

## 满江红鱼腥藻吸附低浓度铀的研究\*

张小枝 罗上庚 杨 群 张怀礼 李金英

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

施定基

(中国科学院北京植物研究所, 北京 100044)

王文清

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

用蓝细菌满江红鱼腥藻为吸附材料, 研究了时间、pH、阳离子、阴离子等对水相中低浓度U(VI)的吸附影响。实验结果表明, 满江红鱼腥藻对浓度低于5.5 mg/L 铀吸附迅速, 平衡时间不超过2 min; 富集铀酰离子的最佳pH 范围在5.0—8.5, 铀酰离子可能以 $[\text{UO}_2\text{OH}]^+$ 形式与藻细胞结合;  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 不与 $\text{UO}_2^{2+}$ 竞争;  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 使满江红鱼腥藻的吸附容量下降;  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 不影响藻细胞对铀的吸附; 经过简单串级, 3.5%—4.5%鲜藻可将模拟废水中的铀从5.5 mg/L 降低至0.05 mg/L。

关键词 满江红鱼腥藻 生物吸附 U(VI) 模拟废水

中图分类号 O614.62

微生物在自然界中富集水系中重金属离子的作用已有报道<sup>[1]</sup>, 国际上不少学者正试图利用该性质探索更有效、安全、经济的治理金属污染的新技术<sup>[2]</sup>。利用藻或真菌处理铀矿废水, 可以使铀含量降至5.0 mg/L<sup>[3-5]</sup>。国内关于过渡族金属离子对微生物毒性有不少研究, 并将该结果用于环境监测。王晓蓉<sup>[6]</sup>比较详细地研究了稀土元素在水中食物链中的迁移及小球藻对水中稀土元素的摄取。文献<sup>[7]</sup>曾研究了斜生栅藻对低浓度铀的富集。本文采用蓝细菌丝状体满江红鱼腥藻为材料, 观测酸度、阳离子、阴离子等对铀的吸附影响, 旨在将铀浓度从5.5 mg/L 降到0.05 mg/L。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯。pH 3.0—5.5的缓冲溶液由0.1 mol/L HCl和柠檬酸钠制备; pH为5.5—8.0的缓冲液由0.2 mol/L  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}(\text{OH})$ 配制; pH为8.0—11.0的缓冲液由0.1 mol/L NaOH、0.2 mol/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 和KCl制备。所用缓冲液经pH计准确调至所需值。

UV-360型紫外可见远红外分光光度计, 日本岛津公司产品; LMA-1痕量元素分析仪, 核工业北京化工冶金研究院产品。

\* 核工业科学基金部分资助

收稿日期: 1997-01-06 收到修改稿日期: 1997-11-03

张小枝: 女, 33岁, 有机化学专业, 助研

## 1.2 满江红鱼腥藻的培养

满江红鱼腥藻得自中国科学院北京植物研究所。细胞接种于 BG-11 培养液, 1L 培养液含: 1.500 g  $\text{NaNO}_3$ 、0.040 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、0.075 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.036 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.006 g 柠檬酸、0.006 g 柠檬酸铁铵、0.001 g  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 、0.020 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、2.860 mg  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、1.810 mg  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.222 mg  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.039 mg  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.079 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.049 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。接种前, 培养液于 120 °C 高压消毒 15 min, 放置过夜。在  $(28 \pm 3)$  °C、日光灯光照 ( $100 \mu\text{mol} \cdot \text{photo} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 下鼓气培养。通过在 680 nm 处测量培养体系浊度, 计算细胞浓度。如不指明, 指数生长期离心收集细胞, 细胞经适量蒸馏水洗涤备用。

## 1.3 鱼腥藻吸附铀的实验

加入硝酸铀酰制成铀浓度为  $5.5 \text{ mg/L}$  的水溶液, 将鲜藻直接悬浮于其中。如不另作说明, 藻均以丝状体形式, 浓度以干重计, 通常为  $0.5 \text{ g/L}$ 。室温搅拌 10 min, 离心, 取清液测铀浓度, 用差减法计算被吸附铀量。实验研究时间、pH、阴离子、阳离子等对鱼腥藻吸附铀的影响。

