

小球藻对 U(VI) 的生物吸附特性

李跃 谢水波* 林达 李仕友 陈婷

(南华大学环境保护研究所 衡阳 421001)

摘要: 试验研究了小球藻吸附 U(VI) 的过程, 探讨了吸附机理、吸附热力学和动力学。考查了 pH 值、时间、U(VI) 的起始浓度和温度等对吸附的影响。研究表明, pH 值对小球藻的吸附效果影响较大, 小球藻吸附 U(VI) 的最佳 pH 值为 6, 最大吸附量为 2.7 mg/g, 吸附在 5 min 内基本达到平衡。小球藻对 U(VI) 的吸附量与其浓度的正相关; 温度在 20℃~30℃ 时, 对铀的吸附影响不大。实验结果还表明, 吸附过程符合准二级动力学方程, 其相关系数达 0.99, 该吸附为多种反应同时作用的复杂过程。U(VI) 在小球藻上的吸附行为可以很好地用 Langmuir 等温方程来描述。

关键词: 铀, 生物吸附, 小球藻

The Character of U(VI) Biosorption by *Chlorella pyrenoidosa*

LI Yue XIE Shui-Bo* LIN Da LI Shi-You CHEN Ting

(Institute of Environment Protection, University of South China, Hengyang 421001)

Abstract: The process of U(VI) biosorption by freshwater algae *Chlorella pyrenoidosa* and its absorption mechanism, absorption thermodynamics and absorption kinetics were investigated in this paper. The effects of pH, contact time, initial U(VI) concentration and temperature on biosorption were studied respectively. Research result showed that the absorption effect of U(VI) by *Chlorella pyrenoidosa* was affected by pH value of solution to a great extent, the absorption reached its balance within 5 min with optimal pH value 6 and max absorption quantity 2.7 mg/g. On the other hand, the absorption quantity of U(VI) by *Chlorella pyrenoidosa* was positively correlated with the initial concentration of U(VI); and the absorption quantity did not fluctuate remarkably when temperature was varied at the range of 20℃ to 30℃. Research result also showed that the process of U(VI) absorption was congruent with the second order kinetic model, and the correlation coefficient was high reaching to 0.99. It was suggested that the U(VI) biosorption by *Chlorella pyrenoidosa* was a complicated process consisting of many simultaneous reactions and could be described by Langmuir model quite well.

Keywords: Uranium, Biosorption, *Chlorella pyrenoidosa*

铀可以通过生活用水直接作用于人体, 还可以富集在鱼、虾等水产品中, 间接危害人类^[1], 因此,

放射性铀等污染受到广泛关注。目前处理含铀废水主要方法有化学法、电化学法、离子交换法和萃取

法等。对于低浓度含铀废水,上述处理方法存在处理困难或费用偏高而难以推广^[2]。近年来,生物吸附法因效率高、选择性强、成本低并且去除效果比较好^[3]而倍受重视,寻找廉价、有效的生物吸附剂成为研究吸附技术的热点。细菌、霉菌、酵母菌、藻类和植物等是目前研究较为集中的几类吸附剂,藻类分布广泛、容易生长、费用低廉,可以就地取材^[4],而有关藻类对铀的吸附能力和特征的研究却很少报道^[5]。本文以小球藻为研究对象,实验研究了影响小球藻吸附 U(VI)的因素以及吸附机理,为小球藻处理含铀工业废水的应用提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 材料与设备

1) 主要仪器:721 型分光光度计,显微镜, LG10-2.4A 离心机, HZQ-C 空气振荡浴培养箱, PHS-3CpH 计, 高压蒸气灭菌锅。

2) 试剂:含 U(VI)试液采用分析纯 U_3O_8 , 其它试剂均为分析纯。

3) 试验藻种及其培养:小球藻属于绿藻门,绿藻纲,绿球藻目,卵囊藻科,小球藻属。藻种购自中国科学院水生生物所藻种库。在无菌条件下,将藻种转接到 Se 液体培养基中,在转速为 200 r/min 的空气振荡浴培养箱进行封闭式自养培养,在获得足够藻液后用于实验。通过测定藻液的光密度反映小球藻的生长情况^[6]。以吸光值(OD_{660})表示藻的生长量。

