

# 腐殖酸及AQDS介导强化厌氧生物还原六价铬的研究

赵刘柱

上海市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海

收稿日期: 2026年6月3日; 录用日期: 2026年6月24日; 发布日期: 2026年7月2日

## 摘要

六价铬( $\text{Cr}^{6+}$ )是工业废水中典型的有毒有害重金属离子, 易溶于水, 毒性大, 氧化性强。厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 是以有机物作为电子供体,  $\text{Cr}^{6+}$ 作为电子受体进行异化呼吸, 将 $\text{Cr}^{6+}$ 还原成低毒的三价铬( $\text{Cr}^{3+}$ )的过程; 但厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 的方法还存在还原速率低, 还原效果不好的问题。本文通过添加腐殖酸(HA)和AQDS介导强化厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 的效果, 并考察了厌氧还原菌胞内总铬、活性氧簇(ROS)和还原力(NADH)的含量变化。结果表明: HA及AQDS对厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 均有明显的促进作用, 且AQDS的作用强于HA; HA及AQDS可以促进电子从NADH转移给胞外的 $\text{Cr}^{6+}$ 降低还原菌胞内NADH的含量, 减少了还原菌胞内总铬的积累, 降低还原菌胞内ROS的含量, 并且AQDS的降低效果强于HA。

## 关键词

腐殖酸, AQDS, 厌氧生物还原, 六价铬

# Enhanced Anaerobic Bioreduction of Hexavalent Chromium Mediated by Humic Acids and AQDS

Liuzhu Zhao

Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai

Received: June 3, 2026; accepted: June 24, 2026; published: July 2, 2026

## Abstract

Hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ) is a typical toxic and harmful heavy metal ion in industrial wastewater.

It is easily soluble in water, with high toxicity and strong oxidation. Anaerobic biological reduction of  $\text{Cr}^{6+}$  is a process in which organic matter is used as an electron donor,  $\text{Cr}^{6+}$  is used as an electron acceptor for heterogeneous respiration, and  $\text{Cr}^{6+}$  is reduced to a low-toxic trivalent chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ). However, the method of reducing  $\text{Cr}^{6+}$  by anaerobic organisms also has the problems of low reduction rate and poor reduction effect. In this paper, the effect of anaerobic biological reduction of  $\text{Cr}^{6+}$  was mediated by the addition of humic acid (HA) and AQDS, and the changes of total chromium, reactive oxygen species (ROS) and reducing power (NADH) in anaerobic reducing bacteria were investigated. The results showed that HA and AQDS could promote the reduction of  $\text{Cr}^{6+}$  by anaerobic biological activity, and the effect of AQDS was stronger than that of HA. HA and AQDS could promote the transfer of electrons from NADH to extracellular  $\text{Cr}^{6+}$  to reduce the content of NADH in the reducing bacteria. It reduces the accumulation of total chromium in the cells of the reducing bacteria, reduces the content of ROS in the reducing bacteria, and the effect of AQDS is stronger than that of HA.

## Keywords

Humic Acid, AQDS, Anaerobic Biological Reduction, Hexavalent Chromium

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

铬广泛应用于化工、制革、电镀等行业，产生了大量含铬废渣和含铬废水，其中，铬渣中含量约为0.3%~1.5%的六价铬( $\text{Cr}^{6+}$ )溶解性强，可随地面径流进入地表水，及深渗入周围土壤与地下水[1]。水体中铬主要有两种价态：六价铬和三价铬，其中  $\text{Cr}^{3+}$  是人体必需的微量元素，微量摄入对人体有益，但  $\text{Cr}^{6+}$  是工业废水中典型的有毒有害重金属，易溶于水，毒性大，氧化性强，在生理 pH 范围内， $\text{Cr}^{6+}$  比  $\text{Cr}^{3+}$  更容易穿透细胞膜而进入细胞中，引发生物基因突变，引起肺癌、肠道疾病和贫血等[2]；当饮用水中的  $\text{Cr}^{6+}$  浓度大于 0.1 mg/L 时，就可能导致健康损伤，并可能引发多系统的过敏反应和中枢神经系统的危害等。控制  $\text{Cr}^{6+}$  污染成为环境治理的迫切问题。我国对铬的排放进行了严格的规定，我国重金属排放标准中规定：水体中  $\text{Cr}^{6+}$  最高可出现浓度是 0.5 mg/L，总铬最高可出现浓度是 1.5 mg/L，并且处理时不得使用稀释法降低铬的浓度[3]。因此将工业废水中  $\text{Cr}^{6+}$  转化为毒性相对较低的  $\text{Cr}^{3+}$ ，并使其稳定化与固定化，进而阻断  $\text{Cr}^{6+}$  在水体中的进一步迁移，具有十分重要的意义。

