

三种非活性微生物对铀的吸附行为及其 受 γ 辐照的动力学影响

张 伟^{1,2}, 董发勤^{3,*}, 杨 杰³, 聂小琴⁴, 王 岩⁵, 霍婷婷⁵, 周 琳³

1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010;

3. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

4. 西南科技大学 国防科技学院, 四川 绵阳 621010; 5. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010

摘要:以非活性酿酒酵母菌、耐辐射奇球菌、大肠杆菌为研究对象, 利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、红外光谱(FTIR)等测试手段, 研究溶液初始 pH 值、U(VI) 初始浓度等因素对三种非活性微生物吸附 U(VI) 的影响, 并探讨了不同强度 γ 辐照下三种非活性微生物对 U(VI) 的吸附动力学过程。结果显示: 三种非活性微生物均能有效去除水体中的 U(VI), 并且是一个快速反应过程。溶液 pH=5.0 时吸附效果最佳。同等实验条件下, 三种非活性微生物吸附 U(VI) 达到吸附平衡的顺序为酿酒酵母菌>耐辐射奇球菌>大肠杆菌。三种非活性微生物细胞通过细胞表面的羟基、氨基、羧基、羰基及磷酸基团的配位作用来吸附铀。 γ 射线辐照后, 三种非活性微生物对 U(VI) 的吸附率明显低于未受辐照时的吸附率, 原因可能是辐照因素改变了菌体表面的活性位点。实验用非活性微生物与 U(VI) 作用的激烈程度是细菌>真菌。

关键词:酿酒酵母菌; 耐辐射奇球菌; 大肠杆菌; U(VI); γ 辐照; 吸附

中图分类号: TL941.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)04-0258-09

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017038

Biosorption of U(VI) on Three Kinds of Inactivated Microorganisms and Its Effect by γ -Ray Irradiation

ZHANG Wei^{1,2}, DONG Fa-qin^{3,*}, YANG Jie³, NIE Xiao-qin⁴, WANG Yan⁵, HUO Ting-ting⁵, ZHOU Lin³

1. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Mianyang 621010, China;

4. School of National Defense Science and Technology,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

5. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: Biosorption of U(VI) by inactivated *Saccharomyces cerevisiae*, *Deinococcus radiodurans* and *Eschericia coli* were investigated in a batch system. The influences of initial solu-

收稿日期: 2017-06-01; **修订日期:** 2017-09-08

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB846003)

作者简介:张 伟(1981—), 女, 辽宁建昌人, 博士研究生, 讲师, 凝聚态物理专业, E-mail: weiwei_Ln@126.com

* **通信联系人:**董发勤(1963—), 男, 陕西扶风人, 教授, 博导, 从事生态环境材料方面研究, E-mail: fqdong@swust.edu.cn

网络出版时间: 2018-05-31; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180531.1003.014.html>

tion pH and uranium concentration on uranium biosorption were studied. Kinetics behaviors of U(VI) adsorption on three microorganisms were researched under the condition of γ -ray irradiation. The study confirm that three kinds of inactivated microorganisms can effectively remove uranium from aqueous solution. Optimum biosorption is observed at pH 5.0. The time sequence for the establishment of uranium biosorption equilibrium is *Saccharomyces cerevisiae*, *Deinococcus radiodurans* and *Eschericia coli*. Cell surfaces still have abundant active groups after inactivation. Hydroxyl, amino, carboxyl, carbonyl and phosphate groups are the main functional groups which can react with uranium. The uranium removal efficiencies on three kinds of inactivated microorganisms under γ -ray irradiation are significantly lower than those of unirradiation. The reason may be that the irradiation factors change the active sites on the surface of bacteria. The intensity of the interaction between U(VI) and microorganisms is bacteria>fungus.

Key words: *Saccharomyces cerevisiae*; *Deinococcus radiodurans*; *Eschericia coli*; U(VI); γ -ray irradiation; biosorption

铀作为核电产业和核技术应用领域的重要战略性资源使用,会在铀矿开采、核工业生产的各个环节及核事故中产生大量含铀废水^[1]。水体中的铀随着环境迁移和食物链的富集会进入生态圈,进而对人类健康和环境安全造成威胁^[2-3]。因此,必须妥善处理含铀废水。用微生物细胞作为生物吸附剂,富集回收存在于水溶液中的放射性核素,效率高、成本低、耗能少,而且没有二次污染^[4]。所以生物吸附技术近年受到各国研究者的广泛关注。

目前发现的能与 U(VI)相互作用的微生物包括细菌、放线菌、真菌和藻类。如经过碱处理的凤尾菇菌丝可以实现对 U(VI)的高吸附量,并可再生利用^[5]。作为优势藻种筛选出的栅藻 LX1 对铀的最大吸附容量可达 40.7 mg/g^[1]。Moghaddam 等^[6]考察了金属离子浓度、溶液 pH 等因素对褐藻吸附铀的影响,并对相应的吸附模型进行了评估。文献^[7]从中国西南部一个潜在放射性废物处理厂分离的一株链霉菌,其磷酸盐基团、羧基和酰胺基可能参与了链霉菌结合铀,并且离子交换可能是潜在的吸附机制。Zhao 等^[8]研究了不同吸附条件下芽孢杆菌对铀的吸附行为及机理。聂小琴等^[9]对比研究了少根紫萍干粉和活体对 U(VI)的吸附行为和机理,指出生物矿化在活体少根紫萍吸附 U(VI)的过程中发挥重要作用。在国内外的研究中,酵母菌因其安全廉价等优点而被选择与 U(VI)进行相互作用研究的报道较多。例如:刘文娟等^[10]考察了丹宝利和安琪酒精酵母菌对溶液中铀的吸附行为和各種影响因

