

黑藻吸附 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的拓展 Langmuir 模型研究

李国新, 李庆召, 薛培英, 颜昌宙, 高亚杰

(中国科学院城市环境与健康重点实验室, 中国科学院城市环境研究所, 福建 厦门 361021)

摘要:运用沉水植物修复低浓度重金属污染是一种廉价和清洁的技术。采用摇床振荡试验方法,研究了不同 pH 条件下,沉水植物——轮叶黑藻鲜样对重金属镉和铜的吸附特征。结果表明,pH 值对吸附结果影响较大,黑藻对镉和铜的吸附,最适宜的 pH 值分别为 7.0 和 5.0。在选用的 3 个拓展 Langmuir 模型中,模型 A 拟合效果最好,模型 B 大大低估了黑藻对重金属镉和铜的吸附能力,模型 C 则略偏高,表明沉水植物黑藻对重金属镉和铜的吸附与离子所带电荷关系不大,且没有产生吸附剂-重金属- H^+ 的复合式吸附产物(BMH)。运用模型 A 的回归参数,绘制的三维吸附网格图清晰阐明了不同 H^+ 浓度下,黑藻对重金属镉和铜的吸附曲面特征。拓展 Langmuir 模型 A 的计算值与实测值的对比表明: $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_0 \leq 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,78%的镉吸附量计算值与实测值偏差控制在 22%以内,90%的铜吸附量计算值与实测值偏差控制在 10%以内。研究不同 pH 条件下黑藻对镉和铜的生物吸附特征,将有助于对沉水植物修复低浓度重金属污染技术的理解和规范。

关键词:黑藻;镉;铜;生物吸附;pH 值;拓展 Langmuir

中图分类号:X172 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)01-0145-07

Extended Langmuir Models for Cd^{2+} and Cu^{2+} Biosorption by *Hydrilla Verticillata*

LI Guo-xin, LI Qing-zhao, XUE Pei-ying, YAN Chang-zhou, GAO Ya-jie

(Key Lab of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: Using submerged aquatic plant is a cheap and clean technique to remediate contaminated water with low concentrations of heavy metals. Biosorption of both cadmium and copper by fresh tissues of *H. verticillata*, a submerged aquatic plant, was investigated in aqueous solution at various initial pH values. We found the biosorption process was strongly pH-dependent and the optimum pH value of adsorption was determined as 7.0 for cadmium ions, and 5.0 for copper ions, respectively. Of three selected extended Langmuir models, the fitting results of model A were the best. In contrast to model A, the adsorption capacity of *H. verticillata* was largely undervalued by the model B, and slightly overrated by the model C. This result indicated that the sorption of *H. verticillata* for cadmium and copper was independent on the valency charge of heavy metals, and no further interactions occurred to form the complex of biosorbent-metal- H^+ (BMH). Three-dimensional biosorption surfaces were plotted by using the regression parameters of extended Langmuir model A, which clearly illustrating the characteristics of *H. verticillata* biosorption for cadmium and copper ions at different pH values. The comparison of theoretical q values and experimental q values showed that; when C_0 was between $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a relative error between 78% of theoretical q values and experimental q values was within 22% for cadmium, and a relative error between 90% of theoretical q values and experimental q values was within 10% for copper. This research provides a case study on cadmium and copper biosorption by *H. verticillata* at different pH values, which might improve our knowledge of understanding and regulating submerged aquatic plant for remediation of water pollution with low concentrations of heavy metals.

Keywords: *H. verticillata*; cadmium; copper; biosorption; pH; extended Langmuir model

生物吸附法是一种新兴的重金属废水处理技术,尤其适宜低浓度($<100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)重金属废水的处理^[1],

其吸附剂通常包括微生物、有机物、动植物死的或活的生物体等^[2-7]。植物材料作为一种有竞争力的、潜在的生物吸附剂受到关注,如光叶眼子菜(*Potamogeton lucens*)、龙须眼子菜(*Potamogeton pectinatus*)、凤眼莲(*Eichhornia crassipes*)、*Myriophyllum brasiliensis*、穗花狐尾藻(*Myriophyllum spicatum*)、金鱼藻(*Ceratophyllum demersum*)等^[8-13]。国内外一些学者对水生植物去

收稿日期:2009-04-22

基金项目:国家自然科学基金面上项目(20777059)

