

**编者按** 铬是工业活动中较常见的一种重金属,其作为重要的工业原料,被广泛应用于金属冶炼、材料加工、电镀、化工及制革等行业中。铬不仅是危害人体最大的 8 大化学物质之一,也是国际公认的 3 种致癌金属物之一,是水污染评价的重要指标。近年来,地下水氮污染也屡见报道,并引起广泛关注。为此,本刊特将围绕地下水铬污染及氮污染治理方面的自由投稿论文集集中在一个专题刊发,以飨读者。



文章栏目:“地下水铬及氮污染防控”专题

DOI 10.12030/j.cjee.201911074

中图分类号 X523

文献标识码 A

马晓旭,孟颖,张鉴达,等.含铁黏土矿物与电子传递体强化生物还原固定地下水中 Cr(VI)的过程和机理分析[J].环境工程学报,2020,14(9):2527-2536.

MA Xiaoxu, MENG Ying, ZHANG Jianda, et al. Enhancing process and mechanism of Cr(VI) bioreduction and fixation in groundwater by Fe(III)-bearing clay mineral and electron shuttle[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2527-2536.

## 含铁黏土矿物与电子传递体强化生物还原固定地下水中 Cr(VI) 的过程和机理分析

马晓旭<sup>1,2</sup>,孟颖<sup>2,\*</sup>,张鉴达<sup>1</sup>,赵子旺<sup>2,3</sup>,姚国庆<sup>2,4</sup>,王亚华<sup>2,3</sup>,刘文彬<sup>2,3</sup>,袁庆科<sup>2</sup>,栾富波<sup>2,3</sup>

1. 河北师范大学资源与环境科学学院, 石家庄 050024

2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

4. 山东大学环境科学与工程学院, 青岛 266237

第一作者: 马晓旭(1993—),女,硕士研究生。研究方向:地下水中 Cr 迁移转化等。E-mail: 934940306@qq.com

\*通信作者: 孟颖(1987—),女,博士,助理研究员。研究方向:污染物迁移转化。E-mail: yingmeng@rcees.ac.cn

**摘要** 为了提高微生物还原固定 Cr(VI) 的速率,实现地下水 Cr(VI) 污染物的快速有效去除,采用添加黏土矿物与电子传递体的方法,考察了含铁黏土矿物 NAu-2 和电子传递体 AQDS 单独/共存条件下对希瓦氏菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 还原固定地下水中不同浓度 Cr(VI)(0.1~2.0 mmol·L<sup>-1</sup>) 的影响。结果表明:单独添加 NAu-2 对不同浓度 Cr(VI) 生物还原过程均无促进作用;单独添加 AQDS 对不同浓度 Cr(VI)(0.2~2.0 mmol·L<sup>-1</sup>) 生物还原过程均产生强化作用,强化系数达到 1.33~3.90;同时添加 NAu-2 和 AQDS 时,不同浓度 Cr(VI)(0.2~2.0 mmol·L<sup>-1</sup>) 生物还原时的强化作用均得到明显提升,强化系数达到 2.02~10.49。此外,对比 NAu-2 和 AQDS 共存时对 MR-1 还原不同浓度 Cr(VI) 的协同促进作用,发现在低浓度 Cr(VI)(0.1~0.5 mmol·L<sup>-1</sup>) 体系中未产生协同作用(协同系数<1.0),中、高浓度 Cr(VI)(0.8~2.0 mmol·L<sup>-1</sup>) 体系中产生了明显的协同作用(SF>1.0),且在 Cr(VI) 浓度为 1.2 mmol·L<sup>-1</sup> 时,协同效果最为明显(协同系数为 2.98),说明 NAu-2 和 AQDS 对中、高浓度 Cr(VI)(0.8~2.0 mmol·L<sup>-1</sup>) 还原过程的协同促进作用差异较大。通过对不同 Cr(VI) 浓度条件下 NAu-2、AQDS 与 MR-1 共存的复杂体系中 Cr(VI) 迁移转化过程和机理进行研究,可为实际 Cr(VI) 污染场地修复提供新的修复思路及参考数据。

**关键词** Cr(VI); 生物还原; *Shewanella oneidensis* MR-1; 绿脱石(NAu-2); 蒽醌-2,6-二磺酸(AQDS)

收稿日期:2019-11-14; 录用日期:2020-03-01

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51808541);中国科学院饮用水科学与技术重点实验室专项经费(19Z03KLDWST)

铬作为主要的工业原料被广泛应用于金属冶炼、材料加工、电镀、化工及制革等行业中<sup>[1-3]</sup>。如果大量未经处理的含铬废水排入环境,会对环境造成严重危害<sup>[4]</sup>。美国环保署早已将Cr(VI)纳入优先控制污染物清单,中国《生活饮用水卫生标准》中规定Cr(VI)浓度 $<0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。受天然溶出、铬渣堆放、含铬废水排放等不同污染源的影响,环境中铬污染浓度往往存在很大差异<sup>[5-11]</sup>。以铬渣堆放点为例,由于周边扩散条件和水流方向等地质条件的差异,最大Cr(VI)污染浓度超出了生活饮用水卫生标准的2 000倍<sup>[8,12]</sup>。

将毒性强、迁移性好的Cr(VI)还原为毒性低的Cr(III)沉淀是目前广泛采用的Cr(VI)污染治理方法<sup>[13-14]</sup>。Cr(VI)主要还原途径包括生物还原和非生物还原,生物还原通过环境中耐铬微生物对Cr(VI)进行还原。由于Cr(VI)本身对微生物有一定毒性作用<sup>[15-16]</sup>,还原Cr(VI)的微生物较少,且还原速率慢,使得生物还原Cr(VI)存在很多限制。非生物还原主要利用环境中的还原性物质,如Fe(II)、有机质等,其特点是还原速率快,但消耗以后很难再生。在自然界中,含铁黏土矿物中的结构态铁含量可占到土壤和沉积物中铁含量的50%<sup>[17]</sup>,广泛分布的异化铁还原菌可还原含铁黏土矿物中的铁,实现Fe(III)-Fe(II)的循环,该循环对环境中污染物代谢有着重要的作用<sup>[18]</sup>。此外,环境中广泛存在的天然有机质对不同生物还原过程中电子传递过程也有着重要的影响<sup>[17,19-20]</sup>。