素。Bai 等^[11]研究发现羧基酯化和氨基甲基化改性的粘红酵母可以提高对铀的吸附率,氨基和羧基是粘红酵母细胞与铀作用的重要官能团。刘明学等^[12]应用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等方法研究了酿酒酵母菌与铀酰离子的相互作用,推断铀在酵母菌细胞表面可能形成钙铀云母。Wang 等^[13]对比分析了活体和死体酿酒酵母菌吸附铀的机理差异,结果显示:活细胞对铀的吸附过程是生物代谢依赖行为,吸附机理涉及 U(VI)的还原;死体酿酒酵母菌吸附 U(VI)是不依赖生物代谢的行为。耐辐射奇球菌作为迄今为止地球上发现的辐射抗性最强的生物,也备受核环境工程界的广泛关注和重视。肖方竹等^[14]研究了不同实验条件下功能化磁性载体固定耐辐射奇球菌对铀的吸附行为,发现该吸附剂不仅对铀具有较好的吸附效果,并且可重复再生 6 次以上。Kulkarni 等^[15]利用含碱性磷酸酶基因重组的耐辐射奇球菌吸附铀,每克干菌对 U 的吸附容量高达 10.7 g。Appukuttan^[16]通过重组耐辐射奇球菌可以实现在 6 kGy 的 γ 电离辐射下仍保持对铀元素较高的生物富集能力。大肠杆菌是自然界中普遍存在、生长速率快的细菌,但将其用于生物吸附处理核素的研究只有少数文献报道^[17-18]。

可以看出,关于微生物与铀作用的研究报道主要集中在不同来源菌株吸附结合 U(VI)能力的定量分析和作用机理分析方面。铀的生物吸附作用具有种属特异性。相同条件下,不同种属微生物吸附结合 U(VI)行为的比较研究较少。此外,

在现实环境中,铀、放射性和微生物这三要素是并存的,而现有的文献针对辐照条件下微生物吸附铀的研究鲜有报道。

因此,基于近年来国内外的研究成果及自身的研究工作,本工作拟选取三种代表性微生物:安全价廉的酿酒酵母菌(真菌)、具有耐辐射特性的耐辐射奇球菌(革兰氏阳性菌)和常规微生物大肠杆菌(革兰氏阴性菌)为研究对象,对比探究三种不同种属微生物失活后对 U(VI) 的吸附行为及辐照对其吸附动力学过程的影响,分析酿酒酵母菌、耐辐射奇球菌和大肠杆菌对 U(VI) 的吸附特性,探讨微生物作为一种经济、高效的生物吸附剂应用于放射性核素富集处理的可行性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

酿酒酵母菌(*Saccharomyces cerevisiae*)由安琪酵母(中国安琪酵母股份有限公司生产)分离纯化获得,采用肉汤培养基培养。耐辐射奇球菌(*Deinococcus radiodurans*)购自中国科学院微生物所的中国普通微生物菌种保藏管理中心,编号 1.663,采用 TGY 培养基培养。大肠杆菌(*Escherichia coli*)由绵阳市四〇四医院选种纯化,采用 LB 培养基培养。将各菌株在相应的培养基中扩大培养一定时间后离心收集菌体,冷冻干燥后置于干燥皿中保存。根据实验需要称取一定量的干菌粉,在 0.15 MPa、121 °C 条件下灭活 20 min 后,放入 60 °C 干燥箱中干燥 24 h,取出放在干燥皿中备用。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,北京化工厂。

放射源: ^{60}Co , γ 射线;射线能量为 2.12 MeV;辐射源活度为 7.4×10^{15} Bq。

7700X 型电感耦合等离子体发射光谱质谱仪(ICP-MS),美国 Agilent 公司;Spectrum One 型红外吸收光谱仪,美国 PE 公司;5804R 型冷冻高速离心机,德国 Eppendorf 公司;冷冻干燥机,美国 Labconco 公司;S40 Seven Multi pH/电导率仪,瑞士梅特勒公司;HZS-H 型水浴振荡器,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司;DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备公司;手提式压力蒸汽消毒器,四川成都成华区医用消毒设备厂;Advantage A10 型超纯水机,德国默克密理博公司。

1.2 实验方法

1.2.1 U(VI)储备液配置 称取 2.109 2 g 硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),加入少量水溶解后,加入 10 mL 浓 HNO_3 ,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度定容,摇匀,即得 1.0 g/L 的 U(VI)储备液。使用前,用超纯水逐级稀释至所需浓度。溶液 pH 值用 0.10 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节。