作者简介:李国新(1981—),男,湖北公安人,博士研究生,主要研究方向为城市水环境生态与修复。E-mail:Thomaskiki@163.com

通讯作者:颜昌宙 E-mail:czyan@iue.ac.cn

除重金属的吸附容量和特征参数进行了实验研究,表明沉水植物可作为生物吸附剂去除污染水体中的重金属,但以往这方面的模型研究大多主要针对植物材料的吸附动力学和吸附平衡方程(Langmuir 模型, Freundlich 模型)等。工业废水 pH 值变化大,不同 pH 条件下的吸附平衡需用多个 Langmuir 方程来描述,而拓展 Langmuir 模型仅用一个方程便可表示不同 pH 条件下的吸附平衡特性。系统研究 pH 值对沉水植物吸附重金属的影响及对拓展 Langmuir 模型的研究未见报道。

因此,本研究的目的是:(1)掌握 pH 值对沉水植物(轮叶黑藻)吸附重金属镉和铜的影响,确定最佳生物吸附条件;(2)选择适宜的拓展 Langmuir 模型,确定不同 pH 值条件下重金属污染水体的生物吸附特征,同时为进一步了解重金属生物吸附提供资料。

1 试验材料和方法

1.1 材料制备

选取常见的沉水植物(轮叶黑藻)作为试验材料,在实验室培养 2 周后,截取新鲜健康、形态较一致的约 10 cm 长的顶枝(未粉碎),用 3% 的盐酸溶液浸洗后再用去离子水冲洗,晾干植物表面水分后备用。

将分析纯 CdCl₂·2.5H₂O 和 CuSO₄·5H₂O 分别配制成金属离子浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 的储备液,置于 1 000 mL 容量瓶中(25 ℃)备用。

1.2 试验方法

取 150 mL 初始重金属浓度为 2、4、8、16、24、36、72 mg·L⁻¹ 的溶液于一系列的 250 mL 锥形瓶中,用 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸、0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 值,最后加入 0.25 g 沉水植物(以干重计),试验过程中不再调节 pH 值。将反应器(250 mL 锥形瓶)放在摇床中振荡(200 r·min⁻¹, 25 ℃±1 ℃),120 min^[12]后达到平衡,将锥形瓶内溶液过滤,使植物从溶液中分离,用原子吸收分光光度计(Model SolaarM, Thermo Electron, USA)测定滤液中重金属浓度。试验均设置 3 个平行,同时进行一系列未加植物材料的对照控制试验,以检测玻璃容器的器壁是否存在重金属的吸附和水解沉淀。对照试验结果表明,试验容器(锥形瓶)的器壁没有吸附重金属,也没有产生水解沉淀现象。

1.3 数据处理

试验结果均用平均值表示,标准误差<7%。

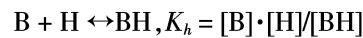
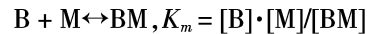
沉水植物样品对重金属单位吸附量的计算方法为:

$$q = (C_0 - C_t) \cdot V / W \quad (1)$$

式中: q 为 120 min 后沉水植物(轮叶黑藻)对重金属(Cd²⁺和 Cu²⁺)的单位吸附量,mg·g⁻¹; C_0 为溶液初始重金属浓度,mg·L⁻¹; C_t 为 120 min 后溶液中的重金属浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液体积,L; W 为植物样品的干重,g。

1.4 拓展 Langmuir 模型简介

模型 A:在重金属-H⁺的混合系统中,如果吸附剂对重金属的吸附可表示为 BM,对 H⁺的吸附可表示为 BH,同时吸附平衡可表示为:



此时,吸附剂对重金属的吸附量可表示为:

$$q = \frac{(q_{\max} / K_m) \cdot C_f [M]}{1 + (1 / K_m) \cdot C_f [M] + (1 / K_h) \cdot C_f [H]} \quad (2)$$

模型 B:考虑了重金属价电荷对其吸附的影响,在吸附剂单层的吸附位点上,整体电荷保持不变。因此,二价金属离子的吸附可表示为 BM_{0.5},H⁺的吸附则可表示为 BH₀。此时,吸附剂对二价重金属离子的吸附量可表示为^[14]:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot \{(1 / K_m) \cdot C_f [M]\}^{1/2}}{1 + \{(1 / K_m) \cdot C_f [M]\}^{1/2} + (1 / K_h) \cdot C_f [H]} \quad (3)$$

模型 C:如模型 A 所述,重金属和 H⁺的吸附可表示为 BM 和 BH,同时,由于吸附间的相互竞争作用,产生中间体 BMH^[15]。此时,吸附剂对重金属的吸附量可表示为:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot C_f [M] \cdot \{(1 + (K_m / K) \cdot C_f [H])\}}{K_m + C_f [M] + (K_m / K_h) \cdot C_f [H] + 2(K_m / K) \cdot C_f [H]} \quad (4)$$

