

研究报告

微生物净化回收核工业废水中钚-239 的研究*

李福德 赵晓红 杨 杰 李 昕 宋 颖 文湘闵**

(中国科学院成都生物研究所, 成都 610041)

摘要 从核工业含钚废水中分离、筛选了 13 株菌, 观测了它们对钚-239 的富集能力, 从中获得了 1 株高效富集²³⁹Pu 的 OR 菌, 将 OR 菌与酿酒酵母、脱硫弧菌、放线菌和从美国购进的少根霉比较, OR 菌对²³⁹Pu 富集力最高。OR 菌富集²³⁹Pu 的最佳条件是: pH 6, 30℃, 每 ml 溶液加入 0.05 g 湿菌, 作用 5 min, 可去除 99% 的²³⁹Pu。用 0.5 mol/L NaHCO₃ 解吸 2 次, 可回收 97% 的²³⁹Pu。用 α -能谱仪检测了 OR 菌体存在²³⁹Pu, 结合扫描和透射电镜分析, OR 菌对²³⁹Pu 的吸附主要是细胞壁的表面吸附和絮凝作用, 用 C 厂含²³⁹Pu 的废水验证了最佳净化条件, 对²³⁹Pu 净化率为 99%, 回收率为 95%。

关键词 微生物, Pu-239, 净化回收。

多年来, 国内外对²³⁹Pu 废水的治理采用最多的方法是用离子交换-水泥固化法, 该法工艺流程冗长, 处置²³⁹Pu 的“水泥罐”堆积如山, 需要保存几万年。80 年代以来, 国内外一些学者探索了微生物去除废水中 Cd²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Cr⁶⁺、U、Th、²³⁹Pa 的可能性, 其中微生物净化 U 的研究进展较大^[1-4]。而微生物净化²³⁹Pu 的研究甚少。L. E. Hersman 观察到假单胞菌 (*Pseudomonas* sp.) 可吸附微量的²³⁹Pu^[5]; H. R. Meyer 等报道将活的假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 与粉丝状聚丙烯结合, 得到的聚合物能从水中沉积 34% 的悬浮 PuO₂ 和 94% 的可溶 PuCl₄^[6]。笔者从含钚废水和污泥中分离、筛选了 13 株菌, 从中获得了高效富集²³⁹Pu 的 OR 菌, 对²³⁹Pu 的去除率达 99%, 回收率为 95%, 用工业²³⁹Pu 废水进行了小试, 获得了满意的效果。

1 材料和方法

(1)²³⁹Pu 标准溶液 放射性杂质分析: α 和 α - γ 谱仪联合分析: ²⁴¹Am 总 α 放射性小于 0.1%, ²³⁸Pu 总 α 放射性为 1.5%。质谱分析: Pu 同位素丰度为: ²³⁹Pu : ²⁴⁰Pu : ²⁴¹Pu = 5.65 × 10⁻³ : 1 : 3.53 × 10⁻² : 1.53 × 10⁻³。钚溶液介质为 0.5 mol/L HNO₃ 溶液。

(2)²³⁹Pu 的分析测量方法 样品经预处理后, 再经离子交换纯化, 电沉积制源 α 计数。仪器用 FD-3005 型低本底 α 测量仪, 检测下限为 2.0 × 10⁻⁵ Bq/L, 相对偏差 < 30%。

(3) 菌株 OR 菌, 已鉴定为根霉属 (*Rhizopus* sp.), 酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*), 放线菌 (*Actinomyces flavoviridis*), 脱硫弧菌 (*Desulfovibrio* sp.) 为本实验室存菌。少根霉 (*Rhizopus arrhizus*) 为美国购进。

(4) 培养基 麦芽汁培养基, 土豆培养基, 高氏培养基, 察氏培养基等。

(5)²³⁹Pu 的吸附 取一定量的晚对数生长期的菌与一定体积的²³⁹Pu 溶液接触, 作用一定时间, 离心 (4000 r/min)、分离, 测菌对²³⁹Pu 的富集率。用一定量解吸液解吸²³⁹Pu, 测²³⁹Pu 的回收率。

2 结果和讨论

2.1 7 种菌对²³⁹Pu 的富集

7 种菌富集²³⁹Pu 的最佳 pH 和温度, 富集量和富集率列于表 1, 可见 OR 菌对²³⁹Pu 的富集率为 99.1%, 富集量达 42.87 Bq/g 湿菌。