1.2.2 静态吸附实验 移取 20 mL 一定浓度的 U(VI)溶液至 100 mL 锥形瓶中,加入 5.0 mg 灭活干菌粉(0.25 g/L),室温下置于恒温水浴振荡器(振速 150 r/min)中振荡吸附一定时间,取样离心,收集上清液用 ICP-MS 测试铀的浓度,每组实验设 3 个平行样。同时做空白对照。收集吸附后的沉淀物 45 °C 烘干。红外光谱测定时采用 KBr 压片。用红外光谱仪测定其红外吸收光谱。吸附剂对 U(VI)的吸附率 Y 及吸附量 q (mg/g)采用下式计算:

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$Y = \frac{(\rho_0 - \rho_t)}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_0 和 ρ_t 分别为溶液初始 U(VI)质量浓度和 t 时刻 U(VI)质量浓度,mg/L; V 为反应溶液体积,L; m 为吸附剂投加质量,g。

1.2.3 辐照条件下的吸附动力学 将灭活微生物-铀吸附体系放置在 ^{60}Co 辐照源下进行辐照。选取辐照剂量率分别为 0、20 Gy/min 和 100 Gy/min 进行实验,室温下手动振荡,分别于辐照时间 0、5、10、30、60、90、180 min 取样,离心后取上清液测试铀的剩余浓度。用准二级动力学模型来拟合实验数据,其积分表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中: q_t 、 q_e 分别为 t 时刻及平衡时刻的吸附量,mg/g; k_2 为准二级速率常数,g/(mg·min)。

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 值对吸附的影响

有研究^[19-20]表明,吸附系统 pH 值作为影响生物吸附的重要因素之一,不仅影响生物体表面的活性位点,也影响溶液中铀的存在形态。pH 值对三种非活性微生物吸附 U(VI)的影响示于图 1。从图 1 可以看出,pH 值对非活性微生物吸附 U(VI)的影响较大。结果表明:随着 pH 值的

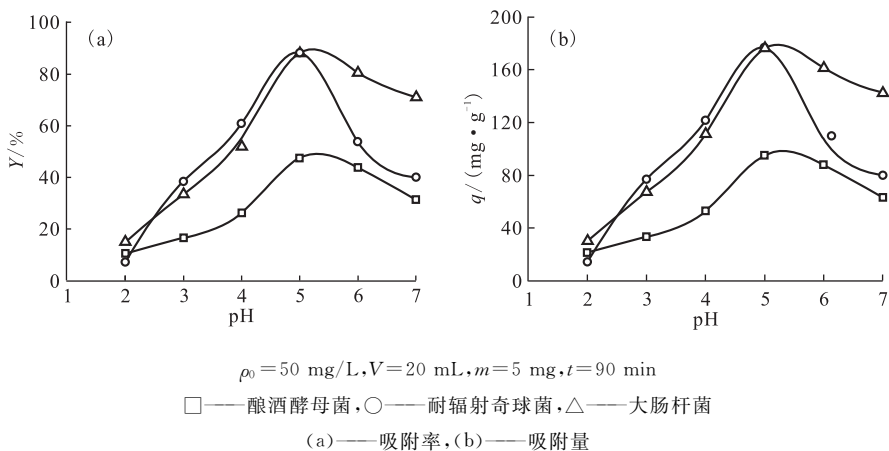


图1 pH 值对三种非活性微生物吸附 U(VI) 的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of U(VI) by three kinds of inactivated microorganisms

增加,三种非活性微生物对 U(VI) 的吸附呈先上升后下降的趋势。如 pH 值在 2.0~5.0~7.0 变化时,酿酒酵母菌对 U(VI) 的吸附率从 10.6% 增加到 47.5% 再下降到 31.4%,耐辐射奇球菌对 U(VI) 的吸附率从 7.2% 增加到 88.3% 后再下降到 40.2%,大肠杆菌对 U(VI) 的吸附率从 15.0% 增加到 88.1% 后再下降到 71.1%。三种微生物对 U(VI) 的吸附峰值出现在 pH=5.0 时,酿酒酵母菌、耐辐射奇球菌和大肠杆菌对 U(VI) 的最大吸附量分别为 95、177、176 mg/g。

这一现象产生的原因可能是不同 pH 条件下,溶液中吸附剂表面的活性位点和 U(VI) 的存在形态发生了变化^[21]。采用地球化学模拟软件 MINTEQA 对 50 mg/L 的 U(VI) 在水溶液中的存在形态进行模拟计算,分析结果示于图 2。pH<3.5 时,U(VI) 主要以 UO_2^{2+} 及少量的铀酰络合物存在;在这种强酸性环境中,溶液中存在的大量水合氢离子会和 UO_2^{2+} 发生竞争性吸附,并使细胞壁上活性基团发生质子化,降低细胞表面的静电引力,阻碍菌体对 UO_2^{2+} 的吸附。因此微生物对 U(VI) 的吸附较少。当 $3.5 < \text{pH} < 5.0$ 时, UO_2^{2+} 逐渐发生水解以 UO_2OH^+ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 等离子存在。有研究^[22]表明,发生水解的离子物种比自由水合离子更容易吸附到吸附剂上,并且在考虑到和吸附剂上单个质子进行离子交换的因素时低价水解离子比高价水解离子更具有优势。同时随着 pH 的增加,细胞壁上有较多的水合氢离子从活性位点上解离下来,进而暴露出更多带负电的阴离子基团,也有利于 U(VI) 的吸附,故吸附率出现上