式中: q 为重金属离子的吸附量,mmol·g⁻¹; $q_{\max}$ 为理论最大吸附量,mmol·g⁻¹; $C_f [H]$ 为 H⁺浓度,mmol·L⁻¹; $C_f [H]$ 为重金属离子浓度,mmol·L⁻¹; K_m 、 K_h 和 K 均为常量。

运用 Sigmaplot 10.0 软件非线性回归各模型方程,回归结果($q_{\max}$ 、 K_m 、 K_h 、 K 及其标准偏差 $S.E.$ 和变异系数 CV)见表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附量的影响

pH 值是影响重金属生物吸附的主要因素之一。不同 pH 条件下(对镉而言,pH=2.0~7.0;对铜而言,pH=2.0~6.0),黑藻对重金属镉和铜的吸附量如图 1 所示。

从图 1 可以看出,沉水植物黑藻可以有效吸附重金属镉和铜。植物结构的复杂性致使其有多种吸附重金属的途径,生物材料吸附重金属的机理包括沉淀、物理吸附、离子交换和官能团络合作用等^[14]。Davis 的

表 1 拓展 Langmuir 模型回归结果

Table 1 Fitting results of extended Langmuir models for heavy metal and *H. verticillata* system

材料	模型	参数	$q_{\max}/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_m/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_h/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^2$
黑藻和镉 (pH=2.0~7.0)	A	数值	0.33	0.04	0.03	
		S.E.	0.02	6.18e-3	8.61e-3	
		CV/%	6.11	15.21	26.50	
	B	数值	0.09	2.13e-6	7.58e+4	
		S.E.	0.02	2.04e-5	3.39e+11	
		CV/%	2.75	958.40	4.48e+8	
	C	数值	0.33	0.04	0.03	4.07e+4
		S.E.	0.02	6.26e-3	9.67e-3	7.96e+9
		CV/%	6.21	15.41	29.74	1.96e+7
黑藻和铜 (pH=2.0~4.0)	A	数值	0.40	0.08	0.59	
		S.E.	0.03	0.02	0.22	
		CV/%	8.95	26.70	37.01	
	B	数值	0.13	8.59e-6	1.87e+6	
		S.E.	0.03	5.06e-5	7.13e+13	
		CV/%	21.76	5.89e+2	3.82e+9	
	C	数值	0.44	0.10	0.04	0.03
		S.E.	0.02	0.01	7.26e-3	8.17e-3
		CV/%	4.68	11.54	19.79	21.87

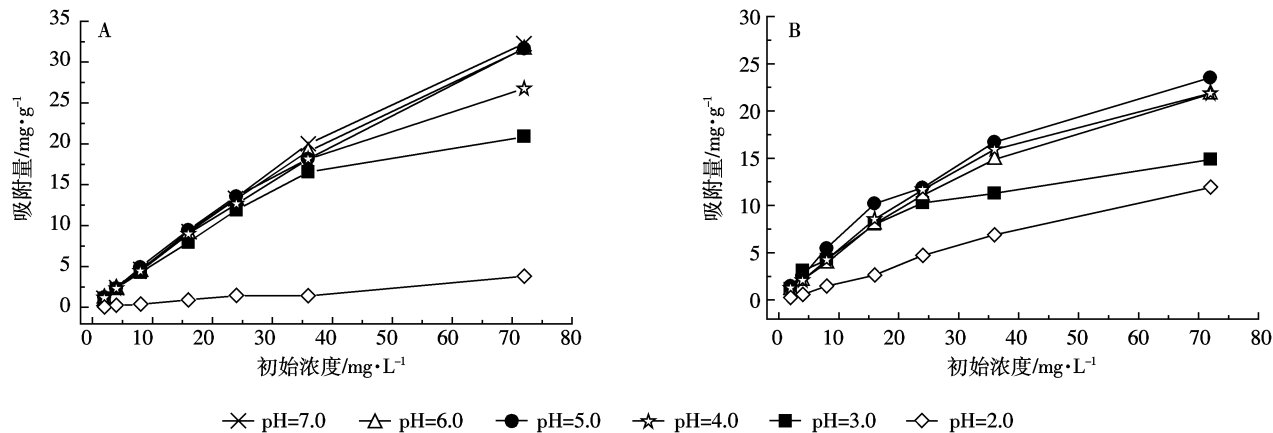


图 1 不同 pH 条件下黑藻对重金属的吸附量(A: Cd²⁺, B: Cu²⁺)