## 1.4 模拟废水中铀的生物衰减

根据铀矿对外排放废水中常见离子浓度, 将  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶解于蒸馏水中, 配制成含  $5.5 \text{ mg/L}$  U、 $0.8 \text{ mg/L}$   $\text{Cd}^{2+}$ 、 $4.4 \text{ mg/L}$   $\text{Zn}^{2+}$ 、 $5.1 \text{ mg/L}$   $\text{Mn}^{2+}$  和  $10 \text{ g/L}$   $\text{Na}^+$ 、pH=6-9 的模拟废液(该溶液中各离子浓度高于实际废水中相应浓度)。将不同量鲜藻悬浮于上述模拟溶液中, 使藻浓度分别为  $0.5$ 、 $1.0$  和  $1.5 \text{ g/L}$ , 搅拌 10 min, 离心, 取上清液测铀浓度。再往剩余上清液中加入鲜藻, 重复上述操作, 直至清液中铀浓度低于  $0.05 \text{ mg/L}$ 。

## 1.5 铀的分析

在铀浓度为  $0.5$ — $5.5 \text{ mg/L}$  时, 用偶氮砷 III 作显色剂, 于 650 nm 处测量吸光度。在铀浓度为  $0.02$ — $0.50 \text{ mg/L}$  时, 用激光荧光法分析。所有测量数据至少重复 3 次。铀量在  $0.5$ — $5.5$ 、 $0.1$ — $0.5$  和  $0.020$ — $0.10 \text{ mg/L}$  时, 对应的分析不确定度为  $\pm 4\%$ 、 $\pm 10\%$  和  $\pm 15\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 时间对鱼腥藻吸附铀的影响

将经匀浆器匀浆后的鱼腥藻和丝状体鱼腥藻分别悬浮于含铀  $5.5 \text{ mg/L}$ 、pH 为 7 的缓冲液中, 不同时间取样, 离心, 测量上清液中的铀浓度, 计算被吸附铀量, 结果示于图 1。从图 1 可以看出, 匀浆后的鱼腥藻对铀吸附迅速, 2 min 内达到平衡, 与文献[3—5]报道一致; 平衡时, 铀在藻相与水相的分配比为  $4.5 \times 10^3$ 。丝状体不断裂鱼腥藻吸附铀平衡时间稍长, 铀在藻相与水相的分配比为  $3.0 \times 10^3$ 。丝状体断裂的细胞比未断裂的细胞吸附容量高 15%, 这可能是前者比后者吸附铀酰离子的细胞有效表面积大的缘故。

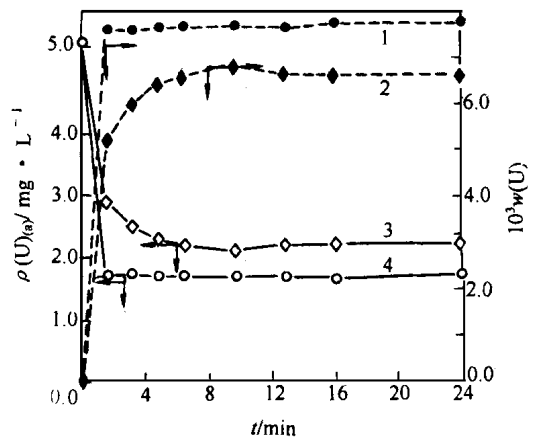


图 1 时间对满江红鱼腥藻吸附铀的影响

Fig 1 Effect of time on bioadsorption of U by *Anabaena azollae*

1, 4——匀浆藻, 2, 3——未匀浆藻

## 2.2 阳离子对鱼腥藻吸附铀的影响

常见阳离子对鱼腥藻吸附铀酰的影响结果列入表 1。[UO<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> 与细胞的作用类似软酸与软碱的作用。Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 不与细胞作用; 二价过渡金属离子与[UO<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> 竞争, 其竞争能力无显著差别。

表 1 阳离子对满江红鱼腥藻吸附铀酰的影响

Table 1 Effect of cations on biosorption of uranium by anabaena azollae

离子	<i>n</i> <sup>1)</sup>	10 <sup>3</sup> <i>w</i> (U)	<i>ρ</i> <sub>eq</sub> (U)/mg·L <sup>-1</sup>
—	0	6.6±0.5	2.20±0.04
Na <sup>+</sup>	100	6.6±0.5	2.20±0.04
K <sup>+</sup>	100	6.6±0.5	2.20±0.04
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	100	6.6±0.5	2.20±0.04
Li <sup>+</sup>	100	6.6±0.5	2.20±0.04
Cu <sup>2+</sup>	10	5.2±0.8	2.92±0.04
Cd <sup>2+</sup>	10	4.7±1.0	3.13±0.06
Mn <sup>2+</sup>	10	4.8±1.0	3.08±0.06
Zn <sup>2+</sup>	10	4.5±0.5	3.25±0.04