升。pH>5.0 后, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 和 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 成为 U(VI) 的主要存在形式,并且出现少量的 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 等络阴离子与菌体细胞产生了静电斥力,不利于吸附的进行,因此 U(VI) 的吸附率明显下降。

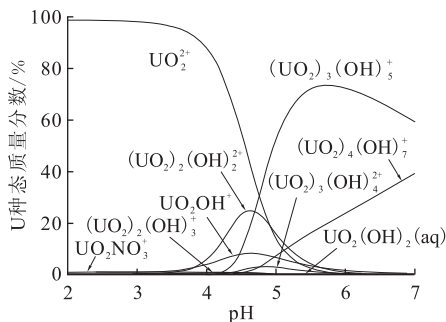


图2 不同 pH 值下 50 mg/L U(VI) 在水溶液中的存在形态

Fig. 2 Speciation of 50 mg/L U(VI) in solution at different pH values

2.2 U(VI) 初始浓度对吸附的影响

考察 U(VI) 初始质量浓度 (5.0、10.0、30.0、50.0、80.0、100.0 mg/L) 对吸附的影响,结果示于图 3。由图 3 可知,实验条件下三种非活性微生物对 U(VI) 的吸附率呈先上升后下降的趋势,吸附量整体呈现上升趋势。溶液中三种非活性微生物对 U(VI) 的吸附是一个动态平衡过程,包括 U(VI) 在细胞表面与活性位点的结合和已结合的 U(VI) 与细胞分离重新释放到溶液中。在初始 U(VI) 浓度较低时,菌体表面的活性位点比较充足,当 U(VI) 与细胞表面的活性位点接触,立即被活性位点吸附而滞留在菌体表面,故吸附率和吸

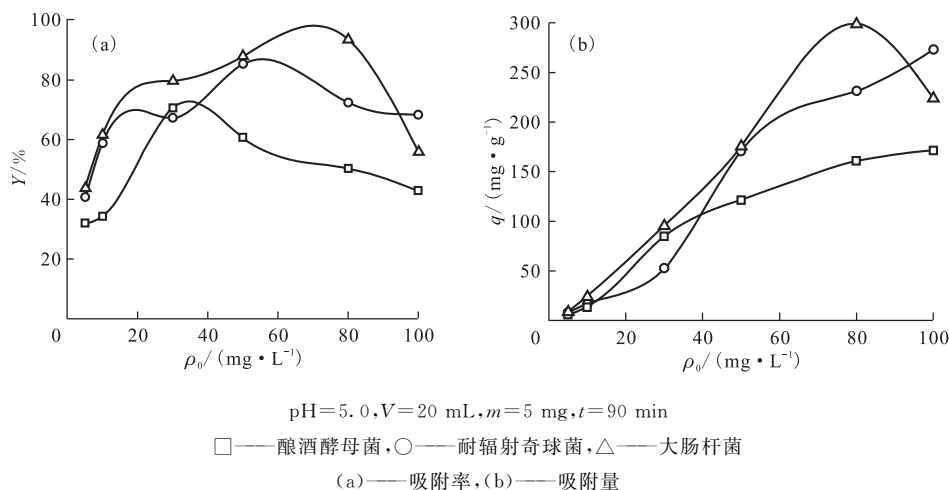


图 3 初始 U(VI) 浓度对三种非活性微生物吸附 U(VI) 的影响

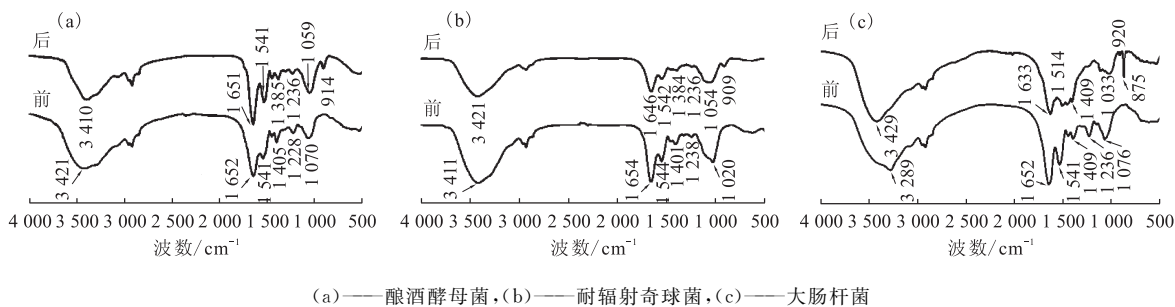
Fig. 3 Effect of initial concentration of U(VI) on adsorption by three kinds of inactivated microorganisms

附量呈现增长的趋势。随着溶液中 $U(VI)$ 浓度的增大,菌体表面空余的位点逐渐减少;当吸附基本达到平衡时,再继续增大 $U(VI)$ 的浓度,吸附率则呈现下降趋势。另外,三种微生物单个菌体大小不同,同一干重下菌体个数有较大差异,导致三种微生物提供的活性位点数量是细菌 $>$ 真菌。所以随着 $U(VI)$ 浓度的增加,酿酒酵母菌最先达到吸附平衡,其次是耐辐射奇球菌和大肠杆菌。同时这也印证了大肠杆菌对 $U(VI)$ 的吸附量出现下降的情况(图 3(b)),即在 $\rho_0 > 80.0 mg/L$ 的实验条件下,大肠杆菌对 $U(VI)$ 的吸附平衡需要更长的时间。当吸附时间为 90 min 时,大肠杆菌对 $U(VI)$ 的吸附尚未达到平衡,故吸附量出现下降。

