

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

潘进芬 林荣根:

海洋微藻吸附重金属的机理研究*

STUDIES ON HEAVY METAL ADSORPTION BY MARINE ALGAE

环境污染中所说的重金属主要是指汞、镉、铅、铬和类金属砷等生物毒性显著的元素,以及 Mn、Mo、Ni、Cu、Co、Sn 等元素^[4]。对于富含重金属的工业废水,已有多种方法进行处理,如中和凝聚沉淀法、高分子重金属捕集剂法、硫化物沉淀法及铁氧体法等。这些治理方法总的来说可分为两类:(1)使重金属转变成不溶化合物,这一类方法应用较广,但回收重金属较复杂,运行费用高。(2)废水中的重金属在不改变其形态的条件下进行浓缩分离,这一类方法易于回收重金属,但技术要求较高,得到的浓缩产物大部分难以回收,需再进行无害化处理(如水泥固化、烧结固化、沥青固化等处理),使重金属不易浸出,以杜绝再次污染环境。面对这些缺点,近年来才发展起来的利用藻类吸附回收废水中金属离子的技术可以大有作为,其优点:(1)原料廉价易得;(2)特别适合于低浓度;(3)不产生二次污染;(4)吸附容量大,去除效率高;(5)良好的选择性;(6)吸附的金属易于洗脱,利于吸附材料的重复利用和金属的回收;(7)应用范围广,pH 值和温度条件范围宽(4~90℃)。除可用于废水和应用水中的金属处理外,还可用来处理有机污染物及放射性废水。

人们早在 60 年代就认识到藻类可以吸收富集水体中的金属等

现象,但利用藻类来吸附废水中的有毒重金属并加以回收利用,从而达到改善环境、回收资源的目的,则是近 10 年的事,而且往往重于实际应用,较少进行机理的研究。

1 生物吸附材料

近十几年来,人们曾选择藻类、菌类、酵母及少数高等植物作吸附材料,进行有毒重金属(如 Cu、Cd、Pb、Hg 等)、放射性金属(U、Ra、Th 等)及有重要价值的金属 Au、Ag、Co、Pt 等的吸附研究。发现所有微生物中,藻类是最容易观察的,因此常用来指示水体、生态系统及营养条件的变化。最近研究表明藻类细胞具有较高的吸附性能,可筛选适宜的藻类做为吸附剂的生产原料。如海藻,原材料广泛且易收集,而且可在适宜的条件下进行人工培养。

Kuyucak 和 Volesky 1989 年对红藻门、绿藻门、褐藻门及一些真菌的吸附性能进行了探索,他们从吸附等温线上看出,褐藻门生物吸附性能很好,尤其是其中的泡叶藻(*Acophyllu nodosum*),其最大吸附量达到 156 mg/g 干重,高于离子交换树脂 Dadiite C20。Fahrman 等 1993 年研究了分属不同门类的 15 种微生物体对 Cd(II)的吸附性能,发现其中 11 种比普通的吸附剂要好,尤其是褐藻门生物。这一结果

与 Kuyucak 等的发现相同。Holan 等 1993 年测定了褐藻门中的马尾藻(*Sargassum natans*)、墨角藻(*Fucus vesiculosus*)、泡叶藻(*A. nodosum*)对 Cd(II)的吸附。结果表明,泡叶藻(*A. nodosum*)对 Cd(II)的吸附性能最好,在 pH 3.5 时达到 Cd(II) 100 mg/g 干重。Winter 等人 1994 年采用褐藻门的长囊水云(*Ectocarpus siliculosus*)吸附 Cd(II),达到了 41 mg/g 干重。Holan 和 Volesky 用褐藻门的墨角藻(*F. vesiculosus*)吸附 Pb 达到 370 mg/g 干重。莫健伟等^[2]研究了在 Cu(II)的协同下,绿藻对双偶氮染料的去色,认为绿藻的脱色再生性能很好,可同时去除印染废水中的重金属离子和染料颜色。在 pH = 6~7 时,绿藻能很好地去除重金属离子,且 86% 以上的吸附属于快吸附。莫健伟等^[3]同年还报道了对重金属离子去除能力:绿藻 > 马尾藻 > 茶叶 > 鼠尾藻。

早在 50 年代 Rice 等对比了死亡藻细胞和活藻细胞对金属的吸附,发现死亡的藻细胞对金属有更强的吸附能力,而且也更适于应用。Tsezos and Volesky 在 1981 年、Nourbakhsh 等在 1994 年也证实死

* 国家自然科学基金资助项目 29677020 号。

收稿日期:1999-01-20;