前期研究中,已发现电子传递体与含铁黏土矿物的添加对微生物还原 $0.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cr(VI)产生了明显的协同促进作用,这是由于电子传递体加速了微生物与含铁黏土矿物之间的电子传递,使黏土矿物中的Fe(III)还原成结构态Fe(II),并促进Cr(VI)的非生物还原<sup>[21-22]</sup>,本研究则重点考察不同浓度的Cr(VI)条件下,电子传递体与含铁黏土矿物存在时对水体中Cr(VI)生物还原过程的协同促进作用。选取含铁量较高的黏土矿物绿脱石(NAu-2)和模式希瓦氏菌(*Shewanella oneidensis* MR-1)为代表,并选取蒽醌-2,6-二磺酸(AQDS)作为电子传递体,重点分析复杂环境体系中不同浓度条件下Cr(VI)迁移转化过程及机理,为地下水中不同污染程度的Cr(VI)环境污染治理修复提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 微生物的培养

希瓦氏菌(*Shewanella oneidensis* MR-1, MR-1)采用不含葡萄糖的胰蛋白胨大豆肉汤(TSB-D)培养基进行培养。对培养后的MR-1进行离心(相对离心力为 $3\ 500\text{ g}$ ,  $10\text{ min}$ )并弃掉上清液,加入 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的1,4-哌嗪二乙磺酸缓冲溶液( $\text{pH}=7.0$ ,简称PIPES,实验过程中均采用此缓冲溶液)旋混,再离心,重复上述操作3次,最后一次清洗采用无氧PIPES缓冲液(经高纯氮气曝气脱氧),在厌氧手套箱中进行,最后取重悬液稀释,进行浓度测定备用。整个实验过程均在室温( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下进行。

### 1.2 含铁黏土矿物与主要化学试剂

本研究采用的含铁黏土矿物为绿脱石(NAu-2),购自美国黏土矿物协会,其主要成分为 $\text{M}_{0.72}(\text{Si}_{7.55}\text{Al}_{0.16}\text{Fe}_{0.29})(\text{Al}_{0.34}\text{Fe}_{3.54}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ,其中M可能是Ca、Na或者K。NAu-2中的铁含量约为 $4.1\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,主要以结构态Fe(III)的形式存在。将NAu-2研磨分散至 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl溶液中,进行搅拌、超声等操作,再通过离心的方法获得 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 的黏土矿物颗粒,最后用超纯水反复清洗至上清液中无氯离子检出后,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,用无氧PIPES缓冲液配制 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NAu-2储备液备用。

优级纯重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )购自国药集团化学试剂有限公司。在厌氧手套箱中,将烘干后的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于无氧水(经高纯氮气曝气脱氧)中,配制 $12.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cr(VI)储备液备用,使用前过 $0.22\ \mu\text{m}$ 无菌滤膜。PIPES、乳酸钠及AQDS购自Sigma-Aldrich,均配制为无氧储备液备用,使用前采用高压灭菌( $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $15\text{ min}$ )或者过无菌滤膜的方式去除微生物。

### 1.3 NAu-2与AQDS共存对不同浓度Cr(VI)生物还原过程的影响

本研究中主要采用批实验的方式考察NAu-2与AQDS对不同浓度Cr(VI)生物还原过程的影

响。Cr(VI)浓度选取0.1、0.2、0.5、0.8、1.2和2.0 mmol·L<sup>-1</sup>，其他条件均一致。每种Cr(VI)浓度条件下均考察单独或同时添加NAu-2和AQDS对Cr(VI)生物还原过程的影响，并考察相关对照组及无微生物存在下的系统稳定性。每种Cr(VI)浓度下批实验具体添加方式见表1。整个实验过程均在厌氧手套箱中进行(25℃)，氧气含量低于0.1 mg·L<sup>-1</sup>，Cr(VI)空白组以及实验组反应过程的有效容积为10 mL，缓冲体系为20 mmol·L<sup>-1</sup> PIPES(pH 7.0)，NAu-2浓度为2.0 g·L<sup>-1</sup>。AQDS作为电子传递体，浓度为0.1 mmol·L<sup>-1</sup>；MR-1浓度7×10<sup>8</sup> cell·mL<sup>-1</sup>；乳酸钠作为电子供体，为反应的进行提供充足的电子，其浓度为0.5 mmol·L<sup>-1</sup>。本实验采用无菌注射器在厌氧箱中进行取样并分析。

#### 1.4 分析方法

溶液中的Cr(VI)通过离心和过滤的方式获得上清液，稀释后采用二苯碳酰二肼分光光度法<sup>[23-24]</sup>，在波长540 nm下测定。生物还原NAu-2后溶液中结构态Fe(II)浓度采用HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>进行消煮，并用1,10-菲罗啉显色的方法测定，测定波长为510 nm<sup>[25]</sup>。

#### 1.5 数据分析

Cr(VI)生物还原过程中浓度变化符合一级动力学方程(式(1))。

$$-\frac{dC_{\text{Cr(VI)}}}{dt} = kC_{\text{Cr(VI)}} \quad (1)$$

式中： $k$ 为一级动力学常数，h<sup>-1</sup>； $C_{\text{Cr(VI)}}$ 为反应过程中Cr(VI)的浓度，mg·L<sup>-1</sup>； $t$ 为反应时间，h。

