的出现,可为铀污染环境的修复提供一种绿色、经济、稳定及可持续的修复方法。首先介绍了铀在环境中的危害,详细阐述了铀污染环境微生物修复技术的机制,并分析了其修复铀污染环境的影响因素,最后指出了铀污染环境微生物修复技术目前存在的问题,并对其进行展望。

关键词:铀污染;环境修复;微生物;机制

中图分类号:X506

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)08-0129-10

Research Progress on Microbial Remediation of Uranium-contaminated Environment

LI Long-xiang^{1,2}, ZHOU Zhong-kui^{1,2}, ZHANG Yi-shuo^{1,2}, SUN Zhan-xue^{1,2}(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment,
East China University of Technology, Nanchang 330013, China;2. School of Water Resources and Environmental Engineering,
East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: With the rapid development of nuclear industry in China, the exploitation of uranium resources keeps increasing, which brings a large amount of uranium tailings accumulation, resulting in the rapid increase of uranium and its compounds in the surrounding environment, and causing environmental pollution. Therefore, how to deal with uranium pollution safely and efficiently has become an environmental problem that cannot be ignored. The traditional remediation technologies for uranium polluted environment mostly adopt physical, chemical and other methods, but these remediation technologies have the limitations of high cost and easy to cause secondary environmental pollution. The emergence of microbial remediation technology can provide a green, economic, stable and sustainable remediation method for uranium polluted environment. Firstly, the harm of uranium in the environment was introduced, the mechanism of microbial remediation technology of uranium polluted environment was elaborated, and the influencing factors of microbial remediation technology of uranium polluted

收稿日期:2023-03-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41662024);江西省重点研发计划重点项目(20212BBG71011);东华理工大学研究生创新基金资助项目(YC2020-S503)

作者简介:李龙祥(2000-),男,硕士研究生;**通信作者:**周仲魁(1980-),男,博士,教授,硕士生导师

environment were analyzed. Finally, the existing problems of microbial remediation technology of uranium polluted environment were pointed out, and the prospect was put forward, which provides a direction for further optimization of uranium pollution remediation technology.

Key words: uranium contamination; environmental remediation; microorganism; mechanism

虽然放射性元素铀在自然界各类岩石矿物中的含量较低,但我国核工业的快速发展导致铀矿的开采与冶炼规模迅速增加,在开采过程中,废弃铀尾矿就地堆放造成含铀固体废物的大量堆积。据统计,全世界铀尾矿总废弃量已达 200 多亿吨,而我国铀尾矿堆放场约有 200 处^[1]。堆积的铀尾矿中含有铀、钍等放射性核素,以及锌、铅、镉、汞等重金属元素,上述元素可在自然风化、酸雨及微生物的作用下浸出,经地表径流进入周围地表水、地下水甚至土壤环境中,对周围的生态环境造成了极其严重的污染^[2-3]。

水体环境中铀主要以二价铀酰离子(UO_2^{2+})形式存在,并能与碳酸根、硫酸、腐殖质及其它阳离子生成络合物^[4],这类络合物在水中溶解度较大,毒性较强,易随地表径流及地下水迁移进入周围生态系统。进入环境中的铀可通过食物链累积作用在人体内富集,并对骨骼、肾脏等器官产生毒害作用。此外,铀除具有常规毒性外其还具有放射性危害,其一旦沉积在人体内会形成内照射,造成染色体畸变^[5]。

生态环境作为人类生产活动的重要物质基础,也是防止铀扩散的一道屏障,为了保护生态安全与人类健康,修复环境中的铀污染应成为当今迫切解决的问题。当前,国内外对铀污染环境的修复方法有物理法(覆土法、淋洗法、热处理法)、化学法(还原沉淀法、电动修复法、吸附法)及生物法(植物法与微生物法)^[6]。但上述传统方法存在一定的缺点,如化学淋洗法中洗脱液需要再处理这无疑增加了土壤修复的成本,此外淋洗液还可能会破坏土壤本身的物理化学性质,造成二次污染的发生。电动修复法对土壤自身要求较高,价格昂贵,且在修复中同样会破坏土壤理化性质^[6-7],而吸附法处理含铀废水时,吸附材料却难以回收。从修复成本、处理效果、影响因素等方面综合来看,微生物法修复环境中铀污染是一种较好的选择。

1 微生物修复技术概念与原理

微生物修复法是指利用微生物自身新陈代谢的作用将环境中的污染物进行吸附、转化和固定,其修复过程可概括为一系列的物理、化学及生化反应。

微生物在环境修复中的作用机理主要包含以下三个方面:

1)微生物通过代谢作用将污染物分解为 CO_2 、 H_2O 、简单的有机物等产物,或将污染物作为营养源转化为自身所需物质,促进微生物自身的生长繁殖。

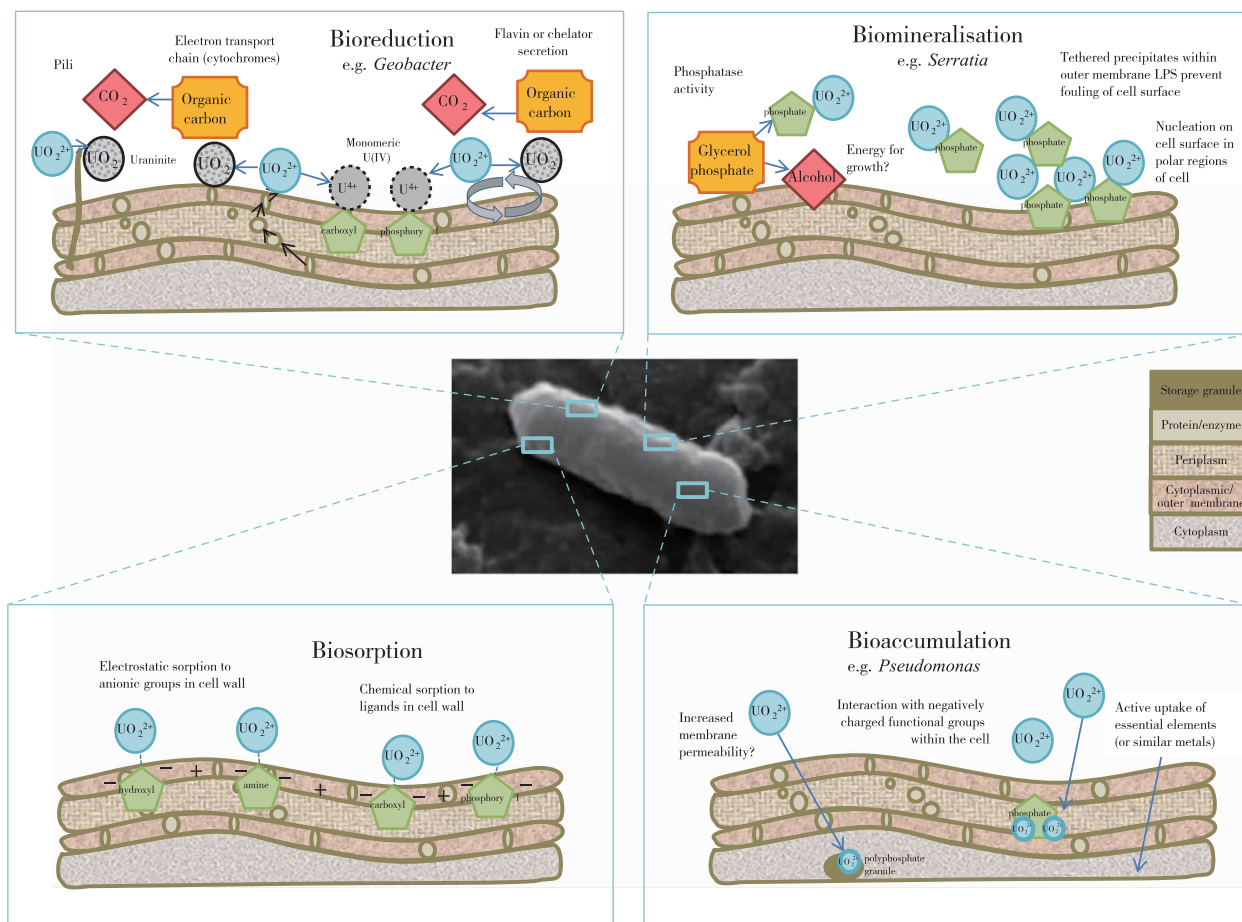
2)微生物本身比表面积较大且含有多糖类黏性物质,这部分特点使其能够将部分污染物进行吸附和降解。

3)当环境中投加适量的微生物后,这些微生物在环境中一旦成为优势菌,就能够抑制病原菌和腐败菌的生长,从而提高环境质量^[5]。

由于微生物种类繁多,而能够参与环境修复的微生物可根据来源分为土著菌、外加菌株和基因工程菌。这些微生物可在适宜的环境下大量繁殖,通过非代谢性生物吸附和代谢性氧化还原作用去除环境中的污染物。不同种类的微生物在环境修复中发挥着不同的作用,如乳酸菌产生的乳酸具有杀菌能力,能够抑制有害微生物的繁殖并促进纤维素等难降解有机物的分解^[8]。芽孢杆菌细胞壁的肽聚糖能够螯合重金属,以达到去除金属阳离子的目的^[9]。微生物去除铀的过程中,其不断适应含铀环境,在新陈代谢的同时,通过还原、矿化等作用使溶解态的 U(VI) 沉积,从而降低铀的污染和迁移。铀环境污染修复领域中,微生物法具有见效快、投资少、操作简单、无二次污染等优点^[6],且微生物对金属的固化效果稳定(溶解态的铀可被微生物还原为稳定的铀化合物),不易产生新的溶解态 U(VI) ,杜绝了环境功能材料吸附铀后具有再释放溶解态铀的风险。

2 微生物修复铀污染环境机理

自然界中,铀的存在有氧化物、沉淀物、络合物等多种形式,其中铀元素可分为 U(VI) 和 U(IV) ,且 U(VI) 的溶解性远大于 U(IV) ,其对环境和生物体的危害性相对于 U(IV) 更大。对于大多数微生物来讲,铀的放射性和金属毒性对其有双重危害作用,但部分微生物不仅能在放射性环境下生存,而且其对铀有较好的去除效果^[10]。经过文献调研,微生物修复铀污染环境的机制有生物还原、生物矿化、生物吸附及生物富集^[11]等,如图 1^[12]所示。

图 1 微生物修复铀污染机制示意图^[12]Fig. 1 Mechanism of microbial remediation of uranium pollution^[12]

2.1 生物还原

生物还原是指在厌氧条件下,某些微生物利用电子供体(如乳酸、醋酸、 H_2 等)提供的电子,将溶解度较高的 $U(VI)$ 还原为溶解度较低的 $U(IV)$ ^[13]。具有还原作用的微生物大多以厌氧和兼性厌氧细菌为主,调研文献发现,还原 $U(VI)$ 的微生物主要分布在变形菌门(*Proteobacteria*)和厚壁菌门(*Firmicutes*),包括 $Fe(III)$ 还原菌和硫酸盐还原菌等^[14]。PAYNE 等^[15]对脱硫弧菌(*Desulfovibrio desulficans*)菌株进行的体外试验表明,含有氢化酶和细胞色素 c3 的提取物能以氢为电子供体将 $U(VI)$ 还原为 $U(IV)$,后经进一步研究证明,菌株内的细胞色素 c3 突变体能够以乳酸或丙酮酸为电子供体,细胞色素 c3 可能是微生物体内通向 $U(VI)$ 的电子途径的一部分,但来自有机供体的额外途径可以绕过这种蛋白质。MARSILI 等^[16]将 $U(VI)$ 固定在由硫酸盐还原菌(SRB)脱硫弧菌(G20)组成的生物膜中,生物膜生长在两个以乳酸为电子供体、硫酸盐为电子受体的平板连续流反应器中,在进水浓度为 30 mg/L 时,铀的去除率可达 73.9%。