Figure 1 Biosorption values of heavy metals for *H. verticillata* at different pH values

研究表明^[15],生物材料能通过多种途径将重金属吸附在其细胞表面,重金属能与生物材料细胞表面的负电荷反应点结合而吸附,通过与细胞壁上的多糖进行离子交换相结合,吸附效率取决于细胞壁上多糖的种类和电荷。Wang 等的研究表明,死亡的水生植物,吸附能力依然存在,表明水生植物的吸附作用与细胞的生理活动无关。Kapoor 等^[16]的研究结果表明,在吸附过程中,羧基和氨基起重要作用,磷酸基和脂类作用却很小。Sheng 等^[17]发现马尾藻、团扇藻(*Padina* sp.)显示出较高的重金属络合吸附能力,主要是由于细胞壁表

面的羧基、乙醇基和氨基的作用。因此,沉水植物细胞壁上的多糖与金属离子的结合也可能主要是通过多糖的-OH 和-CONH₂与金属离子进行络合的。许多研究结果表明,对不同的生物吸附剂(如细菌、藻青菌、海藻、蛋白酶等)而言,pH 的下降显著降低重金属的生物吸附量,重金属离子(如 Cu²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Co²⁺和 Zn²⁺等)和 H⁺间的竞争是导致吸附量下降的主要原因。但对以阴离子形态存在的重金属(如 TeO₄⁻、PtCl₃⁻、CrO₄²⁻、SeO₄²⁻和 Au(CN)₂⁻等),较低 pH 值则可能会增加吸附量。有些重金属离子的吸附则不受

pH 值影响,如 Ag^+ 、 Hg^{2+} 和 AuCl_4^- 等,原因则为其与 N 或 S 等配位体形成共价络合物所致^[18]。pH 影响植物体表面有机基团的状态,因而对吸附过程影响较大。若溶液 pH 过低,大量 H^+ 与重金属离子竞争植物体表面上的有限结合部位,使植物体表面质子化,增加了植物体表面的静电斥力,因而吸附量减少。随着 pH 升高,植物体表面负电荷量增加,重金属去除率也逐渐增加。由图 1 可知, $\text{pH} < 3.0$ 时,重金属镉和铜吸附量较低,这和植物体表面的负电性降低、对重金属的吸附性能减弱有关,而游离 H^+ 与重金属离子竞争结合位点也降低了重金属离子的去除率。溶液的 pH 值既影响细胞表面重金属离子吸附点的带电性,也影响重金属离子水化学效应。在低 pH 值时,细胞壁上的反应基团将和水化的氢离子 (H_3O^+) 紧紧贴在一起,从而限制重金属离子的靠近,影响吸附效果。而当 pH 逐渐增高时,更多的反应基团将带负电,可以充分吸附带正电的重金属离子,从而使吸附能力增强^[19]。

根据 Viger 等对几种藻吸附各种重金属的试验统计表明,对大多数重金属离子而言,藻类吸附的最佳 pH 值范围为 4.0~8.0^[20]。本试验中,黑藻对镉和铜的吸附,其过程主要是分子间吸附与解吸附的物理化学过程,植物的表面结构特征是吸附能力的主要决定因素,其最适宜的 pH 值分别为 7.0 和 5.0。黑藻对镉的吸附能力随 pH 值上升而上升,这可能与 pH 值升高会增加生物材料表面的负电荷有关。这个结果与 pH 值对橡胶树树皮、活性炭、混合苔藓及 *Fontinalis antipyretica* 干样^[9]等吸附镉的影响效果一样。对铜而言,则可能受到其水合离子形态较多的影响。

2.2 拓展 Langmuir 模型回归分析

前人的研究结果^[21]表明,在 $\text{pH} \leq 8.0$ 的水环境中,镉离子均以二价离子态存在;在 $\text{pH} \leq 5.0$ 的水环境中,铜离子以二价离子态存在,而在 $\text{pH} \geq 6.0$ 的酸性或中性水环境中,会有大量水合离子生成。拓展 Langmuir 模型反映的是对单个重金属离子的吸附,故对初始 $\text{pH} \geq 5.0$ 的铜离子溶液,试验数据不作回归分析。黑藻吸附镉和铜时,3 种拓展 Langmuir 模型的回归结果见表 1。