微生物还原含铁黏土矿物(NAu-2)生成Fe(II)，采用零级动力学方程(式(2))进行分析。

$$k_{\text{Fe(II)}} = -\frac{dC_{\text{Fe(II)}}}{dt} = \frac{C_t - C_0}{t} \quad (2)$$

式中： $k_{\text{Fe(II)}}$ 为Fe(II)生成的零级动力学常数，mmol·(L·h)<sup>-1</sup>； $C_0$ 为还原过程未进行( $t=0$  h)时消煮后体系中Fe(II)的总浓度，mmol·L<sup>-1</sup>； $C_t$ 为 $t$ 时样品消煮后Fe(II)总浓度，mmol·L<sup>-1</sup>； $t$ 为反应时间，h； $C_{\text{Fe(II)}}$ 为Fe(II)浓度，mmol·L<sup>-1</sup>。

当NAu-2与AQDS单独或共存时，在Cr(VI)生物还原过程产生的强化促进作用，采用强化系数(enhancement factor, EF)<sup>[18, 22]</sup>表示，计算方法见式(3)~式(5)。

$$F_{\text{EF, AQDS}} = \frac{k_{\text{cells+AQDS}}}{k_{\text{cells}}} \quad (3)$$

$$F_{\text{EF, NAu-2}} = \frac{k_{\text{cells+NAu-2}}}{k_{\text{cells}}} \quad (4)$$

$$F_{\text{EF, AQDS+NAu-2}} = \frac{k_{\text{cells+NAu-2+AQDS}}}{k_{\text{cells}}} \quad (5)$$

式中： $F_{\text{EF, AQDS}}$ 为AQDS强化系数； $F_{\text{EF, NAu-2}}$ 为NAu-2强化系数； $F_{\text{EF, AQDS+NAu-2}}$ 为AQDS+NAu-2强化系数。 $k_{\text{cells}}$ 为反应过程中只有微生物存在下还原过程的一级动力学常数； $k_{\text{cells+AQDS}}$ 、 $k_{\text{cells+NAu-2}}$ 和 $k_{\text{cells+NAu-2+AQDS}}$ 分别为生物还原过程中单独/同时存在AQDS和NAu-2时还原过程的一级动力学常数。

表1 不同Cr(VI)浓度下主要反应中MR-1、NAu-2、AQDS和乳酸钠的组合

Table 1 Combination of MR-1, NAu-2, AQDS and sodium lactate in the main reactions at different Cr(VI) concentrations

反应组合	MR-1	Cr(VI)	NAu-2	AQDS	乳酸钠
MR-1+Cr(VI)	+	+	-	-	+
MR-1+Cr(VI)+NAu-2	+	+	+	-	+
MR-1+Cr(VI)+AQDS	+	+	-	+	+
MR-1+Cr(VI)+NAu-2+AQDS	+	+	+	+	+
Cr(VI)	-	+	-	-	+
MR-1+NAu-2	+	-	+	-	+
MR-1+NAu-2+AQDS	+	-	+	+	+
NAu-2	-	-	+	-	+

注：+代表体系中添加该物质；-代表体系中不添加该物质。



当 N Au-2 与 AQDS 共同存在时, 采用协同系数 (synergy factor, SF) 表示, 计算方法见式 (6)。

$$F_{SF} = \frac{k_{\text{cells+N Au-2+AQDS}}}{k_{\text{cells+N Au-2}} + k_{\text{cells+AQDS}}} \quad (6)$$

式中:  $F_{SF}$  为协同系数;  $k_{\text{cells+AQDS}}$ 、 $k_{\text{cells+N Au-2}}$  和  $k_{\text{cells+N Au-2+AQDS}}$  含义同上。

当协同系数 > 1.0 时, 表示存在协同作用; 当协同系数 = 1.0 时, 表示不存在协同作用; 当协同系数 < 1.0 时, 表示存在抑制作用<sup>[26-29]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 N Au-2 与 AQDS 对不同浓度 Cr(VI) 生物还原过程的影响

N Au-2 与 AQDS 对不同浓度 Cr(VI) 生物还原过程的影响见图 1。图 1(a)、图 1(c) 和图 1(e) 反映了在不同浓度 Cr(VI) 条件下 (0.1、0.2、0.5、0.8、1.2 和 2.0 mmol·L<sup>-1</sup>), AQDS 与 N Au-2 单独/共存时对生物还原 Cr(VI) 的影响。当 Cr(VI) 初始浓度为 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> 时 (图 1(a)), 添加及未添加 AQDS 实验组中的 Cr(VI) 分别在 5 min 和 10 min 取样时降为 0。随着 Cr(VI) 浓度升为 0.2 mmol·L<sup>-1</sup>, MR-1 单独还原 Cr(VI) 实验组与添加 N Au-2 实验组中 Cr(VI) 浓度变化趋于一致。此时, 两者一级动力学常数分别为 (9.926±0.216) h<sup>-1</sup> 和 (8.622±0.976) h<sup>-1</sup> (表 2), 说明生物还原 Cr(VI) 这一过程中, N Au-2 的单独添加并未起到明显促进作用。对于 MR-1+Cr(VI)+AQDS 和 MR-1+Cr(VI)+AQDS+N Au-2 的 2 组反应中, 一级动力学常数分别为 (25.787±0.071) h<sup>-1</sup> 和 (20.018±0.437) h<sup>-1</sup>, 说明电子传递体 (AQDS) 对生物还原 Cr(VI) 起到明显的促进作用。当 Cr(VI) 初始浓度小于 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 微生物还原 Cr(VI) 的速率均较快, 此时 AQDS 和 N Au-2 对这一过程的影响较小, 无法计算一级动力学常数。此外, AQDS 和 N Au-2 共存时, 并未产生明显的促进作用。