除此之外,梭菌 *C. acetobutylicum*^[17]、希瓦氏菌 *S. oneidensis* MR-1^[18] 和土杆菌 *G. sulfurreducens* PCA^[19] 等微生物均可用于铀的还原。部分具有还原作用的微生物如表 1 所示。

微生物还原后 $U(IV)$ 的存在形式有沥青铀矿、非沥青铀矿和单质铀^[20],造成还原产物的不同与微生物还原机理的多样性有关。上述提及的细胞色素 c3 属于利用细胞色素(c-Cyts)传递电子的还原方式,这种机理包括金属还原(涉及的 c-Cyts 包括 CymA、MtrA、MtrB、OmcA 等)和孔蛋白-细胞色素介导(Pcc)^[21],此外,近些年的研究发现,微生物纳米线远距离传输电子也是生物还原的一个重要机制。生物还原法成本低,效率高,在还原铀的同时微生物还能获取生存能力,可以构建较稳定的循环体系,因此在铀污染环境修复中微生物还原法被广泛应用^[22],但该技术整个反应需要在厌氧条件下进行,当环境改变时,产物易被氧化,固化的 $U(IV)$ 会重新氧化为溶解态的 $U(VI)$ 。

表 1 部分具有还原作用的微生物
Table 1 Microorganisms with reduction effect

细菌科/属	电子供体	还原效率/%	参考文献
希瓦氏菌(<i>Shewanella spp.</i>)	蒽醌-2-磺酸钠	99	[23]
缺陷短波单胞菌(<i>Brevundimonas diminuta</i>)	葡萄糖	88	[24]
赖氏菌(<i>Leifsonia sp.</i>)	有机酸	99.82	[25]
脱氧厌氧杆菌(<i>Anaeromyxobacter</i>)	H ₂	80	[26]
脱硫弧菌(<i>Desulfovibrio</i>)	乳酸	76	[27]
红环菌科(<i>Rhodocyclaceae</i>)	H ₂	95	[28]
假单胞菌(<i>Pseudomonas</i>)	葡萄糖	88	[29]

2.2 生物矿化

生物矿化是微生物酶促作用产生的配位体(CO₃²⁻、PO₄³⁻及OH⁻等)与金属离子形成沉淀的过程,因此其也称生物沉淀^[30]。部分微生物产生的磷酸盐与草酸盐也能与U(VI)共沉淀生成HUO₂PO₄、Ca(UO₂)₂(PO₄)₂等配合物,与此同时,CO₃²⁻与OH⁻在细胞表面的碱化作用使U(VI)沉淀生成碳酸盐或氢氧化物^[31]。20世纪90年代,MACASKIE等^[32]在柠檬酸细菌(*Citrobacter sp.*)中加入甘油磷酸盐,发现柠檬酸细菌分泌的磷酸酶能分解甘油磷酸盐并生成无机磷酸盐,产生的无机磷酸盐与U(VI)产生共沉淀作用并在胞外生成HUO₂PO₄,此后,关于生物矿化与铀沉淀的研究逐渐增加。杨思芹等^[33]研究发现,80%的微生物可以通过体内的磷酸酶将大分子含磷化合物分解为正磷酸盐,并与铀结合生成不易被氧化的铀酰磷酸盐沉淀。NEWSOME等^[31]从英国塞拉菲尔德核设施的沉积物样品中分离出沙雷氏菌(*Serratia*)并进行铀生物矿化试验,试验结果表明,当以甘油磷酸盐为电子供体时,沙雷氏菌能在厌氧和发酵条件下将可溶性U(VI)沉淀为铀酰磷酸盐矿物。王国华等^[34]研究了在β-甘油磷酸钠下土著菌群对含铀地下水的处理效果,结果表明,在去除铀的过程中,生物还原与生物矿

化同时起作用,分析去除机理得出,该微生物表面沉淀有CaU(PO₄)₂和Mg(UO₂)₂(PO₄)₂·10H₂O等鳞片状矿物,其对铀的去除率高达98%以上。此外,*Idiomarina loihiensis* MAH1菌株^[35]、苏云金芽孢杆菌^[30]、真菌和经过基因改造的细菌也能够进行生物矿化以去除环境中的污染铀。表2列出了部分与生物矿化相关的微生物。

生物矿化是一种互补性的铀污染修复策略,相比于生物还原,生物矿化pH范围大,且能在较高氧气浓度下修复铀污染环境。POWERS等^[36]研究发现,微生物体内磷酸酶分为酸性磷酸酶和碱性磷酸酶。在酸性环境下,酸性磷酸酶活性最佳,酶解有机磷酸盐效果最好,而类似罗氏假单胞菌的微生物被发现具有碱性磷酸酶基因,部分微生物如沙雷氏菌属菌株(*Serratia Strain*)^[37]则含有2种性质的磷酸酶,因此这些微生物能在较宽的pH范围内发挥去除铀的作用。然而在实际应用中,生物矿化仍面临一些技术上的挑战:1)无机磷酸盐性质活泼,直接向污染区域中加入其易与金属离子快速生成沉淀,而有机磷酸盐成本过高,难以在实际工程中大规模应用。2)生成的沉淀覆盖在微生物表面,会影响微生物的新陈代谢和进一步的矿化沉淀。

