

微生物吸附²⁴¹Am 行为的模拟研究

杨远友¹, 刘 宁¹, 罗顺忠², 张太明², 金建南¹, 廖家莉¹

(1. 四川大学 原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064;
2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:研究了黑曲霉、少根根霉、假丝酵母对²⁴¹Am的吸附行为以及实验条件对吸附的影响。结果表明:用黑曲霉、少根根霉、假丝酵母处理²⁴¹Am,起始浓度 $C(^{241}\text{Am})$ 在 5.6 ~ 111 MBq/L 范围内,它们的吸附量 W 分别为 6.2 ~ 124.4、4.2 ~ 79.4、6.6 ~ 63.4 MBq/g,表明用黑曲霉、少根根霉、假丝酵母处理²⁴¹Am 是可行的。吸附反应约经 2 h 达到平衡,反应温度在 15 ~ 45 °C 内对吸附影响不大,黑曲霉在 pH=1~3、少根根霉在 pH=0.3~3、假丝酵母在 pH=2 时,吸附明显。²⁴¹Am 液相浓度与黑曲霉、少根根霉的吸附量间的关系符合 Freundlich 经验公式,假丝酵母则符合 Langmuir 经验公式。2 000 多倍 Au³⁺ 和 Ag⁺ 的存在对黑曲霉、少根根霉、假丝酵母吸附²⁴¹Am 无明显影响。

关键词: ²⁴¹Am; 黑曲霉; 少根根霉; 假丝酵母; 微生物吸附

中图分类号: O614.354; Q939.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2002)03-0222-05

Biosorption of ²⁴¹Am by Microorganism

YANG Yuan-you¹, LIU Ning¹, LUO Shun-zhong²,
ZHANG Tai-ming², JIN Jian-nan¹, LIAO Jia-li¹

(1. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Education Ministry of China,
Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;
2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chinese Academy of Engineering Physics,
Mianyang 621900, China)

Abstract: The biosorption of ²⁴¹Am on *A. niger*, *R. arrhizus* and *Candida albicans* from aqueous solution, and the effects of the experimental conditions on the biosorption are investigated by the batch technique. The experimental results show that all the microorganism above are very efficient as the sorbent. The biosorption equilibrium time is 2 h and the optimum pH ranges 1 ~ 3. No significant differences on ²⁴¹Am biosorption are observed at the temperature of 15 ~ 45 °C, or in the presence and absence of Au³⁺ or Ag⁺. The relationship between concentrations of ²⁴¹Am in aqueous solutions and adsorption capacities of ²⁴¹Am can be described by the Freundlich adsorption equation on *A. niger* and *R. arrhizus*, whileas it can be done by the Langmuir adsorption equation on *Candida albicans*.

Key words: ²⁴¹Am; *A. niger*; *R. arrhizus*; *Candida albicans*; biosorption

收稿日期: 2001-09-20; 修回日期: 2001-10-31

作者简介: 杨远友(1964—), 男, 重庆合川人, 助理研究员, 硕士, 放射化学专业

²⁴¹Am 属极毒组核素,对²⁴¹Am 放射性废液的去污和处理已进行了大量研究^[1,2],但迄今尚未找到公认可行的方法。用微生物回收贵金属和富集天然放射性核素 U、Th、Ra 的研究早有报道^[3,4]。近年来,微生物去除废水中的金属离子、浸矿、降解农药、煤的微生物液化脱硫等研究引起人们的重视^[5,6],美国肯尼柯特(Kennect)公司细菌堆浸年产海绵铜达 $(3.0 \sim 4.0) \times 10^5$ t^[7];吴乾菁等^[8]用复合功能菌治理电镀废水,年处理量达 4.6×10^4 t;从矿石回收黄金的生物技术在南非、巴西、加拿大、加纳等国已实现了工业化^[9]。将微生物技术用于处理放射性废液的研究尚很少见诸报道。

本工作针对²⁴¹Am 火灾报警源生产和回收处理过程中产生的²⁴¹Am 中低放废液,选用黑曲霉(*A. niger*)、少根根霉(*R. arrizizus*)和假丝酵母(*Candida albicans*)等微生物作为吸附材料,研究微生物与²⁴¹Am 的接触时间、pH、温度、微生物浓度、²⁴¹Am 浓度、共存离子等因素对²⁴¹Am 的吸附行为的影响,为实际处理含²⁴¹Am 的中低放废液提供有益的实验数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

