

生物吸附剂对废水重金属污染物的吸附过程和 影响因子研究进展

蔡佳亮, 黄 艺, 郑维爽

(北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘 要: 重金属污染物在水体中十分稳定, 并且具有相当高的难去除性, 会对人类的生命和健康造成直接或间接的危害。本文根据近年来国内外的研究成果较为系统地梳理了生物吸附剂的分类、吸附机理、吸附模型和影响吸附的主要因素等 4 个方面, 并对其研究和应用前景作了有益讨论。结果表明, 生物吸附剂已成为水体重金属污染研究和应用的热点和重点, 具有十分广阔的前景, 对于我国治理水生生态环境问题和改善水生生态环境质量将起到较为深远的影响和作用。

关键词: 生物吸附剂; 生物吸附; 重金属; 废水; 微生物

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)04-1297-09

Research Development of Biosorption Process and Impact Factors on Biosorbent for the Treatment of Wastewater Containing Heavy Metals

CAI Jia-liang, HUANG Yi, ZHENG Wei-shuang

(College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Heavy metals accumulated in aquatic ecosystem threatened human's health directly or indirectly. Based on the bibliometric analysis results, biosorbent became the hotspot and keystone of research and application on the treatment of heavy metals polluted wastewater. According to research achievements, this paper systemically introduced classification of biosorbent, mechanisms of its absorb for heavy metals, models of analysis biosorbent capacity, and factors influenced biosorption process: 1st It was defined that biosorbent referred to some organisms and their artificial prepared derivatives adsorbing heavy metals or/and organic pollutants in the wastewater, which was classified as microorganism and giant algae; 2nd There were three typical mechanisms, including extracellular biosorption mechanism, cell-surface biosorption mechanism, and intracellular biosorption mechanism; 3rd Kinetic models enabled to provide key parameter bases for the design of wastewater treatment while chemical actions of biosorption were analyzed by equilibrium isotherm models; 4th Furthermore, factors as pH, temperature, coexisting heavy metal ions, initial concentration of heavy metal ions and biosorbent dosage, and cell age had powerful influence on biosorption process. Finally, some rational research directions on future were discussed for guiding the further study in this field.

Keywords: biosorbent; biosorption; heavy metals; wastewater; microorganism

随着工业化和城市化进程的加剧, 特别是采矿、冶金、化工、电子、制革等行业的迅猛发展, 过度依赖煤、石油等燃料, 大量施用化肥、农药, 以及城市生活固体废弃物的随意填埋和处置, 导致了各种化学形态的重金属污染物被源源不断地排放到水体中。

重金属是指密度在 4.0 以上的 60 种元素或密度在 5.0 以上的 45 种元素, 通常可以分为以下 3 类: (1) 具有生物毒性的金属汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、钴(Co)、镍(Ni)、锡(Sn)、钒(V)以及类金属砷(As)、硒(Se)等; (2) 贵金属金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)等; (3) 放射性金属铀(U)、钍(Th)、镭(Ra)、镅(Am)等^[8, 26, 45, 57]。重金属污染物在水体中十分稳定, 并且具有相当高的难去除性, 它们通常被水体中的悬浮颗粒物吸附沉入水底淤泥之中, 由此成为水体长期的次生重金属污

收稿日期: 2007-11-17

基金项目: 自然科学基金(20777004)

作者简介: 蔡佳亮(1983—), 男, 上海人, 硕士研究生, 研究方向为环境生态学及环境生物技术。E-mail: caijialiang-bj@163.com

通讯联系人: 黄 艺 E-mail: yhuang@pku.edu.cn

染源^[46]。同时,通过水生生态系统中食物链与食物网的富集作用,对人类的生命和健康造成直接或间接的影响和危害。

20世纪50年代,发生在日本熊本县由汞污染引起的“水俣病”事件和发生在日本富山县由镉污染引起的“骨痛病(痛痛病)”事件等,都大大推动了世界各国对有关重金属污染与防治的投入和研究。目前,处理重金属废水主要采用物理化学技术(包括化学混凝沉淀及浮选法、溶剂萃取法、离子交换法、电渗析法、膜分离法、活性炭及硅胶吸附法和铁氧化法等)和生物技术(包括生物吸附法、生物絮凝法和生物修复法等)^[8,55,56]。相比传统的物理化学技术,生物技术普遍具有以下优势:(1)去除重金属效率高、速度快;(2)投资和维护成本低、能耗小;(3)不造成生态环境的二次污染;(4)可回收金属,获得一定的经济效益。因此,运用生物吸附剂消除废水中重金属污染物得到了广泛的关注和研究^[12,25,26,58]。