* 国家自然科学基金资助课题

* 四川省劳动卫生职业病防治研究所

收稿日期: 1995-04-05

表 1 7 种菌对²³⁹Pu 的富集¹⁾

菌 株	²³⁹ Pu 加入量(Bq)	pH	温度 (°C)	富集 ²³⁹ Pu 量 (Bq/g 湿菌)	富集率 (%)
脱硫弧菌	43.26	7.0	33	24.66	57.0
放线菌	43.26	7.2	28	27.30	63.1
克氏酵母	43.26	7.0	28	29.70	68.8
酿酒酵母	43.26	7.0	28	31.10	71.9
铜绿假单胞菌	43.32	7.0	30	37.77	87.3
少根霉	43.32	6.0	28	39.63	91.6
OR 菌	43.26	6.0	30	42.87	99.1

1) 富集率低于 50% 的 12 种菌未列入

2.2 OR 菌对²³⁹Pu 最佳富集条件的选择

(1)OR 菌生物量对²³⁹Pu 富集率的影响 加入²³⁹Pu4.62 Bq/ml, 在 pH6, 30℃, 改变 OR 菌的加入量, 测²³⁹Pu 的富集率, 从表 2 可见, 每 ml²³⁹Pu 溶液中加入 0.05 g 菌, 富集率可达 90% 以上。

表 2 OR 菌量对²³⁹Pu 富集率的影响

菌量(g/ml)	0.025	0.050	0.100	0.150	0.200	0.250
富集率(%)	70.0	93.0	98.0	98.5	99.9	99.9

(2) 酸度对 OR 菌富集²³⁹Pu 的影响 加入²³⁹Pu4.62 Bq/ml, 菌量 0.1 g/ml, 在 30℃, 改变 pH 1—12, 从表 3 可见, 在 pH 1—8 范围内, 酸度对 OR 菌富集²³⁹Pu 的影响不大。

表 3 pH 对 OR 菌富集²³⁹Pu 的影响

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
富集率(%)	90	91	92	98	97	98	98	96	84	79	66

(3) 温度对 OR 菌富集²³⁹Pu 的影响 加入²³⁹Pu3.50 Bq/ml, OR 菌量 0.1 g/ml, 在 pH 6, 观察温度对 OR 菌富集²³⁹Pu 的影响。从表 4 可见, 在 4—30℃ 内, 富集率均在 90% 以上。

表 4 温度对 OR 菌富集²³⁹Pu 的影响

反应温度(°C)	4	7	15	20	25	30	35	40
富集率(%)	90	96	97	98	99	99	89	75

(4) 作用时间对 OR 富集²³⁹Pu 的影响 加入²³⁹Pu3.52 Bq/ml, OR 菌 0.08 g/ml, 在 pH 6.

30℃, 振荡, 每隔 1 min 离心, 取上清液 0.1 ml 测 α 活度, 计算去除率, 结果见表 5。可见 OR 菌与²³⁹Pu 溶液作用 5 min, 即可去除溶液中 95% 以上的²³⁹Pu。

表 5 作用时间对 OR 菌富集去除²³⁹Pu 的影响

间隔取样时间 (min)	0	1	2	3	4	5	6
上清液中 ²³⁹ Pu (Bq/ml)	3.52	1.94	1.02	0.33	0.18	0.11	0.03
去除率(%)	0	45	71	91	95	97	99

2.3 OR 菌富集²³⁹Pu 的回收

在已富集了 7820 Bq²³⁹Pu 的 1.40 g OR 菌中, 每次加入 2 ml 0.5 mol/L NaHCO₃ 溶液, 振荡, 离心, 取上清液测²³⁹Pu 的活度, 连续用 0.5 mol/L NaHCO₃ 解吸 3 次的结果见表 6。可见 3 次解吸可完全回收²³⁹Pu。干燥 OR 菌泥, 再测菌泥的²³⁹Pu 含量, 其 α 计数为零, 表明菌体中已无²³⁹Pu 存在。

表 6 OR 菌富集²³⁹Pu 的回收

解吸次数	0	1	2	3	总解吸
解吸的 ²³⁹ Pu(Bq)	7895.8	6364.0	1304.0	227.8	7899.0
解吸回收率(%)	0	80.6	16.5	2.9	99.9

2.4 OR 菌的 α-能谱检测

将富集了废水中²³⁹Pu 的 OR 菌在室温下慢慢凉干, 用金-硅面垒探测器和由 FH-445 A α 探头, FH-1047B 电荷灵敏前置放大器, FH-1003 主放器组成的 α 能谱仪检测。探测条件为: 放大倍数 64×1.8, 形成时间 0.2 μs, 积分 0.2 μs, 高压+150 V, 真空度≤10³Pa。探测结果见图 1。图 1 中实线是 OR 菌富集的钚的 α 谱, 虚线是²³⁹Pu 标准板源的 α 谱。在 OR 菌钚中有约 1.5% 的²³⁸Pu 存在, 这是原始标准钚溶液中含有的约 1.5% 的²³⁸Pu; 在²³⁹Pu 标准板源的 α 谱中, 有 8% 的²³⁸Pu 存在, 这是²³⁹Pu 标准板源原含有的²³⁸Pu。实线和虚线 2 峰的走向完全一致, 未发现²³⁸U、²⁴¹Am 等其他杂质存在。