注: 1) *n* 为阳离子与铀酰离子的摩尔比

## 2.3 阴离子对鱼腥藻吸附铀的影响

取适量 NaCl、NaF、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分别溶解于含铀 5.5 mg/L 的硝酸铀酰水溶液中, 使 Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度为 0.1 mol/L, 将藻细胞悬浮于其中, 观察阴离子对鱼腥藻吸附铀的影响, 结果列入表 2。Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 不影响铀的吸附, 并因盐效应促进了铀的富集。0.1 mol/L CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 使得鱼腥藻不再富集铀。这可能有两种解释: 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 改变了体系的 pH, 使体系的 pH 由中性增加到 11, pH 的改变导致藻细胞表面结构的变化; 大量 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 配位形成稳定的配位阴离子, 据报道, 阴离子难于被细胞吸附。值得注意的是, 在其它实验过程中没有观测到从空气中溶解于体系的二氧化碳影响铀的吸附。

表 2 阴离子对满江红鱼腥藻吸附铀酰的影响

Table 2 Effect of anions on uranium absorbed by anabaena azollae

阴离子(Y <sup>n-</sup> )	<i>c</i> (Y <sup>n-</sup> )/mol·L <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup> <i>w</i> (U)	<i>ρ</i> <sub>eq</sub> (U)/mg·L <sup>-1</sup>
-	0	6.60±0.5	2.20±0.04
Cl <sup>-</sup>	0.1	6.76±0.5	2.12±0.04
F <sup>-</sup>	0.1	6.64±0.5	2.18±0.04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	6.74±0.5	2.13±0.04
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1	6.70±0.5	2.15±0.04
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.1	0.00±0.5	5.50±0.04

## 2.4 pH 对鱼腥藻吸附铀的影响

将丝状体鱼腥藻悬浮于含铀 5.5 mg/L、不同 pH 的缓冲溶液中, 观测 pH 对鱼腥藻吸附铀的影响, 结果示于图 2。由图 2 可知, 满江红鱼腥藻吸附铀酰离子的最佳 pH 范围在 5.0—8.5。铀酰在水中存在形式复杂, 如果考虑二氧化碳的溶入, [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 可能占主导, 但由于阴

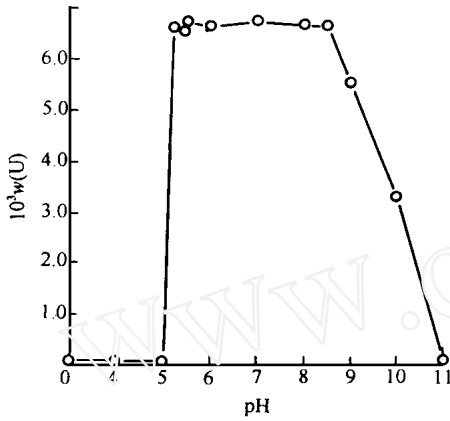


图 2 pH 对鱼腥藻吸附铀的影响

Fig 2 Effect of pH on bioadsorption of U by anabaena azollae

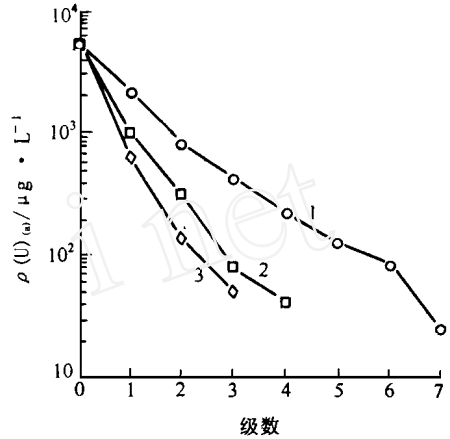


图 3 满江红鱼腥藻对模拟废水中铀的吸附影响

Fig 3 Batch experiments to bioattenuate uranyl by anabaena azollae from simulated wastewater

$\rho(U)/g \cdot L^{-1}$ : 1—0.5, 2—1.0, 3—1.5

离子难于被满江红鱼腥藻细胞富集, 所以,  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$  不被吸附。据报道,  $pH < 5.0$  时, 铀酰离子主要以  $UO_2^{2+}$  形式存在;  $pH > 8$  时, 铀酰离子开始以缔合形式  $[(UO_2)_2OH]^{3+}$  存在;  $pH$  介于期间时,  $[UO_2OH]^+$  是主要存在形式<sup>[7]</sup>。根据本实验结果推测: 铀酰是以  $[UO_2OH]^+$  形式被满江红鱼腥藻细胞吸附的。当然,  $pH$  的改变使藻细胞表面发生了大的变化, 使得有效吸附位点功能下降或丧失。这将通过研究  $pH$  对鱼腥藻富集其它重金属离子的影响得到进一步证实。本结果与文献[8]报道不同: T sezo s, V olesky<sup>[8]</sup> 等认为, *Rhizopus arrhizus* 对铀酰的吸附是以  $UO_2^{2+}$  形式进行的。文献[9, 10]在  $pH$  对生物吸附重金属离子影响的研究中, 为防止金属离子的水解, 选择  $pH = 3-7.5$ 。