当 Cr(VI) 初始浓度较高 (0.5~2.0 mmol·L<sup>-1</sup>) 时, N Au-2 的单独添加对不同浓度 Cr(VI) 的还原均无明显促进作用。此时,  $k_{\text{cells}}$  与  $k_{\text{cells+N Au-2}}$  值相近, 甚至添加 N Au-2 实验组中的  $k$  值略低 (表 2), 且随着 Cr(VI) 初始浓度升高至 0.8 mmol·L<sup>-1</sup> 后, 单独的微生物无法将 Cr(VI) 彻底还原。对于单独加入 AQDS 实验组, 一级动力学常数  $k_{\text{cells+AQDS}}$  均有明显升高, 当浓度达到 1.2 mmol·L<sup>-1</sup> 和 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 后, 实验组中单独添加 AQDS 时, Cr(VI) 不能被彻底还原。Cr(VI) 初始浓度为 0.5~2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时, AQDS 和 N Au-2 的同时添加使 Cr(VI) 浓度降低最快, 仅在最高浓度 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时未被完全还原, 且  $k_{\text{cells+AQDS+N Au-2}}$  值均远高于  $k_{\text{cells+AQDS}}$  和  $k_{\text{cells+N Au-2}}$  的实验组 (表 2)。综上所述, 当 Cr(VI) 浓度为 0.8~2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 同时添加 N Au-2 和 AQDS 对生物还原 Cr(VI) 具有明显的促进作用。

### 2.2 N Au-2 与 AQDS 共存对不同浓度 Cr(VI) 生物还原过程的促进作用分析

图 2 反映了 N Au-2 和 AQDS 单独/共存时对生物还原不同浓度 Cr(VI) 的影响。通过引入强化系数, 更好地对 Cr(VI) 生物还原过程进行评价。在不同初始浓度 Cr(VI) 条件下, 生物还原 Cr(VI) 产生的强化系数见表 3。与 MR-1+Cr(VI) 实验组相比, 当强化系数 > 1.0 时, 说明起到明显的强化作用。由表 3 和图 2 可知, MR-1+Cr(VI)+N Au-2 实验组强化系数均 ≤ 1.0, 说明单独添加 N Au-2 对生物还原不同浓度 Cr(VI) 的过程均无强化作用, 甚至产生一定程度的抑制, 这是由于 N Au-2 生物还原过程与 Cr(VI) 生物还原过程存在一定的竞争关系<sup>[30]</sup>。MR-1+Cr(VI)+AQDS 实验组与 MR-1+N Au-2+AQDS 组产生的强化系数分别为 1.33~3.90 和 2.02~10.49, 说明 AQDS 的加入与 AQDS+N Au-2 的同时加入对生物还原 Cr(VI) 均起到了明显的强化作用。

此外, 对不同浓度 Cr(VI) 还原体系的协同促进作用进行分析, 协同系数见表 3。当 Cr(VI) 浓度为 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 反应太快, 无法计算协同系数。当 Cr(VI) 浓度达到 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 和 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 协同系数分别为 0.58 和 0.98, 均小于 1.0, 说明当 Cr(VI) 浓度低于 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 同时加入 AQDS 和 N Au-2, Cr(VI) 生物还原过程并未表现出协同促进作用。随着反应体系中 Cr(VI) 浓度的继