铬的处理方式可以分为传统的处理方法和微生物处理方法。含铬废水常见的处理方法包括药剂处理法、铁粉和铁屑处理法、离子交换法及活性炭吸附法等，传统的含铬废水处理方法在不同程度上存在各种缺点，如基础投资过大，运行费用高，操作费用和原材料成本相对较高，部分方法存在二次污染严重，污泥产量大等不足。而微生物处理法处理  $\text{Cr}^{6+}$  具有投资小，运行费用低、无二次污染等优点，因此利用微生物处理含  $\text{Cr}^{6+}$  废水的方法成为了处理含  $\text{Cr}^{6+}$  废水的研究热点。

$\text{Cr}^{6+}$  的生物还原即利用耐铬微生物将  $\text{Cr}^{6+}$  还原成稳定、低毒的  $\text{Cr}^{3+}$ ，进而去除  $\text{Cr}^{6+}$  的一种生物修复方法。微生物对  $\text{Cr}^{6+}$  的还原按微生物的需氧类型，可分为好氧还原和厌氧还原[4]。其中，厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  的微生物在厌氧条件下，主要以有机物作为碳源及电子供体，细胞外部环境中的  $\text{Cr}^{6+}$  为最终电子受体，完成自身在厌氧条件下的呼吸作用和能量代谢。对于  $\text{Cr}^{6+}$  厌氧还原过程，主要是在胞外完成， $\text{Cr}^{6+}$  对细菌的毒性大大降低，在保证细菌正常生长代谢的基础上，厌氧生物还原在环境中能够持续完成对  $\text{Cr}^{6+}$  的还

原降解作用[5]。但厌氧生物存在代谢速率慢的问题,且 $\text{Cr}^{6+}$ 对微生物具有毒害作用,导致厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 的方法还存在还原速率低、还原效果差的问题。

腐殖酸(HA)是一类非均值高分子有机物,其在自然界广泛存在,HA的碳骨架由烷基和芳香族基团交联而成,主要官能团有羧基、羟基、醌基等[6][7]。AQDS是醌类物质,具有与辅酶Q相似的醌类结构[8],是HA的醌类模式物。HA及AQDS可以充当氧化还原介体,能够被可逆的氧化和还原,并能加速电子在电子供体与受体之间的传递的作用。现有研究发现HA及AQDS作为氧化还原介体具有生物催化及电子传递的功能,能够提高厌氧生物还原过程的反应速率和反应效果[9][10],使厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 成为一种具有潜在应用前景的方法。

## 2. 实验材料及方法

### 2.1. 实验材料

实验所用腐殖酸购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,AQDS购自百灵威科技有限公司;所用污泥取自上海白龙港污水处理厂厌氧消化池厌氧污泥。 $\text{Cr}^{6+}$ 为重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,培养液成分包含 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及微量元素。

