

洋葱假单胞菌与厌氧颗粒污泥共培养处理 含 U(VI)废水的效果及机制

蒋 骞,孔秋云,彭润一,晏 垚,曾涛涛

(南华大学 污染控制与资源化技术湖南省高校重点实验室,湖南 衡阳 421001)

摘要:针对含铀废水污染问题,构建了洋葱假单胞菌(*Pseudomonas cepacia*)与厌氧颗粒污泥(Anaerobic granular sludge, AnGS)共培养体系(PC-AnGS),并系统探究了其对 U(VI)的去除性能与机制。试验结果表明,在溶液初始 pH=7.0、PC-AnGS 投加量 2 g/L 接触时间 10 h、温度 35 ℃ 优化条件下,U(VI)去除率高达 94.2%。吸附动力学与等温线分析结果表明,吸附过程符合准二级动力学与 Langmuir 等温吸附模型,以单层化学吸附为主。对照试验与 SEM、FT-IR、XPS 等表征结果证实,PC-AnGS 体系利用两组分的协同效应,通过表面丰富官能团进行 U(VI)的吸附固定,并部分矿化、还原。研究结果可为含铀废水的生物修复提供一定技术参考。

关键词:假单胞菌;厌氧颗粒污泥;铀;微生物吸附;废水处理

中图分类号:TL212 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2026)03-0372-11

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.012

含铀废水主要源于铀矿开采、冶炼及核燃料循环等过程,其兼具放射性与化学毒性双重属性。自然界中的铀主要以 U(VI)和 U(IV)两种形式存在,其中 U(VI)溶解度大,易发生迁移,对地表水与地下水构成潜在危害^[1],而 U(IV)溶解度低,易沉淀。因此,废水中铀的去除关键在于将 U(VI)固定或还原成 U(IV)。传统物理化学处理方法虽已用于含铀废水治理,但存在成本高昂、易产生二次污染等局限性,因此开发高效、低成本、环境友好的处理技术,已成为当前水体 U(VI)污染控制的迫切任务。

微生物修复技术因其潜在优势而受到关注。多种微生物对铀的胁迫表现出高效耐受性,并具备优异的 U(VI)去除效果^[2]。如假单胞菌属(*Pseudomonas stutzeri*)菌株 MRU-UE1,其细胞壁表面富含羧基(—COOH)、磷酸基(—PO₄³⁻)等官能团,可通过离子交换、表面配合等作用机制高效捕获水体中的铀酰离子(UO₂²⁺)。在中性至微碱性条件下,该菌株可高效去除溶液中的 U(VI);在厌氧或低氧环境中,其还原酶系统可进一步将

部分 U(VI)还原为 U(IV),并以非晶态二氧化铀(UO₂)形式沉积于细胞表面或胞外基质^[3]。但单独使用假单胞菌处理含铀废水时,该菌株存在自身稳定性差的问题,且易受环境因素(如 pH、共存离子)干扰,从而限制了其处理效果。

厌氧颗粒污泥(Anaerobic granular sludge, AnGS)是厌氧条件下微生物聚集形成的具有良好沉降性能的污泥颗粒,内部富含复杂的微生物群落与结构^[4]。AnGS 因具备优异的稳定性和高生物量,已广泛用于重金属的处理研究。有研究发现,未驯化的 AnGS 可快速还原 U(VI),这说明其内部存在耐受铀胁迫的功能菌^[5]。批次试验表明,优化条件下,AnGS 对 U(VI)的去除率可达 90.0%以上^[6],但采用 AnGS 处理重金属时,重金属离子会抑制其颗粒化过程与微生物活性,且高浓度下的抑制作用更为显著。

针对单一菌种环境适应性差、易流失,以及 AnGS 在高浓度铀胁迫下活性易受抑制等问题,提出了构建洋葱假单胞菌(*Pseudomonas cepacia*)与 AnGS 微氧共培养体系(PC-AnGS),以期

收稿日期:2025-12-23;修订日期:2026-03-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52170164);湖南省科技创新计划(2022RC1184)。

第一作者简介:蒋骞(2000—),女,硕士研究生,主要研究方向为铀废水处理。

通信作者简介:曾涛涛(1985—),男,博士,教授,主要研究方向为环境生物技术。E-mail:biowater@126.com。

实现二者在处理含铀废水中的优势互补与协同增效。通过考察各关键参数对铀去除效果的影响,确定了优化工艺参数,并结合微观表征手段深入探讨了其协同除铀机制,旨在为含铀废水的生物修复提供一种新思路。

1 试验部分

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 试验菌株

洋葱假单胞菌(CICC 20699),购自中国工业微生物菌种保藏管理中心;AnGS,购自山东利博源环保材料有限公司。

1.1.2 主要试剂

U(VI)标准溶液(1 g/L),氯化钠(NaCl),氢氧化钠(NaOH),过氧化氢(H_2O_2),无水乙醇(C_2H_5OH),丙酮(C_3H_6O),氨水($NH_3 \cdot H_2O$),酚酞($C_{20}H_{14}O_4$),溴代乙醇(Br-PADAP)等。

1.1.3 主要仪器

分光光度计(721 型,上海精密);扫描电镜(SEM, Apreo 2 型,美国赛默飞);能量色散 X 射线光谱仪(EDS, X-Max, 英国牛津);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-iS10 型,美国赛默飞);X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi 型,美国赛默飞);恒温振荡器(IS-RDD3 型,美国精骐)。

1.2 培养基及菌悬液的制备

Luria-Bertani(LB)液体培养基的配制方式:将 10 g 胰蛋白胨、5 g 酵母提取物和 10 g NaCl 依次加入超纯水中溶解,调节 pH 至 7.0~7.2,定容到 1 L,于 121 °C 下高压灭菌 20 min。灭菌后的培养基在无菌条件下密封保存,置于室温下,备用。

菌悬液制备采用液体接种法:在无菌操作条件下,选取洋葱假单胞菌单个菌落,接种至上述 LB 液体培养基中,再将盛有培养基的锥形瓶置于 30 °C 恒温振荡器中,以 150 r/min 的速度振荡培养 24 h,所得菌液作为种子液。

1.3 洋葱假单胞菌与 AnGS 的共培养

称取 1 g(湿重)AnGS,接种至含 100 mL LB 液体培养基的 250 mL 锥形瓶中,再加入体积分数为 5.0%的洋葱假单胞菌液。橡胶塞密封锥形瓶以维持微氧环境,置于 30 °C 恒温振荡器中,以 150 r/min 的速度振荡培养 24 h,得 PC-AnGS。