²⁴¹Am 溶液由中国工程物理研究院核物理与化学研究所提供,其余试剂均为分析纯。

FT-603 阱型 闪烁探头,北京核仪器厂;FH463A-自动定标器,北京核仪器厂;pHS-3C 型酸度计,上海虹益仪器厂;800 型离心沉淀器,上海手术器械十厂;HZQ-C 空气浴振荡器,哈尔滨东明医疗仪器厂;BS210S 电子天平,德国赛多利斯股份公司。

1.2 生物吸附剂制备

黑曲霉、少根根霉、假丝酵母皆由本实验室培养。黑曲霉、少根根霉培养基均含有葡萄糖 1%、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5%,用马铃薯浸出水配制以上成分,pH 值未作调节;假丝酵母培养基含酵母膏 1%、蛋白胨 2%、葡萄糖 2%,pH 值未作调节。生物样未做预处理。取部分微生物样,在 100~120 °C 下烘干 2 h,计算其干湿比。本实验所用干湿比分别为:黑曲霉,1:11.5;少根根霉,1:7.7;假丝酵母,1:12.2。

1.3 吸附实验方法

配制一定浓度的²⁴¹Am 水溶液,用 1 mol/L HNO₃ 和 1 mol/L NaOH 调其 pH 至所需值。移取 20 mL ²⁴¹Am 溶液,加入一定量湿微生物,放入摇床,(15~45) °C 下吸附 1~2 h,离心(1 800 r/min),取上清液,用阱型闪烁计数器测量上清液中剩余²⁴¹Am 的放射性活度。

1.4 吸附率和吸附量计算

吸附率 R 和吸附量 W 分别按 $R = 1 - A/A_0$ 和 $W = (A_0 - A)/m$ 计算。式中: A_0 、 A 分别为吸附前、后溶液中²⁴¹Am 活度; m 为吸附剂干质量(g)。²⁴¹Am 质量与其放射性活度之间的关系为:1 mg 为 126.54 MBq。

2 结果与讨论

2.1 酸度的影响

酸度对微生物吸附²⁴¹Am 的影响示于图 1。

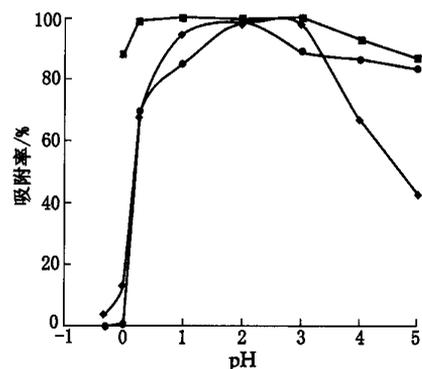


图 1 pH 对微生物吸附²⁴¹Am 的影响

Fig. 1 Effect of pH on ²⁴¹Am biosorption by microorganism

²⁴¹Am 浓度为 5.6 MBq/L,微生物湿重 200 mg
—少根根霉; —黑曲霉; —假丝酵母

由图 1 可见:溶液酸度是影响生物吸附能力的重要因素。当 pH > 3 时,微生物对²⁴¹Am 的吸附能力随 pH 值增大而减小。对于黑曲霉和少根根霉,酸度分别大于 0.1 和 0.5 mol/L HNO₃ 时,吸附能力随酸度升高而降低,对假丝酵母,pH = 2 时的吸附率最高。黑曲霉在 pH = 1~3、少根根霉在 pH = 0.3~3 和假丝酵母在 pH = 2 的吸附率均高于 97%,这可能与微生物细胞壁上各种基团在不同 pH 条件下的性能变化有关^[10]。当 pH > 3 后,pH 增加,镅以氢氧

化物胶体形式存在的可能性随之增大,吸附率降低; HNO_3 浓度大于 1 mol/L 时, H^+ 对微生物细胞壁上的基团性能的影响增大,导致吸附率降低。

2.2 反应时间的影响

反应时间对吸附 ^{241}Am 的影响示于图 2。由图 2 可见:在 $C(^{241}\text{Am}) = 5.6 \text{ MBq/L}$ 和黑曲霉 $\text{pH}=2$ 或少根根霉 $\text{pH}=1$ 条件下,经 0.5 h 的接触反应, ^{241}Am 的吸附率均达 90% 以上,接触 1 h 时的吸附率达 96% ,基本趋于吸附平衡,此时,黑曲霉对 ^{241}Am 的最大吸附量为 6.2 MBq/g ,少根根霉为 4.2 MBq/g 。假丝酵母在 $\text{pH}=2$ 条件下接触 2 h ,吸附率为 90% ;接触 6 h ,吸附率高达 95% ,此时的最大吸附量为 6.4 MBq/g 。假丝酵母对 ^{241}Am 的吸附效果比少根根霉、黑曲霉差些。据此,以下试验的反应