2.5 OR 菌的扫描和透射电镜观察

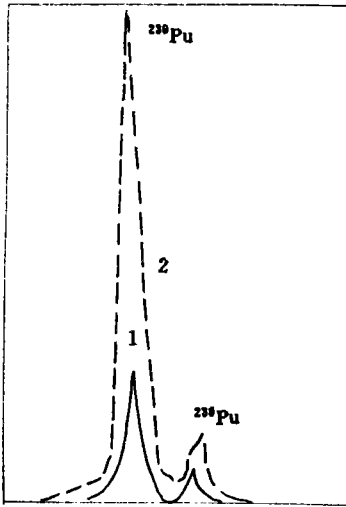


图 1 OR 菌富集的铀和铀-239 标准板源的 α 谱

1. OR 菌富集的 ^{239}Pu 2. 标准板源的 ^{239}Pu

富集 ^{239}Pu 前、后的 OR 菌经固定、脱水、包裹、切片和染色等处理后,通过透射电镜观察。富集前 OR 菌表面光滑,富集 ^{239}Pu 后,OR 菌外壳加厚,有颗粒物存在,胞内有少许微小颗粒物,表明 ^{239}Pu 主要在胞外表面沉积。

2.6 OR 菌对工业废水中 ^{239}Pu 的去除和回收

取 C 厂含 ^{239}Pu (43.5 Bq/ml)、微量 ^{238}U 和 ^{241}Am 的废水 1L 加入 50g OR 菌(湿菌),在 pH6, 30℃, 振荡 5 min, 离心, 分离上清液, 测量 ^{239}Pu 活度为 4.3 Bq/ml, 去除率为 90.1%; 在分离的上清液中加入 50g OR 菌, 振荡, 离心, 再分离出上清液测量, ^{239}Pu 活度为 0.13 Bq/ml, 去除率为 97%; 在分离的上清液中再加 50g OR 菌, 振荡, 离心, 取上清液 100 ml 测量, 得 ^{239}Pu 的活度为 0.0013 Bq/ml, 去除率为 99%。3 次共去除 43.499 Bq, 总去除率为 99.99%。可见废水经过 3 次处理, ^{239}Pu 含量已降至铀在饮水中最大允许浓度 3 Bq/ml 以下。

取已富集 $3.92 \times 10^4 \text{ Bq } ^{239}\text{Pu}$ 的 OR 菌 50 g, 加入 0.5 mol NaHCO_3 200 ml, 充分振荡 10 min, 离心, 分出离心液测量, 得 ^{239}Pu 活度为 154.8 Bq/ml, 解吸回收率为 79%; 再加入 200 ml 0.5 mol NaHCO_3 解吸, 得解吸液 ^{239}Pu 活度为 35.0 Bq/ml, 解吸率为 85%; 再用 200 ml 0.5 mol NaHCO_3 解吸, 得解吸液 ^{239}Pu 活度为 6.18 Bq/

ml, 解吸率为 86%。3 次总回收 39196 Bq, 总回收率为 99.99%。

2.7 工艺流程

推荐 OR 菌净化回收核工业废水中 ^{239}Pu 的工艺流程见图 2。

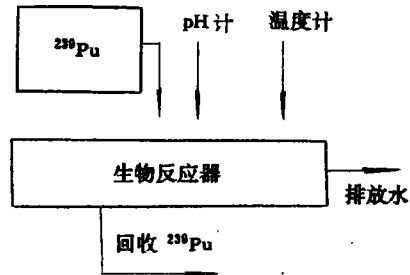


图 2 推荐流程

3 结 语

(1) 从核工厂的废水和其污泥中分离、筛选了 13 株菌, 从中获得了净化回收含 Pu 废水中 ^{239}Pu 的高效 OR 功能菌。OR 菌净化核工业废水中 ^{239}Pu 的条件是: pH6, 30℃, 每 L Pu 废水加入 50g OR 菌, 振荡富集 5 min, 可去除 99% 的 ^{239}Pu ; 用 200 ml 0.5 mol NaHCO_3 振荡解吸 10 min, 解吸 2 次, 可回收 95% 以上的 ^{239}Pu 。

(2) OR 菌富集 ^{239}Pu 的机理是菌的细胞壁对 ^{239}Pu 粒子捕获形成表面吸附, 同时发生絮凝, 使废水中 ^{239}Pu 得以去除。向解吸后的 OR 菌加入培养基, 可使其复壮生长。