1.4 PC-AnGS 去除废水中的 U(VI)试验

试验时,将 U(VI)初始质量浓度为 10 mg/L 的

100 mL 模拟含铀废水和一定量的共培养产物 PC-AnGS 加入到 150 mL 的样品瓶中,以 150 r/min 的速度恒温振荡一定时间后,测定吸附液中剩余 U(VI)浓度,计算得 U(VI)质量去除率 r 。计算公式如下:

$$r = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_0 —溶液中 U(VI)初始质量浓度,mg/L; ρ_t —反应 t 时间时溶液中 U(VI)质量浓度,mg/L。

溶液 pH 采用体积可忽略不计的 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节。所有试验均设置 3 次平行重复,结果取平均值,以确保数据的可靠性。

采用 Visual MINTEQ 3.1 软件模拟不同 pH 条件下水溶液中 U(VI)的形态分布,以辅助分析初始 pH 对 U(VI)去除率的影响。模拟参数设置为:温度 35 °C, U(VI)初始质量浓度 10 mg/L,离子强度 0.01 mol/L, pH 扫描范围 2.0~10.0,步长为 0.5。加入组分 CO_3^{2-} ,并设置“Fixed partial pressure”为 38.5 Pa(大气 CO_2 分压)。相关热力学数据来源于软件内置数据库。

1.5 吸附动力学试验

在初始 pH=7.0、温度 30 °C、PC-AnGS 投加量 2 g/L 条件下,考察吸附时间(0~24 h)对 PC-AnGS 去除 U(VI)的影响。采用准一级、准二级动力学模型及 Weber-Morris 颗粒扩散模型对试验数据进行拟合。3 种模型的表达式^[7]如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

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

$$q_t = k_{di} t^{\frac{1}{2}} + C_i \quad (4)$$

式中: q_e —吸附平衡时 U(VI)吸附容量,mg/g; q_t —吸附 t 时间时 U(VI)吸附容量,mg/g; t —吸附时间,h; k_1 —准一级动力学速率常数, h^{-1} ; k_2 —准二级动力学速率常数, $g/(mg \cdot h)$; k_{di} —颗粒内扩散速率常数, $mg/(g \cdot h^{0.5})$; C_i —边界层常数。

1.6 吸附热力学试验

在初始 pH=7.0、PC-AnGS 投加量 2 g/L、接触时间 10 h 条件下,考察温度(15~35 °C)对 U(VI)的平衡质量浓度(10~80 mg/L)的影响。采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型对试验数据进行拟合。3 种模型的表达式^[7]如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T + \frac{RT}{b} \ln \rho_e \quad (7)$$

式中: q_m —U(VI)最大吸附容量, mg/g; ρ_e —吸附平衡时溶液中 U(VI)质量浓度, mg/L; k_L —Langmuir 等温吸附常数, L/mg; k_F —Freundlich 等温吸附常数, L/g; n —Freundlich 等温吸附常数; k_T —Temkin 等温吸附常数, L/g; b —Temkin 等温吸附常数, kJ/mol; R —理想气体常数, 8.314 J/(mol · K); T —热力学温度, K。

吸附热力学常数计算方程^[7]如下:

$$k_d = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (8)$$

$$\Delta G = -T\Delta S + \Delta H \quad (9)$$

$$\ln k_d = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

式中: k_d —不同温度下的分配系数, L/g; ΔG —吉布斯自由能变, kJ/mol; ΔS —熵变, J/(mol · K); ΔH —焓变, kJ/mol。 ΔS 和 ΔH 由 $\ln k_d - 1/T$ 线性拟合曲线的截距和斜率计算得出。

2 试验结果与讨论

2.1 初始 pH 对 U(VI) 去除的影响

在 PC-AnGS 投加量 1 g/L、接触时间 10 h、温度 30 °C 条件下, 初始 pH 对 U(VI) 去除率的影响如图 1 所示, 采用 Visual MINTEQ 软件模拟 U(VI) 在不同 pH 下的形态分布, 结果如图 2 所示。可知: 随溶液初始 pH 升高, U(VI) 去除率呈先升高后下降趋势; 当 pH 由 5 升至 7 时, U(VI) 虽以 UO_2^{2+} 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 和 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 等阳离子形式存在, 但去除率仍较低。这是由于在弱酸环境下, PC-AnGS 表面的 $(-\text{COOH})$ 、 $(-\text{PO}_4^{3-})$ 等活性官能团高度质子化, 使得可用于形成内层配合的配位点减少^[8]; 同时, PC-AnGS 中大多数功能菌通常为中性菌, 酸性环境会对微生物产生代谢胁迫, 抑制其细胞的生理活性及胞外聚合物(EPS)产生, 从而削弱微生物对 U(VI) 的固定能力^[9]。由图 1 还可知, 当 pH=7 时, PC-AnGS 对 U(VI) 的去除率达最高。一方面是因为在该 pH 条件下, PC-AnGS 逐渐发生去质子化并增强负电性, 极易与 UO_2^{2+} 、 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 配位配合; 另一方面是因为此时微生物活性最高, 能产生较多的 EPS, 为铀酰离子的

固定提供更丰富的结合位点。当 pH 由 7 升至 9 时, U(VI) 去除率降至 77.4%。这是由于 U(VI) 在该 pH 条件下主要以 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 等阴离子形式存在, 它们会与带负电的 PC-AnGS 产生静电排斥作用^[10] 不利于吸附。综上可知, PC-AnGS 对 U(VI) 的去除效果表现出显著的 pH 差异性。为确保后续试验中 PC-AnGS 对 U(VI) 的去除效果, 确定以 pH=7 作为初始 pH 条件。