当黑藻吸附镉时,模型 A 和 C 均很好地拟合出黑藻对镉的最大吸附量(均为 $0.33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,即 $37.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),且标准偏差均小于 10%,这表示用该公式计算出的黑藻对重金属镉的吸附量偏差不超过 10%。模型 B 则明显低估了黑藻对镉的吸附能力(最大吸附量为 $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,即 $10.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),与试验数据不符。黑藻吸附铜时,模型 A 很好的拟合出黑藻对铜的最大吸附量(为 $0.40 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,即 $25.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),且标准偏差小于 10%,模型 B 也明显低估了黑藻对铜的吸附能力(最大吸附量为 $0.13 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,即 $8.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),模型 C 则略偏高(为 $0.44 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,即 $28.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。可见,沉水植物对重金属离子的吸附,与金属离子所带的电荷关系不大,且没有黑藻-重金属- H^+ 的复合吸附产物生成。

2.3 重金属吸附的三维网格图分析

为了更清楚直接的描绘出 H^+ 对黑藻吸附镉和铜的影响,运用 Matlab 7.1 软件,采用拓展 Langmuir 模型 A 的回归参数,绘制出不同 pH 条件下,黑藻吸附镉和铜的三维网格曲面图,如图 2 所示。

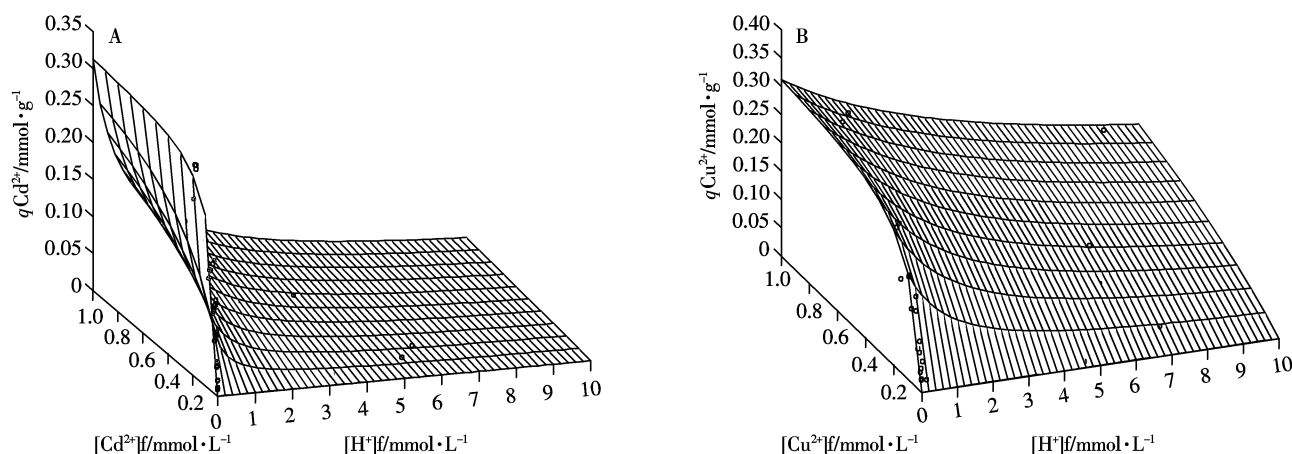


图 2 黑藻对重金属镉和铜吸附的三维网格图(A: Cd^{2+} , B: Cu^{2+})

Figure 2 Three-dimensional biosorption surfaces of cadmium and copper ions for *H. verticillata*

模型 A 可很好预测出不同 pH 条件下,黑藻对重金属镉和铜的吸附量。通过三维网格曲面,则可清晰看出 H⁺浓度对吸附量变化的影响。试验数据点均落在曲面附近,表明拓展 Langmuir 模型 A 回归分析不同 pH 条件下,黑藻对重金属镉和铜的吸附是适宜的。对比图 2 中 A 和 B 可以看出,黑藻吸附镉的图形曲面较陡,而吸附铜的曲面则显得平滑,这表明 pH 值变化对黑藻吸附镉的影响更显著,铜离子表现出更强的与黑藻的结合能力。前人对小球藻竞争吸附重金属的试验结果也表明,金属离子的竞争吸附能力为 $\text{Al}^{3+} > \text{Ag}^{+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$, 与本试验结果相似,推测可能与金属离子的性质有关,具体原因有待进一步研究。

2.4 模型计算值与实测值的比较

为进一步验证拓展 Langmuir 模型 A 预测沉水植物黑藻对重金属镉和铜吸附性能的准确性,运用模型 A 的回归参数,计算出不同 pH 值条件下,各浓度的重金属吸附量与实测值相比较,结果如图 3、图 4 所示。