1.2 方法与分析

1) 吸附条件试验:在 250 mL 锥形瓶盛装含不同浓度的 U(VI)培养液,以修改的 Se 为基本培养基,藻的起始 OD_{660} 值设定为 0.21, 配后体积 100 mL。置振荡浴培养箱培养,培养温度 25 , 光暗时间比 12 :12, 在 200 r/min 下振荡培养 4 d, 每组重复 2 次, U(VI)浓度分别取 1.81 mg/L、2.31 mg/L、2.81 mg/L、3.31 mg/L 和 3.81 mg/L, 共 5 个浓度组。按不同的试验要求在一定条件下进行振荡吸附培养,吸附后经 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液测定铀的含量。

2) pH 对吸附影响试验:将 U(VI)浓度为 2.81 mg/L 的溶液,用 1 mol/L HNO_3 或 1 mol/L NaOH 调节 pH 至 2、3、4、5 和 6, 分别加入藻液使藻液的起始 OD_{660} 值为 0.21 藻液。在温度 25 下培养 4 d, 离心, 收集上清液测定铀离子平衡浓度, 试

验结果见图 1。

3) 温度对吸附的影响试验:在 U(VI)浓度为 2.81 mg/L, pH 为 6 的溶液中,加入起始 OD_{660} 值为 0.21 藻液,在温度分别为 20 、22 、25 和 28 下振荡培养 4 d, 离心, 收集上清液测定铀离子平衡浓度。

4) U(VI)浓度对吸附的影响试验:分别取 U(VI)浓度为 1.81 mg/L、2.31 mg/L、2.81 mg/L、3.31 mg/L 和 3.81 mg/L 的溶液,调节 pH 值为 6, 在温度为 25 的条件下振荡培养 4 d, 离心, 收集上清液测定铀离子平衡浓度。

5) 吸附时间对 U(VI)吸附量的影响与吸附动力学试验:在 U(VI)浓度为 2.81 mg/L, pH 值为 6, 温度为 25 和藻液起始 OD_{660} 值为 0.21 的条件下,分别振荡培养 5 min、10 min、30 min、60 min、90 min 和 120 min 后,离心, 收集上清液测定 U(VI)离子平衡浓度,并绘制吸附量与时间的关系曲线。

6) 吸附热力学试验:在 U(VI)浓度分别为 1.81 mg/L、2.31 mg/L、2.81 mg/L、3.31 mg/L 和 3.81 mg/L, pH 为 6, 温度 25 , 藻液起始 OD_{660} 值为 0.21 的溶液中。在振荡浴培养箱培养 4 d, 离心收集上清液,测定吸附平衡时的 U(VI)离子浓度 C , 以 $1/q$ 对 $1/c$ 作图得到直线图。

7) U(VI)的分析方法:采用唐国梁^[7]建议的方法测定 U(VI)的含量。实验结果均用平均值表示,小球藻对铀的单位吸附量的计算方法为:

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V / W \quad (1)$$

$$q = (C_0 - C) \times V / W \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时间的吸附量; q 为吸附平衡时的吸附量, mg/g; C_0 为起始铀浓度, mg/L; C 为平衡时 U(VI)浓度, mg/L; V 为溶液体积, mL; W 为藻细胞的干重, g。

2 结果与讨论

2.1 小球藻对 U(VI)的吸附性能

2.1.1 pH 值对 U(VI)吸附的影响:在 U(VI)的生物吸附过程中, pH 是重要的影响因素之一。试验研究了在不同的 pH 值下,小球藻对 U(VI)的吸附性能,试验结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,小球藻对铀的吸附受 pH 值的影响很大。随着 pH 的增加,吸附量明显呈上升趋势。在较高 pH 值下,小球藻对铀吸附量很大, pH 为 6 时吸附量可以达到 1.92 mg/g,

而在较低 pH 值下, 吸附量迅速减少, 当 pH 为 2 时, 吸附量仅为 0.33 mg/g。

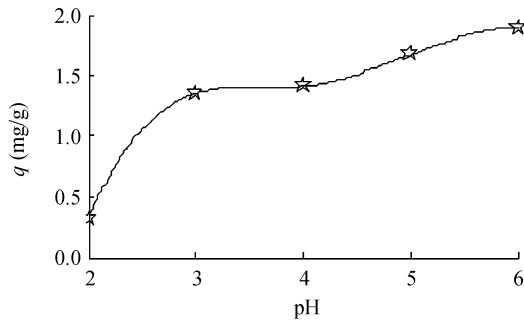


图 1 pH 值对吸附量的影响

Fig.1 Effect of pH on the U(VI) biosorption

上述现象的原因, 可以从吸附机理以及 pH 值对小球藻和对 U(VI)离子存在形态的影响等几方面进行分析。首先, 就吸附质 U(VI)本身来说, 受 pH 值、电势和碳酸根的影响, 在酸性水溶液中, U(VI)不存在游离态单质, 易水合并以多种形式存在, 不同形式的水合铀离子其带电量和生物毒性也不相同^[8]。其次, 对于小球藻来说, pH 值对其表面的带电特征影响也很大。通常情况下, 细胞表面是带负电的, 当 pH 值很小时, 细胞表面被水合氢离子所包围, 且带正电, 这使得铀离子不易与细胞表面的吸附位点结合, 因此吸附量比较小。当 pH 值较大时, 细胞表面电负性加大, 此时铀离子容易被细胞表面所吸附, 故吸附量较大。