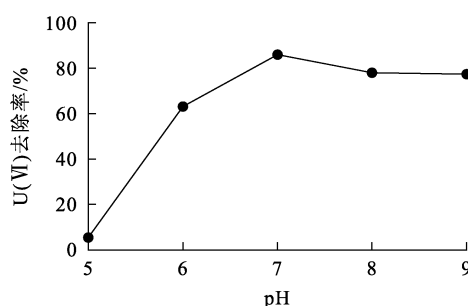


图 1 初始 pH 对 U(VI) 去除率的影响

Fig. 1 Effect of initial pH on U(VI) removal rate

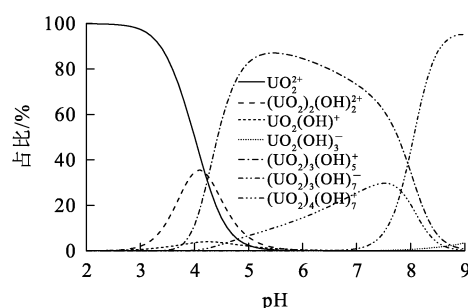


图 2 不同 pH 条件下铀存在形态的占比

Fig. 2 Distribution of U(VI) species in aqueous solution at different pH values

2.2 PC-AnGS 投加量对 U(VI) 去除的影响

在初始 pH=7.0、温度 30 °C、接触时间 10 h 条件下, PC-AnGS 投加量对 U(VI) 去除率的影响如图 3 所示。可知, U(VI) 去除率随 PC-AnGS 投加量增加呈先升高后下降趋势: 当 PC-AnGS 投加量增至 2 g/L 时, U(VI) 去除率达最高, 为 92.7%, 这是由于投加量较低时, PC-AnGS 吸附位点不足, 而随投加量增加, 吸附位点数量增多, U(VI) 去除率得以提升^[11]; 当 PC-AnGS 投加量超过 2 g/L 后, U(VI) 去除率持续下降。这可能是由于高浓度的 PC-AnGS 增加了

颗粒间的碰撞概率,导致污泥颗粒与菌体发生严重团聚,进而降低了吸附剂的有效比表面积,使得表面原本暴露的活性吸附位点被包裹在团聚体内部,无法与U(VI)接触^[12];此外,U(VI)在PC-AnGS表面过度积累可能堵塞吸附位点,进一步造成U(VI)去除率降低^[13]。由于该阶段U(VI)去除率与吸附量同步下降,综合考虑,确定后续试验的PC-AnGS投加量为2 g/L。

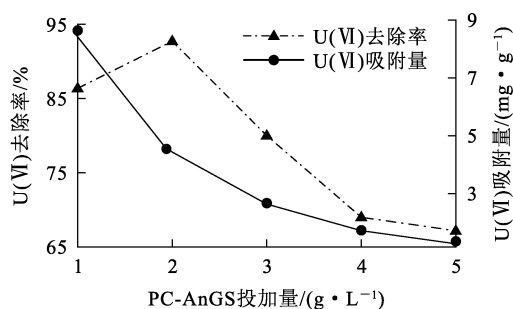


图3 PC-AnGS投加量对U(VI)去除率的影响

Fig. 3 Effect of PC-AnGS dosage on U(VI) removal rate

2.3 温度对U(VI)去除的影响

在初始pH=7.0、PC-AnGS投加量2 g/L、接触时间10 h条件下,温度对U(VI)去除率的影响如图4所示。

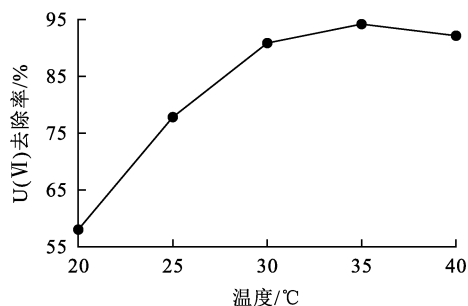


图4 温度对U(VI)去除率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on U(VI) removal rate

由图4可知:温度在20~35℃范围内,U(VI)去除率随温度升高呈显著上升趋势,并在35℃时达最高,为94.2%;但温度由35℃升至40℃时,U(VI)去除率反而略有下降,由94.2%降至92.1%。这是因为温度在20~35℃范围内,升温可促进微生物生长代谢,进而提升洋葱假单胞菌与AnGS中微生物活性^[14];而当温度高于35℃时,体系中微生物活性可能受到抑制,部分生物吸附位点失效,导

致其吸附性能降低。因此,确定35℃为后续试验的最佳温度^[15]。

2.4 不同体系对U(VI)去除的对比

在初始pH=7.0、温度30℃、PC-AnGS投加量2 g/L、接触时间10 h条件下,对比不同体系(单一菌液、单一厌氧颗粒污泥、灭活共培养体系、活性共培养体系)对U(VI)的去除率,结果如图5所示。

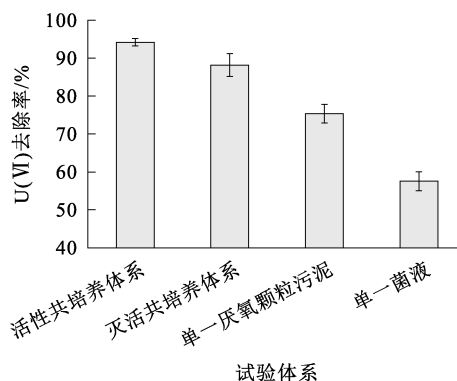


图5 不同体系的U(VI)去除率对比

Fig. 5 Comparison of U(VI) removal rates in different systems

由图5可知:单一菌液体系的U(VI)去除率最低,仅为57.6%,这是因为假单胞菌表面虽含有丰富的特异性官能团,但由于游离菌体缺乏载体支撑,易随水流分散,固液分离困难,影响其吸附性能^[16];单一厌氧颗粒污泥体系的U(VI)去除率为75.4%,这是因为AnGS比表面积较大,且能产生较多的EPS,为U(VI)提供相对充足的吸附位点^[17];而活性共培养体系的U(VI)去除率为94.2%,明显优于单一组分,说明作为优良载体的AnGS可有效富集假单胞菌,减少菌体流失^[18],进而强化污泥表面对U(VI)的吸附效果^[19],二者通过有效发挥协同作用使U(VI)去除率得以提升;灭活共培养体系虽丧失了生物活性,但对U(VI)的去除率仍高达88.2%,这表明依靠细胞壁及胞外基质表面官能团(如-COOH、-PO₄³⁻)的物理化学吸附是去除U(VI)的主要途径。活性共培养体系的U(VI)去除率高于灭活共培养体系,可能是活性微生物的酶促还原作用将部分U(VI)转化为更稳定的U(IV)所致^[20]。

2.5 共存离子对U(VI)去除的影响

为考察废水中常见离子对除铀效果的影响,在

U(VI) 初始质量浓度 10 mg/L、pH=7.0、温度 35 °C、PC-AnGS 投加量 2 g/L 最优条件下,向反应体系中分别加入 10 mg/L 的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (以氯化物形式加入) 及 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} (以钠盐形式加入),再将混合溶液在 35 °C、150 r/min 条件下振荡 10 h,之后取样,测定溶液中剩余 U(VI) 质量浓度,并与未添加共存离子的空白对照组进行对比。试验结果如图 6 所示。

