

热致死小球藻生物富集 Cr^{3+} 的研究

陈小霞 梁世中 吴振强 吴海珍

(华南理工大学食品与生物工程学院 广州 510640)

摘要 研究了热致死小球藻对微量 Cr^{3+} 的生物吸附富集和机理。结果表明,培养 72 h 左右的热致死小球藻吸附富集 Cr^{3+} 的能力最强;当 pH 为 4.5 ~ 5.0,藻浓度为 1 ~ 2 g/L 时,死体藻对 Cr^{3+} 有较好的生物吸附作用;随着 Cr^{3+} 浓度增加,单位质量藻的 Cr^{3+} 吸附量呈上升趋势,但其 Cr^{3+} 吸附率却急剧下降。热致死小球藻对 Cr^{3+} 的吸附可以用 Freundlich 模型描述,拟合方程为: $q = 5.3369 C^{1/2.6295}$, $R^2 = 0.9974$;在生物吸附的起始阶段,藻体对 Cr^{3+} 的吸附较快,40 min 左右时藻体达到最大吸附量。

关键词 小球藻, Cr^{3+} , 生物富集, 热致死

中图分类号 Q178.53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-3096(2003)04-0054-04

工业废水中往往含有低浓度的 Cr^{3+} (mg/L 级),如何将微量的 Cr^{3+} 除去,以达到净化的目的,具有重要的意义。利用生物吸附剂处理含有微量金属元素的污水比传统处理方法(如沉淀法、离子交换法等)具有更多的优点:投资少,操作费用低,对微量元素的处理更为高效,并且需要处理的最终残渣可以尽可能减少等。而利用经过处理的致死微生物吸附微量元素比利用活体微生物更为经济、高效。活体微生物易受污水中有毒元素的影响,生长受到抑制,因而生长缓慢,处理周期长。死体微生物则没有上述缺陷,而且死体微生物不需在污水中添加营养源,可以反复使用。因此,人们对于藻类、苔藓、真菌以及细菌等价廉易得的生物吸附剂进行了大量研究^[1-2]。本文以热致死小球藻为生物吸附剂,对微量 Cr^{3+} 的吸附富集过程和机理进行了研究。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 小球藻藻种 *Chlorella vulgaris* HK1,由香港大学陈峰博士提供,经驯化,采用二级放大制成实验藻种。

1.1.2 培养基 小球藻基本异养培养基以 Basal 培养基为基础添加 10 g/L 葡萄糖制成。实验培养基以此为基础,按具体需要调整。

1.1.3 试剂 Cr^{3+} 采用 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,所有试剂均为分析纯试剂。

1.2 方 法

1.2.1 Cr^{3+} 的测定方法 采用原子吸收分光光度法^[3]。文中 Cr^{3+} 的测定数据均为 3 次测定的平均值,最大相对标准偏差(RSD)为 3%。

1.2.2 藻的培养 在 30 °C、初始 pH 值 6.0 的条件下,按接种密度 10^4 个/mL 接种后摇瓶(振摇速度:150 r/min)培养。

1.2.3 藻体的处理 将培养一定时间后的小球藻藻液离心分离,蒸馏水洗 3 次后,采用 120 °C 6 h 热致死,然后冷却至室温。

1.2.4 藻体吸附 Cr^{3+} 试验 每次称取定量的死藻体加入含 Cr^{3+} 的定量水溶液中,采用振荡器振荡吸附一定时间后,移至离心管中,以 3 800 r/min 的转速离心 15 min,然后用移液管小心吸取上层清液,藻体经多次洗涤、离心后将洗涤液与前述上层清液合并,测定其 Cr^{3+} 浓度。

1.2.5 Cr^{3+} 吸附率的计算 Cr^{3+} 吸附率 $r = \frac{\rho W}{c V} \times 100\%$,式中, r 为 Cr^{3+} 吸附率(%), ρ 为藻体中 Cr^{3+} 的浓度(mg/g), W 为小球藻的干质量(g), c 为 Cr^{3+} 溶液的浓度(mg/L), V 为 Cr^{3+} 溶液的体积(L)。

第一作者:陈小霞,出生于 1975 年,现为华南理工大学 2001 级发酵工程博士研究生,主要研究方向为生物制药。E-mail: xiaoxiar@163.com,电话:020-87114881。