(3) 用 OR 菌净化回收核工业废水中 ^{239}Pu , 投资小, 运行费低, 操作简单, 管理方便, 不存在二次污染, 该法可替代现行的离子交换-水泥固化治理核工业 ^{239}Pu 废水的方法。可避免后者不能回收 ^{239}Pu 的缺点, 有显著的经济效益和社会环境效益。

参 考 文 献

- 1 李福德. 成都环保. 1986, 11(4): 10
- 2 李福德等. 四川环境. 1989, 3: 90
- 3 李福德等. 成都环保. 1989, 13(1): 46
- 4 李福德等. 应用生态学报. 1993, 4(4): 192
- 5 Larry E H. Fourth International Symposium on Microbial Ecology Abstracts. C28-1. 1986
- 6 Meyer J R et al. Health phys. 1979, 37(3): 359

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Microbial Purification and Recovery of Pu-239 from Nuclear Industrial Wastewater. Li Fude et al. (Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 1-3

From Pu-containing wastewater from nuclear industry, 13 strains of bacteria were isolated and screened out, and observed for their abilities of enriching Pu-239. One of them, called strain OR, was found to be one which can efficiently accumulate Pu-239 and to have the highest capacity of accumulating Pu-239 as compared to *Desulphovibrio* sp., *S. cerevisiae*, *Actionmycetes* sp., and *Rhizopus* sp.. The optimum conditions under which strain OR can efficiently accumulate Pu-239 were pH6, 30°C, and a dosage of 0.05 g wet culture per ml of solution to be treated. Under these conditions, a Pu-239 removal of 99% was given by reacting for 5 min. and up to 97% of Pu-239 were recovered by desorbing 2 times with 0.5 mol/L of NaHCO₃. Alpha-energy spectrometric detection showed the presence of Pu-239 in the cells of strain OR. The analysis using scan electronic microscope in combination with transmission electronic microscope showed that the adsorption of Pu-239 onto strain OR occurred mainly due to the surface adsorption and flocculation of cell walls.

Key words: microbe, Pu-239, purification, recovery.

Study on the Photooxidation of Brominated Alkanes. Zhong Jinxian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Chen Dazhou (Chinese Research Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 4-6

Under simulated atmospheric conditions, the photochemical reactions were studied in the four systems of CH₃Br + H₂O₂ + O₂, CH₃Br + O₂, CHBr₃ + H₂O₂ + O₂, and CHBr₃ + O₂. Irradiated by UV at 253.7 nm, H₂O₂ in these systems was decomposed to give OH radical which then reacted with CH₃Br and CHBr₃. The products of these reactions were determined with a Fourier Transform Infrared Spectroscopy in a 20 m long

path cell. As the products of photochemical reactions, CO, CO₂, CH₂O and H₂O were detected in both systems of CH₃Br + H₂O₂ + O₂ and CH₃Br + O₂; CO, CO₂ and H₂O were detected in the system of CHBr₃ + H₂O₂ + O₂; and CO and CO₂ were detected in the system of CHBr₃ + O₂. Based on these products, the photochemical reactions which possibly occurred were suggested and reasonable explanations were given.

Key words: photochemical oxidation, OH radical, brominated alkanes.

Biotechnological Removal of Sulfides in the Effluent from Sulfate Reducing Reactors. Zuo Jian'e et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 7-10

Studies have been carried out on the possibility of converting sulfides directly by colourless sulfur bacteria into elemental sulfur in the treatment of effluent from sulfate reducing reactors. The treatment was conducted in an upflow biofilm reactor packed with Raschig rings at an ambient temperature (18-22°C). The results show that sulfides were removed at a rate of over 90% and almost all of sulfides removed were converted into elemental sulfur while organics being removed at a rate of about 10% only, when the treatment was conducted with a sulfide volumetric loading of 12 kg H₂S/(m³ · d), a hydraulic retention time of 22 minutes and a dissolved oxygen (DO) concentration of 5.0-5.5 mg/L and at a pH value of 7-8. The results also show that the DO concentration required in the biofilm reactor and the increase in pH value were linearly correlated to the sulfide loading in the influent and to the amount of sulfides removed, respectively.

Key words: aerobic microbial desulfurizing process, upflow aerobic biofilm reactor, colourless sulfur bacteria, elemental sulfur.

Alleviating Effect of Silicon on Aluminum Toxicity to Wheat Growth in Acid Soil. Huang Qiaoyun et al. (Dept. of Soil Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 11-13

Pot culture experiments were carried out to study the effect of silicon application in acidic soil on the