表 2 生物矿化相关微生物
Table 2 Biomineralization-related microorganisms

细菌科/属	产物	矿化效率/%	参考文献
铜绿假单胞菌(<i>P. aeruginosa</i>)	铀氧化物和磷酸盐矿	99	[38]
水拉恩氏菌(<i>Rahnella sp.</i>)	钙铀云母族矿物	95	[39]
节杆菌属(<i>Arthrobacter sp.</i>)	铀酰磷酸盐固体	90	[40]
沙雷氏菌(<i>Serratia</i>)	铀酰磷酸盐矿物	94	[37]
<i>Aspergillus tubingensis</i> (MH978623)	氢铀云母和变钠铀云母矿物	95.2	[41]
耐辐射奇球菌菌株	铀酰磷酸盐固体	90	[42]

2.3 生物吸附

生物吸附是生物修复中普遍存在的机制,其修复原理是细胞膜表面携带的羟基、羧基、胺、硫酸盐、

巯基等官能团使细胞膜表面带负电,将带正电的UO₂²⁺以配合物的形式吸附在细胞膜表面^[43]。目前研究发现,芽孢杆菌、地杆菌、节杆菌、链霉菌、酵

母菌和丝状真菌等微生物对铀均具有吸附作用。CELIK 等^[44]利用分离自玛尼萨(Koprubasi Kasar)露天铀矿的拟无枝菌酸菌研究其对铀的吸附效果,结果证明 $U(VI)$ 能强烈吸附在细菌上,且 FTIR 数据显示出与铀相互作用的主要官能团为羧酸、羟基和酰胺。MALEKZADEH 等^[45]从电镀废水中分离出假单胞菌 MGF-48,在 pH 为 6.5 时,其可以在 5 分钟内吸附 86% 的铀,并且试验通过添加碳酸钠和 EDTA 溶液来释放与细胞结合的铀,证明了该菌可以作为生物吸附剂并能重复使用多次。

生物吸附法具有成本低、去除效率高、吸附速率快等优点,因此,微生物吸附法对铀去除的应用潜力巨大,然而这项方法却难以应用到实际工程中,这是因为实际环境中污染情况相对实验室环境较复杂,其它阳离子也会与铀竞争细胞膜表面吸附位点,微生物吸附剂很容易达到吸附饱和。同时,若微生物凋亡,吸附的离子会重新释放到周围环境中^[46]。

2.4 生物富集

生物富集是生物吸附的潜在发生机制,其通常与上述生物吸附同时起作用^[43]。对于生物代谢所必须的微量元素如 Zn、Fe、Cu 等,微生物能够通过某些机制主动在细胞内富集。然而铀作为具有化学毒性的放射性毒的双重元素,微生物体内缺少铀的转运蛋白,因此铀只能作为重金属通过胁迫作用进入细胞内。当铀进入细胞内后,细胞会通过多聚磷酸盐与铀结合的方式来固定和富集铀^[47],这是细胞对铀的解毒机制,同时提高了细胞对铀的耐受性。张建国等^[48]研究了水网藻对铀吸附并富集的机制,发现水网藻富集铀以化学吸附为主,富集体系中铀主要以 $UO_2(OH)_3^-$ 和 $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ 形态被富集,且研究发现水网藻能通过胞内丙二醛、 H_2O_2 、 O_2^- 释放速率、超氧化物歧化酶、过氧化氢酶和过氧化物酶等活性物质应对铀造成的生物损伤。目前,关于生物富集的研究较少,生物富集修复铀污染的可行性仍存在争议。

3 微生物修复铀污染环境的影响因素

目前微生物对铀污染环境修复的研究多数在试验阶段,实际修复过程中污染区域往往情况复杂。因此,即便有些微生物在试验中能够去除大部分铀,但在现场应用中能否达到同样的效果仍需进一步验证。在实际铀污染环境中,功能微生物生长环境恶劣,其需与土著微生物进行激烈竞争,同时环境因素(铀的浓度和存在形态、温度、酸碱度、其他离子)

对其去除效果也有较大的影响。因此,深入研究功能微生物在实际修复过程中与环境因素的相互作用,是加快生物修复应用与提高修复效率的关键所在。

3.1 微生物因素

微生物菌体浓度和活性会影响微生物对铀的去除作用。研究表明,增加功能菌初始浓度能够显著提高铀的去除率,如 SENKO 等^[49]以乳酸为电子供体,通过改变腐败希瓦氏菌(CN32)的密度研究微生物对 $U(VI)$ 的生物还原速率,结果表明随着初始生物量的增加,铀的还原速率不断提高。但在实际应用中,考虑到成本问题,无法大量增加功能菌初始浓度,因此需要根据污染区域具体环境与成本综合考虑,选择合适的微生物浓度。

微生物的活性主要受温度和 pH 的影响。大多数微生物只能生存在特定温度范围内,在这个范围内,适当升高温度能够提高酶的活性,加快反应速率,进而提高微生物对铀的去除效率。BOONCHAYAANANT 等^[50]量化了温度对还原型混合培育微生物的影响,发现在 10 °C 时,混合微生物对铀的去除率基本为零,而当温度从 20 °C 升高至 30 °C 时,还原速率显著提高。pH 同样是影响反应的重要因素,BEAZLEY 等^[51]报道了在有机磷存在的情况下,低 pH 和近中性条件有利于微生物磷酸酶形成稳定的铀酰磷酸盐矿物。