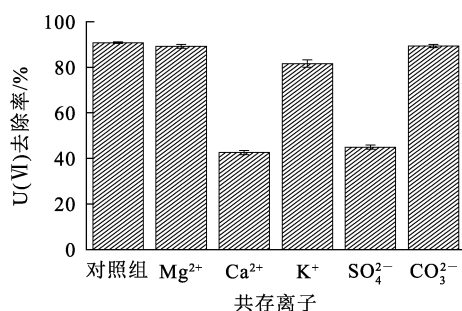


图 6 共存离子对 PC-AnGS 去除 U(VI) 的影响

Fig. 6 Effect of coexisting ions on U(VI) removal by PC-AnGS

由图 6 可知:质量浓度为 10 mg/L 的阴、阳离子均会不同程度地影响 U(VI) 的去除效果,其

中以 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的影响相对较大。阳离子体系中, U(VI) 去除率下降主要归因于竞争吸附机制,即共存阳离子与铀酰离子(UO_2^{2+})均带正电荷,在吸附过程中,共存阳离子优先占据材料表面结合位点,显著削弱 U(VI) 与表面功能基团的结合能力^[21]。阴离子体系中,以 SO_4^{2-} 对 U(VI) 去除效能的抑制作用最为突出,这主要归因于 SO_4^{2-} 易与 UO_2^{2+} 形成稳定的溶解性配合物(如 UO_2SO_4),从而降低了游离铀酰离子与吸附剂表面的接触概率,同时高浓度的 SO_4^{2-} 也会与 UO_2^{2+} 竞争材料表面的活性吸附位点^[22]。而 CO_3^{2-} 未对 U(VI) 去除率产生影响的主要原因是,在 pH=7.0 条件下,溶液中的碳酸盐主要以 HCO_3^- 形式存在,而 U(VI) 在该 pH 下尚未大量转化并形成极难被吸附的 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 强配合物^[23]。

试验将共存离子质量浓度设为 10 mg/L,主要是考虑使其与 U(VI) 质量浓度相当,而在实际铀矿冶废水或浸出液中,这些共存离子浓度可能更高,竞争吸附效应可能更明显。

2.6 PC-AnGS 去除 U(VI) 的动力学分析

在温度 35 °C、PC-AnGS 投加量 2 g/L、初始 pH=7.0 条件下,考察接触时间对 U(VI) 去除率的影响,并用 3 种动力学模型对试验数据进行拟合,结果如图 7、表 1 所示。

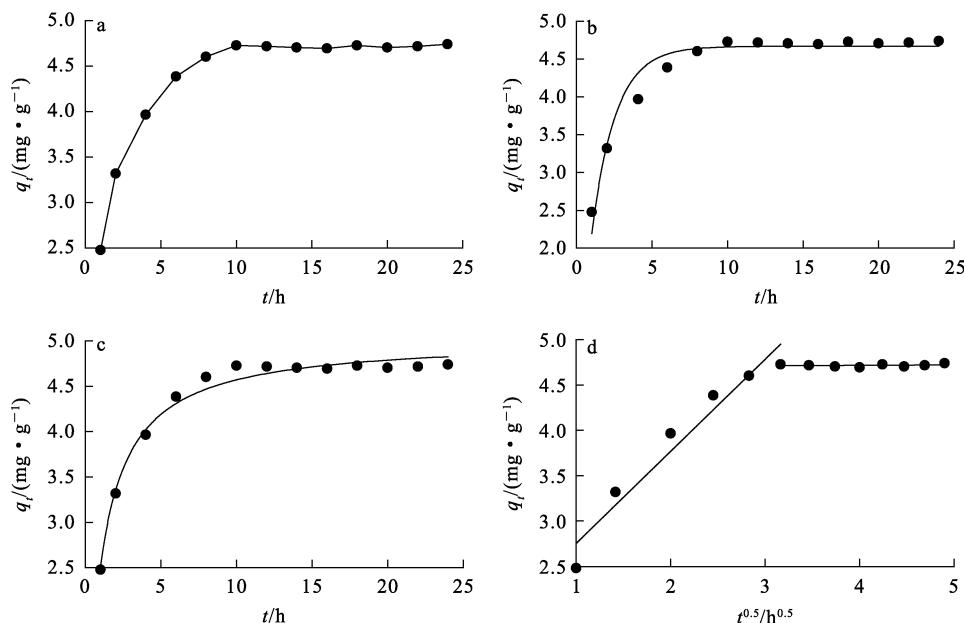


图 7 接触时间对 PC-AnGS 吸附 U(VI) 的影响(a),准一级动力学模型(b)、准二级动力学模型(c)和颗粒内扩散模型(d)的拟合曲线

Fig. 7 Effect of contact time on U(VI) adsorption by PC-AnGS(a) and fitting curves of pseudo-first-order kinetic model (b), pseudo-second-order kinetic model (c) and intraparticle diffusion model (d)

表 1 3 种动力学模型的拟合参数
Table 1 Kinetic fitting parameters of three kinetic models

准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型					
$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ h^{-1}	R^2	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2	$k_{d1}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$)	C_1	R^2	$k_{d2}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$)	C_2	R^2
4.67	0.635	0.958	5.03	0.199	0.985	1.02	1.736	0.944	0.004	4.699	0.031

由图 7(a)可知:反应初始阶段(0~10 h), U(VI)去除率随接触时间延长而快速提升,由 1 h 的 49.5% 提升至 10 h 的 94.2%,表明 U(VI)在初始阶段能够迅速被 PC-AnGS 吸附,这可能是此阶段 PC-AnGS 表面拥有大量未被占据的活性位点,且溶液与吸附剂界面间存在较高的 U(VI)浓度梯度,传质驱动力较大所致;反应 10 h 后,因材料表面活性吸附位点趋于饱和,且固-液界面扩散传质阻力增加,吸附速率显著减缓并达到动态平衡^[24]。

由 3 种动力学模型对 PC-AnGS 吸附 U(VI)过程的拟合曲线(图 7(b)~(d))及拟合参数(表 1)可知:准二级动力学模型的拟合相关系数($R^2=0.985$)高于准一级模型的拟合相关系数($R^2=0.958$),表明化学吸附为吸附过程的主导机制,其速率主要取决于 U(VI)与 PC-AnGS 表面官能团、污泥颗粒间的特异性相互作用^[25]。基于颗粒内扩散模型拟合结果(图 7(d)),U(VI)去除过程呈现典型的两阶段动力学特征:第 1 阶段(0~10 h)为液-固界面快速传质阶段,U(VI)通