2.3 三种非活性微生物吸附 U(VI) 前后的红外光谱分析

酿酒酵母菌细胞壁的主要成分是葡聚糖、甘露聚糖、蛋白质和几丁质,另有少量脂质^[23]。耐辐射奇球菌是革兰氏阳性球菌,但其细胞壁结

构和组成却与革兰氏阴性菌相近而缺乏一般革兰氏阳性菌所特有的磷壁酸,主要含有肽聚糖、蛋白质、脂多糖和膜磷脂等^[24-26]。大肠杆菌属于革兰氏阴性菌,细胞壁主要含有肽聚糖、脂多糖、磷脂和蛋白质^[23]。由于细胞壁成分复杂,要完全区分所表现的红外吸收比较困难,按文献[19-20, 27-31]对主要吸收谱带归属后分析如下:与作用前相比,三种非活性微生物与 $U(VI)$ 作用后的红外峰形变化较大。三种非活性微生物吸附 $U(VI)$ 前后的红外光谱图示于图 4。由图 4 可知:在 $3200 \sim 3400 cm^{-1}$ 区域观察到的较宽峰归属于缔合的 O—H 伸缩振动和仲酰胺的 N—H 伸缩振动耦合峰。三种非活性微生物与 $U(VI)$ 作用后该峰发生明显的横移,如酿酒酵母菌的对应峰从 $3421 cm^{-1}$ 横移到 $3410 cm^{-1}$ 、耐辐射奇球菌的对应峰从 $3411 cm^{-1}$ 横移到 $3421 cm^{-1}$ 、大肠杆菌的对应峰从 $3289 cm^{-1}$ 横移到 $3429 cm^{-1}$,说明微生物在结合 $U(VI)$ 时, O 原子参与络合了 UO_2^{2+} 或其他 的铀络阳离子,使得 O—H 键键长增加或断裂



(a) — 酿酒酵母菌, (b) — 耐辐射奇球菌, (c) — 大肠杆菌

图 4 三种非活性微生物吸附 U(VI) 前后的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of three kinds of inactivated microorganisms before and after biosorption of uranium

导致振动峰横移;同时仲酰胺的 N—H 键也参与了络合反应。有研究表明,N—金属配位键的形成可改变 N—键的极性,致使其振动频率减少和吸收强度变化。 $1\,652\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属于酰胺I带缔合的 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动峰, $1\,541\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属于酰胺 II 带 N—H 键的面外弯曲振动峰和 C—N 键的伸缩振动。三种非活性微生物与 U(VI) 作用后蛋白质特征峰变化差异较大。酿酒酵母菌的酰胺 I 带和酰胺 II 带特征峰位基本没有变化,峰形出现锐化。耐辐射奇球菌酰胺 I 带和酰胺 II 带的特征峰明显横移,分别从 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,544\text{ cm}^{-1}$ 横移到 $1\,646\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,542\text{ cm}^{-1}$,峰强减弱。大肠杆菌酰胺 I 带的特征峰从 $1\,652\text{ cm}^{-1}$ 向低波数移动到 $1\,633\text{ cm}^{-1}$,酰胺 II 带特征峰从 $1\,541\text{ cm}^{-1}$ 横移到 $1\,514\text{ cm}^{-1}$ 。这些改变可能预示着三种微生物吸附 U(VI) 后,蛋白质的二级结构发生一定程度的改变,并且改变的激烈程度是细菌>真菌。 $1\,405\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属于羧基($-\text{COOH}$)的对称伸缩振动, $1\,230\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可能归属于羧基和磷酸基团的振动。当三种微生物菌体吸附 U(VI) 后,这些峰位均出现不同程度位移及强度改变,分析可能是羧酸盐阴离子上的氧原子同金属发生了配位作用,引起 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 对称伸缩振动带偏移。同时可能还含有细胞壁磷脂参与吸附 U(VI) 作用的贡献。

值得注意的是,三种非活性微生物与 U(VI) 作用后,在 $800\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域内均有新峰出现,分别是 914 cm^{-1} (酿酒酵母菌)、 906 cm^{-1} (耐辐射奇球菌)、 920 cm^{-1} 和 875 cm^{-1} (大肠杆菌)。有研究表明, U(IV) 的红外特征峰出现在 $400\sim600\text{ cm}^{-1}$, U(V) 的红外特征峰出现在 $700\sim800\text{ cm}^{-1}$, U(VI) 的红外特征峰出现在 $800\sim1\,000\text{ cm}^{-1[32]}$ 。

由此推断,以上出现的新峰是含 U(VI) 的特征峰,并且三种非活性微生物对铀的吸附存在化学作用。此外,图 4 中 $400\sim800\text{ cm}^{-1}$ 区间峰形、峰位和相对强度都有明显变化,这也表明一些六价铀可能被三种非活性微生物还原为低价态铀。