3.2 铀浓度和存在形态

适当提高铀浓度能够增加铀的还原速率,但由于铀的毒害与微生物吸附饱和作用,当铀的浓度过高反而会使还原率降低。不同微生物对铀的耐受性不同,TAPIA-RODRÍGUEZ 等^[52]研究了厌氧生物膜中存在的铀对产甲烷、反硝化和铀还原微生物的抑制作用,结果表明, $U(VI)$ 对乙酸营养型产甲烷菌有严重的抑制作用,反硝化菌其次,铀还原微生物对铀具有较强的耐受性。实际应用过程中,应根据污染区域铀浓度选择合适的微生物,使其在合适的铀浓度下发挥作用。

铀的存在形态决定了铀的溶解性、迁移性和生物可利用性。在不同环境中,铀能够形成氧化铀酰水合物、碳酸铀酰、磷酸铀酰、硅酸铀酰、硫酸铀酰等络合物,不同络合物之间性质相差较大。一般情况下,铀污染环境中普遍存在碳酸盐,铀与 CO_3^{2-} 形成的络合物较多,因此 CO_3^{2-} 体系下铀的存在形态及碳酸盐对生物修复铀污染的影响成为研究者们重点关注的对象。SHENG 等^[53]测定了希瓦氏菌 MR-1

在厌氧条件下对 U(VI) 还原率与碳酸盐的关系,发现 U(VI) 的还原速率与碳酸盐浓度呈负相关,并且除了其它一些不含 Ca 的铀酰配合物外, U(VI) 以 Ca-铀酰-碳酸盐配合物的形式吸附在细菌表面。在 CO_3^{2-} 体系中,铀容易与 CO_3^{2-} 生成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 等阴离子,这些形态的铀化合物会与同为负电荷的生物吸附剂相排斥,导致微生物吸附铀的效率下降。在实际修复过程中,应考虑到铀的存在形态与干扰离子,以此选出最有效的修复方式。

3.3 有机物

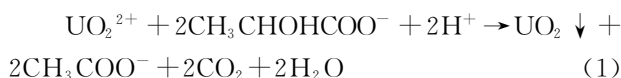
自然环境中含有大量的有机物,不同的有机物对铀的去除也会产生不同的影响。在生物还原中,部分有机物能作为微生物的电子供体,如乙醇、葡萄糖、有机酸和甲苯等芳香烃类化合物^[54]。但对于高分子有机化合物来讲,微生物的代谢能力有限,因此目前多采用简单有机物作为电子供体^[46]。N' GUESSAN 等^[55]利用醋酸盐作为电子供体,发现 U(VI) 的还原速率提高,并且还原后铀(IV)的再氧化现象得到明显抑制。采用简单有机物能够有效增加微生物原位修复的效率,但过多有机物的添加会使污染区域局部堵塞,容易造成二次污染,且简单有机物反应速度较快,难以进行长时间的持续修复,选择较为复杂的有机物作为电子供体,可以进行更大范围,持续时间更长的还原修复^[54]。

另一类对铀去除影响较大的有机物是腐殖质,其中腐殖酸能与铀生成易溶的络合物,增加铀在环境中的迁移性。腐殖质及其模式物表面包含缺电子位点,能够作为电子传递体,在生物还原中,腐殖质接受微生物代谢产生的电子,然后将它们传递给铀,从而提高铀的还原速率^[56]。SIVASWAMY 等^[57]研究了纤维单胞菌菌株 ES6 对 U(VI) 的去除,在厌氧环境下,菌株 ES6 对铀的去除机制为生物矿化与生物还原,当加入腐殖质模式物蕙醌-2,6-二磺酸钠(AQDS)后, U(VI) 的去除率提高,且在含有 AQDS 的试验中,反应过后磷酸盐浓度几乎等于不含铀的对照组中的测量值,这表明在加入 AQDS 后,菌株 ES6 对铀的去除主要为生物还原。

3.4 其他离子

实际污染环境中物质成分复杂,除有机物外还存在大量其他离子,如碳酸根、硫酸根、硝酸根等无机离子和铁离子、钙离子、锰离子等金属离子。碳酸根在上文已经提及,除此之外,硫酸根也是铀污染区域中的典型组分。在生物还原过程中,硫酸根也能作为电子受体被还原,与 U(VI) 存在竞争作用,但这

并不意味着硫酸根对生物还原仅有抑制作用。SPEAR 等^[58]研究发现,在硫酸盐存在下脱硫菌对 U(VI) 的还原速率明显提升,这可能是因为适量的硫酸根作为电子受体能够促进微生物生长,提高细胞活性,且铀还原发生在细胞质膜外,硫酸盐还原发生在细胞质膜内,两种还原发生在不同的位置。同时 UO_2^{2+} 的还原反应(式 1)吉布斯自由能明显小于 SO_4^{2-} 还原反应(式 3)吉布斯自由能,因此在竞争电子 U(VI) 更占优势^[59]。综合来看,硫酸根对生物还原影响复杂,需根据实际情况具体分析。



$$\Delta G_0 = -335 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$



$$\Delta G_0 = -236 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

硝酸根对 U(VI) 还原的影响表现为明显的抑制作用,TUCKER 等^[60]研究了脱硫弧菌在硝酸盐存在下对铀的还原作用,发现当硝酸盐浓度接近 50 mg/L 时,铀的还原被明显抑制。硝酸根的抑制作用可能是以下原因:一是硝酸根的氧化还原电位高于 U(VI),在与铀竞争电子供体时更具有优势;二是硝酸盐被还原时会产生中间产物亚硝酸盐,亚硝酸盐对大部分微生物均有毒性;三是硝酸根具有一定的氧化性,能将还原生成的 U(IV) 再度氧化。因此,在利用微生物处理含铀废水时,若废水中硝酸根浓度较高,需要先通过化学淋洗或反硝化床等^[46]方式除去水中的硝酸根。