过液膜扩散快速富集于 PC-AnGS 表面;第 2 阶段(>10 h)为吸附平衡阶段,此时拟合直线的斜率趋近于零,说明已趋于吸附平衡。由表 1 可知,颗粒内扩散模型的第 1 阶段的拟合曲线未经过原点,证实吸附速率并非完全由颗粒内扩散控制,而是由液膜扩散与颗粒内扩散共同调控^[26]。

2.7 PC-AnGS 去除 U(VI)的热力学分析

在初始 pH=7.0、PC-AnGS 投加量 2 g/L、接触时间 10 h 条件下,考察温度对 U(VI)去除率的影响,结果如图 8、表 2 所示。

由图 8(a)可知:温度在 15~35 °C 范围内,随溶液中 U(VI)平衡质量浓度升高,PC-AnGS 对 U(VI)的平衡吸附容量呈先增加后趋于平衡趋势;同一平衡质量浓度下,U(VI)吸附容量随反应温度升高呈上升趋势,这表明高浓度 U(VI)可提供更大的吸附驱动力,在一定程度上克服 PC-AnGS 与溶液间的传质阻力,而较高温度有助于强化 U(VI)与材料表面官能团的化学作用,二者共同促进吸附容量提升^[27]。

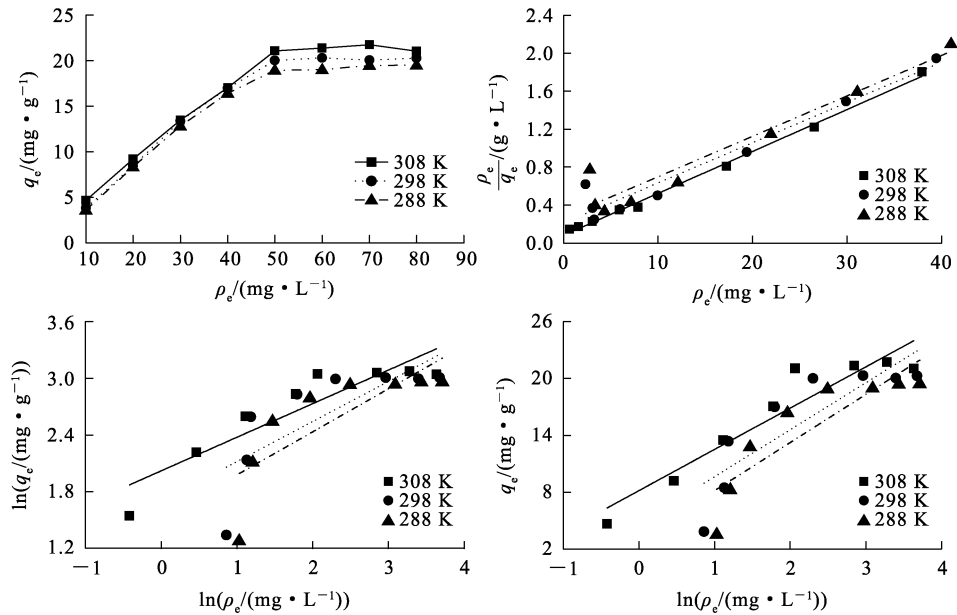


图 8 温度对 U(VI)吸附的影响(a),Langmuir (b)、Freundlich(c)和 Temkin (d) 等温吸附模型拟合曲线
Fig. 8 Adsorption isotherms of U(VI) at different temperatures (a) and fitting curves of Langmuir (b), Freundlich (c) and Temkin (d) Isothermal adsorption model

表 2 3 种等温吸附模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of three isothermal adsorption models

T/K	$q_{\text{试验}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		$q_{\text{m}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_{\text{L}} / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$k_{\text{F}} / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2	$k_{\text{T}} / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	b_{T}	R^2
288	19.50	23.44	0.158	0.925	1.31	0.457	0.628	1.83	0.47	0.775
298	20.29	23.55	0.205	0.944	1.23	0.425	0.599	2.56	0.50	0.734
308	21.73	22.60	0.560	0.996	1.08	0.357	0.836	6.50	0.58	0.897

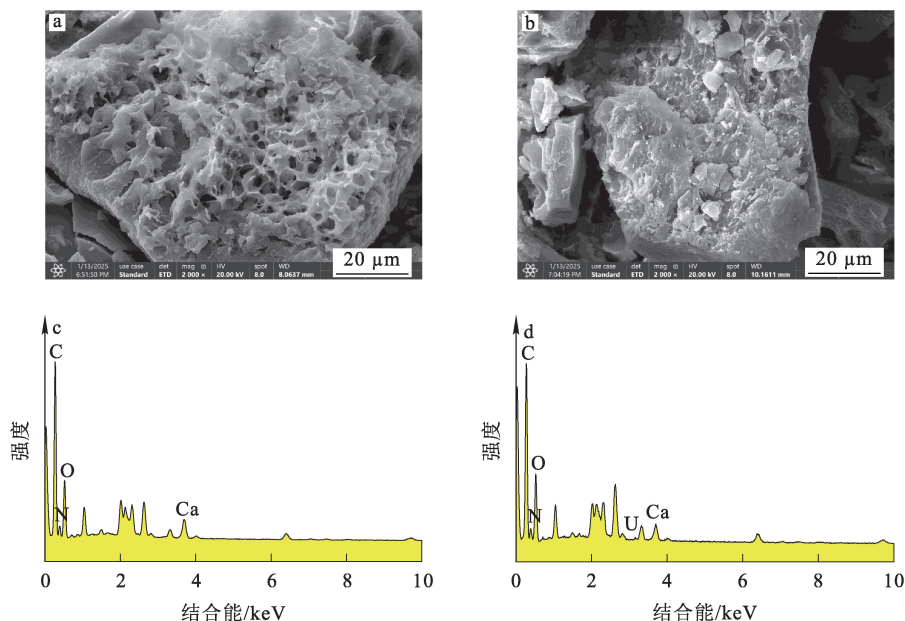
由 Langmuir、Freundlich、Temkin 等温吸附模型的拟合曲线(图 8(b)~(d))及拟合参数(表 2)可知,Langmuir 等温吸附模型的拟合相关系数($R^2 = 0.925 \sim 0.996$)显著高于 Freundlich 等温吸附模型,且其拟合得到的最大吸附容量($q_{\text{m}} = 21.73 \text{ mg/g}$)与试验实测值吻合度更高,说明 PC-AnGS 对 U(VI)的吸附行为以单分子层吸附为主导;此外,温度为 288 K 时,Freundlich 等温吸附模型的 R^2 相对较高,且 $1/n < 1$,表明该温度下吸附过程易进行,且存在一定程度的非均相