### 2.2. 实验仪器

本实验研究所用仪器和设备主要包括分光光度计、电感耦合等离子体-质谱仪,流式细胞仪、厌氧手套箱、高速冷冻离心机及摇床等。

### 2.3. 实验方法

本研究中, $\text{Cr}^{6+}$ 的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法,其原理是在酸性溶液中, $\text{Cr}^{6+}$ 与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,可在540 nm的波长下进行吸光度检测。总铬的测定选用电感耦合等离子体质谱仪。NADH的测定利用紫外分光光度计,其原理是NADH的反应液,在15 min内,在570 nm的波长下吸光度的变化与时间成正比。细胞内活性氧簇的测定采用文献报道的方法 $\text{H}_2\text{DCF-DA}$ 染色法测定[11][12],其原理是染料 $\text{H}_2\text{DCF-DA}$ 可以自由透过细胞膜,其本身不具有荧光特性,但是进入细胞的 $\text{H}_2\text{DCF-DA}$ 会被胞内酯水解成 $\text{H}_2\text{DCF}$ 。 $\text{H}_2\text{DCF}$ 不具有荧光特性且无法透过细胞膜,因而被截留在细胞内,当细胞内有ROS类物质存在时, $\text{H}_2\text{DCF}$ 会被氧化成具有荧光特性的DCF,ROS含量越高,DCF的荧光强度越大。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 腐殖酸及AQDS对厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 效果的影响

采用批次实验考察HA及AQDS对厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 效果的影响。取十二个250 mL血清瓶放在厌氧箱,分别投加200 mL驯化污泥、1 g/L的乙酸钾及20 mg/L的 $\text{Cr}^{6+}$ 。分别添加0 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L的HA及0 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L的AQDS,并设置一个空白组。控制pH 8.5,然后密封,放入恒温震荡摇床中,转速150 rpm,温度35℃,黑暗避光。设置批次反应时间未72 h,分别在0 h、12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h时取样,对上清液中 $\text{Cr}^{6+}$ 测定。

实验结果如图1、图2及图3所示。

由图1可知,不同浓度HA对厌氧生物还原 $\text{Cr}^{6+}$ 的促进作用依次为:40 mg/L > 50 mg/L > 30 mg/L > 20 mg/L > 10 mg/L > 0 mg/L。在36 h~72 h,可发现HA浓度从0 mg/L到40 mg/L, $\text{Cr}^{6+}$ 的还原率从51.6%逐渐增加到100%,当浓度从40 mg/L到50 mg/L时, $\text{Cr}^{6+}$ 的还原率从100%降到86.7%且高于30 mg/L的

还原率。因此, HA 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  具有显著的促进作用, 且 40 mg/L 的 HA 具有最好的强化还原效果, 为本实验条件下最佳的 HA 浓度。

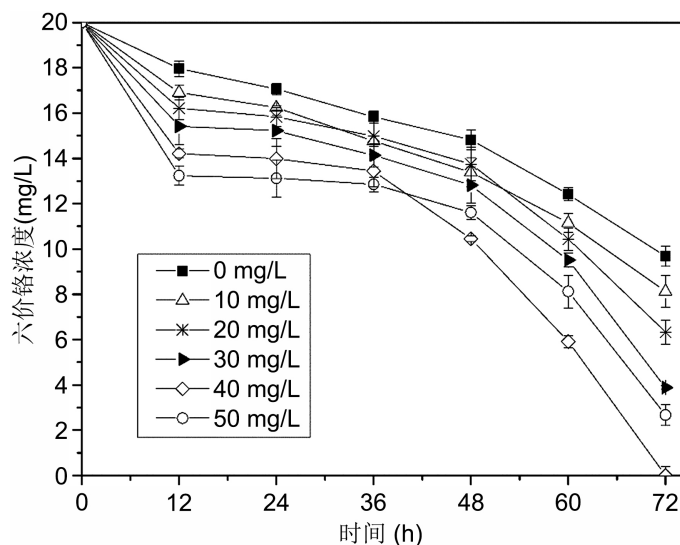


Figure 1. Effect of HA on the anaerobic bioreduction of Cr(VI)