环境中的金属离子的存在也会影响微生物修复铀污染的效率。Mn(IV) 和 Fe(III) 还原电位较高,当微生物还原 U(VI) 时, Mn(IV) 和 Fe(III) 比 U(VI) 优先获得电子被还原, U(VI) 的生物还原速率降低甚至完全被抑制^[61]。而对于 Zn、Cu、Ni 等金属,其对微生物的抑制作用主要是因为此类金属对微生物的毒性,研究发现,当污染环境中可溶性 Zn、Cu、Ni 分别大于 25、15、11.7 mg/L 时,微生物对铀的去除几乎无任何效果^[62]。

4 结语和展望

微生物法修复铀污染环境具有成本低、操作简单、对环境友好、无二次污染等优点,这些优势引起了研究者的广泛关注,推动了近些年铀污染修复中微生物技术的发展。虽然以往研究取得了一些突破性的进展,但仍存在一些不足,如污染现场环境复

杂,单一微生物难以适应,同时部分微生物修复环境的具体机制也未彻底弄清。本文对微生物去除铀的4种机制进行了详细的阐述,列举了与修复机制相关的微生物与国内外研究现状,通过研究影响因素进一步论证微生物法在实际工程中应用的可能性。现阶段微生物法修复铀污染主要停留在试验阶段,距离大规模应用仍有一段距离,未来研究可从以下几个方面入手:

1)筛选、驯化能够高效去除铀的微生物。采用测序、基因组和蛋白组学等方法,从生物学角度研究微生物修复铀污染过程的机制,利用基因工程技术强化微生物的修复能力,提高微生物的活性和适应能力,保证微生物在复杂环境中的存活能力。

2)利用微生物群落提高铀污染修复的稳定性。单一菌株难以适应复杂的污染环境,在微生物群落中,不同的微生物形成互利共生的关系,具有更高的稳定性。且研究发现,微生物修复铀污染并非单一机制的作用,往往是多种机制联合作用,如生物吸附使铀大量积累在微生物表面再进行生物还原,在还原的同时,微生物利用体内的磷源将铀固定。

3)采用联合修复方法,物理-化学-生物多方联合修复是铀环境修复未来的发展趋势。联合修复能够弥补单一修复的缺点,缩短修复周期,并为微生物修复铀污染提供良好的生存环境。

参考文献

- [1] 郑黄婷,许明发,向辉云,等. 铀尾矿库辐射安全问题的现状分析及对策[J]. 核安全,2019,18(2):9-13.
ZHENG H T, XU M F, XIANG H Y, et al. Current situation analysis and countermeasures of radiation safety issues in uranium tailings reservoirs[J]. Nuclear Safety, 2019, 18(2): 9-13.
- [2] 张益硕,周仲魁,王丝雨,等. STAC 改性有机膨润土去除水体中 U(VI) 试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(1): 127-132.
ZHANG Y S, ZHOU Z K, WANG S Y, et al. Study on removal of U(VI) from water bodies by STAC modified bentonite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(1): 127-132.
- [3] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. 用 CTAB 改性膨润土从低浓度废水中吸附去除 U(VI)[J]. 湿法冶金, 2022, 41(2): 145-149.
ZHANG Y S, ZHOU Z K, YANG S J, et al. Removal of U(VI) from low concentration wastewater by adsorption using CTAB modified bentonite [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(2): 145-149.
- [4] 张益硕,周仲魁,李龙祥,等. 羟基磷灰石改性膨润土对铀的吸附效果及其机制[J/OL]. 复合材料学报: 1-19 [2023-03-20]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230314.003>.
ZHANG Y S, ZHOU Z K, LI L X, et al. Study on adsorption effect and mechanism of uranium by hydroxyapatite modified bentonite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1-19 [2023-03-20]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230314.003>.
- [5] MARKICH S J. Uranium speciation and bioavailability in aquatic systems: an overview [J]. The Scientific World Journal, 2002(2): 707-729.
- [6] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. 重金属污染土壤修复原理与技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 124-134.
ZHANG Y S, ZHOU Z K, YANG S J, et al. Principles and technologies for remediation of heavy metal contaminated soil [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(10): 124-134.
- [7] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. KH550 改性膨润土对低浓度 U(VI) 的吸附[J]. 有色金属工程, 2022, 12(9): 154-164.
ZHANG Y S, ZHOU Z K, YANG S J, et al. Adsorption of low concentration U(VI) by KH550 modified bentonite [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(9): 154-164.
- [8] 余培斌,吴殿辉,蔡国林,等. 餐厨垃圾发酵产乳酸菌种的筛选、鉴定及应用[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(3): 53-59.
YU P B, WU D H, CAI G L, et al. Screening, identification, and application of lactic acid producing strains from food waste fermentation [J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(3): 53-59.
- [9] 董颖博,赵钰,林海,等. 胶质芽孢杆菌淋洗石煤提钒尾渣中重金属研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(6): 1992-2001.
DONG Y B, ZHAO Y, LIN H, et al. Study on heavy metals in vanadium extraction tailings from stone coal leaching by bacillus gliosis [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(6): 1992-2001.
- [10] 王国华,杨思芹,周耀辉,等. 生物还原法修复铀污染地下水的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(8): 47-53.
WANG G H, YANG S Q, ZHOU Y H, et al. Progress in bioremediation of uranium contaminated groundwater by biological reduction methods [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(8): 47-53.
- [11] HU N, DING D X, LI S M, et al. Bioreduction of

