

小球藻对 Pb²⁺ 的吸附及生物吸附机理初探

李英敏, 杨海波, 吕福荣, 张欣华, 刘 艳, 于 媛

(大连大学化学与化学工程系, 辽宁 大连 116622)

摘 要:以小球藻作为生物吸附剂,对废水中 Pb²⁺的吸附进行了研究。研究表明,小球藻对 Pb²⁺的吸附经历了快速的表面吸附和缓慢的吸收 2 个步骤;吸附液适宜的 pH 为 7 左右;且小球藻死体比新鲜藻液对 Pb²⁺的吸附作用要强;吸附液离子强度的增强会降低小球藻对 Pb²⁺的吸附作用;适当强度的光照有利于小球藻对 Pb²⁺的吸附;吸附符合 Freundlich 等温方程。

关键词:小球藻; 吸附; Pb²⁺

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1672 – 2043(2004)04 – 0696 – 04

Sorption of Pb²⁺ by Chlorella Vulgaris and Biosorption Mechanism

LI Ying-min, YANG Hai-bo, LÜ Fu-rong, ZHANG Xin-hua, LIU Yan, YU Yuan

(Department of chemistry and chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: Biosorption of heavy metal is an effective technology for the treatment of industrial wastewater. The sorption and biosorption mechanism of Pb²⁺ by Chlorella vulgaris were studied to examine the possibility of metal bioaccumulation. The sorption profiles at various conditions including the effects of time, initial pH of solution, the state of Chlorella vulgaris, ionic strength and temperatures were obtained. The results showed that the kinetics of sorption was relatively fast, the sorption of Pb²⁺ by Chlorella vulgaris involved two steps: rapid surface sorption and slow sorption. The initial pH of solution was the important factor affecting biosorption and the suitable pH was around 7. Dead cells could accumulate more Pb²⁺ than fresh cells. The study also proved that ionic strength had inhibition effect on the sorption of Pb²⁺ by Chlorella vulgaris, Pb²⁺ bioaccumulation benefited from the increasing of light intensity. It was found that the metal concentration sorbed by alga in solution at equilibrium obeyed the Freundlich equation very well, suggesting involvement of a multiplicity of mechanisms and sorption sites. This study implied the feasibility of large – scale application for the treatment of Pb²⁺ bearing industrial wastewater by the absorbent from Chlorella vulgaris.

Keywords: Chlorella vulgari ; sorption; Pb²⁺

生物吸附法回收和去除工业废水中的重金属是一种较新的技术,用合适的生物体作为吸附材料能够有效地去除废水中的重金属。该方法的主要优点在于能有效地将废水中的重金属离子降到非常低的浓度^[1,2],且所用的生物材料易得,价格便宜。研究表明,一些微生物如藻类、细菌、真菌等能在含有较高浓度有毒金属的溶液中成长,并能进行生物浓缩,其中藻类对许多金属具有较强的富集能力,可应用于治理含重金属的工业废水。由于小球藻生态分布广,易于培

养,生长速度快,是生物技术的很好材料。作者曾初步探讨了小球藻对 Pb²⁺吸附的影响因素^[3],本文仍以小球藻为吸附剂,进一步研究其对微量 Pb²⁺的吸附富集过程和机理,以期对于小球藻应用于含重金属的污水处理具有一定的指导意义。

1 试验材料和方法

1.1 材料

小球藻 (*Chlorella vulgaris*) 藻种由辽宁省海洋水产研究所提供。培养液为煮沸后冷却的自来水,并加入 0.1% 的康维营养液。藻种用 5 L 三角烧瓶间歇培养,培养液体积 4 L,接种量 20%。室温,自然光照,定时摇瓶。其他试剂均为市售分析纯。

收稿日期: 2004 – 01 – 06

基金项目: 辽宁省博士启动基金资助项目的部分内容(001059)

作者简介:李英敏(1963—),女,副教授,硕士,从事分析化学、海洋微藻等领域的教学及科研工作。

1.2 吸附试验

取一定体积、密度且处于对数生长期的新鲜藻液, 加入一定量的 Pb^{2+} 溶液, 调整 pH 值为 7 左右(研究 pH 的影响除外), 25 °C 下用恒温水浴振荡器振荡 ($130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 20 min(研究温度的影响除外)。将吸附后的藻液经 80-2 型离心机离心分离 30 min(转速 $2\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 小心吸取上清液, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 用日本岛津公司的 AA-6800 型原子吸收分光光度计测定其残余的 Pb^{2+} 浓度, 平行进行 3 次取平均值。