图 1. HA 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  的影响

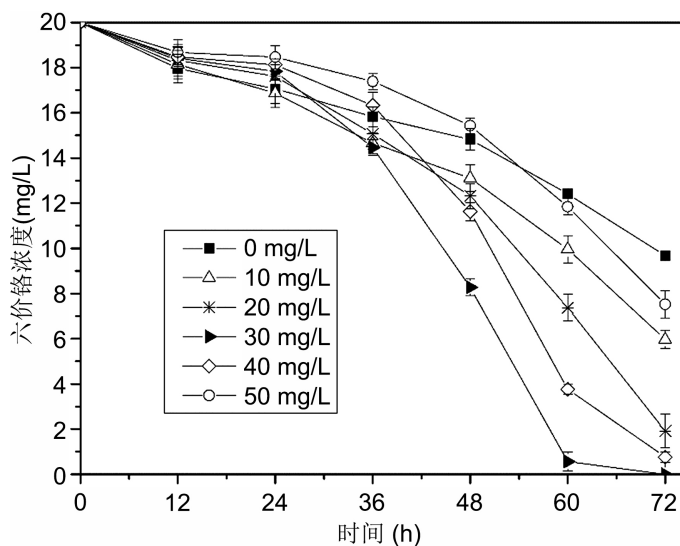
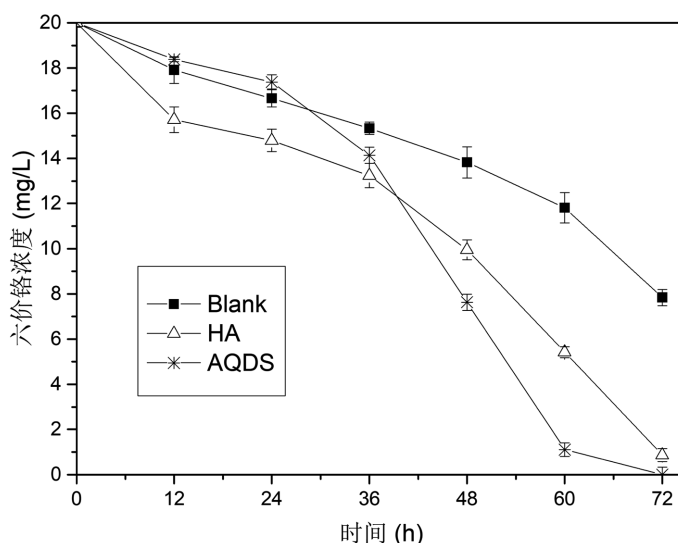


Figure 2. Effect of AQDS on the anaerobic bioreduction of Cr(VI)

图 2. AQDS 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  的影响

由图 2 可知, 在 0 h~72 h 内,  $\text{Cr}^{6+}$  的浓度由 0 h 的 20 mg/L 分别降至 72 h 的 9.68 mg/L、5.96 mg/L、1.92 mg/L、0 mg/L、0 mg/L 和 7.52 mg/L, 还原率分别为 51.6%、70.2%、90.4%、100%、100% 和 62.4%。在 24 h~72 h 时, 可以发现添加由 AQDS 的实验组较空白组对  $\text{Cr}^{6+}$  的还原效果增强, 且随着 AQDS 浓度的增加, 对  $\text{Cr}^{6+}$  的还原促进效果呈现出先增加后减少的现象。因此, 当 AQDS 较低时对微生物代谢降解  $\text{Cr}^{6+}$  有促进作用, 但过高浓度的 AQDS 对微生物会有毒害作用, 本实验条件下 AQDS 的最佳浓度为 30 mg/L、40 mg/L。

为更明显比较 HA 与 AQDS 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  的效果, 选取 40 mg/L 的 HA、AQDS 的实验组及空白组, 进行对比。结果见图 3。