关于 pH 值对生物吸附的影响, 有的学者还从其它方面对其进行了解释, 比如 pH 值对 U(VI)离子固液转移系数的影响^[9]以及不同试验材料的抗逆性^[10]。由于细胞代谢与铀离子之间作用的复杂性, 有关这方面的机理还没有完全理解和广泛接受。相比之下, 利用氢离子和 U(VI)离子在细胞壁表面吸附位点的竞争机制来对这个现象进行解释比较容易理解^[11]。

2.1.2 温度对吸附的影响: 试验考察了不同温度下 (20 ~30) 的吸附试验结果, 如图 2。结果表明, 小球藻对 U(VI)的吸附是一种不依赖于温度的吸附过程。这与 Bustard M 等人^[12]的实验结果不符。他认为在 0 ~40 的温度范围内, 藻对 U(VI)吸附是吸热反应, 吸附容量随温度的升高而线性升高。这可能与本试验所采用的试验材料小球藻 (*Chlorella pyrenoidosa*)对温度的敏感性和试验在较高的 pH 值

下(pH=6)进行有关。

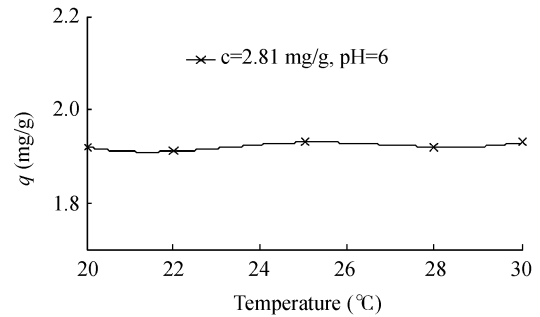


图 2 温度对铀吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of temperature on U(VI) biosorption

2.1.3 U(VI)浓度对吸附的影响: 为了考查 U(VI)浓度对吸附的影响, 按上述方法进行试验, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 小球藻对 U(VI)的吸附量随 U(VI)浓度的增加而增加。当溶液中 U(VI)浓度增加, U(VI)与吸附位点碰撞的机会增大, 因此吸附量上升。也有研究认为, 当水溶液中 U(VI)浓度远低于藻的饱和容量时, 在影响藻类吸附 U(VI)的因素中, U(VI)浓度的影响最大; 若接近饱和容量, 则影响力减弱。

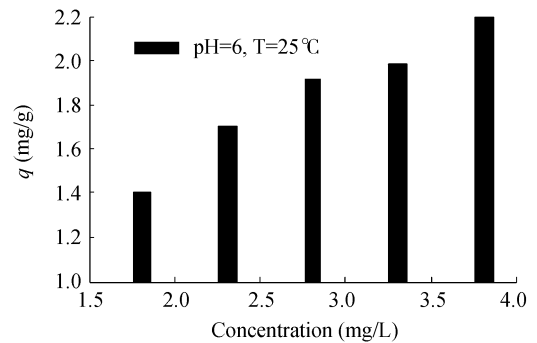


图 3 起始 U(VI)浓度对吸附量的影响

Fig. 3 Effect of initial uranium concentration on U(VI) biosorption

2.1.4 吸附时间的影响: 图 4 反映的是吸附时间对小球藻吸附 U(VI)的关系, 试验结果显示, 在 5 min 内, 吸附速率很高, 但随着时间的增加, 吸附速率降低。当吸附时间为 5 min~120 min 时, U(VI)离子去除率增加幅度不大, 说明细胞上被吸附的 U(VI)离子与溶液中的离子已基本达到平衡。在此期间溶液中 U(VI)离子浓度变化不大, 基本保持一致, 此时吸附已达到平衡, 但各种与吸附有关的物理与化学反应仍可能继续进行。吸附速率在一定程度上反映了