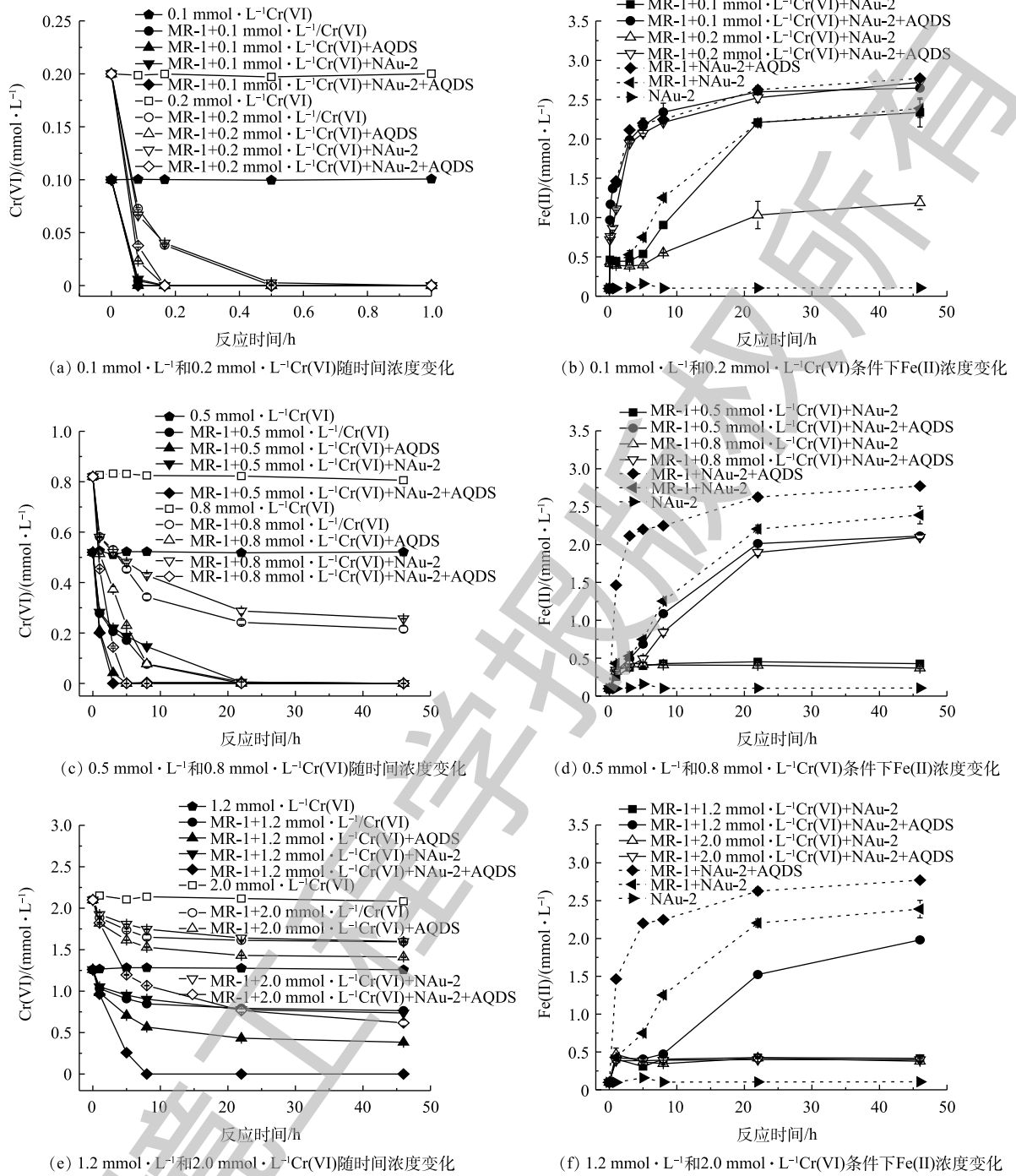


图 1 NAu-2 与 AQDS 单独/共存时对不同浓度 Cr(VI) 生物还原过程的影响

Fig. 1 Effects of NAu-2 alone, AQDS alone and their both on the bioreduction process of Cr(VI) with different concentrations

续升高 (0.8~2.0 mmol·L<sup>-1</sup>), 协同系数达到 1.50~2.98, 表现出明显的协同促进作用。

当 Cr(VI) 浓度为 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> 时, AQDS 与 NAu-2 单独/同时加入对还原速率并未影响, 说明此时占主导作用的是单独微生物对 Cr(VI) 的还原。当 Cr(VI) 浓度为 0.2~0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 单独添加 AQDS 对 Cr(VI) 生物还原过程均起到强化作用, 但同时添加 AQDS+NAu-2 时, 协同促进作用表现不明显, 说明此浓度条件下 AQDS 对电子传递过程的促进作用占主导。当 Cr(VI) 浓度为 0.8~2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 添加 AQDS 对 Cr(VI) 生物还原过程产生明显的强化作用, 同时添加 AQDS+NAu-2

表2 AQDS与NAu-2存在下微生物还原不同初始浓度Cr(VI)的一级动力学常数

Table 2 First-order kinetic constants of the bioreduction of Cr(VI) with different initial concentrations in the presence of AQDS and NAu-2

Cr(VI)/(mmol·L <sup>-1</sup> )	MR-1+Cr(VI)		MR-1+Cr(VI)+AQDS		MR-1+Cr(VI)+NAu-2		MR-1+Cr(VI)+NAu-2+AQDS	
	<i>k</i> <sub>cells</sub>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>cells+AQDS</sub>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>cells+NAu-2</sub>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>cells+AQDS+NAu-2</sub>	<i>R</i> <sup>2</sup>
0.1	37.578±0.377	1.00	—	—	34.121±3.080	1.00	—	—
0.2	9.926±0.216	0.98	25.787±0.071	1.00	8.622±0.976	0.99	20.018±0.437	1.00
0.5	0.213±0.007	0.94	0.832±0.000	1.00	0.138±0.006	0.83	0.953±0.000	1.00
0.8	0.096±0.005	0.92	0.225±0.005	0.99	0.068±0.002	0.79	0.580±0.010	1.00
1.2	0.052±0.004	0.83	0.131±0.001	0.97	0.054±0.001	0.92	0.549±0.002	0.97
2.0	0.045±0.003	0.92	0.060±0.001	0.90	0.035±0.000	0.89	0.143±0.001	0.95

注：—代表反应过程太快，无法进行浓度测定和一级动力学常数计算。

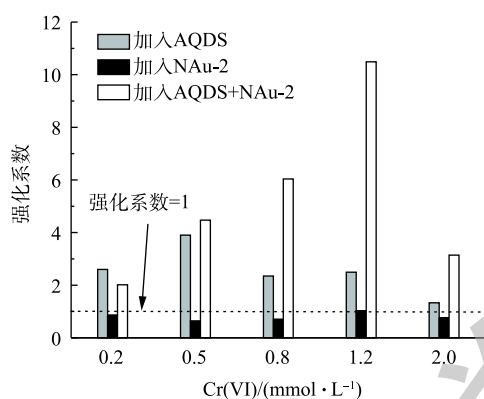


图2 NAu-2与AQDS单独/共存时不同浓度Cr(VI)生物还原的强化系数

Fig. 2 Enhancement factors of the bioreduction process of Cr(VI) with different concentrations under the existences of NAu-2 alone, AQDS alone and their both

表3 不同浓度Cr(VI)生物还原体系中强化系数与协同系数

Table 3 Enhancement factor and synergistic factor in bioreduction system at different concentrations of Cr(VI)

Cr(VI)浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )	强化系数			协同系数
	AQDS	NAu-2	AQDS+NAu-2	
0.1	—	0.91	—	—
0.2	2.60	0.87	2.02	0.58
0.5	3.90	0.65	4.47	0.98
0.8	2.35	0.71	6.04	1.97
1.2	2.50	1.03	10.49	2.98
2.0	1.33	0.76	3.14	1.50

注：—代表反应过程太快，无法进行浓度测定和数值计算。

后，则表现出明显的协同促进作用，此时Cr(VI)还原过程中协同作用占主导。

### 2.3 不同浓度Cr(VI)生物还原过程中Fe(II)浓度变化情况分析

图1(b)、图1(d)和图1(f)反映了加入NAu-2后不同浓度Cr(VI)生物还原体系中Fe(II)浓度的变化情况，同时也与单独NAu-2及微生物直接还原NAu-2的空白和对照实验组中Fe(II)浓度进行对比分析。在单独NAu-2的空白实验中，Fe(II)浓度一直稳定在0.1 mmol·L<sup>-1</sup>左右，说明体系本身不会对NAu-2还原过程有影响。MR-1直接还原NAu-2实验组中，Fe(II)浓度随着反应进行逐渐升高，速率常数为0.10 mmol·(L·h)<sup>-1</sup> (图3)，在22 h后趋于稳定，最终达到2.4 mmol·L<sup>-1</sup>。与微生物直接还原NAu-2相比较，加入AQDS对NAu-2生物还原过程起到明显促进作用，Fe(II)生成速率提高20% (图3)，8 h后，Fe(II)浓度增长趋于稳定，最终达到2.8 mmol·L<sup>-1</sup>。