**Figure 3.** Comparison of the effects of HA and AQDS on the anaerobic bioreduction of  $\text{Cr}(\text{VI})$

**图 3.** HA 及 AQDS 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  的效果对比

由图 3 可知, 添加 HA、AQDS 的实验组与空白组 72 h 后,  $\text{Cr}^{6+}$  的浓度分别为 7.84 mg/L、0 mg/L 及 0 mg/L, 还原率分别为 60.8%、100%和 100%。60 h 后  $\text{Cr}^{6+}$  的浓度分别为 11.81 mg/L、5.42 mg/L 及 1.11 mg/L, 还原率分别为 40.95%、72.90%和 94.45%。因此, 投加 HA 及 AQDS 浓度均为 40 mg/L 时, HA 及 AQDS 均具有较强的促进效果, 且 AQDS 的促进效果较 HA 显著。

综上可知, HA 添加到厌氧污泥中能够在还原  $\text{Cr}^{6+}$  的过程中作为氧化还原介体, 加快电子传递, 提高还原效率; 而 AQDS 作为 HA 的醌类模式物, 具有更高纯度及更多醌基基团, 具有更好的促进效果。

### 3.2. 腐殖酸及 AQDS 对 $\text{Cr}^{6+}$ 还原菌胞还原力的影响

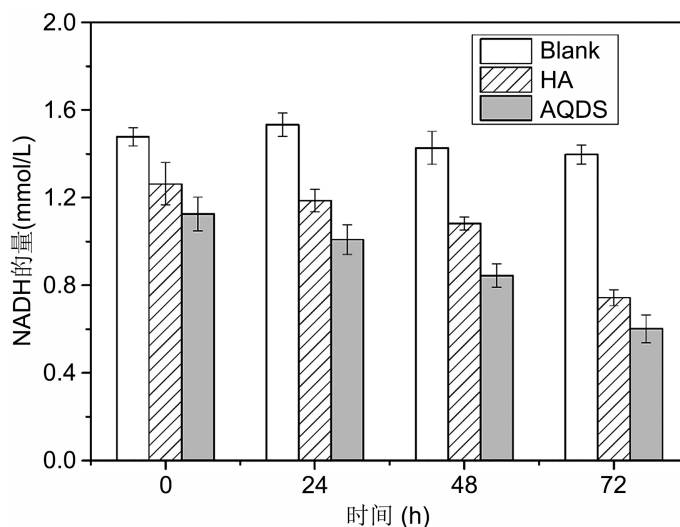
采用批次实验考察 HA 及 AQDS 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  过程中胞内 NADH 的影响。取 3 个 250 mL 的血清瓶, 添加 200 mL 的驯化污泥、1 g/L 的乙酸钾及 20 mg/L 的  $\text{Cr}^{6+}$ 。实验条件为摇床转速 150 rpm, 温度 35°C, pH 值 8.5 等。HA 及 AQDS 的投加浓度均为 40 mg/L, 将血清瓶编号, 分别记为空白组、HA 组、AQDS 组, 设置批次反应时间未 72 h, 分别在 0 h、12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h 时取样, 对铬还原菌胞内 NADH 测定。

实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 在 0~72 h 内添加 HA 及 AQDS 的实验组内 NADH 浓度分别为 0.74 mg/L 及 0.60 mg/L, 相比未添加 HA 及 AQDS 的空白组 NADH 浓度 1.40 mg/L 均降低了大约一半; 且添加 AQDS 的实验组胞内 NADH 浓度较添加 HA 的实验组低。

Honritsu 等对细菌 *Pseudomonas ambigua* 进行了研究,  $\text{Cr}^{6+}$  做电子受体, NADH 作为电子供体, 在酶的作用下,  $\text{Cr}^{6+}$  可在细胞内被还原成  $\text{Cr}^{3+}$  [13]。因此, 降低胞内 NADH 在细胞内的积累, 会减少胞内  $\text{Cr}^{6+}$  的还原及胞内总铬的积累。HA 结构中富含醌基、酚基等基团, 具有电子传递作用, 可以从 NADH 中获得电子, 再将电子转移给胞外的其他物质, 实现 NADH 的再生。在杨雪的强化污泥厌氧发酵产酸效能的