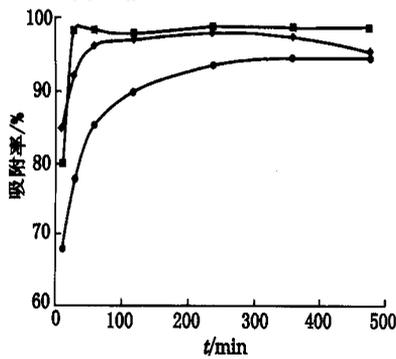


图 2 反应时间对微生物吸附 ^{241}Am 的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on ^{241}Am biosorption by microorganism

^{241}Am 浓度为 5.6 MBq/L ;微生物湿重 200 mg ;
 $\text{pH}=2$ (对少根根霉, $\text{pH}=1$)
 ——少根根霉; ——黑曲霉; ——假丝酵母

时间均设定为 2 h 。

2.3 温度的影响

温度对微生物吸附 ^{241}Am 的影响的实验结果示于图 3。由图 3 可见:在 $15 \sim 45$ 范围内,温度的影响不明显。因此,本实验均在 $15 \sim 25$ 下进行。另外,在约 40 时,微生物虽已处于生物停滞状态,但其吸附率仍高达 96% ,说明“死”的微生物同样具有吸附 ^{241}Am 的能力。这一结果与文献[11]报道的一致。

2.4 微生物浓度的影响

微生物浓度影响的实验结果列于表 1。由表 1 可见,微生物浓度对吸附有较大影响,吸附量随微生物浓度升高明显减小,而吸附率则无明显变化。因此,在实际应用中,为了达到一定的去除效果,应同时考虑微生物投放量及其性能价格比,即应设置一最佳投放浓度。

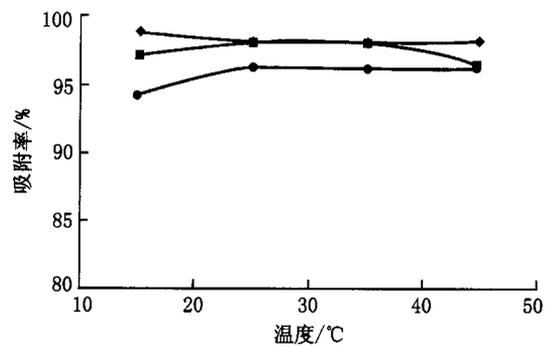


图 3 温度对微生物吸附 ^{241}Am 的影响

Fig. 3 Effect of temperature on ^{241}Am biosorption by microorganism

^{241}Am 浓度为 5.6 MBq/L ;微生物湿重 200 mg ;
 $\text{pH}=2$ (对少根根霉, $\text{pH}=1$);接触反应时间为 2 h
 ——少根根霉; ——黑曲霉; ——假丝酵母

表 1 微生物浓度对吸附 ^{241}Am 的影响

Table 1 Effect of microorganism concentration on ^{241}Am biosorption

微生物浓度/ (g L^{-1})	吸附率/ %			吸附量/ (MBq g^{-1})		
	黑曲霉	少根根霉	假丝酵母	黑曲霉	少根根霉	假丝酵母
1.5	88.5	96.7	52.9	41.5	28.1	29.4
2.6	92.8	97.8	83.0	21.0	15.8	19.2
5.5	97.0	98.0	94.6	10.6	7.6	12.5
9.9	97.2	99.5	96.6	5.6	4.3	6.5
20.0	98.5	99.7	97.0	3.1	2.1	3.2

注:微生物浓度为湿重浓度, $C(^{241}\text{Am}) = 5.6 \text{ MBq/L}$, $\text{pH}=2$ (对少根根霉, $\text{pH}=1$),接触反应时间为 2 h

2.5 ²⁴¹Am 浓度的影响

²⁴¹Am 浓度对吸附的影响的实验结果列于表 2。由表 2 可知:²⁴¹Am 浓度增加,吸附量随之增加,浓度越高,吸附量越大。²⁴¹Am 初始浓度在 5.6~111 MBq/L 范围内,湿重为 200 mg 的黑曲霉和少根根霉仍未达到对²⁴¹Am 的饱和吸附,²⁴¹Am 液相浓度与它们对²⁴¹Am 的吸附量均成指数关系。因此,黑曲霉、少根根霉的生物吸附过程可用 Freundlich 吸附等温经验公式来描述,即 $W = kC^{1/n}$ 。其中: k 和 n 为 Freundlich 常数,分别表征吸附容量和吸附强度; W 是每个生物细胞的金属吸附量; C 为溶液中金属离子浓度。