吸附机理,这说明藻细胞对 U(VI)离子吸附是物理化学共同作用的结果,物理吸附如静电吸附一般都很快,而化学吸附如表面络合和酶促反应等较慢。

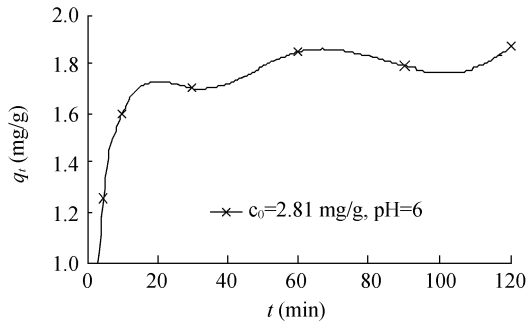


图 4 吸附时间对 U(VI)吸附的影响
Fig. 4 Effect of contact time on U(VI) removal by *Chlorella pyrenoidosa*

2.2 小球藻吸附 U(VI)的动力学和热力学研究

2.2.1 吸附动力学: 为了研究 U(VI)离子的生物吸附动力学规律,绘制吸附量与时间的关系曲线,见图 4。实验数据应用了准一级和准二级反应动力学模型进行分析^[13]。

准一级反应动力学模型为:

$$\log(q - q_t) = \log q - kt / 2.303 \quad (3)$$

准二级反应动力学模型为:

$$dq_t / dt = k'(q - q_t)^2 \quad (4)$$

式(3)、式(4)中: k 为准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; k' 为准二级动力学吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$; q 为吸附平衡时的吸附量, mg/g ; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g 。

(4) 式整理可得到: $t/q_t = t/q + 1/k'q^2$, 这就得到了一个 t/q_t 对 t 的直线方程,由直线方程可以确定 q 和 c , 从而可以确定吸附速率常数 k' 。

从图 5 和图 6 中可以得到吸附动力学的常数和相关系数,见表 1。从准一级动力学模型估算的理论值 q_e , 它与试验值 q 相差很大,并且相关系数只有 0.6549。这表明小球藻对铀的吸附不适合用准一级动力学模型来描述。而准二级反应动力学模型估算的理论值与实验值非常接近,相关系数达 0.99,准二级反应动力学模型能很好地描述小球藻吸附铀的过程。

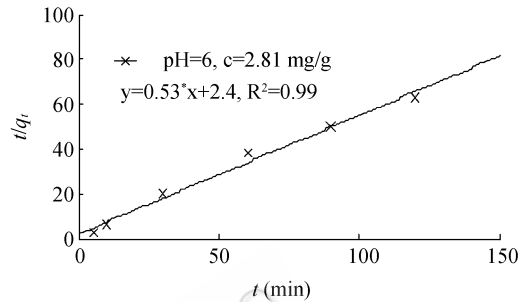


图 5 小球藻吸附铀的准二级动力学模型
Fig. 5 The pseudo-second-order kinetic model for biosorption of uranium on *Chlorella pyrenoidosa*

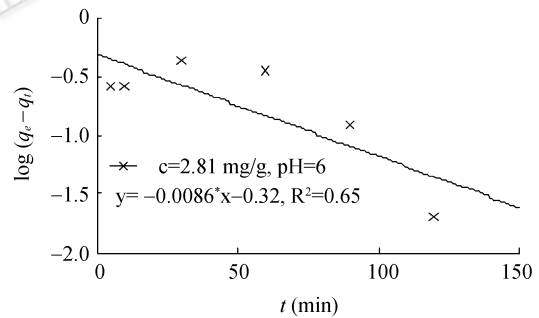


图 6 小球藻吸附铀的准一级动力学模型
Fig. 6 The pseudo-first-order kinetic model for biosorption of uranium on *Chlorella pyrenoidosa*

表 1 吸附动力学模型常数及相关系数

Table 1 The constant of biosorption kinetics model and the coefficient

准一级动力学模型 The pseudo-first-order kinetic model		准二级动力学模型 The pseudo-second-order kinetic model					
pH	q (实验值)	q_e (理论值)	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	q_e (理论值)	$k' [\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$	R^2
6	1.92	0.31	0.019	0.65	1.09	0.11	0.99

2.2.2 U(VI)在小球藻上的等温吸附特性: 为了研究小球藻对 U(VI)的最大吸附量和吸附机理,采用吸附等温式 Langmuir 模型来拟合吸附过程,Langmuir 方程为:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K \cdot q_m} \times \frac{1}{c} \quad (5)$$