1.3 吸附率及吸附量的计算

吸附率 $R = (c_0 - c) / c_0$, 吸附量 $Q = (c_0 - c) V / m$ 式中: c_0 、 c 分别为金属离子的初始和上清液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 表示溶液体积, L; m 为相应于一定光密度、一定体积藻液的藻细胞干质量, g。

1.4 细胞干重浓度

回归方程 $y(10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}) = 12.60 \text{OD}_{440} - 2.693$, $r = 0.9958$, 根据该式由测得的 OD_{440} 值, 计算一定光密度的细胞干重浓度。

2 结果与讨论

2.1 Pb^{2+} 浓度的确定

由于藻液中含有少量使 Pb^{2+} 沉淀絮凝的阴离子 Cl^- 、 PO_4^{3-} 等, 又由于实验采用活藻体, 所以向藻液中加入的 Pb^{2+} 量是有限制的。 Pb^{2+} 浓度过大, 不仅使其生成沉淀, 影响吸附, 还会杀死藻细胞。 Pb^{2+} 要控制在合适的浓度范围内, 为此笔者进行了合适的 Pb^{2+} 浓度试验。从加入的 Pb^{2+} 浓度及藻细胞的生长状况以及溶液有无絮凝现象综合考虑, Pb^{2+} 的最高允许浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 才能保证藻细胞正常生长。所以被吸附的 Pb^{2+} 浓度应在 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。

2.2 Pb^{2+} 的生物吸附动力学

将一定体积的 Pb^{2+} 溶液加至 250 mL、藻细胞浓度为 $8.2 \times 10^5 \text{ 个} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的小球藻藻液中, 在不同的吸附时间下, 进行吸附试验, 得动力学曲线如图 1。图 1 表明, 小球藻对 Pb^{2+} 的吸附经历了表面的快速吸附和细胞内的缓慢吸收 2 个阶段。第 1 个阶段是金属离子快速在细胞表面的吸附, 即细胞外多聚物、细胞壁上的官能基团与金属离子结合的被动吸附。试验表明, 小球藻对 Pb^{2+} 的吸附在 10 min 内即可达较强的程度, 此阶段以生物吸附为主要途径, 速度快, 是一个可逆的吸附-解吸的动态平衡, 被吸附的离子可被其他离子、螯合剂或酸解吸下来^[4]。第 2 阶段是活体细胞的主动吸收, 即细胞表面吸附的金属离子与细胞表面的某些酶相结合而转移至细胞

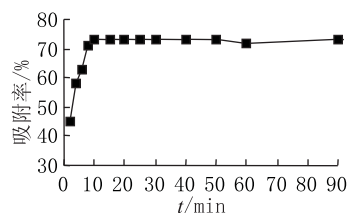


图 1 Pb^{2+} 的生物吸附动力学曲线

Figure 1 Kinetics of Pb^{2+} sorption by *Chlorella vulgaris*

内。这是一个能量驱动的过程, 需要某些酶的特定参与, 它包括传输和沉积, 其过程极其复杂, 与藻体中的糖、脂、蛋白质、无机盐的代谢密切相关^[5]。小球藻对 Pb^{2+} 的吸附在 20 min 左右基本可达平衡。

在第 1 步的生物吸附过程中, 我们可视生物吸附为简单的基元反应, 藻体中吸附重金属离子活性基团的浓度 $[\alpha]c$, 因此该反应为一级反应^[4]。由化学动力学方程的反应速率公式 $-dc/dt = kc$ (c 为重金属离子在该瞬间的浓度, k 为速率常数) 可得 $\log c = -kt/2.303 + \log c_0$, 以 t 为横坐标, $\log c$ 为纵坐标作图, 得良好的线性关系(如图 2), 线性方程为 $\log c = -0.0499t + 1.4243$, $r^2 = 0.9819$, 由此可计算试验条件下小球藻对 Pb^{2+} 的生物吸附速率常数 k 为 1.149 min^{-1} , 半衰期 $t_{1/2}$ 为 6.03 min。