将表 2 所列数据按 Freundlich 吸附等温方程处理,取对数后拟合为一直线,拟合结果示于图 4。对黑曲霉, $\lg W = 0.999 \lg C + 0.110$, $k = 1.29$, $n = 1.00$;对少根根霉, $\lg W =$

$1.051 \lg C - 0.15$, $k = 0.71$, $n = 0.95$ 。

在²⁴¹Am 起始浓度为 5.6~111 MBq/L 范围内,假丝酵母已达饱和吸附,其吸附过程可用 Langmuir 经验公式来描述,即 $W = QbC / (1 + bC)$ 。其中, W 为单位质量生物细胞的金属吸附量; C 为平衡时金属离子浓度; Q 为单位质量吸附剂在表面形成饱和单分子层时的最大吸附溶质量; b 为 Langmuir 系数。将表 2 中有关假丝酵母的试验数据按 Langmuir 吸附等温式处理,结果示于图 5。由此求得假丝酵母对²⁴¹Am 的吸附等温方程式 $W = 1.253 C / (1 + 0.0084 C)$,其中: $Q = 1.253 / b = 148.64$; $b = 0.0084$ 。

2.6 共存离子的影响

²⁴¹Am 火灾报警源的生产与回收过程中产生的废液中两种主要共存离子 Au^{3+} 、 Ag^+ 对微生物吸附²⁴¹Am 的影响的实验结果列于表 3。

表 2 ²⁴¹Am 浓度对吸附的影响

Table 2 Effect of ²⁴¹Am concentration on ²⁴¹Am biosorption by microorganism

²⁴¹ Am 浓度/(MBq L ⁻¹)	吸附率/ %			吸附量/(MBq g ⁻¹)		
	黑曲霉	少根根霉	假丝酵母	黑曲霉	少根根霉	假丝酵母
5.6	97.2	99.5	97.8	6.2	4.2	6.6
11.1	96.0	99.4	96.4	12.2	8.0	13.1
27.8	97.6	99.1	92.0	31.2	20.6	31.1
55.5	96.9	99.1	75.3	61.9	38.1	50.9
83.3	97.3	99.5	62.7	93.2	59.8	63.5
111.0	97.0	99.5	38.7	124.4	79.4	52.4

注:微生物湿重 200 mg, pH=2(对少根根霉, pH=1), 接触反应时间为 2 h

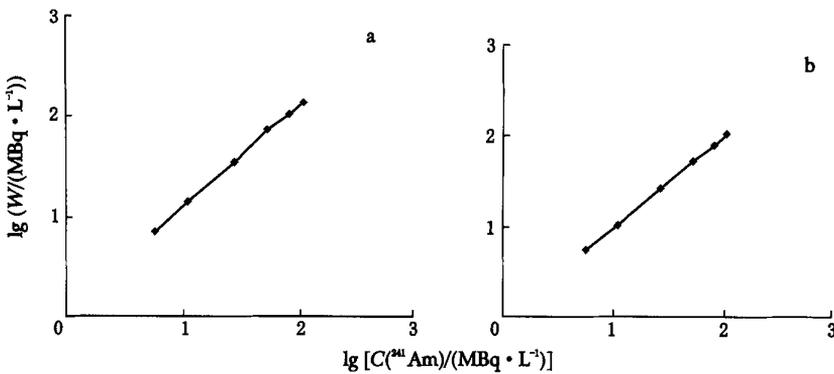


图 4 黑曲霉(a)和少根根霉(b)吸附²⁴¹Am 的 Freundlich 等温线

Fig. 4 Freundlich isotherm of ²⁴¹Am biosorption by *A. niger*(a) and *R. arrhizus*(b)