综上所述推断,非活性微生物细胞表面仍具有丰富的活性基团,缔合的羟基、氨基、羧基、羰基及磷酸基团通过配位作用来吸附铀。细胞壁上的多糖、蛋白质酰胺、磷脂等成分更多地参与了对 U(VI) 的吸附过程。三种非活性微生物与 U(VI) 作用的激烈程度是细菌>真菌。

2.4 γ 辐照对三种非活性微生物吸附 U(VI) 的动力学分析

在 $\text{pH}=5.0$ 、 $\rho_0=50\text{ mg/L}$ 、投加的吸附剂质量浓度为 0.25 g/L 的条件下,对三种非活性微生物在 0(无辐照)、20、100 Gy/min 条件下吸附 U(VI) 的动力学过程进行了研究,结果示于图 5。由图 5 可知,在无辐照和辐照条件下,三种非活性微生物对 U(VI) 的吸附均可分为 2 个阶段,即 $0\sim5\text{ min}$ 的快速吸附和 5 min 以后的慢速吸附。以酿酒酵母菌为例,前 5 min 内非活性酿酒酵母菌对 U(VI) 的吸附完成了吸附平衡总量的 93% 左右, $5\sim180\text{ min}$ 吸附仅增长 6% 左右并逐渐达到平衡。说明非活性微生物吸附 U(VI) 是一个快速反应过程。对比无辐照和辐照条件下,整个吸附过程中受辐照的三种微生物对 U(VI) 的吸附率明显低于无辐照条件下的吸附率,酿酒酵母菌、耐辐射奇球菌和大肠杆菌对 U(VI) 吸附率的平均降幅分别为 14% 、 35% 和 42% ($t=90\text{ min}$)。

将所得实验数据进行准二级动力学方程拟合,结果示于图 6 和表 1。不同辐照强度下三种非活性微生物吸附 U(VI) 的准二级动力学方程线性拟合相关系数 r^2 均在 0.95 以上,拟合程度较

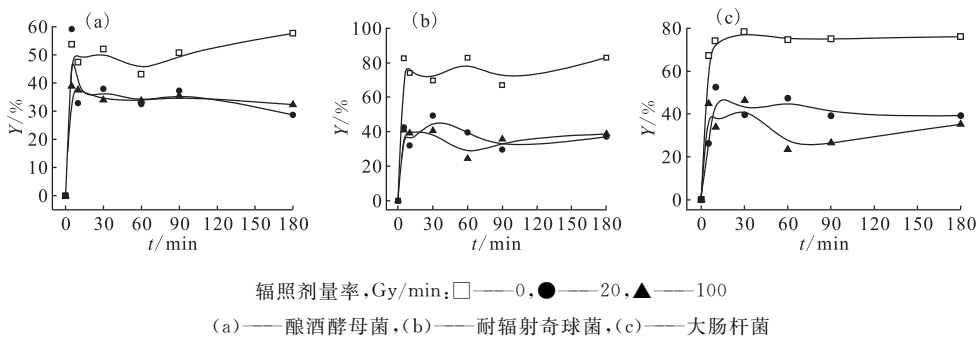


图 5 γ 辐照下三种非活性微生物吸附 U(VI) 的动力学过程

Fig. 5 Dynamic curves of U(VI) adsorption by three kinds of inactivated microorganisms

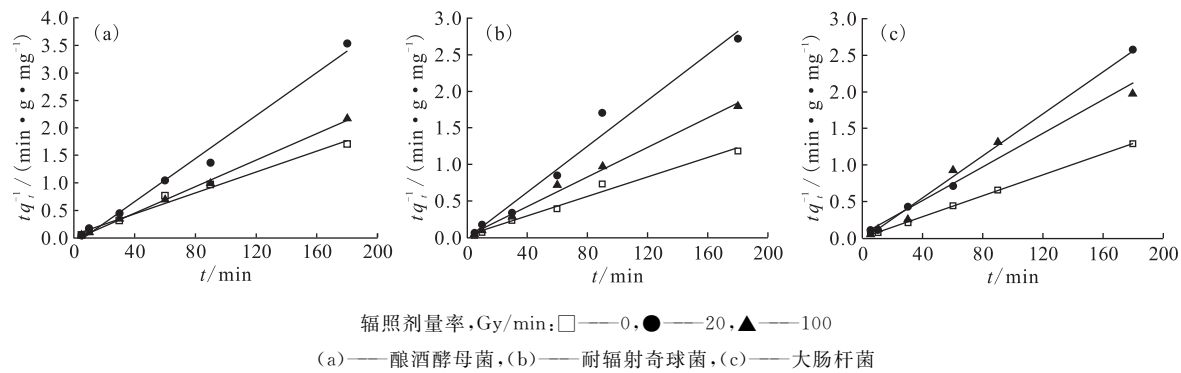


图 6 γ 辐照下三种非活性微生物吸附 U(VI) 的准二级动力学模型
Fig. 6 Pseudo-second-order adsorption kinetics model on adsorption of U(VI) by three kinds of inactivated microorganisms

表 1 γ 辐照下三种非活性微生物吸附 U(VI) 的准二级动力学模型拟合参数($y=a+bx$)
Table 1 Pseudo-second-order adsorption kinetics parameters($y=a+bx$) on adsorption of U(VI) by three kinds of inactivated microorganisms