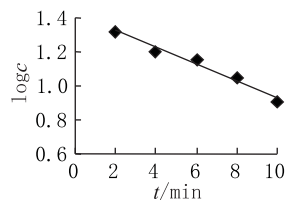
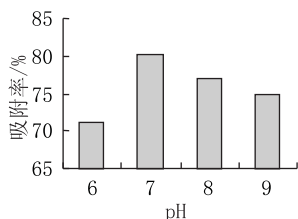
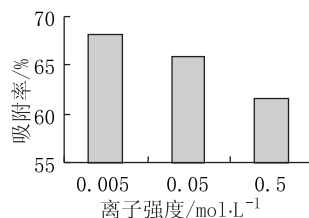


图 2 $\log c$ 对 t 变化曲线

Figure 2 The curves of $\log c$ vs t

2.3 吸附液的 pH 对吸附 Pb^{2+} 的影响

实验选择的 pH 范围为 6~9, 结果如图 3 所示。因为当 $\text{pH} < 5$ 时, 藻细胞会逐渐死亡, 而实验采用活藻体; 当 $\text{pH} > 10$ 时, 会产生氢氧化物悬浮物, 从而影响吸附效果。图 3 表明, 低 pH 时, 小球藻对 Pb^{2+} 吸附能力较差, $\text{pH} > 8$ 时, 小球藻对 Pb^{2+} 的吸附能力也降低, 而 $\text{pH} = 7$ 左右, 小球藻对 Pb^{2+} 的吸附能力最好。这是由于溶液的 pH 既影响细胞表面金属吸附点的带电性, 也影响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金属离子, 从而使吸附能力增强^[5]。

图 3 pH 对吸附 Pb^{2+} 的影响Figure 3 Effect of pH on Pb^{2+} adsorption图 5 离子强度对 Pb^{2+} 吸附的影响Figure 5 The effect of ionic strength on Pb^{2+} adsorption

2.4 小球藻死体与活体对 Pb^{2+} 吸附能力的比较

用自制的小球藻干粉配成悬浮液使其与选用的新鲜小球藻液光密度相同,分别向其中加入一定量的 Pb^{2+} 溶液,吸附结果如图 4。图 4 表明,在其它条件相同时,小球藻干粉对金属离子的吸附率高于新鲜的藻液。这是由于死亡的藻细胞主要通过与代谢过程无关的生物吸附来富集金属,蛋白质与多糖在过程中起着重要作用。与有生命的藻体相比,由于其细胞壁受到破坏,因此有更多的内部生物配体官能团暴露出来与金属结合,而且与金属接触的表面积也增大,所以有更强的吸附能力。

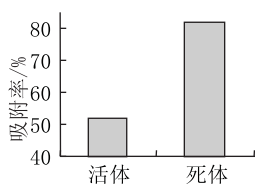
图 4 死体与活体藻细胞对 Pb^{2+} 吸附能力的比较

Figure 4 Comparisons of the bioadsorption capacity between dead and live cells

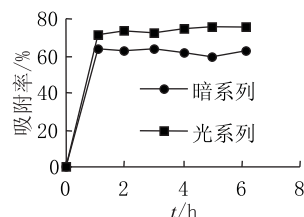
2.5 离子强度的影响

Chen 等^[5]研究了离子强度对藻类吸附重金属的影响。结果表明,离子的最大去除率是与离子强度密切相关的,认为离子强度降低,则去除率提高。为此试验中以高氯酸钠调节离子强度分别为 0.5、0.05、0.005 mol·L⁻¹。试验结果表明,离子强度自 0.5 mol·L⁻¹ 降到 0.005 mol·L⁻¹ 时,小球藻对铅的吸附率由 63.8% 提高到 73.2%,即离子强度降低,吸附率提高,见图 5。由此可推断出,在藻类对金属离子的吸附中,金属离子和其他离子之间对功能基存在竞争作用,当 pH 一定时,功能基吸附位点数固定,随着离子强度的提高,金属离子获得的吸附位点数减少,因而吸附率降低。

2.6 光照的影响

对比黑暗和光照 2 种情况小球藻对 Pb^{2+} 的吸附能力,结果如图 6。由图 6 可看出,一定强度的光照有利于提高小球藻对 Pb^{2+} 的吸附效果,尤其是对第 2 个

缓慢吸收步骤影响较大。由此可初步表明,小球藻对 Pb^{2+} 的吸附除生物吸附外,还存在着主动吸收途径,该途径需要消耗一定的能量,而且可能涉及到某些酶的参与^[6]。