收稿日期:2001-10-08;修回日期:2002-05-08

2 结果与讨论

2.1 小球藻生长曲线的测定

按照 1.1.2 和 1.2.2 进行小球藻的培养,测定不同培养时间的小球藻的干质量,制作生长曲线(图 1)。

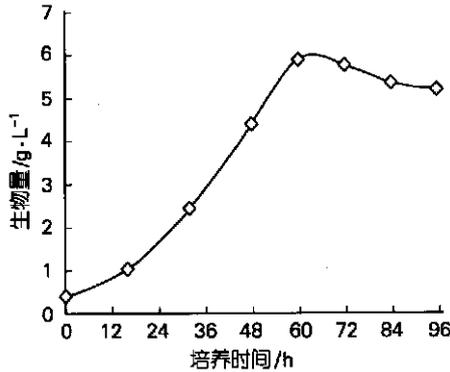


图 1 小球藻的生长曲线

Fig.1 Growth curve of *Chlorella vulgaris*

2.2 不同培养时期藻体 Cr³⁺ 吸附能力的比较

金属铬能与细胞内的配体相结合。生物体内的配体主要是蛋白质、多肽、核酸、糖(蛋白)、脂蛋白等生物大分子,此外也包括氨基酸、核苷酸、有机酸根、磷酸根以及其它有机或无机离子等小分子配体。由图 2 可见,培养早期的小球藻由于细胞中的多糖、蛋白质、脂类等有机大分子含量低,因而能参与吸附的作用基团相对较少,因此对 Cr³⁺ 的吸附能力差。而在 72 h 左右时,藻细胞内的多糖、蛋白质、脂类等有机大分子含量达到最高值,此时显微镜下观察,藻细胞大而饱满,内含物多,有利于吸附。藻体培养 84 h 后,吸附能力下降,原因是此时细胞已衰老,容易裂解,产生碎片,虽然这时有些作用基团外露,有利于增加藻细胞与 Cr³⁺ 的接触面积,但同时由于大量的有机分子释放,造成作用基团减少,吸附量下降。

2.3 pH 对 Cr³⁺ 吸附率的影响

由图 3 可见,低 pH 条件下,藻体对 Cr³⁺ 几乎没有吸附作用,而随着 pH 的升高,在 pH 2.5 ~ 5.0 范围内 Cr³⁺ 吸附率急剧上升,在 pH 5.0 时, Cr³⁺ 吸附率可达到 80.3%。而在 pH ≥ 5.5 时, Cr³⁺ 易出现沉淀,故 Cr³⁺ 的吸附只能在酸性范围内进行。这一点与大多数重金属的生物吸附相同。最初,人们认为在较高 pH 条件下,重金属可能在细胞内或细胞壁上通过一种结合吸附的机理被吸附^[4],而在实验中出现的随着重金

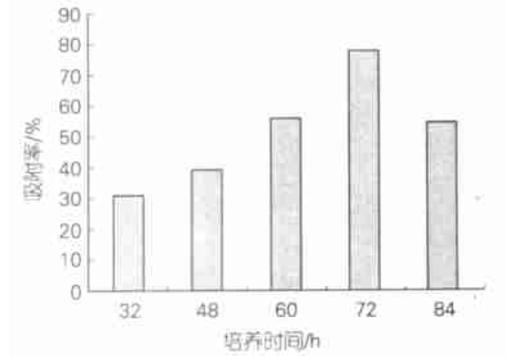


图 2 不同培养时期藻体 Cr³⁺ 吸附能力的比较

Fig.2 Comparison of the bioadsorption capacity of dead *Chlorella vulgaris* harvested at different period

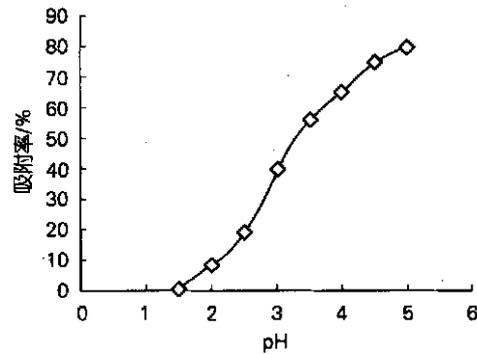


图 3 pH 对死体藻吸附 Cr³⁺ 的影响

Fig.3 Effect of pH on biosorption of Cr³⁺

属离子的吸附,溶液 pH 显著下降的现象说明,在 Cr³⁺ 的吸附过程中可能还有另一种重要的吸附机理:离子交换机制,即在质子和 Cr³⁺ 之间存在着一种离子交换机制。藻体细胞壁上含有的 RCOOH 基团可能是离子交换的重要场所,此外,还有一些有关的酸性基团如 RCO₃⁻、RNH、RNH₂ 等都可能参与此交换反应。因此,藻体可看作一种天然的离子交换材料。它可能含有一些弱酸和弱碱基团,符合酸碱平衡机理。在 pH 2.5 ~ 5.0 范围内,对 Cr³⁺ 的吸附主要由弱酸基团的离解状况决定。所以在较低 pH 条件下,不利于 Cr³⁺ 的吸附。