研究中指出 AQDS 能够在厌氧过程中主要起到氧化还原介体的作用, 即 AQDS 能够掠夺细胞内的辅酶 NADH 所携带的还原力, 转化成  $\text{NAD}^+$ , 并将电子给胞外, 实现胞内辅酶 NADH 的再生[14]。因此, HA 及 AQDS 促进了  $\text{Cr}^{6+}$  的胞外还原及减弱了胞内还原及铬的积累, 且由于 AQDS 较 HA 具有更高纯度及更多醌基, 因此添加 AQDS 的实验组胞内 NADH 浓度较添加 HA 的实验组低。



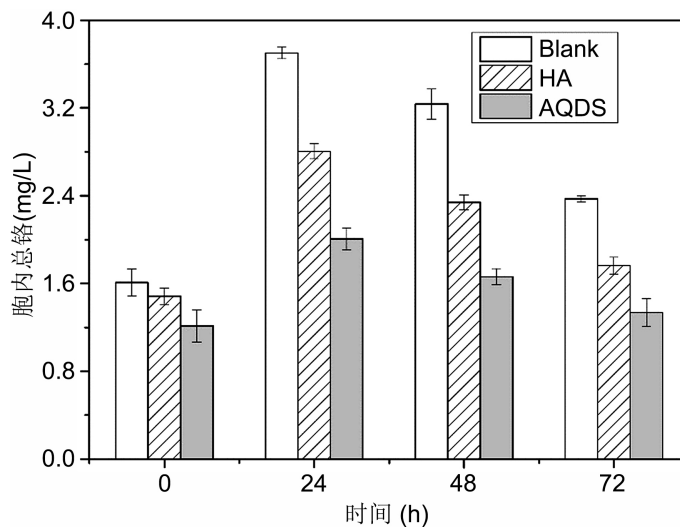
**Figure 4.** Effects of HA and AQDS on intracellular NADH in chromium-reducing bacteria

**图 4.** HA 及 AQDS 对铬还原菌胞内 NADH 的影响

### 3.3. 腐殖酸及 AQDS 对 $\text{Cr}^{6+}$ 还原菌胞内总铬的影响

采用批次实验考察 HA 及 AQDS 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  过程中胞内总铬含量的影响。实验设置、实验条件同 2.2。

实验结果如图 5 所示。



**Figure 5.** Effects of HA and AQDS on intracellular total chromium in chromium-reducing bacteria

**图 5.** HA 及 AQDS 对铬还原菌胞内总铬的影响

由图 5 可知, 空白组与添加 HA、AQDS 的实验组细胞内总铬浓度均有增加, 且在 24 h 时铬还原菌胞内总铬的浓度与 0 h 时作比较, 分别增加了 130%、89%及 65%; 在 48 h 时分别增加了 100%、58%及 37%; 在 72 h 时分别增加了 47%、18%及 10%。因此, HA 及 AQDS 对铬还原菌胞内总铬的含量具有显著的影响, 可以降低胞内总铬的含量, 且 AQDS 的降低效果稍强于 HA。

### 3.4. 腐殖酸及 AQDS 对 $\text{Cr}^{6+}$ 还原菌胞内 ROS 的影响

采用批次实验考察 HA 及 AQDS 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  过程中胞内 ROS 相对含量的影响。实验设置、实验条件同 2.2。