从图 3 可以看出,拓展 Langmuir 模型 A 对镉吸附量的计算值与实测值较吻合。从浓度上来看,较低

浓度(初始浓度 $C_0 \leq 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,各 pH 值条件下的拓展 Langmuir 模型 A 对镉吸附量的计算值与实测值偏差略大,在 pH=4.0~7.0 时,其偏差维持在 30%~65%之间,当 pH 降低时,吸附量的计算值与实测值差异则有下降趋势,偏差维持在 18%~31%之间;浓度较高时($24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_0 \leq 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),各 pH 条件下的拓展 Langmuir 模型 A 计算值与实测值差异较小,78%的计算值与实测值偏差控制在 22%以内。从 pH 值上来看,低 pH 条件下(pH=2.0~4.0)的计算值与实测值差异较小,72%的计算值与实测值差异控制在 25%以内,而在较高 pH 时(pH=5.0~7.0),仅有 52%的计算值控制在 25%以下,且这些值大部分(82%)出现在较高浓度条件下。

从图 4 可以看出,拓展 Langmuir 模型 A 对铜吸附量的计算值与实测值也较吻合。从浓度上看,低浓度(初始浓度 $C_0 \leq 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,各 pH 值条件下的拓展 Langmuir 模型 A 计算值与实测值差异较大,58%的计算值与实测值偏差在 30%以上。浓度升高时($24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_0 \leq 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),90%的计算值与实测值偏差控制在 10%以下。从 pH 值上来看,较高 pH 下的计算值与实测值差异较小,pH=4.0 时,72%的计算值与实

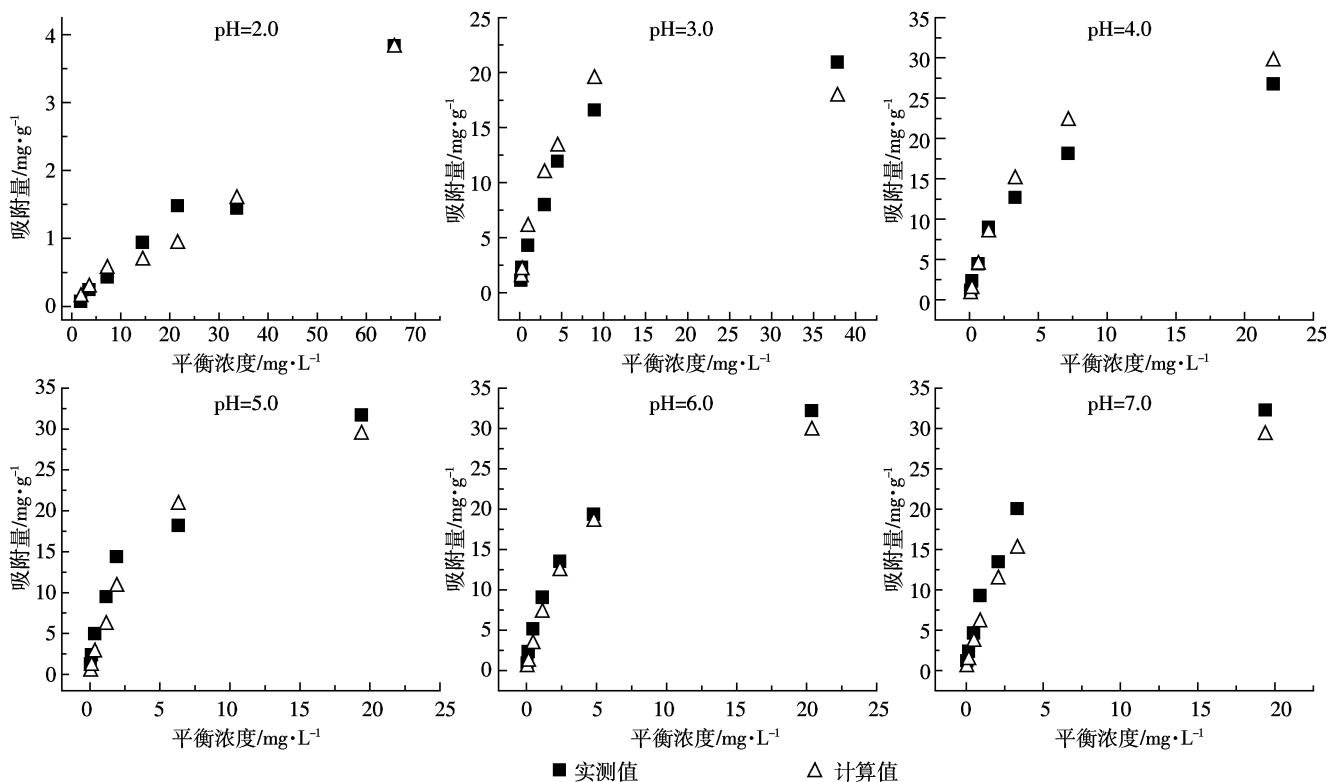


图 3 黑藻吸附镉的拓展 Langmuir 模型 A 计算值与实测值对比图

Figure 3 Comparison between theoretical q values of extended Langmuir model A and experimental q values for cadmium sorption onto *H. verticillata*