修回日期:1999-04-20



亡藻细胞具有和活细胞相同甚至更佳的吸附性能。人们发现活体藻细胞对金属的富集系数 (CF) 随着藻类暴露时间的增加而减少,这主要是由于藻类细胞可将细胞内金属离子通过代谢排出体外。在用藻类活细胞和预先用热水杀死的细胞对铜进行吸附的对比实验中,尽管最终吸附量相同,但死亡细胞的吸附速度大于活细胞。进一步研究证明,活细胞在有毒环境中可以增强其耐受力,而这种适应了有毒环境的藻细胞对铜的吸附量要比正常细胞对铜的吸附量小 5 ~ 10 倍。

总结已有的研究结果,可以确定不同的生物物种的吸附能力存在较大差别。如果以对某种金属的饱和吸附容量^[10]超过 100 mg/g 干重作为衡量标准,则以下几种生物有进一步研究的必要并可能有实际应用价值:

Ascophyllum nodosum
泡叶藻
Aspergillus niger
曲霉菌
Bacillus subtilis
枯叶芽孢杆菌
Fucus vesiculosus
墨角藻
Penicillium chrysogenum
产黄青霉
Rhizopus arrhizus
少根根霉
Saccharomyces cerevisiae
酿酒酵母
Sargassum natans
马尾藻
Streptomyces longwoodensis
链霉菌

2 机理研究

2.1 国内外现状

Fourst 和 Volesky^[6]认为吸附

的基本机理是金属阳离子与藻细胞功能基之间的表面络合作用,而藻细胞中藻酸盐所含的羟基、氨基、羧基等在吸附中起重要作用。文献报道在细胞和金属离子接触时,金属离子与细胞壁或膜发生作用,如红藻和褐藻细胞壁上的多糖可以和阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等发生作用;还将藻酸对二价离子的结合顺序作了总结: $\text{Pb} \geq \text{Cu} \geq \text{Ba} \geq \text{Sr} \geq \text{Ca} \geq \text{Co} \geq \text{Ni} \geq \text{Zn} \geq \text{Mn} \geq \text{Mg}$ 。

自 1881 年以来,人们对藻酸盐的化学组成和结构方面进行了大量工作,现已确知,藻酸盐是由 1,4 β -D 甘露糖醛酸 (M) 及 α -L 古罗糖醛酸 (G) 两种酸性单糖无序排列的线型缩合高聚物。Kuyucak 和 Volesky 在研究 *Ascophyllum nodosum* 对 $\text{Co}(\text{II})$ 的吸附中发现,当提取了藻酸盐后细胞壁中 $\text{Co}(\text{II})$ 的沉积显著减少,由此他们认为细胞壁中的藻酸盐起着重要的吸附作用。Fourst 和 Volesky^[6]在研究中发现富含 M 单元的藻类易于吸附 Cd,而富含 G 单元的藻类易于吸附 Ca。但到目前为止,尚未研究出金属吸附和藻酸盐组成成分的明确关系。除了表面络合作用外,人们认为离子交换也是吸附中的一个重要因素。Chen 等^[5]研究了藻酸钙对铜的吸附,发现吸附过程中,释放进入溶液中的钙离子浓度与被吸附除去的铜离子量并不相等,如在 pH 为 5.27 时,释放出的钙离子浓度为 1.89 mmol/L,而被吸附的铜离子量为 0.09 mmol/L。由此他们认为钙离子进入溶液并非由于和铜离子进行了离子交换,而是由于溶解及与 H^+ 或 Na^+ 等电解质离子的交换。而 Crist 等 1994 年在藻酸钙对铜的吸附试验中发现,释放出的钙离子量于被吸附的锌离子

量相等,即吸附过程符合离子交换。但 Chen 等^[5]提出,在高 pH 条件下,离子交换将是一个重要因素。文献中大多认为褐藻对于重金属的吸附作用主要归因于褐藻细胞壁的主要成分——褐藻胶的离子交换性质。莫健伟等^[3]研究了绿藻、马尾藻、鼠尾藻和茶叶对重金属的吸附,认为海藻表面带有负电荷基团,可以对溶液中的阳离子产生离子交换导致的吸附作用。