根据SCI和中文核心期刊的数据库,对“生物吸附剂(biosorbent)”、“生物吸附(biosorption)”和“重金属(heavy metals)”进行主题交叉搜索。从文献计量结果(图1)可以发现,1995—2006这12年间国内外有关生物吸附剂处理重金属废水的研究都呈现出逐年增长的趋势,且增长速度也在逐年加大。由此表明,生物吸附剂已成为水体重金属污染研究和应用的热点和重点,具有十分广阔的前景,这对于我国治理水生生态环境问题和改善水生生态环境质量将起到较为深远的影响和作用。

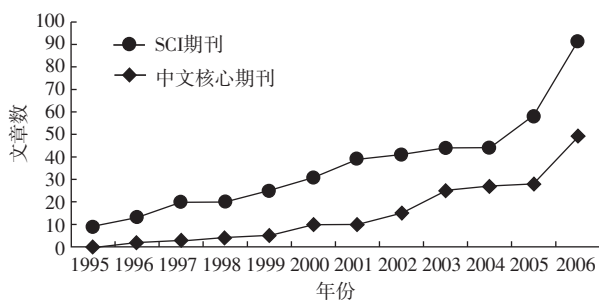


图1 对“生物吸附剂”、“生物吸附”和“重金属”进行主题交叉搜索的文献计量结果

Figure 1 Bibliometric results of topic cross searching on biosorbent, biosorption, and heavy metals

1 生物吸附剂的定义与分类

生物吸附剂是指某些具有吸附废水中重金属污染物和/或有机污染物的生物体及其人工制备的衍生

物。主要有两大类:微生物和巨型藻类,其中,微生物包括原核微生物(细菌、放线菌、粘细菌、鞘细菌、蓝细菌等)和真核微生物(酵母菌、霉菌、微型藻类等)(详见表1)。

随着研究和应用地不断深入,生物吸附剂种类有了新的拓展,例如,棉籽壳^[21]、坚果壳^[11]、蟹壳^[4]、松果^[53]、柏果^[39]和橄榄油渣^[41]等动植物碎片,但近10年来国内外对于生物吸附剂处理重金属废水研究的重点依然集中在经典的微生物和巨型藻类上。

2 生物吸附剂的吸附机理

生物吸附是指固相(生物吸附剂)与液相(溶剂,通常情况下是水)之间所发生的传质过程^[57],一般包括被动吸附和主动吸附两种模式。被动吸附模式是一个物理吸附过程,其特征表现为:在吸附过程中,不需要消耗能量,主要是通过细胞壁官能团和重金属离子之间的范德华力、静电作用力和毛细力等所进行的生物吸着;而主动吸附模式则是一个化学吸附过程,其特征表现为:吸附过程是一个依赖于活体新陈代谢的过程,需要消耗能量,主要是通过细胞壁官能团和重金属离子之间形成化学吸附键或细胞内的酶促作用所进行的生物转运、生物沉淀和生物积累^[32,43]。

生物吸附剂的吸附机理,由于受自身生理结构和外界环境因素的复合影响,变得相当复杂,所以尚无明确而完整的定论,还处于进一步探索和研究阶段。不过,根据近10年来国内外的研究成果,主要可以归纳出3个吸附机理,即细胞外吸附机理、细胞表面吸附机理和细胞内吸附机理。