式中 q 为平衡时的吸附量, mg/g ; q_m 为最大吸附量, mg/g ; c 为吸附平衡时上清液浓度, mg/g ; K 为平衡吸

附常数。

若吸附符合 Langmuir 方程, 以 $1/q$ 对 $1/c$ 作图应为一直线, 从直线的斜率和截距可求出 K 和 q_m 的值。结果表明在试验的浓度范围内, 小球藻吸附 U(VI) 的模型符合 Langmuir 方程, $K=3.0$ L/mg, $q_m=2.7$ mg/g。说明溶液中 U(VI) 离子在藻细胞表面形成单分子层的吸附。因此, 进一步证明小球藻对 U(VI) 离子的吸附主要是物化过程。

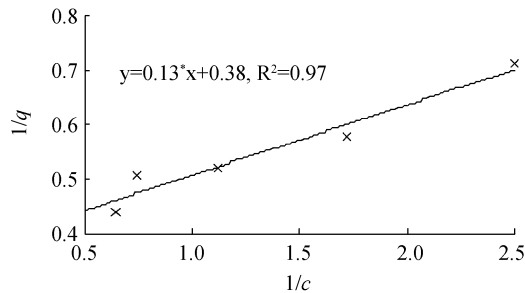


图7 小球藻吸附铀的 Langmuir 拟合方程

Fig. 7 Langmuir equations of uranium biosorption onto *Chlorella pyrenoidosa*

3 结论

1) 从小球藻对 U(VI) 的吸附可以看出, 小球藻可以有效吸附废水中的 U(VI)。当 pH 值为 6 时, 其最大吸附量为 2.7 mg/g。它有望用于处理和回收核工业含低浓度铀废水中的铀。

2) U(VI) 离子浓度、pH 值、吸附时间等因素对小球藻吸附 U(VI) 有显著影响, 而温度对吸附的影响不大。

3) 小球藻对铀的吸附过程符合准二级动力学反应方程, 表明该吸附为多种反应同时作用的复杂过程。吸附热力学符合 Langmuir 吸附等温方程。

参考文献

[1] 李合莲, 陈家军. 铀尾矿对地下水的环境影响研究. 环境污染治理与设备, 2002, 1(3): 82-88.

- [2] 柏云, 张静, 冯易君. 生物吸附法处理含铀废水研究进展. 四川环境, 2003, 22(2): 9-16.
- [3] Schmidt A, Haferburg G, Sineriz M, et al. Heavy metal resistance mechanisms in actinobacteria for survival in AMD contaminated soils. *Chemie der ERDE Geochemistry*, 2005, 65(1): 131-144.
- [4] Charles LA, Markich SJ, Stauber JL, et al. The effect of water hardness on the toxicity of uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella* sp.). *Aquatic Toxicology*, 2002, 60(1-2): 61-73.
- [5] Dessoouki TCE, Hudson JJ, Neal BR, et al. The effects of phosphorus additions on the sedimentation of contaminants in a uranium mine pit-lake. *Water Research*, 2005, 39(1): 3055-3061.
- [6] 张伟, 阎海, 吴之丽. 铜抑制单细胞绿藻生长的毒性效应. 中国环境科学, 2001, 21(1): 4-7.
- [7] 唐国梁. 净水活性炭吸附偶氮胂III光度法监测废水中铀. 理化检验-化学分册, 2001, 37(6): 261-265.
- [8] Hogan AC, Dam RA, Markich SJ, et al. Chronic toxicity of uranium to a tropical green alga (*Chlorella* sp.) in natural waters and the influence of dissolved organic carbon. *Aquatic Toxicology*. 2005, 75(4): 343-353.
- [9] Oveall RA, Parry DL. The uptake of uranium by *Eleocharis dulcis* (Chinese water chestnut) in the Ranger Uranium Mine constructed wetland filter. *Environmental Pollution*. 2004, 132(2): 307-320.
- [10] Geissler A, Selenska-pobell S. Addition of U(VI) to a uranium mining waste sample and resulting changes in the indigenous bacterial community. *Geobiology*, 2005, 3(4): 275-285.
- [11] Kalin M, Wheeler WN, Meinrath G. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. *Journal of environmental radioactivity*. 2005, 78 (1): 151-172.
- [12] Bustard M, Donnellan N, Rollan A, et al. Studies on the biosorption of uranium by a thermotolerant, ethanol-producing strain of *Kluyveromyces marxianus*. *Bioprocess Engineering*, 1997, 17(1): 45-50.
- [13] 曾阿妍, 颜昌宙, 金相灿, 等. 金鱼藻对 Cu^{2+} 的生物吸附特性. 中国环境科学, 2005, 25(6): 691-394.