Schiewer 和 Volesky^[8]报道,马尾藻对金属离子的吸附位点有两类,即弱酸吸附位点和强酸吸附位点。Ke 等 1994 年在研究 *Datum imixia* 吸附 Ag^+ 时发现 Ag^+ 的吸附与 pH 的关系和 Ag^+ 的浓度密切相关,并提出这是因为 Ag^+ 的吸附有两类吸附位点,即 pH 相关位点和 pH 不相关位点。而 Green 等 1987 年对藻体的吸附研究中,未发现这个现象,这是因为试验中 Ag^+ 的初始浓度很低(0.1 mmol/L)。这两类吸附位点中,pH 相关位点对离子的亲和力较弱,但获得性较高;而 pH 不相关位点对离子的亲和力较强,但获得性较低,在 0.1 mmol/L Ag^+ 溶液中即达到饱和。

2.2 吸附影响因素

2.2.1 pH 的影响 pH 是影响吸附的重要因素。表面电位的检测显示藻细胞表面的自由位点数是受 pH 控制的。实验证明,当 pH 值升高时,藻酸盐的吸附位点电负性增强,因而对阳离子的吸附性能得到提高^[7]。Chen 等 1993 年与 Schiewer 和 Volesky 1994 年注意到 pH 升高,负电荷位点数增多,从而去除率升高。但是,当 pH 过高时,金属离子在水中将被各种阴离子包围,形成带负电的基团,亦不易

和负电位吸附位点结合,所以过高 pH 也将使金属去除率降低。因而存在一个适中的 pH 范围,使吸附性能达到最佳。

Darnall 等 1986 年以小球藻 (*Chlorella Vulgaris*) 冻干生物体进行实验,发现可以通过控制 pH 实现选择吸附,并根据藻体整合金属的最佳 pH 条件,将测试金属离子分为 3 组:(1) Fe^{3+} , Al^{3+} , 在 $\text{pH} \geq 5$ 时被吸附,且被吸附的金属在 $\text{pH} < 2$ 的酸液淋洗下来;(2) PtCl_4^{-} , CrO_4^{-} , SeO_4^{-} , 在 $\text{pH} < 2$ 时被吸附;(3) Ag^{+} , Hg^{2+} , AuCl_4^{-} , 均对 pH 不敏感。

2.2.2 离子强度的影响

Chen 等^[5]研究了离子强度对吸附的影响,研究结果表明,离子的最大去除率是与离子强度密切相关的,并得出与前人相同的结论,认为离子强度降低,则去除率提高。试验中以高氯酸钠调节离子强度 I 分别为 0.005、0.05、0.5 mol/L,发现 I 自 0.5 降至 0.005 时,去除率由 80% 提高到了 95%。Chang 和

Hong 1994 年在研究汞的吸附时也有相同的发现。从这些试验结果可以推断出,在藻类对金属的吸附中,金属离子与其他离子之间对功能基的竞争是重要因素。当 pH 一定时,功能基吸附位点数确定,随着离子强度的提高,金属离子获得的吸附位点数减少,因而去除率提高。而水合氧化物吸附金属离子时则相反,其去除率随着离子强度的提高而提高。因为水合氧化物吸附金属离子关键是静电双电层的生成。

2.3 吸附动力学研究

已有的研究认为,藻类对重金属的吸附过程分为两步,即快速的物理吸附和较慢的化学吸附。Volesky 1993 年用酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 吸附 Cd 时,发现 75% 的吸附量是在前 5 min 内完成的。Low 等 1994 年在用 *Eichhornia crassipes* 吸附铜时发现在前 10 min 内吸附速度很快;Corder 和 Reeves 1994 年报道, *Anabaena flosaueae* 在 3 h 之内达到对 N 的

饱和和吸附。

目前的结果认为,吸附是一级反应,即与金属离子的浓度成正比。Kuyucak 等 1989 年探索了红藻门、绿藻门、褐藻门的藻类及一些真菌的吸附性能,测定了吸附动力学参数,结果表明吸附是一级反应, $k = 0.065 \text{ min}^{-1}$, $n = 0.93$ 。这在 Aksu 和 Kustal 1991 年用 *C. vulgaris* 冻干生物体研究 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 的吸附试验中得到证实,他们指出,在饱和吸附范围内,吸附量随金属离子浓度的增加 (6~100 mg/L) 而增加,但超过一定浓度范围后,吸附量会下降。从以上可见,吸附剂与离子之间的作用多种多样,这为研制开发一系列适合实际需要的吸附剂提供了可能。同时,这些结果也表明,有关藻类吸附金属离子的机理研究还很不完整,缺乏系统性,有的结果甚至互相矛盾。国内对于机理的研究更是欠缺,大多是重金属生物毒性的研究,生物吸附机理的研究很少。而吸附机理弄不清楚,就大大影响了