吸附特征;Temkin 等温线模型的拟合相关系数($R^2 = 0.775 \sim 0.897$)虽低于 Langmuir 等温吸附模型,但高于 Freundlich 等温吸附模型,说明在吸附过程中,PC-AnGS 与 U(VI)之间的吸附热随表面覆盖度呈显著的负线性关系^[28],这进一步说明吸附过程具有化学作用特征。

2.8 PC-AnGS 去除 U(VI)的机制探讨

2.8.1 SEM-EDS 分析

通过 SEM-EDS 分析 PC-AnGS 去除 U(VI)前、后的形貌和元素变化,结果如图 9 所示。



a—吸附前,SEM;b—吸附后,SEM;c—吸附前,EDS;d—吸附后,EDS

图 9 PC-AnGS 吸附 U(VI)前、后的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 9 SEM-EDS analysis of PC-AnGS before and after U(VI) adsorption

由图 9(a)看出,表面光滑的短棒状或球状细胞为洋葱假单胞菌^[29]。由图 9(b)看出,PC-AnGS 去除 U(VI)后,微生物表面出现褶皱,污泥颗粒表面形成沉积物,这导致材料表面的空洞数量显著降低。由图 9(c)看出,PC-AnGS 主要由 C、O、N

和 Ca 元素组成,而其吸附 U(VI)后,检测到 U 的特征信号(图 9(d)),证实 PC-AnGS 对 U(VI)具有固定能力。

2.8.2 FT-IR 分析

图 10 为 PC-AnGS 去除 U(VI)前、后的 FT-

IR 图谱。可知:与去除 U(VI)相比,PC-AnGS 去 U(VI)后,在 $3\,299\text{ cm}^{-1}$ 处对应的羟基($-\text{OH}$)特征峰强度减弱,且峰位发生偏移,这说明 $-\text{OH}$ 参与了 U(VI)的吸附去除过程^[30];去除 U(VI)前、后, $2\,929\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于甲基($-\text{CH}_2$)的不对称伸缩振动, $1\,659\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰表明样品中存在羰基($\text{C}=\text{O}$), $1\,243\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应 $-\text{COOH}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 单键的伸缩振动^[31], $1\,065\text{ cm}^{-1}$ 和 567 cm^{-1} 处的峰分别归因于 $-\text{PO}_4^{3-}$ 中 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 的振动,其中, $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_4^{3-}$ 对应的特征峰在吸附 U(VI)后均出现强度减弱及峰位偏移现象,说明这些含氧官能团作为活性位点与 U(VI)发生了相互作用,在铀的固定中起到了重要作用^[32]。

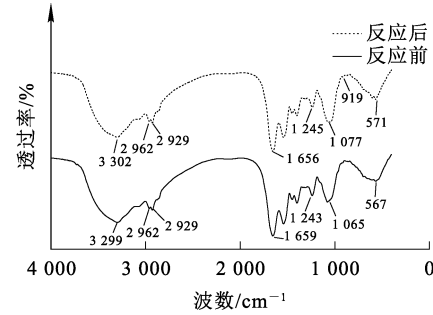


图 10 PC-AnGS 吸附 U(VI)前、后的 FT-IR 图谱
Fig. 10 FT-IR spectra of PC-AnGS before and after U(VI) adsorption

2.8.3 XPS 分析

PC-AnGS 处理 U(VI)前、后的 XPS 图谱如图 11 所示。

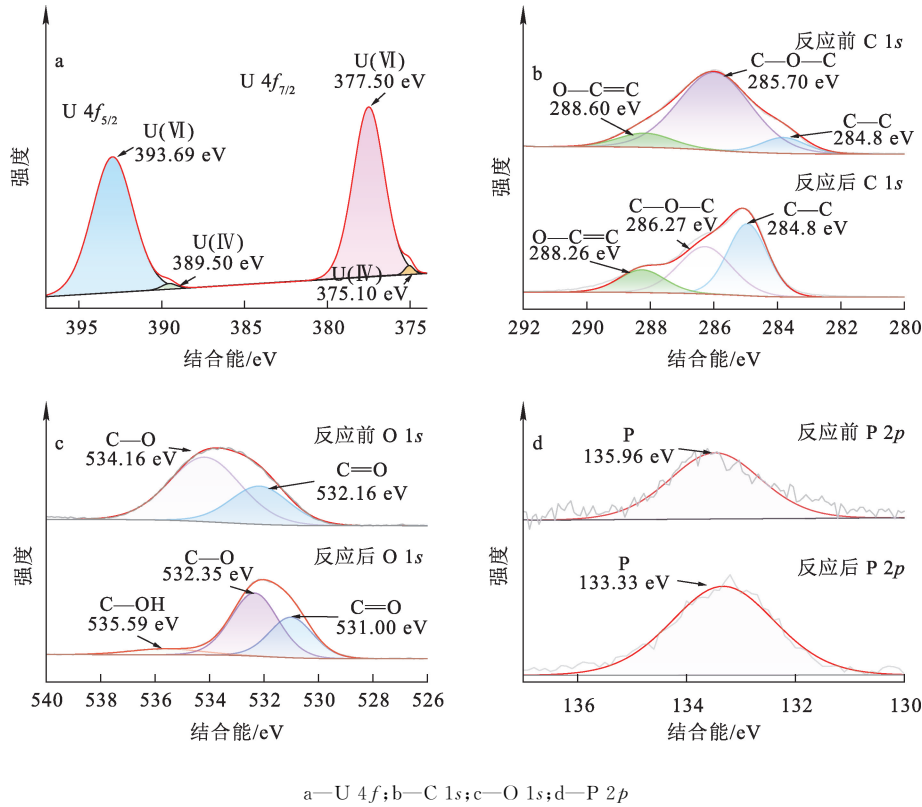


图 11 PC-AnGS 吸附 U(VI)前、后的 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectra of PC-AnGS before and after U(VI) adsorption

由图 11(a)看出:在结合能分别为 393.69 和 377.50 eV 处存在 2 个不同的 U(VI)峰,在 389.50 和 375.10 eV 处分别存在 2 个不同的 U(IV)峰,说明 PC-AnGS 对于 U(VI)具有还原性能;但 U(IV)的占比相对较低,仅为 2.3% ,说

明在 10 h 的反应时间内,溶液中大部分 U(VI)迅速被表面官能团固定,还原作用不占优势^[33-34]。由图 11(b)看出:C $1s$ 图谱分峰拟合为 3 个特征峰,分别位于 284.8 eV ($\text{C}-\text{C}$)、 286.27 eV ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)和 288.26 eV ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$);