2.4 藻浓度对 Cr³⁺ 吸附率的影响

由图 4 可见,在藻体浓度 1 ~ 2 g/L 范围内,藻体有较高的利用率。随着藻浓度的继续升高,吸附率并

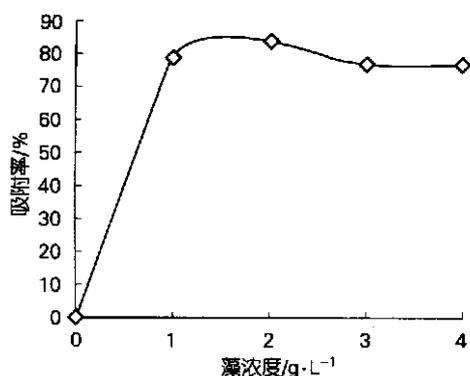


图4 藻浓度对 Cr³⁺ 吸附率的影响
Fig.4 Effect of concentration of *Chlorella vulgaris* on biosorption of Cr³⁺

没有升高,反而略有下降,这可能是因为随着单位体积藻含量的升高,藻体易聚集在一起,减少了与藻液中 Cr³⁺ 的接触表面积,不利于吸附,因而 Cr³⁺ 的吸附率没有出现预期的上升现象。

2.5 Cr³⁺ 浓度对 Cr³⁺ 吸附率的影响

配制不同 Cr³⁺ 含量的溶液,吸附 40 min 后测其 Cr³⁺ 的残余量以及吸附率。由图 5 可见,随着 Cr³⁺ 浓度增加,单位重量藻的 Cr³⁺ 吸附量呈上升趋势,但其 Cr³⁺ 吸附率却急剧下降。Cr³⁺ 浓度为 100 mg/L 时,其吸附率仅达到 28% 左右。若想增大其吸附率,则必须增加藻的使用量。造成这种现象的主要原因是由于在 Cr³⁺ 的生物吸附过程中存在一种平衡机制。在吸附的过程中存在两相:固相(热致死小球藻藻体)、液相(Cr³⁺ 的水溶液)。由于吸附剂对所吸附的离子的亲和性,离子首先到达吸附剂的表面,然后再根据各种物理的或化学的机制进一步吸附。结果,在游离的离子(溶液中的离子)与被吸附的离子之间逐渐达到一种动态平衡,存在一平衡浓度 G 。同样,在以热致死小球藻作为生物吸附剂对 Cr³⁺ 的吸附中也存在这种平衡机制。小球藻对 Cr³⁺ 的吸附量 q 和 G 之间存在一函数关系,而 Freundlich 模型¹⁵ 可以用来描述这种关系,因此,从某种意义上说,生物吸附剂具有合成吸附剂的某些特性。

Freundlich 模型: $q = KC^{1/n}$ 。

式中, q 为吸附量(mg/g), G 为平衡浓度(mg/L), K 和 n 为常数。

K 和 n 可通过藻体对 Cr³⁺ 的吸附量 q 与溶液中 Cr³⁺ 的平衡浓度 G 之间的实验数据,以吸附量 q 为

纵坐标,平衡浓度 G 为横坐标作曲线图,然后通过线性回归的方法加以求出。从图 6 可得, $K = 5.3369$, $n = 1 / 0.3803 = 2.6295$, $R^2 = 0.9974$, 可见具有较高的拟合度。则 Freundlich 模型方程为: $q = 5.3369 G^{1/2.6295}$ 。

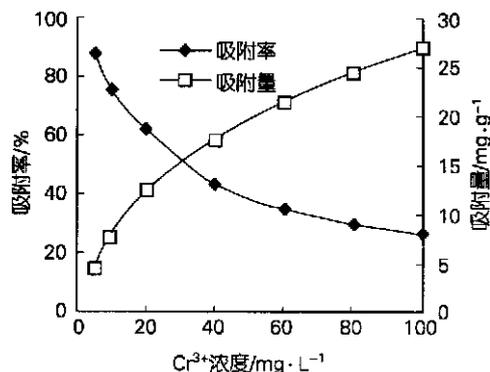


图5 溶液中 Cr³⁺ 浓度对 Cr³⁺ 吸附率的影响
Fig.5 Effect of the concentration Cr³⁺ of on biosorption ratio