### 2.5 满江红鱼腥藻在模拟废水中对铀的生物吸附

图 3 给出了满江红鱼腥藻对模拟废水中铀的吸附。以干重计,  $0.5 g/L$  鲜藻经过 7 次串级实验, 累积用量  $3.5 g/L$ , 可以将铀从  $5.5 mg/L$  降到  $0.025 mg/L$ ;  $1.0 g/L$  藻经 4 次串级, 累积用量  $4.0 g/L$ , 可将铀降低到  $0.045 mg/L$ ;  $1.5 mg/L$  藻经三次串级, 累积用量  $4.5 g/L$ , 可将铀降到  $0.05 mg/L$ 。

### 3 结 论

(1) 满江红鱼腥藻对铀酰的吸附迅速, 可以认为是生物物理吸附; 铀酰离子可能是以一价水合阳离子形式被吸附。

(2)  $Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+$  不影响  $UO_2^{2+}$  的吸附, 二价过渡族金属  $Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  与  $UO_2^{2+}$  有竞争;  $Cl^-, F^-, NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  不影响鱼腥藻对铀酰离子的吸附。

(3)  $3.5\% - 4.5\%$  的满江红鱼腥藻, 经过 3—7 次串级, 能够将模拟废水中的铀降低两个数量级 (从  $5.5 mg/L$  降到  $0.05 mg/L$ ), 富集于藻相中铀可以回收。

## 参 考 文 献

- 1 Lovely DR, Phillips EJP, Gorby YA. Microbial Reduction of Uranium. *Nature*, 1991, 350: 413- 416
- 2 Volesky B, Holan ZR. Biosorption of Heavy Metals. *Bio Technol Prog*, 1995, 11 (3): 235- 250
- 3 Bengtsson L, Johansson B. Studies on the Biosorption of Uranium by *Talaromyces Emersonii* CBS 814 70. *Biomass Appl Microbiol Biotechnol*, 1995, 42: 807- 811
- 4 Feldstein A, Galun E, Siegel SM. Removal of Uranium (VI) From Solution by Fungal Biomass and Fungal Wall-related Polymers. *Science*, 1982, 219: 285- 289
- 5 Ferris N, Meyers-Nem P. Biosorption of Uranium and Lead by *Streptomyces Longwoodensis*. *Bio Technol Bieng*, 1986, 24: 385- 410
- 6 王晓蓉. 小球藻对水中稀土元素摄取. *环境化学*. 1993, 12(3): 219—224
- 7 Zhang Xiaozhi, Luo Shanggen, Yang Qun, et al Accumulation of Uranium at Low Concentration by the Green Alga *Scenedesmus Obliquus* 34. *J Appl Physiol*, 1997, 9: 65- 71
- 8 Rush RM, Johnson JS. Hydrolysis of Uranium (VI): Absorption Spectra of Chloride and Perchlorate Solutions. *J Phys Chem*, 1963, 67: 821
- 9 Tsezos M, Volesky B. The Mechanism of Uranium Biosorption by *Rhizopus Arrhizus*. *Bio Technol Bieng*, 1982, 24: 385- 410
- 10 Fourest E, Roux JC. Heavy Metal Biosorption by Fungal Mycelial Products: Mechanisms and Influence of pH. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1992, 37: 399- 403

## BIOSORPTION OF URANIUM AT LOW CONCENTRATION BY ANABAENA AZOLLAE

Zhang Xiaozhi Luo Shanggen  
Yang Qun Zhang Huaili Li Jinying

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(48), Beijing 102413)

Shi Dingji

(Beijing Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044)

Wang Wenqing

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

### ABSTRACT

Absorption of  $\text{UO}_2^{2+}$  from dilute solution by *Anabaena azollae* is completed within 2 minutes. The optimum pH is among 5- 8.5, which suggested that  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  is the major form to be bound by *Anabaena azollae*.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  or  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  have not obvious effect on the absorption of uranium.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  decreased the absorbed capacity of uranium by *Anabaena azollae*. Fresh cells of 3.5- 4.5 g/L (in dry weight) is able to attenuate uranium in simulated wastewater from 5.5 mg/L to 0.05 mg/L after 4- 7 serial experiments.

**Key words** *Anabaena azollae* Biosorption Uranium (VI) Simulated wastewater