在Cr(VI)浓度为0.1 mmol·L<sup>-1</sup>的实验组中 (图1(b))，在0~22 h反应时间内，MR-1+0.1 mmol·L<sup>-1</sup> Cr(VI)+NAu-2实验组中Fe(II)浓度上升曲线略低于MR-1+NAu-2组；22 h后，两者Fe(II)浓度变化基本一致。而加入AQDS后，MR-1+0.1 mmol·L<sup>-1</sup>Cr(VI)+NAu-2+AQDS与MR-1+NAu-2+AQDS实验组中的Fe(II)变化趋势基本重合，零级动力学常数分别为0.118 mmol·(L·h)<sup>-1</sup>和0.119 mmol·(L·h)<sup>-1</sup>，说明0.1 mmol·L<sup>-1</sup>Cr(VI)加入对NAu-2生物还原过程并无影响，且NAu-2加入对于0.1 mmol·(L·h)<sup>-1</sup>Cr(VI)还原过程也未产生影响 (图1(a))。当Cr(VI)浓度升高至0.2 mmol·L<sup>-1</sup>时，MR-1+0.2 mmol·L<sup>-1</sup>Cr(VI)+

NAu-2+AQDS 实验组中  $k_0(0.115 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1})$  与加入  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  及不加 Cr(VI)时的实验组基本一致 ( $k_0$  分别为  $0.118 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$  和  $0.119 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ , 见 图 3), 但 MR-1+ $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cr(VI)+NAu-2 实验组中 Fe(II) 浓度上升速率明显降低,  $k_0$  仅为  $0.047 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 。当 Cr(VI) 浓度达到  $0.5\sim 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, MR-1+Cr(VI)+NAu-2 实验组中 Fe(II) 浓度均保持在  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 随着反应的进行没有升高的趋势,  $k_0$  仅为  $0.018\sim 0.021 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$  (见 图 3)。而 MR-1+Cr(VI)+NAu-2+AQDS 实验组中, 随着 Cr(VI) 浓度升高( $0.5\sim 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $k_0$  从  $0.091 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$  降至  $0.018 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ , 说明 AQDS 的加入促进了微生物与 NAu-2 之间电子传递效率, 但随着 Cr(VI) 浓度的增加, 仍会使 Fe(II) 的生成速率降低。

2.4 不同浓度 Cr(VI) 生物还原途径及机理分析

在厌氧环境中, 微生物还原 Cr(VI) 污染物主要有 4 种途径 (图 4)。第 1 种途径, 微生物直接还原 Cr(VI); 第 2 种途径, 微生物还原的电子传递体间接还原 Cr(VI); 第 3 种途径, 微生物还原含铁矿物中 Fe(III), 产生的 Fe(II) 非生物还原 Cr(VI); 第 4 种途径, Fe(III) 矿物与电子传递体共存下协同还原 Cr(VI)<sup>[22]</sup>。在本研究中, 不同浓度条件下主要通过第 1 种、第 2 种和第 4 种途径还原 Cr(VI)。由于 Cr(VI) 对微生物具有毒性, 因此, 不同浓度 Cr(VI) 对微生物还原 Fe(III) 的过程也有重要影响。

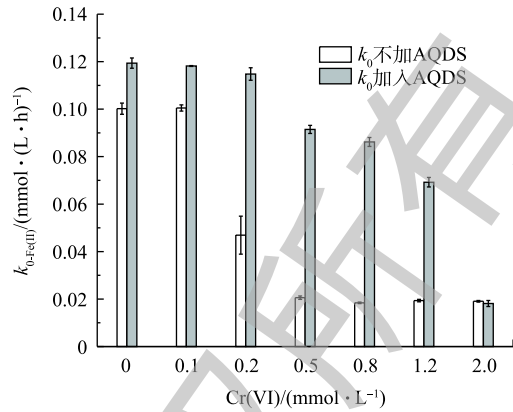


图 3 不同浓度 Cr(VI) 生物还原过程中 Fe(II) 生成的零级动力学常数的变化

Fig. 3 Changes in zero-order kinetic constants for Fe(II) production in the bioreduction of Cr(VI) with different concentrations