2.1 细胞外吸附机理

一些微生物具有分泌诸如糖蛋白、脂多糖和可溶性缩氨酸等细胞外多聚糖(EPS)的能力,而这些EPS物质普遍含有一定数量能够吸附重金属的负电荷基团^[54,56]。

目前,利用EPS进行重金属生物吸附的研究主要集中在原核微生物(例如,芽孢杆菌、假单胞菌、气单胞菌、蓝细菌等)上,对于真核微生物的研究还十分有限。Loaec等^[31]实验表明,异养菌 *Alteromonas macleodii* subsp *fijiensis* 的EPS对Pb、Cd、Zn均有良好的吸附能力,其中对Pb²⁺的吸附量高达316 mg·g⁻¹(EPS),而对Cd²⁺、Zn²⁺的吸附量分别也有125 mg·g⁻¹(EPS)和75 mg·g⁻¹(EPS)。Wang和Chen^[57]则指出,啤酒酵母 *Saccharomyces cerevisiae* 是否能分泌EPS还不清楚,但 *S. cerevisiae* 能分泌一种叫作外源凝集素

表 1 生物吸附剂处理重金属废水的主要研究成果

Table 1 Main researches of biosorbent for the treatment of wastewater containing heavy metals

生物吸附剂 Biosorbent					重金属 Heavy Metal	参考文献 Reference
微生物	原核微生物	细菌	杆菌	假单胞菌属 (<i>Pseudomonas</i>)	Pd, Cu, Cd	[10]
					La, Eu, Yb	[50]
				动胶菌属 (<i>Zoogloea</i>)	Cd, Co, Cu, Ni, Zn	[60]
				气单胞菌属 (<i>Aeromonas</i>)	Ag	[48]
				芽孢杆菌属 (<i>Bacillus</i>)	Pb	[9]
					Cr	[66]
		放线菌		链霉菌属 (<i>Streptomyces</i>)	Au	[29]
		粘细菌 (<i>Myxobacteria</i>)			U	[19]
					Pb	[37]
		鞘细菌		球衣菌属 (<i>Sphaerotilus</i>)	Cu	[7]
					Hg	[61]
		蓝细菌 (<i>Cyanobacteria</i>)			Cu, Co, Pb, Mn	[15]
真核微生物	酵母菌		啤酒酵母 (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)	Am		[28]
				Pb, Ni, Cr		[40]
				Cu, Pb		[20]
				Hg		[64]
		霉菌	根霉 (<i>Rhizopus</i>)	Co		[47]
				Cr, Cu, Cd		[44]
			曲霉 (<i>Aspergillus</i>)	Pb, Cu		[2]
			毛霉 (<i>Mucor</i>)	Cr		[51]
				Pb, Zn, Cd, Ni		[62]
			链孢霉 (<i>Neurospora</i>)	Cr		[52]
	微型藻类	绿藻	小球藻属 (<i>Chlorella</i>)	Fe, Cr		[3]
				Ni		[59]
				Cu		[1]
			衣藻属 (<i>Chlamydomonas</i>)	Hg, Cd, Pb		[5]
巨型藻类	褐藻马尾藻属 (<i>Sargassum</i>)			U		[63]
				Cd, Cu		[13]
				Ni		[16]
				La, Eu, Yb		[14]
	褐藻公牛藻属 (<i>Durvillaea</i>)			Cd		[36]
				Hg		[34]
	褐藻昆布属 (<i>Ecklonia</i>)			Cd		[17]
	褐藻团扇藻属 (<i>Padina</i>)			Cd		[23]
				Cu		[22]
	褐藻海带属 (<i>Laminaria</i>)			Pb		[33]
	绿藻石莼属 (<i>Ulva</i>)			Cd, Zn, Cu, Cr, Ni		[49]

(lectin)的物质(属于乙二胺四乙酸(EDTA)的萃取物),根据其化学特性,可以把它看成是一类 EPS。

2.2 细胞表面吸附机理

生物吸附剂的细胞壁是包在细胞表面最外层的、坚韧而略带弹性的薄膜,其主要成分包括肽聚糖、蛋白质、脂类磷酸盐等。从分子结构层面来看,当生物吸附剂处于重金属废水暴露时,重金属离子遇到的第一层生物屏障就是细胞壁,而细胞壁中含有众多能够与

重金属离子进行配位络合的官能团,例如,羧基、羟基、羰基、胺基、巯基、胍基、酰胺基、磷酸基、硫酸酯基和咪唑基等^[8,58]。

细胞表面吸附机理具体包括配位络合、离子交换、静电交感、氧化还原和无机微沉淀等 5 个方面内容。康铸慧等^[25]分析了假单胞菌 *Pseudomonas putida* 5—x 细胞壁膜系统对 Cu 的吸附性能。研究表明,细胞壁上高密度的羰基、羧基和磷酸基为 Cu²⁺配位络合