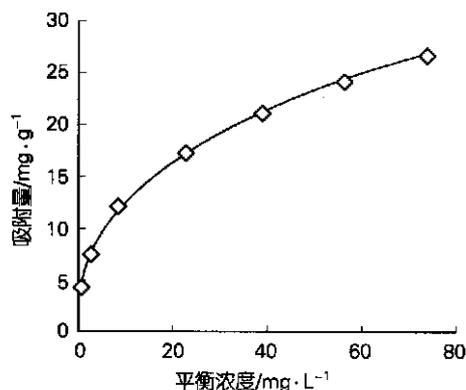


图6 Freundlich 模型拟合曲线
Fig.6 Curve of Freundlich model

2.6 热致死小球藻吸附 Cr³⁺ 的动力学

由图 7 可见,在生物吸附的起始阶段,藻体对 Cr³⁺ 的吸附较快, Cr³⁺ 的去除率与吸附时间几乎成正比关系。在前 10 min 内,藻对 Cr³⁺ 的吸附速率较大,在 40 min 左右时达到最大吸附量。此时藻体的吸附容量基本达到饱和,其后随着吸附时间的延长, Cr³⁺ 的吸附量不再增加。

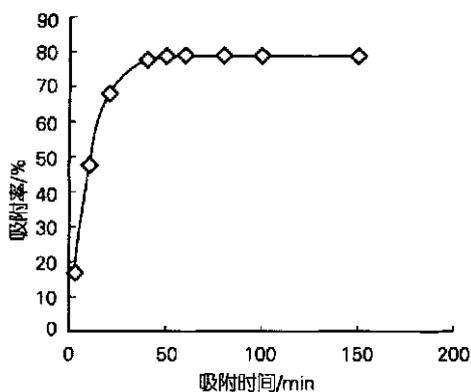


图 7 热致死小球藻吸附 Cr³⁺ 过程曲线

Fig.7 Curve of the biosorption of Cr³⁺ by dead *Chlorella vulgaris*

3 结论

上述研究表明,热致死小球藻可以有效吸附污水

中的 Cr³⁺,有望应用于回收处理工业污水中的微量铬和其他重金属元素。但热致死小球藻吸附 Cr³⁺的机理和工业化应用尚待进一步研究。

参考文献

- 1 Matheickal J T, Yu Q M. Biosorption of lead(II) and copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology*, 1999, 69 (3) : 223-229
- 2 Leusch A, Holan Z R, Volesky B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of marine algae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1995, 62 (3) : 279-288
- 3 张剑荣,戚 苓,方惠群编. 仪器分析实验. 北京:科学出版社,1999. 54-55
- 4 Crist R H. Interaction of metals and protons with Algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by Protons. *Environ Sci Tech*, 1990, 24: 337-342
- 5 姜志新,湛竟清,宋正孝编著. 离子交换分离工程. 天津:天津大学出版社,1992. 225-236

A STUDY ON BIOACCUMULATION OF CHROMIUM (III) WITH THERMAL-KILLED *Chlorella vulgaris*

CHEN Xiao Xia LIANG Shi-Zhong WU Zhen-Qiang WU Hai-Zhen

(The College of Food Engineering and Biotechnology, South China University of Technology, Guangzhou, 510640)

Received: Oct., 8, 2001

Key Words: *Chlorella vulgaris*, Chromium (III), Bioaccumulation, Thermal-killed

Abstract

The bioaccumulation of trace chromium (III) with thermal-killed *Chlorella vulgaris* and its mechanism were studied in the thesis. The results showed that, the thermal-killed *Chlorella vulgaris* had the best capacity to absorb bioaccumulate chromium (III) when it was cultured for 72 hours before harvest; when pH was between 4.5 and 5.0, and the concentration of alga was between 1 g/L and 2 g/L, the dead alga were more competent to bioadsorb chromium (III); with increasing the chromium (III) concentration, the adsorbed chromium (III) concentration of alga increased, but the adsorption ratio of chromium (III) decreased sharply; Freundlich model could be introduced to describe the biosorption of chromium (III) by the thermal-killed alga, and the simulated formulation was as follow, $q = 5.3369 C^{1/2.6295}$, $R^2 = 0.9974$; at the beginning of the biosorption, the adsorbing rate for chromium (III) was considerably high, and the adsorbed chromium (III) concentration was the highest when the adsorbing time was 40 minutes.

(本文编辑:张培新)