实验结果如图 6 所示。

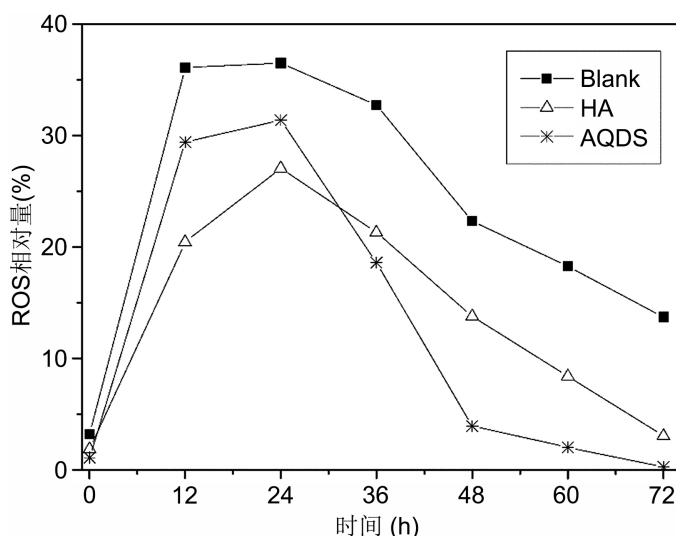


Figure 6. Effects of HA and AQDS on intracellular ROS in chromium-reducing bacteria

图 6. HA 及 AQDS 对铬还原菌胞内 ROS 的影响

由图 6 可知, 添加 HA、AQDS 后 0 h 时测得空白组、HA 组、AQDS 组的 ROS 相对含量分别为 3.17%、1.84%、1.07%, 12 h 时分别为 36.09%、20.42%、29.41%, 24 h 时分别为 36.5%、27.05%、31.37%, 36 h 时分别为 32.73%、21.3%、18.75%, 48 h 时分别为 22.32%、13.75%、3.91%, 60 h 时分别为 18.24%、8.38%、2.00%, 72 h 时分别为 13.7%、3.02%、0.24%。可以发现在 24 h 到 72 h 之间, 添加 HA 及 AQDS 的实验组的 ROS 降低速率均较空白组的速率高, 且 AQDS 降低 ROS 的效果也明显强于 HA 的效果。

$\text{Cr}^{6+}$  进入细胞后会产生大量 ROS, 进而损伤细胞[15], HA 类物质中存在一些简单结构, 如脂肪族基团可以起到自由基清除剂的作用, 从而缓解活性氧物质所产生的负面作用[16]。AQDS 作为富含醌基基团的氧化还原介体, 还原后不断积累产生的  $\text{AH}_2\text{QDS}$  能够加速 ROS 的降低。HA 及 AQDS 的存在降低了厌氧污泥微生物代谢过程中 ROS 含量水平, 减少了 ROS 对正常代谢过程的不利影响, 从而提高了微生物对  $\text{Cr}^{6+}$  还原的效果。

## 4. 主要结论

HA 及 AQDS 对厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  影响显著, 在  $\text{Cr}^{6+}$  浓度为 20 mg/L 时, HA 的最佳投加浓度为 40 mg/L, AQDS 的最佳投加浓度为 30 mg/L。当分别投加 40 mg/L 的 HA 及 AQDS 时, 厌氧生物还原  $\text{Cr}^{6+}$  均较空白组具有显著的促进作用, 且 AQDS 的效果较 HA 明显。

反应结束后, 添加 HA 及 AQDS 的实验组中胞内 NADH 的含量均较空白组低, 且 AQDS 的作用强于 HA, HA 及 AQDS 可能促进电子从 NADH 转移给胞外的  $\text{Cr}^{6+}$ , 降低细胞内 NADH 的含量, 减少 NADH 对  $\text{Cr}^{6+}$  的胞内还原及总铬的积累。添加 HA 及 AQDS 的实验组中胞内总铬的含量均较空白组低, 并且 AQDS 组还原菌胞内总铬的含量较 HA 组更低, HA 及 AQDS 降低了还原菌胞内总铬的积累, 添加 HA 及 AQDS 的实验组中胞内 ROS 均较空白组低, 减少了  $\text{Cr}^{6+}$  对还原菌代谢过程的不利影响, 并且 AQDS 组的胞内 ROS 的含量较 HA 组更低。研究表明, HA 和 AQDS 的加入与胞内 NADH 含量的降低和胞外  $\text{Cr}^{6+}$  还原效率的提高显著相关, 这提示它们可能作为电子穿梭体促进了电子从 NADH 向胞外  $\text{Cr}^{6+}$  的转移。