提供了许多的负电荷基团,细胞壁在吸附过程中对系统的贡献率约占 45%~50%,起到了最主要的作用。同时,经预处理 *P. putida* 的细胞壁对 Cu^{2+} 的吸附量是活体 *P. putida* 的约 5 倍。Lo 等^[30]以扫描电子显微镜分析 (SEM) 和 X 射线能量散射分析 (XEDA) 配合使用的方法比较了 Pb 暴露前后毛霉 *Mucor rouxii* 是否存在离子交换。结果显示,当 *M. rouxii* 被 Pb 暴露后,XEDA 上出现了 Pb 的光谱峰值,但暴露前原有的 K 和 Ca 的光谱峰值却消失了,由此可以说明 Pb^{2+} 通过 *M. rouxii* 的细胞壁与 K^+ 、 Ca^{2+} 进行了离子交换。孙道华等^[48]则对气单胞菌 SH10 吸附 Ag 机制进行了研究。SH10 吸附 Ag^+ 的最佳 pH 范围为 4~6,而吸附 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的最佳 pH 为 2,且两者吸附量随溶液 pH 值变化的趋势截然相反,因此可以推测 SH10 吸附 Ag 依赖于静电交感。同时还发现,当初始 Ag^+ 浓度逐渐增大到 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,混合液无明显浑浊但 SH10 细胞表面却出现了电子不透明颗粒,从而表明 SH10 存在无机微沉淀。

2.3 细胞内吸附机理

生物吸附剂的细胞内吸附是一个依赖于活体新陈代谢并消耗能量的过程,因此属于主动吸附模式,通常情况下由活体生物吸附剂起作用。经转运穿过细胞壁、细胞膜进入细胞内部的重金属离子,可能被继续转运至一些亚细胞器(例如,线粒体、液泡等)进行沉淀,也可能被转化为其他物质而形成生物积累。

Vijver 等^[55]认为细胞内吸附机理主要有两大类型。其一,合成独特的机体内含物,它们分别是(1)磷酸钙不定形沉积颗粒物,可以吸附 Zn 等重金属;(2)磷酸酶颗粒,可以积累 Cd、Cu、Hg、Ag 等重金属;(3)血红素铁颗粒。其二,合成金属硫蛋白(MT)。金属硫蛋白是一类富含半胱氨酸(Cys)的低分子量蛋白质,广泛地存在于原核微生物、真核微生物、植物、无脊椎动物和脊椎动物中,具有 4 个主要特点:(1)其结构中的巯基既可以与重金属离子螯合形成无毒或低毒的络合物,也可以与重金属胁迫下诱发产生的 $\cdot\text{OH}$ 进行氧化还原反应来降低氧化损伤;(2)其对生物体细胞的金属动态平衡,即吸收必需的金属元素和解毒过量的重金属两个方面,具有重要的调节作用;(3)当受到重金属胁迫时,其可在转录水平上由生物体诱导合成;(4)其水平与重金属离子浓度存在一定正相关关系,能够较为真实地反映出重金属废水的污染程度。

3 生物吸附剂的吸附模型

3.1 吸附动力学模型

因为不同吸附材料的动力学模型,不仅表达了生物吸附剂的吸附机理,而且能够为污染处理工程中的设计提供重要的动态参数依据。动力学模型可以分为 2 个阶段:(1)被动吸附阶段,通常表现为反应时间一般较短,吸附速率迅速增加并达最大值;(2)主动吸附阶段,通常则表现为反应时间相对较长,吸附量逐渐