微生物	辐照剂量率/(Gy · min ⁻¹)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> ²	<i>k</i> ₂ /(g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	<i>q</i> _e /(mg · g ⁻¹)
酿酒酵母菌	0	0.059 5	0.009 5	0.984 9	0.001 5	105.26
	20	-0.121 1	0.019 6	0.986 9	-0.003 2	51.02
	100	-0.026 8	0.012 0	0.998 2	-0.005 4	83.33
耐辐射奇球菌	0	0.024 5	0.006 7	0.984 6	0.001 8	149.25
	20	-0.004 3	0.015 7	0.977 8	-0.057 3	63.69
	100	0.023 2	0.010 1	0.993 1	0.004 4	99.01
大肠杆菌	0	0.002 6	0.007 2	0.999 9	0.019 9	138.89
	20	-0.026 6	0.014 4	0.995 4	-0.007 8	69.44
	100	0.052 2	0.011 5	0.955 1	0.002 5	86.96

好,说明实验用三种非活性微生物在吸附 U(VI) 的反应过程中限速步骤是化学吸附过程。有研究表明,这种化学吸附机制可能表现为菌体表面吸附位点与铀离子之间的电子共用或电子转移^[33]。在 20 Gy/min 和 100 Gy/min 辐照下,三种非活性微生物吸附 U(VI) 的准二级速率常数 k_2 均小于无辐照条件下的 k_2 值(甚至有些 k_2 出现负值),可能是辐照因素改变了菌体表面的活性位点,导致辐照条件下平衡吸附量下降。有研究^[34-35]表明:核素/重金属与辐照的共同作用可对微生物菌体产生一定的协同损伤。这种协同损伤表现在红外光谱图中微生物细胞对应的甲基、亚甲基、羧基、磷酸基团等谱峰强度及峰值出现变化,致使组成微生物细胞的糖类、蛋白质和脂肪酸等物质出现一定程度的改变,进而影响生物体对核素的吸附功能。但辐照前后菌体的蛋白质特征吸收峰仍存在,说明菌体细胞壁的主要成分和结

构保持完整。另外,耐辐射奇球菌虽然具有极端的电离辐射耐受性,但因其经过灭活处理,所以辐照条件下对 U(VI) 的吸附量也出现下降。辐照因素对实验用非活性微生物吸附 U(VI) 的影响程度为细菌>真菌。这点和红外光谱分析中蛋白质的二级结构发生改变的激烈程度吻合,说明细菌较真菌而言更易和 U(VI) 发生反应。

3 结 论

(1) 三种非活性微生物均能有效去除水体中的 U(VI)。pH 值(2.0~7.0)对其吸附 U(VI) 的影响是吸附率先上升后下降,溶液 pH=5.0 左右吸附效果最佳。U(VI) 初始质量浓度从 5.0 mg/L 逐渐增大到 100.0 mg/L,三种非活性微生物吸附 U(VI) 达到吸附平衡的顺序为酿酒酵母菌>耐辐射奇球菌>大肠杆菌。灭活后,三种非活性微生物细胞表面仍具有丰富的活性基团,缔合的羟基、

氨基、羧基、巯基及磷酸基团通过配位作用等形式来吸附铀。三种非活性微生物与 U(VI) 作用的激烈程度为细菌>真菌。

(2) 不论辐照与否, 三种非活性微生物对 U(VI) 的吸附均包括 2 个阶段: 0~5 min 的快速吸附和 5 min 以后的慢速吸附。经不同强度的 γ 射线辐照后, 三种非活性微生物对 U(VI) 的吸附率明显低于未受辐照时的吸附率, 原因可能是辐照因素改变了菌体表面的活性位点。但其准二级动力学模型拟合程度较好, 说明实验用三种非活性微生物在吸附 U(VI) 的反应过程中限速步骤是化学吸附过程。辐照因素对实验用非活性微生物吸附 U(VI) 的影响程度为细菌>真菌。

参考文献:

- [1] 李鑫, 胡洪营, 余骏一, 等. 放射性废水处理中吸附铀的优势藻种筛选[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1858-1863.
- [2] Sohbatzadeh H, Keshtkar A R, Safdari J, et al. U(VI) biosorption by bi-functionalized *Pseudomonas putida* @ chitosan bead: modeling and optimization using RSM[J]. Int J Biol Macromol, 2016, 89: 647-658.
- [3] Carvajal D A, Katsenovich Y P, Lagos L E. The effects of aqueous bicarbonate and calcium ions on uranium biosorption by *Arthrobacter* G975 strain[J]. Chem Geol, 2012, 330-331: 51-59.
- [4] 白静, 秦芝, 王菊芳, 等. 粘红酵母对铀的吸附研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1218-1221.
- [5] Bayramoğlu G, Çelik G, Arica M Y. Studies on accumulation of uranium by fungus *Lentinus sajor-caju*[J]. J Hazard Mater, 2006, 136(2): 345-353.
- [6] Moghaddam M R, Fatemi S, Keshtkar A. Adsorption of lead (Pb^{2+}) and uranium (UO_2^{2+}) cations by brown algae; experimental and thermodynamic modeling[J]. Chem Eng J, 2013, 231: 294-303.
- [7] Li X L, Ding C C, Liao J L, et al. Bioaccumulation characterization of uranium by a novel *Streptomyces sporeverrucosus* dwc-3[J]. J Environ Sci, 2016, 41: 162-171.
- [8] Zhao C S, Liu J, Li X Y, et al. Biosorption and bioaccumulation behavior of uranium on *Bacillus sp.* dwc-2: investigation by Box-Behenken design method[J]. J Mol Liq, 2016, 221(9): 156-165.
- [9] Nie X Q, Dong F Q, Liu M X, et al. Removal of uranium from aqueous solutions by *Spirodela punctata* as the mechanism of biomineralization[J]. Proceedings Environ Sci, 2016, 31: 382-391.
- [10] 刘文娟, 徐伟昌, 王宝娥. 两种酵母菌吸附铀的对比研究[J]. 南华大学学报(理工版), 2003, 17(4): 68-71.
- [11] Bai J, Yao H J, Fan F L, et al. Biosorption of uranium by chemically modified *Rhodotorula glutinis*[J]. J Environ Radioact, 2010, 101: 969-973.
- [12] 刘明学, 张东, 康厚军, 等. 铀与酵母菌细胞表面相互作用研究[J]. 高校地质学报, 2011, 17(3): 53-58.
- [13] Wang T S, Zheng X Y, Wang X Y, et al. Different biosorption mechanisms of uranium(VI) by live and heat-killed *Saccharomyces cerevisiae* under environmentally relevant conditions[J]. J Environ Radioact, 2017, 167: 92-99.
- [14] 肖方竹, 何淑雅, 彭国文, 等. 功能化磁性载体固定耐辐射奇球菌及其对铀的吸附行为与机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(7): 1568-1575.
- [15] Kulkarni S, Ballal A, Apte S K. Bioprecipitation of uranium from alkaline waste solutions using recombinant *Deinococcus radiodurans*[J]. J Hazard Mater, 2013, 262: 853-861.
- [16] Appukuttan D, Rao A S, Apte S K. Engineering of *deinococcus radiodurans* R1 for bioprecipitation of uranium from dilute nuclear waste[J]. Appl Environ Microbiol, 2006, 72(12): 7873-7878.
- [17] 范黎峰, 谢水波, 刘迎九, 等. 大肠杆菌配合植酸对铀的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4167-4171.
- [18] 邓钦文, 王永东, 吕俊文, 等. 大肠杆菌 JM109 对废水中铀 U(VI) 的吸附实验研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2014, 28(1): 29-33.
- [19] 王晓彧, 郑新艳, 沈杨皓, 等. 酵母菌对低浓度铀的吸附机理及动力学研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 169-177.
- [20] 张伟, 董发勤, 覃贻琳, 等. 灭活酿酒酵母菌对 U(VI) 的吸附行为及减量化研究[J]. 功能材料, 2015, 46(23): 23064-23070.
- [21] 刘杰安, 冯孝贵. 几个常用地球化学模拟软件比较[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(1): 32-41.
- [22] Gok C, Aytas S. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads[J]. J Hazard Mater, 2009, 168: 369-375.
- [23] 沈萍. 微生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 39, 63.
- [24] 孙翠凤, 刘芬菊, 汪涛. 耐辐射球菌 *Deinococcus radiodurans* 辐射抗性的研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20(3): 161-165.
- [25] 赵清, 舒为群. 耐辐射球菌抗辐射机制研究进展及

- 其环境修复应用前景[J]. 应用与环境生物学报, 2008, 14(4): 578-584.
- [26] 王金辉, 周正富, 张维, 等. 超强辐射抗性微生物: 耐辐射异常球菌[J]. 生物技术进展, 2013, 3(2): 90-95.
- [27] 江巫栋. 生物聚合物波谱学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 159.
- [28] Li X L, Ding C C, Liao J L, et al. Bioaccumulation characterization of uranium by a novel *Streptomyces sporoverrucosus* dwc-3 [J]. J Environ Sci, 2016, 41: 162-171.
- [29] Kazy S K, DSouza S F, Sar P. Uranium and thorium sequestration by a *Pseudomonas sp.*: mechanism and chemical characterization [J]. J Hazard Mater, 2009, 163: 65-72.
- [30] 沈得言. 红外光谱法在高分子研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 86.
- [31] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱分析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 21.
- [32] 聂小琴. 少根紫萍与锕系元素(U/Pu/Am)相互作用及机理研究[D]. 成都: 四川大学, 2014: 123.
- [33] Sarada B, Prasad M K, Kumar K K, et al. Potential use of *Caulerpa fastigiata* biomass for removal of lead: kinetics, isotherms, thermodynamic, and characterization studies[J]. Environ Sci Pollut Res, 2014, 21(2): 1314-1325.
- [34] 代群威, 董发勤, 伍晓利, 等. γ 辐照下土壤分离菌对 Sr^{2+} 吸附特性及其 FTIR 分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(12): 3232-3237.
- [35] Qiu L, Feng J D, Dai Y D, et al. Biosorption of strontium ion by irradiated *Saccharomyces cerevisiae* under culture conditions [J]. J Environ Radioact, 2017, 172: 52-62.