- U(VI) and stability of immobilized uranium under suboxic conditions [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, 154: 60-67.
- [12] NEWSOME L, MORRIS K, LLOYD J R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides [J]. *Chemical Geology*, 2014, 363: 164-184.
- [13] ZHANG X Y, YANG G Q, YAO S J, et al. *Shewanella shenzhenensis* sp. nov., a novel Fe(III)-reducing bacterium with abundant possible cytochrome genes, isolated from mangrove sediment [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2022, 115(10): 1245-1252.
- [14] NEWSOME L, MORRIS K, TRIVEDI D, et al. Microbial reduction of uranium(VI) in sediments of different lithologies collected from Sellafield [J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 51: 55-64.
- [15] PAYNE R B, GENTRY D M, RAPP-GILES B J, et al. Uranium reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* strain G20 and a cytochrome c3 mutant [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68(6): 3129-3132.
- [16] MARSILI E, BEYENAL H, DI PALMA L, et al. Uranium removal by sulfate reducing biofilms in the presence of carbonates [J]. *Water Science and Technology*, 2005, 52(7): 49-55.
- [17] VECCHIA E D, VEERAMANI H, SUVOROVA E I, et al. U(VI) reduction by spores of *Clostridium acetobutylicum* [J]. *Research in Microbiology*, 2010, 161(9): 765-771.
- [18] BURGOS W D, MCDONOUGH J T, SENKO J M, et al. Characterization of uraninite nanoparticles produced by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(20): 4901-4915.
- [19] SHELOBOLINA E S, COPPI M V, KORENEVSKY A A, et al. Importance of c-type cytochromes for U(VI) reduction by *Geobacter sulfurreducens* [J]. *BMC microbiology*, 2007, 7: 1-15.
- [20] BERNIER-LATMANI R, VEERAMANI H, VECCHIA E D, et al. Non-uraninite products of microbial U(VI) reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(24): 9456-9462.
- [21] 孟佑婷, 张丰收, 王平, 等. 细菌还原 U(VI) 分子生物学机理的研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(1): 422-430.
- MENG Y T, ZHANG F S, WANG P, et al. Research progress in the molecular biological mechanism of bacterial reduction of U(VI) [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(1): 422-430.
- [22] 张露, 刘峙嵘. 微生物法处理低浓度含铀废水研究 [J]. *环境工程*, 2017, 35(12): 36-40, 62.
- ZHANG L, LIU Z R. Study on the treatment of low concentration uranium containing wastewater by microbial method [J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(12): 36-40, 62.
- [23] LIU J X, XIE S B, WANG Y H, et al. U(VI) reduction by *Shewanella oneidensis* mediated by anthraquinone-2-sulfonate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(12): 4144-4150.
- [24] KAVITHA S, SELVAKUMAR R, SATHISHKUMAR M, et al. Nitrate removal using *Brevundimonas diminuta* MTCC 8486 from ground water [J]. *Water Science and Technology*, 2009, 60(2): 517-524.
- [25] DING L, TAN W F, XIE S B, et al. Uranium adsorption and subsequent re-oxidation under aerobic conditions by *Leifsonia* sp.-coated biochar as green trapping agent [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 778-787.
- [26] WU Q Z, SANFORD R A, LÖFFLER F E. Uranium(VI) reduction by *Anaeromyxobacter dehalogenans* strain 2CP-C [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(5): 3608-3614.
- [27] ZHOU C, VANNELA R, HYUN S P, et al. Growth of *Desulfovibrio vulgaris* when respiring U(VI) and characterization of biogenic uraninite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12): 6928-6937.
- [28] ZHOU C, ONTIVEROS-VALENCIA A, DE SAINT CYR L C, et al. Uranium removal and microbial community in a H₂-based membrane biofilm reactor [J]. *Water Research*, 2014, 64: 255-264.
- [29] CHABALALA S, CHIRWA E M. Uranium(VI) reduction and removal by high performing purified anaerobic cultures from mine soil [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(1): 52-55.
- [30] PAN X H, CHEN Z, CHEN F B, et al. The mechanism of uranium transformation from U(VI) into uranophane by two indigenous *Bacillus thuringiensis* strains [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 313-319.
- [31] NEWSOME L, MORRIS K, LLOYD J R. Uranium biominerals precipitated by an environmental isolate of *Serratia* under anaerobic conditions [J/OL]. *PLoS One*, 2015, 10(7): e0132392. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0132392>.
- [32] MACASKIE L E, EMPSON R M, CHEETHAM A K, et al. Uranium bioaccumulation by a *Citrobacter* sp. as a result of enzymically mediated growth of polycrystalline $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4$ [J]. *Science*, 1992, 257(5071): 782-784.