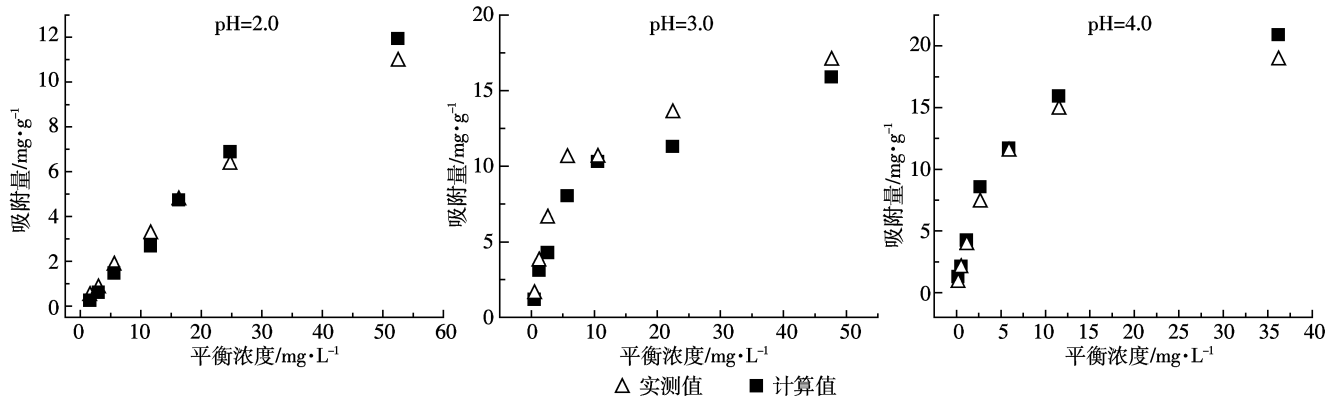


图 4 黑藻吸附铜的拓展 Langmuir 模型 A 计算值与实测值对比图

Figure 4 Comparison between theoretical q values of extended Langmuir model A and experimental q values for copper sorption onto *H. verticillata*

测值偏差控制在 10% 以内。

方差分析结果也表明, 模型 A 的计算值与实测值差异不显著, 可见, 拓展 Langmuir 模型 A 在酸性或中性环境下, 且重金属浓度较高时, 对重金属吸附量有很好的预测作用。造成这一现象的原因可能为: 低浓度时, 可供吸附的重金属量较少, 试验误差加剧了计算值与实测值的差异。

3 结论

(1) 不同 pH 值条件的吸附平衡试验表明, 黑藻吸附镉和铜时, 最适宜的 pH 值分别为 7.0 和 5.0。

(2) 不同 pH 值条件下, 重金属的赋存形态会影响拓展 Langmuir 模型的应用范围 (对镉而言, 平衡 $\text{pH} \leq 8.0$; 对铜而言, 平衡 $\text{pH} \leq 6.0$)。在选用的 3 个拓展 Langmuir 模型中, 模型 A 拟合效果最好, 模型 B 大大低估了黑藻对重金属镉和铜的吸附能力, 模型 C 对铜的拟合结果则略偏高, 表明沉水植物黑藻对重金属的吸附, 与金属离子的价电荷关系不大, 且没有黑藻-重金属- H^+ 的复合吸附产物生成。

(3) 拓展 Langmuir 模型 A 的三维网格曲面可明显看出 pH 值变化对吸附量的影响。试验数据点与曲面的拟合结果也表明, 在适合的 pH 值范围内, 运用拓展 Langmuir 模型 A 拟合不同 pH 值条件下黑藻对重金属镉和铜的吸附是适宜的。同时, 曲面结果显示, 相较于镉离子, 铜离子表现出更强的与黑藻的结合能力。

(4) 各适合的 pH 值范围内, 拓展 Langmuir 模型 A 计算的黑藻对镉和铜的吸附量与实测值无显著差异, 当浓度较高时 ($24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_0 \leq 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 78% 的镉吸附量计算值与实测值偏差控制在 22% 以内, 90% 的铜吸附量计算值与实测值偏差控制在 10% 以内。