图 6 光照对小球藻吸附 Pb^{2+} 的影响Figure 6 The effect of light on Pb^{2+} adsorption

2.7 Pb^{2+} 的生物吸附等温线

尽管许多研究者采用多种测试手段和方法开展了对生物吸附机理的研究,但由于细胞本身结构、组成的复杂性,对吸附机理的研究还不够深入。为此,作者就宏观吸附模式进行了研究。

配制不同 Pb^{2+} 含量的溶液,调 pH = 7 左右,分别控制温度为 20 °C、30 °C,吸附 20 min 后,测其 Pb^{2+} 的残余量及其吸附量,将试验结果用 Freundlich 方程拟合,方程为: $Q = Kc^{1/n}$ 。将此方程线性化,可变为:

$$\log Q = \log K + 1/n \log c$$

式中: Q 是微藻吸附的 Pb^{2+} 量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c 为金属离子的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K 和 n 是经验常数。

K 和 n 可以通过小球藻对 Pb^{2+} 的吸附量 Q 与溶液中 Pb^{2+} 的平衡浓度 c 之间的试验数据,以 $\log Q$ 为纵坐标, $\log c$ 为横坐标作图,然后通过线性回归的方法加以求得。拟合后的结果见图 7,由图 7 可得,20 °C 时, $K = 1.000$, $n = 1.4106$, $r^2 = 0.9997$,则 Freundlich 等温模型方程为 $Q = c^{1/1.4106}$; 30 °C 时, $K = 5.120$, $n = 2.1070$, $r^2 = 0.9854$,则 Freundlich 等温模型方程为 $Q = 5.120c^{1/2.1070}$ 。

从上述的相关系数看,方程具有较高的拟合度,这表明小球藻对 Pb^{2+} 的吸附满足 Freundlich 方程。试验结果还表明 30 °C 时小球藻对 Pb^{2+} 的吸附量要比

20 ℃ 时高, 说明小球藻对 Pb^{2+} 的吸附是一吸热过程。这不同于一般吸附的放热过程。

3 小结与展望

上述研究表明, 以小球藻作为生物吸附剂可以有效吸附污水中的 Pb^{2+} , 吸附可在室温, 近中性条件下进行。小球藻对 Pb^{2+} 的吸附经历了快速的表面吸附和细胞内的缓慢吸收两个阶段。且死体小球藻比新鲜藻液能吸附更多的 Pb^{2+} ; 吸附符合 Freundlich 等温非常方程。

虽然将藻类应用于污水处理及水质净化的研究起步较晚, 但对其在该领域的一些探索性研究工作表明, 将藻类作为生物吸附剂具有广阔的应用前景。从小球藻对 Pb^{2+} 的吸附研究可以看出, 藻类对金属离子的吸附是一个复杂的生物过程, 尽管 Freundlich 等温式成功地描述了小球藻对 Pb^{2+} 的吸附行为, 并得到较好效果, 但由于细胞表面的复杂性, 这仅是一种现象模式, 并不能反映真正的吸附机理, 因此, 建立成

功的吸附模式也是研究生物吸附重金属的一个重要方面。

参考文献:

- [1] 李志勇, 郭祀远, 李 琳, 等. 藻类对微量元素的生物富集及应用[J]. 微生物学通报, 1997, 24(6): 368 – 369.
- [2] 叶锦韶, 尹 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.
- [3] 李英敏, 杨海波, 刘 艳, 等. 小球藻吸附水中 Pb^{2+} 影响因素的初步研究[J]. 生物技术, 2002, 12(1): 12 – 13.
- [4] Matheickai J T, Qiming Yu. Biosorption of Lead(II) and Copper(II) from Aqueous Solutions by Pre – treated Biomass of Australia Marine Algae[J]. *Biores Technol*, 1999, 69: 223 – 229.
- [5] 潘进芬, 林荣根, 等. 海洋微藻吸附重金属的机理研究[J]. 海洋科学, 2000, 24(2): 31 – 34.
- [6] 刘瑞霞, 烫鸿宵. 重金属的生物吸附机理及吸附平衡模式研究[J]. 化学进展, 2002, 14(2): 87 – 92.
- [7] 李志勇, 郭祀远, 李 琳, 等. 利用藻类去除与回收工业废水中的金属[J]. 重庆环境科学, 1997, 19(6): 27 – 32.