- [33] 杨思芹,王国华,谢水波,等.磷酸盐生物矿化处理低浓度含铀废水的研究进展[J].微生物学通报,2021,48(6):2222-2231.
YANG S Q, WANG G H, XIE S B, et al. Research progress in phosphate biomineralization treatment of low concentration uranium containing wastewater[J]. Microbiology China, 2021, 48(6): 2222-2231.
- [34] 王国华,刘颖,王家莉,等.土著菌群还原矿化修复铀污染地下水[J].过程工程学报,2023,23(1):88-97.
WANG G H, LIU Y, WANG J L, et al. Restoration of uranium contaminated groundwater by indigenous microbial reduction and mineralization[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(1): 88-97.
- [35] MORCILLO F, GONZALEZ-MUNOZ M T, REITZ T, et al. Biosorption and biomineralization of U(VI) by the marine bacterium *Idiomarina loihiensis* MAH1: effect of background electrolyte and pH[J/OL]. PLoS One, 2014, 9(3): e91305. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0091305>.
- [36] POWERS L G, MILLS H J, PALUMBO A V, et al. Introduction of a plasmid-encoded PhoA gene for constitutive overproduction of alkaline phosphatase in three subsurface *Pseudomonas* isolates [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2002, 41(2): 115-123.
- [37] CHANDWADKAR P, MISRA H S, ACHARYA C. Uranium biomineralization induced by a metal tolerant *Serratia* strain under acid, alkaline and irradiated conditions[J]. Metallomics, 2018, 10(8): 1078-1088.
- [38] CHOUDHARY S, SAR P. Uranium biomineralization by a metal resistant *Pseudomonas aeruginosa* strain isolated from contaminated mine waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 336-343.
- [39] BEAZLEY M J, MARTINEZ R J, SOBECKY P A, et al. Uranium biomineralization as a result of bacterial phosphatase activity: insights from bacterial isolates from a contaminated subsurface [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(16): 5701-5707.
- [40] KATSENOVICH Y, CARVAJAL D, GUDURU R, et al. Assessment of the resistance to uranium (VI) exposure by *Arthrobacter* sp. isolated from Hanford site soil [J]. Geomicrobiology Journal, 2013, 30(2): 120-130.
- [41] 王聂颖,张辉,隋阳,等. *Aspergillus tubingensis* 介导植酸盐水解促进 U(VI)- PO_4^{3-} 生物矿化[J]. 中国环境科学, 2019, 39(5): 2161-2169.
WANG N Y, ZHANG H, SUI Y, et al. *Aspergillus tubingensis* mediates phytic acid hydrolysis to promote U(VI)- PO_4^{3-} biomineralization[J]. China Environmental Science, 2019, 39(5): 2161-2169.
- [42] APPUKUTTAN D, RAO A S, APTE S K. Engineering of *Deinococcus radiodurans* R1 for bioprecipitation of uranium from dilute nuclear waste[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, 72(12): 7873-7878.
- [43] 唐垂云,钟娟,吕莹,等.土壤中铀污染修复技术研究进展[J].化工进展,2021,40(8):4587-4599.
TANG C Y, ZHONG J, LYU Y, et al. Research progress in remediation techniques for uranium contamination in soil [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(8): 4587-4599.
- [44] CELIK F, CAMAS M, KYEREMEH K, et al. Microbial sorption of uranium using *Amycolatopsis* sp. K47 isolated from uranium deposits[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018, 229: 1-14.
- [45] MALEKZADEH F, FARAZMAND A, GHAFOURIAN H, et al. Uranium accumulation by a bacterium isolated from electroplating effluent [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2002, 18: 295-302.
- [46] 钟娟,刘兴宇,张明江,等.铀污染的微生物修复技术研究进展[J].稀有金属,2021,45(1):93-105.
ZHONG J, LIU X Y, ZHANG M J, et al. Research progress in microbial remediation technology for uranium contamination [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(1): 93-105.
- [47] VANENGELN M R, FIELD E K, GERLACH R, et al. UO speciation determines uranium toxicity and bioaccumulation in an environmental *Pseudomonas* sp. isolate[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(4): 763-769.
- [48] 张建国,罗学刚.水网藻生长及铀对其生长影响的模型构建[J].西南科技大学学报,2022,37(1):87-92.
ZHANG J G, LUO X G. Modeling the growth of water net algae and the effect of uranium on its growth[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2022, 37(1): 87-92.
- [49] SENKO J M, KELLY S D, DOHNALKOVA A C, et al. The effect of U(VI) bioreduction kinetics on subsequent reoxidation of biogenic U(IV) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(19): 4644-4654.
- [50] BOONCHAYAANANT B, KITANIDIS P K, CRIDDLE C S. Growth and cometabolic reduction kinetics of a uranium-and sulfate-reducing *Desulfovibrio/Clostridia* mixed culture: temperature effects [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2008, 99(5): 1107-1119.
- [51] BEAZLEY M J, MARTINEZ R J, WEBB S M, et al.

- The effect of pH and natural microbial phosphatase activity on the speciation of uranium in subsurface soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (19): 5648-5663.
- [52] TAPIA-RODRÍGUEZ A, LUNA-VELASCO A, FIELD J A, et al. Toxicity of uranium to microbial communities in anaerobic biofilms[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2012, 223: 3859-3868.
- [53] SHENG L, SZYMANOWSKI J, FEIN J B. The effects of uranium speciation on the rate of U(VI) reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(12): 3558-3567.
- [54] BARLETT M, MOON H S, PEACOCK A A, et al. Uranium reduction and microbial community development in response to stimulation with different electron donors[J]. *Biodegradation*, 2012, 23: 535-546.
- [55] N'GUESSAN A L, MOON H S, PEACOCK A D, et al. Postbiostimulation microbial community structure changes that control the reoxidation of uranium[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2010, 74(1): 184-195.
- [56] 宋建, 章志悦, 刘颖, 等. 低浓度铀污染地下水的生物还原矿化修复研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(1): 217-226.
- SONG J, ZHANG Z Y, LIU Y, et al. Research progress in bioreduction and mineralization of groundwater contaminated by low concentration uranium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(1): 217-226.
- [57] SIVASWAMY V, BOYANOV M I, PEYTON B M, et al. Multiple mechanisms of uranium immobilization by *Cellulomonas sp.* strain ES6[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, 108(2): 264-276.
- [58] SPEAR J R, FIGUEROA L A, HONEYMAN B D. Modeling reduction of uranium U(VI) under variable sulfate concentrations by sulfate-reducing bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(9): 3711-3721.
- [59] 澹爱丽. 硫酸盐还原菌治理酸化地浸采铀地下水污染的研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2007.
- DAN A L. Study on the treatment of groundwater pollution by sulfate reducing bacteria in acid in situ leaching of uranium [D]. Hengyang: University of South China, 2007.
- [60] TUCKER M D, BARTON L L, THOMSON B M. Removal of U and Mo from water by immobilized *Desulfovibrio desulfuricans* in column reactors [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1998, 60(1): 88-96.
- [61] FREDRICKSON J K, ZACHARA J M, KENNEDY D W, et al. Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (18): 3085-3098.
- [62] LAKANIEMI A M, DOUGLAS G B, KAKSONEN A H. Engineering and kinetic aspects of bacterial uranium reduction for the remediation of uranium contaminated environments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 198-212.