a:黑曲霉湿重浓度 0.75 g/L, pH=2; b:少根根霉湿重浓度 1.3 g/L, pH=1

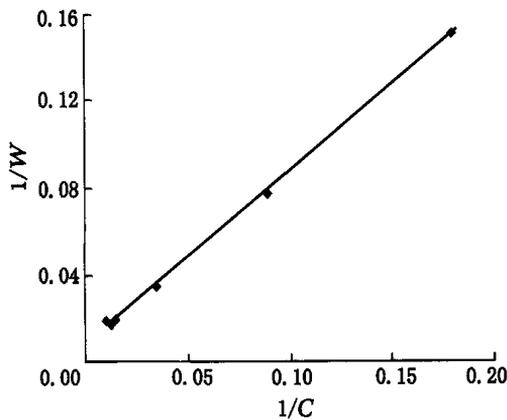


图5 假丝酵母吸附²⁴¹Am的Langmuir等温线

Fig. 5 Langmuir isotherm of ²⁴¹Am biosorption by *Candida albicans*

假丝酵母湿重浓度 0.82 g/L ;pH=2

结果表明:即使 Au^{3+} 、 Ag^+ 浓度为²⁴¹Am 浓度的 2 000 多倍,它们对²⁴¹Am 的吸附影响仍不明显,微生物对²⁴¹Am 的吸附率仍高达 95 % 以上,这可能是因微生物的吸附量远未达到饱和所致。

3 结束语

在给定²⁴¹Am 浓度 5.6 ~ 111 MBq L^{-1} 范围内,黑曲霉、少根根霉对²⁴¹Am 的最大吸附量分别为 124.4、79.4 MBq/g。“死”的微生物对²⁴¹Am 仍有明显的吸附。含量高于²⁴¹Am 2 000 倍的 Au^{3+} 、 Ag^+ 的存在对²⁴¹Am 的吸附无明显影响。这说明,用黑曲霉和少根根霉处理含²⁴¹Am 废水是可行的,但将其用于²⁴¹Am 放射性废液的实际处理还需更为深入的研究。采用固定化微生物和连续色谱柱是可考虑的研究途径。

表3 Au^{3+} 和 Ag^+ 对微生物吸附²⁴¹Am 的影响

Table 3 Effects of Au^{3+} , Ag^+ on ²⁴¹Am biosorption by microorganism

$C(Au^{3+}) = C(Ag^+) / (mg L^{-1})$	Au^{3+} 存在下的吸附率/ %			Ag^+ 存在下的吸附率/ %		
	黑曲霉	少根根霉	假丝酵母	黑曲霉	少根根霉	假丝酵母
0.0	97.2	99.5	97.8	97.2	99.5	97.8
12.5	97.6	98.9	98.3	97.6	99.4	97.9
25.0	97.0	98.1	98.4	97.7	99.5	98.4
50.0	97.9	99.4	97.8	97.9	99.5	98.2
75.0	98.1	99.1	97.4	97.1	99.2	96.5
100.0	97.3	98.8	95.2	96.4	98.8	96.7

注: $C(^{241}Am) = 5.6 MBq/L$, 微生物湿重 200 mg, pH=2 (对少根根霉, pH=1), 接触反应时间为 2 h

参考文献:

- [1] Zhu YJ, Cheng J, Jiao RZ. Extraction of Am() and Eu() From Nitrate Solutions With Purified Cyanex 301[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14(1): 61 ~ 66.
- [2] 叶国安, 何建玉, 姜永青. 酰胺夹醚对 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的萃取行为研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(2): 65 ~ 72.
- [3] 裘荣庆. 微生物提取金属的应用与现状[J]. 应用微生物, 1985, 3: 1 ~ 9.
- [4] 裘荣庆. 微生物吸附铀、钍、镭[J]. 应用微生物, 1986, 1: 25 ~ 33.
- [5] Mullen MD, Wolf DC, Ferris FG, et al. Bacterial Sorption of Heavy Metals[J]. Appl Environ Microbiol, 1989, 55(12): 3 143 ~ 3 149.
- [6] 龚莉萍, 张甲耀, 罗宇焯. 微生物在环境保护中的应用现状及发展趋势[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(2): 71 ~ 74.
- [7] 王文军, 王文华, 张学林, 等. 生物膜及其各种组分对 4-氯氮化合物的吸附特性[J]. 环境科学, 2001, 22(2): 19 ~ 24.
- [8] 吴乾菁, 李昕, 李福德, 等. 微生物治理电镀污水的研究[J]. 环境科学, 1997, 18(5): 47 ~ 50.
- [9] 王伟, 林军民. 应用细菌采矿的现状与前景[J]. 微生物学通报, 1997, 24(6): 357 ~ 361.
- [10] Kuyucak NK, Volesky B. Biosorptions for Recovery of Metals From Industrial Solutions[J]. Biotechnology Letters, 1988, 10(2): 137 ~ 142.
- [11] Brady D, Duncan JR. Binding of Heavy Metals by the Cell Walls of *Saccharomyces Cerevisiae*[J]. Enzyme Microb Technol, 1994, 16: 633 ~ 638.