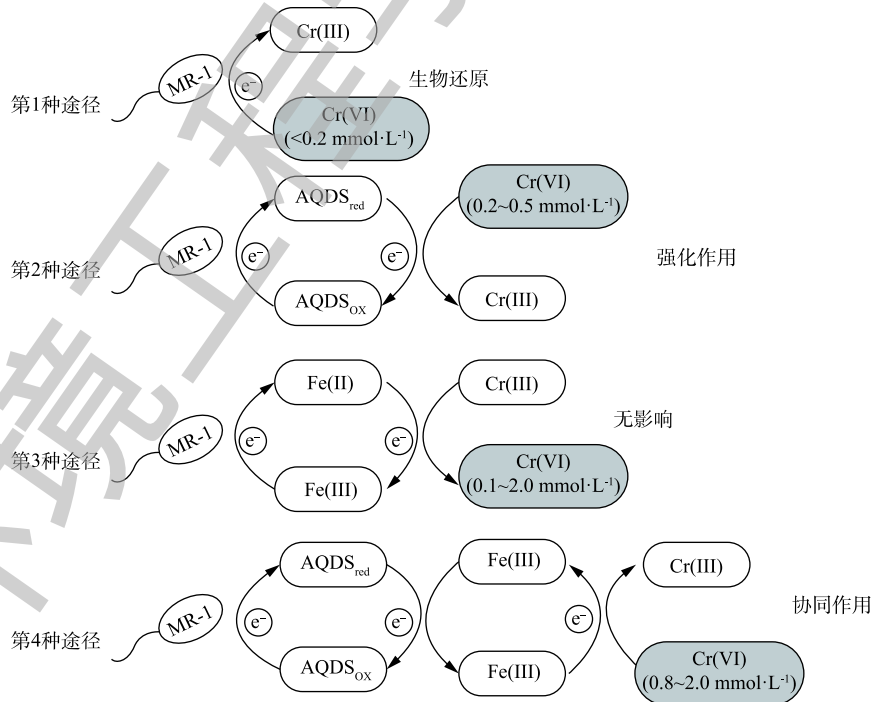


图 4 不同浓度条件下占主导地位的 Cr(VI) 还原途径

Fig. 4 Main pathways of Cr(VI) reduction at different concentrations

在低浓度 Cr(VI)( $\leq 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 条件下, 第1种和第2种还原途径占主导地位, 即微生物快速将 Cr(VI) 还原并达到平衡, AQDS 在还原过程中起到明显电子传递作用。在中浓度 Cr(VI)( $0.8\sim 1.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 条件下, AQDS 与 NAu-2 共存时的协同促进作用(第4种) 占主导地位, 可极大提高 Cr(VI) 还原效率。在高浓度 Cr(VI) 条件下 ( $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 仍然存在明显的协同促进作用, 但较高浓度 Cr(VI) 对微生物毒性作用较强, 进而对微生物参与的第1种, 第2种和第4种途径产生一定的抑制。

综上所述, 当地下水环境体系受到 Cr(VI) 污染后, 可利用环境中广泛存在的铁还原微生物对 Cr(VI) 污染浓度较低的区域进行修复, 通过促进微生物电子传递过程提高 Cr(VI) 修复效率。随着 Cr(VI) 污染浓度的升高, 可结合污染场地的环境条件, 利用微生物还原与非生物还原相结合的方式协同还原 Cr(VI), 进而实现 Cr(VI) 污染场地高效修复。

### 3 结论

1) 单独添加 AQDS 可以加速生物还原过程的电子传递, 对 Cr(VI) 生物还原过程产生明显的强化作用。

2) 单独添加 NAu-2 时, 对不同浓度 Cr(VI) 的生物还原过程均无促进作用, 甚至会产生一定抑制; 但不同浓度 Cr(VI) 对 NAu-2 生物还原过程有着重要影响, 当 Cr(VI) 浓度为  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, Fe(II) 生成速率基本没有变化, 但随着 Cr(VI) 浓度升高, Fe(II) 生成速率受到明显抑制,  $k_0$  迅速从  $0.10 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$  降低至  $0.019 \text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

3) 同时加入 AQDS 和 NAu-2 时, 对低浓度 Cr(VI)( $0.1\sim 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的生物还原过程产生明显的强化作用。随着 Cr(VI) 浓度升高至  $0.8\sim 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 产生强化作用的同时还表现出明显的协同促进作用, 协同系数达到  $1.50\sim 2.98$ 。

### 参考文献

- [1] NARAYANI M, SHETTY K V. Chromium-resistant bacteria and their environmental condition for hexavalent chromium removal: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, 43(9): 955-1009.
- [2] LAXMAN R S, MORE S. Reduction of hexavalent chromium by *streptomyces griseus*[J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(11): 831-837.
- [3] SELVARAJ K, MANONMANI S, PATTABHI S. Removal of hexavalent chromium using distillery sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 89(2): 207-211.
- [4] SHAKOORI A R, MAKHDOOM M, HAQ R U. Hexavalent chromium reduction by a dichromate-resistant gram-positive bacterium isolated from effluents of tanneries[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000, 53(3): 348-351.
- [5] GONZALEZ A R, NDUNG'U K, FLEGAL A R. Natural occurrence of hexavalent chromium in the aromas red sands aquifer, California[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(15): 5505-5511.
- [6] IZBICKI J A, BULLEN T D, MARTIN P, et al. Delta chromium-53/52 isotopic composition of native and contaminated groundwater, Mojave Desert, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(4): 841-853.
- [7] PANAGIOTAKIS I, DERMATAS D, VATSERIS C, et al. Forensic investigation of a chromium(VI) groundwater plume in Thiva, Greece[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 281: 27-34.
- [8] MUKHOPADHYAY B, SUNDQUIST J, SCHMITZ R J. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 82(1): 66-76.
- [9] DEY S, PAUL A K. Hexavalent chromium reduction by aerobic heterotrophic bacteria indigenous to chromite mine overburden[J]. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2013, 44(1): 307-315.