参考文献:

- [1] 王文华, 冯咏梅, 常秀莲, 等. 玉米芯对废水中铅的吸附研究[J]. 水处理技术, 2004, 30(2): 95-98.
WANG Wen-hua, FENG Yong-mei, CHANG Xiu-lian, et al. Removal of lead from aqueous solution by corn cobs[J]. *Technology of Water Treatment*, 2004, 30(2): 95-98.
- [2] 叶锦韶, 伊 华, 彭 辉, 等. 重金属的生物吸附研究进展[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(3): 30-32.
YE Jin-shao, YIN Hua, PENG Hui, et al. Study on biosorption of heavy metals[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2001, 14(3): 30-32.
- [3] Prasher S O, Beauguard M, Hawari J, et al. Biosorption of heavy metals by red algae (*palmaria palmate*) [J]. *Environmental Technology*, 2004, 25: 1097-1106.
- [4] Qi B C, Aldrich C. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 5595-5601.
- [5] 敖晓奎, 罗 琳, 关 欣, 等. 废弃茶叶渣对铅离子的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 372-374.
AO Xiao-kui, LUO Lin, GUAN Xin, et al. Adsorption of lead ion by waste tea[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 372-374.
- [6] Martinez M, Miralles N, Hidalgo S. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133: 203-211.
- [7] WANG Xue-song, LI Zhi-zhong, SUN Cheng. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153: 1176-1184.
- [8] Martins R J E, Pardo R, Boaventura R A R. Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness[J]. *Water Research*, 2004, 38: 693-699.
- [9] 曾阿妍, 颜昌宙, 金相灿, 等. 金鱼藻对 Cu^{2+} 的生物吸附特征[J]. 中国环境科学, 2005, 25(6): 691-694.
ZENG A-yan, YAN Chang-zhou, JIN Xiang-can, et al. The character of Cu^{2+} biosorption by *Ceratophyllum demersum* [J]. *China Environmental*

- Science*, 2005, 25(6):691-694.
- [10] 颜昌宙, 曾阿妍, 金相灿, 等. 沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的等温吸附特征[J]. 环境科学, 2006, 27(6):1068-1072.
- YAN Chang-zhou, ZENG A-yan, JIN Xiang-can, et al. Equilibrium sorption isotherm for Cu^{2+} onto *Hydrilla verticillata* Royle and *Myriophyllum spicatum*[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(6):1068-1072.
- [11] 彭克俭, 高璐, 游武欣, 等. 温度、pH 值及盐度对龙须眼子菜吸附镉、铅的影响[J]. 生态环境, 2008, 17(1):16-22.
- PENG Ke-jian, GAO lu, YOU Wu-xin, et al. Influence of temperature, pH value and salinity on cadmium(II) and lead(II) adsorption by *Potamogeton pectinatus*[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(1):16-22.
- [12] Keskin O, Goksu M Z L, Yuceer A. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*)[J]. *Process Biochemistry*, 2003, 39:179-183.
- [13] Keskin O, Goksu M Z L, Basibuyuk M. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*)[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 92:197-200.
- [14] 韩润平, 杨贯羽, 张敬华, 等. 光谱法研究酵母菌对铜离子的吸附机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12):2334-2337.
- HAN Run-ping, YANG Guan-yu, ZHANG Jing-hua, et al. Study on mechanism of beer yeast adsorbing copper ion by spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(12):2334-2337.
- [15] Schiewer S, Volesky B. Modelling multi-metal ion exchange in biosorption[J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30:2921-2927.
- [16] Figueroa M M, Volesky B, Ciminelli V S T. Biosorption of metals in brown seaweed biomass[J]. *Water Research*, 2000, 34:196-204.
- [17] Sheng P X, Ting Y P, Chen J P, et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, 275(1):131-141.
- [18] Geoffrey M G. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment[J]. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 2009, 84:13-28.
- [19] 李英敏, 杨海波, 吕福荣, 等. 小球藻对 Pb^{2+} 的吸附及生物吸附机理初探[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4):696-699.
- LI Ying-min, YANG Hai-bo, LU Fu-rong, et al. Sorption of Pb^{2+} by *Chlorella vulgaris* and biosorption mechanism[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(4):696-699.
- [20] Viger F. 综述回收金属的生物吸附法[J]. 国外金属矿选矿, 1998, 35(12):27-35.
- Viger F. Introduction of recovering metals by means of microorganism adsorption[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1998, 35(12):27-35.
- [21] MA Wei, Tobin J M. Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, 18:33-40.