## 参考文献

- [1] 刘婉, 李泽琴. 水中铬污染治理的研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2007(9): 5-9.
- [2] Costa, M. (2003) Potential Hazards of Hexavalent Chromate in Our Drinking Water. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **188**, 1-5. [https://doi.org/10.1016/s0041-008x\(03\)00011-5](https://doi.org/10.1016/s0041-008x(03)00011-5)
- [3] 铁合金工业污染物排放标准: GB 28666-2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [4] 夏险, 李明顺, 武士娟, 等. 微生物铬转化和抗性机制与生物修复研究进展[J]. 微生物学通报, 2017, 44(7): 1668-1675.
- [5] 黄雪娜. 异化金属还原细菌厌氧转化对硝基苯胺和  $\text{Cr(VI)}$  机制的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [6] Van Trump, J.I., Sun, Y. and Coates, J.D. (2006) Microbial Interactions with Humic Substances. In: *Advances in Applied Microbiology*, Elsevier, 55-96. [https://doi.org/10.1016/s0065-2164\(06\)60003-8](https://doi.org/10.1016/s0065-2164(06)60003-8)
- [7] Watanabe, K., Manefield, M., Lee, M. and Kouzuma, A. (2009) Electron Shuttles in Biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, **20**, 633-641. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2009.09.006>
- [8] Rosso, K.M., Smith, D.M.A., Wang, Z., Ainsworth, C.C. and Fredrickson, J.K. (2004) Self-Exchange Electron Transfer Kinetics and Reduction Potentials for Anthraquinone Disulfonate. *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 3292-3303. <https://doi.org/10.1021/jp037134u>
- [9] Fung, K.F., Zhang, Z.Q., Wong, J.W.C. and Wong, M.H. (1999) Fluoride Contents in Tea and Soil from Tea Plantations and the Release of Fluoride into Tea Liquor during Infusion. *Environmental Pollution*, **104**, 197-205. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(98\)00187-0](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(98)00187-0)
- [10] Doong, R. and Chiang, H. (2005) Transformation of Carbon Tetrachloride by Thiol Reductants in the Presence of Quinone Compounds. *Environmental Science & Technology*, **39**, 7460-7468. <https://doi.org/10.1021/es047956k>
- [11] Choi, O. and Hu, Z. (2008) Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria. *Environmental Science & Technology*, **42**, 4583-4588. <https://doi.org/10.1021/es703238h>
- [12] Tian, T., Qiao, S., Yu, C. and Zhou, J. (2019) Effects of Nano-Sized  $\text{MnO}_2$  on Methanogenic Propionate and Butyrate Degradation in Anaerobic Digestion. *Journal of Hazardous Materials*, **364**, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.081>
- [13] Horitsu, H., Futo, S., Miyazawa, Y., Ogai, S. and Kawai, K. (1987) Enzymatic Reduction of Hexavalent Chromium by Hexavalent Chromium Tolerant Pseudomonas Ambigua G-1. *Agricultural and Biological Chemistry*, **51**, 2417-2420. <https://doi.org/10.1271/abb1961.51.2417>
- [14] 杨雪. 强化污泥厌氧发酵产酸的效能及发酵液碳源的利用研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [15] Thatoi, H., Das, S., Mishra, J., Rath, B.P. and Das, N. (2014) Bacterial Chromate Reductase, a Potential Enzyme for Bioremediation of Hexavalent Chromium: A Review. *Journal of Environmental Management*, **146**, 383-399. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.014>
- [16] García, A.C., Santos, L.A., Izquierdo, F.G., Sperandio, M.V.L., Castro, R.N. and Berbara, R.L.L. (2012) Vermicompost Humic Acids as an Ecological Pathway to Protect Rice Plant against Oxidative Stress. *Ecological Engineering*, **47**, 203-208. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.06.011>