- [10] FARMER J G, THOMAS R P, GRAHAM M C, et al. Chromium speciation and fractionation in ground and surface waters in the vicinity of chromite ore processing residue disposal sites[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(2): 235-243.
- [11] KAZAKIS N, KANTIRANIS N, KALAITZIDOU K, et al. Origin of hexavalent chromium in groundwater: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 593-594: 552-566.
- [12] GAO Y, XIA J. Chromium contamination accident in China: viewing environment policy of China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(20): 8605-8606.
- [13] WANG Y T, XIAO C S. Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria[J]. *Water Research*, 1995, 29(11): 2467-2474.
- [14] CUMMINGS D E, FENDORF S, SINGH N, et al. Reduction of Cr(VI) under acidic conditions by the facultative Fe(III)-reducing bacterium *Acidiphilium cryptum*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 146-152.
- [15] AHEMAD M. Bacterial mechanisms for Cr(VI) resistance and reduction: An overview and recent advances[J]. *Folia Microbiologica*, 2014, 59(4): 321-332.
- [16] MASAKI Y, HIRAJIMA T, SASAKI K, et al. Bioreduction and immobilization of hexavalent chromium by the extremely acidophilic Fe(III)-reducing bacterium *Acidocella aromatica* strain PFBC[J]. *Extremophiles*, 2015, 19(2): 495-503.
- [17] LIU G, QIU S, LIU B, et al. Microbial reduction of Fe(III)-bearing clay minerals in the presence of humic acids[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 1-9.
- [18] LUAN F, LIU Y, GRIFFIN A M, et al. Iron(III)-bearing clay minerals enhance bioreduction of nitrobenzene by *Shewanella putrefaciens* CN32[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1418-1426.
- [19] LUAN F, BURGOS W D, XIE L, et al. Bioreduction of nitrobenzene, natural organic matter, and hematite by *Shewanella putrefaciens* CN32[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 184-190.
- [20] THACHER R, HSU L, RAVINDRAN V, et al. Modeling the transport and bioreduction of hexavalent chromium in aquifers: Influence of natural organic matter[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 138: 552-565.
- [21] BROOKSHAW D R, COKER V S, LLOYD J R, et al. Redox interactions between Cr(VI) and Fe(II) in bioreduced biotite and chlorite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11337-11342.
- [22] MENG Y, ZHAO Z, BURGOS W D, et al. Iron(III) minerals and anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) synergistically enhance bioreduction of hexavalent chromium by *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640-641: 591-598.
- [23] BUTLER E C, CHEN L, HANSEL C M, et al. Biological versus mineralogical chromium reduction: Potential for reoxidation by manganese oxide[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(11): 1930-1940.
- [24] BISHOP M E, GLASSER P, DONG H, et al. Reduction and immobilization of hexavalent chromium by microbially reduced Fe-bearing clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 133: 186-203.
- [25] LUAN F, BURGOS W D. Sequential extraction method for determination of Fe(II/III) and U(IV/VI) in suspensions of iron-bearing phyllosilicates and uranium[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 11995-12002.
- [26] MATOS J, LAINE J, HERRMANN J M. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 200(1): 10-20.
- [27] ZHOU T, LIM T T, WU X. Sonophotolytic degradation of azo dye reactive black 5 in an ultrasound/UV/ferric system and the roles of different organic ligands[J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2915-2924.
- [28] ZHOU T, WU X, ZHANG Y, et al. Synergistic catalytic degradation of antibiotic sulfamethazine in a heterogeneous sonophotolytic goethite/oxalate Fenton-like system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 136-137: 294-301.

- [29] KAUWE J S, BERTELSEN S, MAYO K, et al. Suggestive synergy between genetic variants in TF and HFE as risk factors for Alzheimer's disease[J]. *American Journal of Medical Genetics Part B: Neuropsychiatric Genetics*, 2010, 153(4): 955-959.
- [30] JAISI D P, DONG H, LIU C. Influence of biogenic Fe(II) on the extent of microbial reduction of Fe(III) in clay minerals nontronite, illite, and chlorite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(5): 1145-1158.

(本文编辑: 郑晓梅)

## Enhancing process and mechanism of Cr(VI) bioreduction and fixation in groundwater by Fe(III)-bearing clay mineral and electron shuttle

MA Xiaoxu<sup>1,2</sup>, MENG Ying<sup>2,\*</sup>, ZHANG Jianda<sup>1</sup>, ZHAO Ziwang<sup>2,3</sup>, YAO Guoqing<sup>2,4</sup>, WANG Yahua<sup>2,3</sup>, LIU Wenbin<sup>2,3</sup>, YUAN Qingke<sup>2</sup>, LUAN Fubo<sup>2,3</sup>

1. School of Resources and Environmental Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China

\*Corresponding author, E-mail: yingmeng@rcees.ac.cn

**Abstract** In order to improve the efficiency of Cr(VI) bioreduction and fixation and to achieve rapid and effective removal of Cr(VI) pollutants in groundwater, the method of adding clay minerals and electron shuttle was adopted. The effects of iron-bearing clay mineral NAu-2 alone, electron shuttle AQDS alone and their both on the bioreduction and fixation of Cr(VI) with different concentrations of 0.1~2.0 mmol·L<sup>-1</sup> in groundwater by metal-reducing bacteria *Shewanella oneidensis* MR-1 were explored. The results showed that NAu-2 alone addition have no effect on the promotion of Cr(VI) bioreduction, while AQDS alone addition could promote the bioreduction of Cr(VI) with different concentrations of 0.1~2.0 mmol·L<sup>-1</sup>, and the enhancement factor reached 1.33~3.90. With simultaneous addition of NAu-2 and AQDS, the enhancement of bioreduction was significantly elevated for Cr(VI) with different concentrations, and the enhancement factor reached 2.02~10.49. In addition, compared with the synergistic effects for bioreduction of Cr(VI) with different concentrations by MR-1 under the coexistence of AQDS and NAu-2, synergistic effect didn't occur at low Cr(VI) contents of 0.1~0.5 mmol·L<sup>-1</sup> with the synergistic factor lower than 1.0; while a significant synergistic effect occurred at medium and high Cr(VI) contenta of 0.8~2.0 mmol·L<sup>-1</sup> with the synergistic factor higher than 1.0, and at the concentration of 1.2 mmol·L<sup>-1</sup>, the most significant synergistic effect occurred with the synergistic factor=2.98. This indicated that there were big differences in synergistic effect for the bioreduction of Cr(VI) among the medium and high concentrations. This study provides new remediation thought and reference data for the Cr(VI) contaminated sites through investigating the process and mechanism of Cr(VI) migration and transformation in the NAu-2, AQDS and MR-1 coexisting complex system under different concentrations of Cr(VI).

**Keywords** Cr(VI); microbial reduction; *Shewanella oneidensis* MR-1; nontronite(NAu-2); anthraquinone-2,6-disulfonate(AQDS)