吸附 U(VI) 后, O—C=O 的结合能降低, C—O—C 特征峰强度显著减弱且峰面积占比减小, 表明上述官能团参与了对 U(VI) 的捕获过程, 吸附在表面的铀酰离子可能对特征官能团产生了掩蔽效应, 从而导致其检测信号减弱^[35]。由图 11(c) 看出: O 1s 图谱分峰拟合为 2 个峰, 分别位于 532.16 eV (C=O/P=O) 和 534.16 eV (C—O—C/P—O) 处; 吸附后新增 C—OH 特征峰, 推测为 U(VI) 与羟基形成配合物并富集于吸附剂表面^[36]。综合分析表明, PC-AnGS 吸附 U(VI) 后, C 1s、O 1s 特征峰的结合能与强度均发生显著变化, 证实—OH、—COOH 和—PO₄³⁻ 均参与了 U(VI) 的吸附过程。由图 11(d) 看出: U(VI) 富集导致峰位从 135.96 eV 偏移至 133.33 eV, 峰面积显著增大, 这表明 P 参与了 U(VI) 的沉淀反应, 使 PC-AnGS 表面的磷酸盐增加^[37], 且磷酸盐的化学形态发生了改变。

结合初始 pH 对 U(VI) 去除的影响, 以及 SEM、FT-IR 和 XPS 等微观表征分析结果, 可推断 PC-AnGS 去除 U(VI) 的机制为:

1) 表面配位配合: 溶液中的 U(VI) 与吸附剂表面的活性官能团(—OH、—COOH 和—PO₄³⁻) 发生强烈的化学配位反应, 形成稳定的表面配合物。

2) 生物矿化: PC-AnGS 表面的—PO₄³⁻ 与富集的 U(VI) 进一步反应, 生成难溶的磷酸铀酰沉淀, 实现了铀的固定与沉积。

3) 微生物还原作用: 被吸附的 U(VI) 小部分被活体微生物的酶促系统还原为更稳定的 U(IV)。

3 结论

采用洋葱假单胞菌(*Pseudomonas cepacia*) 与厌氧颗粒污泥(Anaerobic granular sludge, AnGS) 共培养体系(PC-AnGS) 去除废水中的 U(VI) 是可行的。在溶液初始 pH=7.0、PC-AnGS 投加量 2 g/L、温度 35 ℃、反应时间 10 h 适宜条件下, PC-AnGS 对 U(VI) 去除率可达 94.2%。PC-AnGS 对 U(VI) 的吸附过程遵循准二级动力学模型, 化学吸附是反应的主导机制。Weber-Morris 颗粒扩散模型分析揭示了该过程包含初始的快速液膜扩散阶段和随后的吸附平衡阶段; 拟合曲线截距不为零, 表明吸附速率受液膜扩散与颗粒内扩散的共同调控。热力学与吸附等温线分析证实, PC-

AnGS 对 U(VI) 的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型, 以单分子层化学吸附为主; 且该过程为吸热反应, 升高温度有利于对 U(VI) 的吸附。机制分析发现, PC-AnGS 体系利用两组分的协同效应, 通过表面丰富官能团(—OH、—COOH 和—PO₄³⁻) 进行 U(VI) 的吸附固定, 并进一步矿化、还原。该法具有协同吸附能力强、体系稳定性好等优势, 具有一定推广应用价值。

参考文献:

- [1] 马梦月, 杨仕仪. 含铀废水的危害及其重要处理技术研究进展[J]. 有色设备, 2024, 38(4): 34-43.
MA Mengyue, YANG Shiyi. Harm of uranium-containing wastewater and research progress of important processing technology[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(4): 34-43.
- [2] 夏庆银, 刘龙成, 牛玉清. 铀元素微生物地球化学循环研究进展[J]. 湿法冶金, 2024, 43(5): 483-488.
XIA Qingyin, LIU Longcheng, NIU Yuqing. Research advances in microbial biogeochemical cycling of uranium[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(5): 483-488.
- [3] YU Q H, YUAN Y H, FENG L J, et al. Highly efficient immobilization of environmental uranium contamination with *Pseudomonas stutzeri* by biosorption, biomineralization, and bioreduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127758.
- [4] 廖庆, 陈琳, 刘志强, 等. 厌氧颗粒污泥形成及强化研究进展[J]. 发酵科技通讯, 2025, 54(1): 8-13.
LIAO Qing, CHEN Lin, LIU Zhiqiang, et al. Advances in formation and enhancement of anaerobic granular sludge[J]. Bulletin of Fermentation Science and Technology, 2025, 54(1): 8-13.
- [5] TAPIA-RODRIGUEZ A, LUNA-VELASCO A, FIELD J A, et al. Anaerobic bioremediation of hexavalent uranium in groundwater by reductive precipitation with methanogenic granular sludge[J]. Water Research, 2009, 44(7): 2153-2162.
- [6] ZHAO C, WANG Y, CHENG M, et al. Performance and mechanism of anaerobic granular sludge enhancing uranium immobilization via extracellular polymeric substances in column reactors and batch experiments[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 363: 132517.
- [7] LI J, ZHANG M J, KONG Q Y, et al. Effects and mechanism of uranium(VI) removal by wood biochar loaded with MnFe₂O₄[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2025, 166: 105532.
- [8] ELWAKEEL K Z, ELGARAHY A M, KHAN Z A, et al. Perspectives regarding metal/mineral-incorporating materials for water purification: with special focus on Cr(VI)