表 1 吸附机理的现代研究手段

方法与手段	研究目标	文献举例
电子显微镜	吸附前后细胞的状态变化	Volesky 等 (1993), 酿酒酵母 (<i>S. cerevisiae</i>) 吸附 Cd(II)
X 射线能量散射分析 (EDAX)	定性分析元素的存在 (与电镜配合使用)	Kuyucak 等 (1989), 泡叶藻 (<i>A. Nodosum</i>) 吸附 Co(II)
X 射线衍射分析	晶体结构分析	Kuyucak 等 (1989), 泡叶藻 (<i>A. Nodosum</i>) 吸附 Co(II)
X 射线光电子光谱法 (XPS) 核磁共振法 (NMR) 电子顺磁共振 (EPR)	微生物体细胞表面的化学分析 自旋核的化学环境检测 物质的三维构象	Ting 等 ^[9] , 小球藻 (<i>C. Vulgaris</i>) 吸附 Au Majadi 等 (1990), Cd(II) 的吸附 Tsezos 等 (1986), 几丁质-U-Cu 吸附体系
红外光谱 (IR, FTIR)	鉴定吸附功能基及微藻体-金属离子 之间的作用力性质	Ting 等 ^[9] , 小球藻 (<i>C. Vulgaris</i>) 吸附 Au
激光衍射法	吸附剂表面积测定	Fahrmann 等 (1993), 15 种生物吸附剂 对 Cd(II) 的吸附性能



藻类作为生物吸附剂的进一步开发和利用,更影响了高性能、高选择性吸附剂的开发和利用。因而这方面需要开展更深入、更细致的工作。

2.4 主要研究手段

因为研究的目的不同,研究者采取的方法和手段也不同。表1对最近几年来机理研究的主要手段做一总结。

2.5 吸附模型

对于吸附现象,Langmuir早在本世纪初就研究过并提出了著名的Langmuir方程。许多实验证明,该方程能很好地拟合吸附过程^[1]。近年来吸附研究得到迅速发展,人们提出很多新吸附模型。Konishi 1992年等通过实验总结认为反应中,金属离子的扩散是个快速的过程,可以忽略,因而以反应控制模型来描述吸附过程。相反,Chen等1993年认为扩散才是速控步骤,因而以扩散控制模型来描述吸附过程。这些模型在研究者特定的实验条件下,可以得到令人满意的拟合结果,但是都不能就环境因素(如pH,离子强度等)对吸附的影响作出预测。Yacoui和Tien^[7]建立了

一个新的吸附模型,即KINEQL模型。这个模型不仅可以解决反应控制过程和扩散控制吸附过程的平衡问题,而且可以解决其动力学问题。在Chen等的实验中,通过实验数据和模型预测结果的对照,验证了KINEQL模型可以很成功地预测pH对金属离子吸附的影响。

3 前景展望

利用藻类吸附回收废水中金属离子的技术作为一种生物吸附方法是近年来发展起来的,目前国外研究较多一种处理重金属污染的新方法,因其特有的优点而十分值得推广应用。自90年代开始,世界少数国家如美、俄、日等国,采用生物吸附法处理电镀废水,已取得成效,并开始在工业上初步应用。藻类的应用前景十分广阔。除可用来处理废水和应用水中的金属外,还可以用来处理有机污染物及放射性废水,甚至可以用来处理回收海水中的金属。所以,对藻类吸附及回收工业废水中的金属的研究,不仅具有理论意义,而且还有广泛的应用前景。此方面的深入研究无疑具有很高的经济价值和社会效

益。

参考文献

- 1 林荣根等.海洋环境科学,1998,17(2):8~11
- 2 莫健伟,姚兴东等.中国环境科学,1997,17(3):113~116
- 3 莫健伟,姚兴东等.中国环境科学,1997,17(3):241~243
- 4 刘静宜等.环境化学.北京:中国环境科学出版社,1987.123~132
- 5 Chen, J. P., Fany Tendeyong, . *Environ. Sci. Technol.*, 1997. 31: 1 433~1 439
- 6 Fourest, E., Volesky, B., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1997. 67: 215~226
- 7 Schiewer, S., Volesky, B., *Environ. Sci. Technol.*, 1995.29(12): 3 049~3 058
- 8 Schiewer, S., Volesky, B., *Environ. Sci. Technol.*, 1996.30(10): 2 921~2 927
- 9 Ting, Y. P., et al., *J. Appl. Phycol.*, 1995. 7: 97~100
- 10 Volesky, B., Holand, Z., R., *Biotechnol. Prog.*, 1995. 11: 235~250

(本文编辑:张培新)