表 2 生物吸附剂的吸附动力学模型举例

Table 2 Some cases on kinetic model of biosorption by different biosorbents

生物吸附剂 Biosorbent	预处理 Pretreatment	重金属 Heavy Metal	被动吸附时间 Time of Passive Biosorption	主动吸附时间 Time of Active Biosorption	最大吸附速率 Maximum Biosorption Rate
动胶菌 <i>Z. ramigera</i> ATCC25935 ^[60]	65 °C 真空烘干至恒重	Cd^{2+}	15 min	105 min	85%
		Co^{2+}	15 min	105 min	80%
		Cu^{2+}	15 min	105 min	70%
		Ni^{2+}	15 min	105 min	80%
		Zn^{2+}	15 min	105 min	78%
芽孢杆菌 <i>Bacillus</i> sp. ATS-2 ^[9]	高压灭菌硅胶凝胶固定化 7% (w/v) KOH aq.	Pb^{2+}	5 min	175 min	98%
芽孢杆菌 <i>B. licheniformis</i> ^[66]	高压灭菌 80 °C 烘干至恒重	Cr^{6+}	45 min	75 min	84.22%
粘细菌 <i>Myxococcus xanthus</i> ^[19]	120 °C 24 h 烘干	U	10 min	50 min	95.99%
球衣菌 <i>S. natans</i> FQ32 ^[61]	去离子水洗滌 80 °C 烘干至恒重	Hg^{2+}	5 min	85 min	74.10%
细菌与酵母菌共生体 FM[38]	高压灭菌 2 h FeCl_3 aq. 浸泡	Fe^{2+}	30 min	90 min	100%
		As^{3+}	30 min	90 min	100%
		As^{5+}	90 min	30 min	77%
马尾藻 <i>S. fluitans</i> ^[63]	3 h $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 浸泡 40~60 °C 12 h 烘干	U	15 min	165 min	80%
马尾藻 <i>S. kjellmanum</i> ^[16]	16 h H_2O 浸泡 80 °C 烘干至恒重	Ni^{2+}	10 min	60 min	72.72%
公牛藻 <i>D. potatorum</i> ^[34]	烘干特殊稳定化方法	Hg^{2+}	35 min	195 min	90%
团扇藻 <i>Padina</i> sp. ^[22]	24 h CaCl_2 aq. 浸泡 60 °C 24 h 烘干	Cu^{2+}	15 min	285 min	90%

达到最大值。表 2 中列举了一些生物吸附剂的吸附动力学模型。

3.2 吸附平衡等温模型

平衡等温模型能够用来表征、解释和预测重金属生物吸附的化学行为,可以分为 Langmuir、Freundlich 和 BET(Brunauer—Emmett—Teller)3 个经验模型。从表 3 中可以发现,目前 Langmuir 模型和 Freundlich 模型是被国内外广泛接受,并在生物吸附剂处理重金属废水研究中被应用频率最高的平衡等温模型。

表 3 给出了一些参考文献中所报道的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的吸附等温常数。从中可以看出,在大多数情况下,Langmuir 模型和 Freundlich 模型不仅能够很好地表征生物吸附剂对单一重金属离子吸附的化学行为,而且还有助于更好地认识和研究

拓展 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对复合重金属离子生物吸附的具体机理。

4 影响吸附的主要因素

4.1 pH 值

pH 值不仅能对生物吸附剂结合重金属的活性位点产生显著的影响,而且还能对重金属溶液的化学反应(例如,无机配位、有机络合、氧化还原、水解、沉淀等)产生显著的影响^[57]。生物吸附剂对重金属吸附能力随 pH 值的增大而增大,但两者之间并不存在线形相关性,同时大多数重金属在 pH 值为 5.5 时就会出现轻微的沉淀现象,因此,过高的 pH 值将不利于生物吸附的进行^[26]。

对于不同的生物吸附剂和不同的重金属离子,它

表 3 生物吸附剂的吸附平衡等温模型举例

Table 3 Some cases on equilibrium isotherm models of biosorption by different biosorbents