- removal[J]. Materials Advances, 2020, 1(6): 1546-1574.
- [9] JYOTI K, SONI K, CHANDRA R. Optimization of the production of Exopolysaccharide (EPS) from biofilm-forming bacterial consortium using different parameters[J]. The Microbe, 2024, 4: 100117.
- [10] HUANG Y H, LIU X, FENG J Q, et al. Synthesis of bio-waste derived hydroxyapatite nanoparticles for the remediation of uranium-containing wastewater [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 70: 106956.
- [11] HONG L, XU Z, CHUANLEI L, et al. Pomelo peel derived phosphorus-doped biochar for efficient disposal of uranium-containing nuclear wastewater: experimental and theoretical perspectives [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125947.
- [12] LITNIEWSKI M, CIACH A. Effect of aggregation on adsorption phenomena[J]. The Journal of Chemical Physics, 2019, 150(23): 234702.
- [13] YING W, ZAIWEN L, JIAHUI Z, et al. Enhancing adsorption performance and selectivity for uranium by constructing biaxial adsorption sites on eco-friendly bamboo strips[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 315: 123727.
- [14] WU P, WANG Z Y, BHATNAGAR A, et al. Microorganisms-carbonaceous materials immobilized complexes: synthesis, adaptability and environmental applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125915.
- [15] RAFEEQ H, AFSHEEN N, RAFIQUE S, et al. Genetically engineered microorganisms for environmental remediation[J]. Chemosphere, 2023, 310: 136751.
- [16] ZHENG S, BAWAZIR M, DHALL A, et al. Implication of surface properties, bacterial motility, and hydrodynamic conditions on bacterial surface sensing and their initial adhesion[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2021, 9: 643722.
- [17] PAGLIACCIA B, CARRETTI E, SEVERI M, et al. Heavy metal biosorption by Extracellular Polymeric Substances (EPS) recovered from anammox granular sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 126661.
- [18] JHARIYA U, CHIEN M F, UMETSU M, et al. New insights into immobilized bacterial systems for removal of heavy metals from wastewater[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2025, 22(9): 8319-8334.
- [19] ZHANG J H, NOOR Z Z, BAHARUDDIN N H, et al. Removal of heavy metals by *Pseudomonas sp.*: model fitting and interpretation[J]. Current Microbiology, 2024, 81(10): 312.
- [20] COLOGGI D L, SPEERS A M, BULLARD B A, et al. Enhanced uranium immobilization and reduction by geobacter sulfurreducens biofilms[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2014, 80(21): 6638-6646.
- [21] LI N, YUAN S, SU R, et al. Selective and antibacterial zinc phosphonate framework system for superior marine uranium harvesting[J]. Desalination, 2024, 586: 117860.
- [22] BACHMAF S, PLANER-FRIEDRICH B, MERKEL B J. Effect of sulfate, carbonate, and phosphate on the uranium(VI) sorption behavior onto bentonite[J]. Radiochimica Acta, 2008, 96(6): 359-366.
- [23] LYU P, WANG G H, WANG B, et al. Adsorption and interaction mechanism of uranium(VI) from aqueous solutions on phosphate-impregnation biochar cross-linked Mg-Al layered double-hydroxide composite[J]. Applied Clay Science, 2021, 209: 106146.
- [24] WENBO Y, WANTING P, ZHICHAO T, et al. Uranium bioremediation with U(VI)-reducing bacteria[J]. Science of the Total Environment, 2021, 798: 149107.
- [25] HUANG F Y, ZHANG H L, WANG Y P, et al. Uranium speciation and distribution in *Shewanella putrefaciens* and anaerobic granular sludge in the uranium immobilization process[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 326(1): 393-405.
- [26] JIANLONG W, XUAN G. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: interpretation, solving methods and applications [J]. Chemosphere, 2022, 309: 136732.
- [27] JUN L, XIAOSHAN H, YONG Z, et al. Bismuth impregnated biochar for efficient uranium removal from solution: adsorption behavior and interfacial mechanism [J]. The Science of the total environment, 2022, 819: 153145.
- [28] VIGDOROWITSCH M, PCHELINTSEV A, TSYGANKOVA L, et al. Freundlich isotherm: an adsorption model complete framework[J]. Applied Sciences, 2021, 11(17): 8078.
- [29] CARSON L A, FAVERO M S, BOND W W, et al. Morphological, biochemical, and growth characteristics of *Pseudomonas cepacia* from distilled water [J]. Applied Microbiology, 1973, 25(3): 476-483.
- [30] ZHONGQIANG H, ZHONGKUI Z, YAOYU Z, et al. Synergy of surface adsorption and intracellular accumulation for removal of uranium with *Stenotrophomonas sp.*: performance and mechanisms [J]. Environmental Research, 2022, 220: 115093.
- [31] 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 等. 浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 274-282.
- CHEN Youyuan, LI Peiqiang, LI Xianchi, et al. Effect of enteromorpha prolifera biochar on the adsorption characteristics and adsorption mechanisms of ammonia nitrogen in rainfall runoff[J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 274-282.
- [32] TANG Z P, ZHU F Y, JIANG T Y, et al. Oxygen-containing functional groups enhance uranium adsorption by aged polystyrene microplastics: experimental and theoretic-

- cal perspectives[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465:142730.
- [33] XIE S B, WANG J L, WANG G H, et al. Microbial reduction of uranium (VI) by designed and indigenous consortium; efficiencies and dynamic behavior[J]. Environmental Research, 2025, 285:122364.
- [34] ZHOU C, TESFAMARIAM E G, TANG Y E, et al. Contributions of adsorption, bioreduction and desorption to uranium immobilization by extracellular polymeric substances[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2023, 17(9):125-135.
- [35] CI Z Q, YUE Y X, XIAO J T, et al. Spectroscopic and modeling investigation of U(VI) removal mechanism on nanoscale zero-valent iron/clay composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 630:395-403.
- [36] LI Z, JIE L, QIUYANG L, et al. Unveiling the critical role of surface hydroxyl groups for electro-assisted uranium extraction from wastewater [J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(51):21518-21527.
- [37] WEI X Y, SHI X Y, YANG M L, et al. Phosphate and illite colloid pose a synergistic risk of enhanced uranium transport in groundwater; a challenge for phosphate immobilization remediation of uranium contaminated environmental water[J]. Water Research, 2024, 255:121514.

Effect and Mechanism of *Pseudomonas cepacia* and Anaerobic Granular Sludge Co-culture in the Treatment of U(VI)-containing Wastewater

JIANG Qian, KONG Qiuyun, PENG Runyi, YAN Yao, ZENG Taotao

(Hunan Province Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Technology,
University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: For treatment of uranium-containing wastewater, a co-culture system comprising *Pseudomonas cepacia* and anaerobic granular sludge (PC-AnGS) was constructed, and its performance and underlying mechanisms for removing of U(VI) was systematically investigated. The results show that the removal rate of U(VI) is as high as 94.2% under the optimal conditions of initial pH=7.0, PC-AnGS dosage of 2 g/L, contact time of 10 h and temperature of 35 °C. The results of adsorption kinetics and isotherm analysis indicate that the adsorption process conforms to the pseudo-second-order kinetics and Langmuir isothermal adsorption model, and is dominated by monolayer chemical adsorption. The control test and SEM, FT-IR, XPS and other characterization results confirm that the PC-AnGS system uses the synergistic effect of the two components to adsorb and fix U(VI) mainly through the rich functional groups on the surface, and then partial mineralization and reduction. The research results can provide certain technical reference for the bioremediation of uranium-containing wastewater.

Key words: *Pseudomonas*; anaerobic granular sludge; uranium; microbial adsorption; wastewater treatment