生物吸附剂 Biosorbent	重金属 Heavy Metal	Langmuir模型 Langmuir Model			Freundlich模型 Freundlich Model		
		$q_{\text{max}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	r^2	K_F	$\frac{1}{n}$	r^2
芽孢杆菌 <i>B. sp.</i> ATS-2 ^[9]	Pb ²⁺	0.023 6 mmol·g ⁻¹	205 L·mmol ⁻¹	0.99	2.82×10 ⁻⁴	0.325	0.98
芽孢杆菌 <i>B. licheniformis</i> ^[66]	Cr ⁶⁺	69.35	0.03	0.997	8.609	0.355	0.946
球衣菌 <i>S. natans</i> FQ32 ^[61]	Hg ²⁺	28.57	9.434	0.956 6			
啤酒酵母 <i>S. cerevisiae</i> ^[40]	Pb ²⁺	270.3	0.015 5	0.98			
	Cr ⁶⁺	32.6	0.047 8	0.98			
	Ni ²⁺	46.3	0.043 6	0.96			
啤酒酵母 <i>S. c. subsp. Uvarum</i> ^[64]	Hg ²⁺	133.3	0.119	0.995	30.4	0.352	0.923
根霉 <i>Rhizopus</i> spp. PFB1 ^[47]	Co ²⁺	258.68	0.016	0.98	7.69	0.486	0.86
毛霉 <i>M. rouxii</i> ^[62]	Pb ²⁺	35.69	0.80	0.95	14.31	0.476	0.88
	Ni ²⁺	11.09	0.46	0.83	3.74	0.444	0.93
	Cd ²⁺	8.46	5.93	0.87	6.34	0.180	0.69
	Zn ²⁺	7.75	0.80	0.97	3.42	0.395	0.96
小球藻 <i>C. vulgaris</i> ^[1]	Cu ²⁺	58.82	0.41	0.992	17.51	0.275	0.952
马尾藻 <i>S. kjellmanum</i> ^[16]	Ni ²⁺	0.828 3 mmol·g ⁻¹	2.537 4 L·mmol ⁻¹	0.999 3	0.512 3	0.399	0.911 9
团扇藻 <i>P. sp.</i> ^[23]	Cd ²⁺	0.53 mmol·g ⁻¹	5.37 L·mmol ⁻¹	0.99			
团扇藻 <i>P. sp.</i> ^[22]	Cu ²⁺	0.80 mmol·g ⁻¹	7.98 L·mmol ⁻¹	0.99			
石莼 <i>Ulva</i> spp. ^[49]	Zn ²⁺	74.6	0.038 0	0.992			
	Cd ²⁺	90.7	0.039 1	0.996			
	Cu ²⁺	57.3	0.028 2	0.973			

表 4 不同生物吸附剂对 Pb 吸附的最佳 pH 值

Table 4 Optimal pH value of Pb²⁺ biosorption by different biosorbents

生物吸附剂 Biosorbent	pH	最大吸附量 Maximum Biosorption Capacity	参考文献 Reference
假单胞菌 <i>P. aeruginosa</i> PU21(Rip64)	5.5	110 mg·g ⁻¹ D.W. ^{**}	[10]
芽孢杆菌 <i>Bacillus</i> sp. ATS-2	4.0	0.023 6 mmol·g ⁻¹ D.W.	[9]
啤酒酵母 <i>S. cerevisiae</i>	5.0	0.022 8 mmol·g ⁻¹ D.W.	[20]
毛霉 <i>M. rouxii</i>	6.0	769 mg·g ⁻¹ D.W.	[30]
毛木耳 <i>Auricularia polytricha</i>	6.0	2.169 9 mg·g ⁻¹ D.W.	[18]

注:D.W. = dry weight(干重)。

表 5 不同生物吸附剂对 Cd 吸附的最佳 pH 值

Table 5 Optimal pH value of Cd²⁺ biosorption by different biosorbents

生物吸附剂 Biosorbent	pH	最大吸附量 Maximum Biosorption Capacity	参考文献 Reference
假单胞菌 <i>P. aeruginosa</i> PU21 (Rip64)	6.0	58 mg·g ⁻¹ D.W.	[10]
毛霉 <i>M. rouxii</i>	6.0	20.31 mg·g ⁻¹ D.W.	[62]
马尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	4.5	0.90 mmol·g ⁻¹ D.W.	[13]
团扇藻 <i>Padina</i> sp.	5.0	0.53 mmol·g ⁻¹ D.W.	[23]
石莼 <i>Ulva</i> spp.	6.0	43.0 mg·g ⁻¹ D.W.	[49]
酸预处理	8.0	90.7 mg·g ⁻¹ D.W.	
碱预处理			

们在吸附过程中所要求的最佳 pH 值也是不同的。表 4 和表 5 分别以 Pb、Cd 为例,列出了不同微生物最大吸附量的 pH。

4.2 温度

与 pH 值相比,温度对生物吸附的影响是有限的。一般来说,生物吸附是一个放热反应的过程,因此,生物吸附剂对重金属的吸附能力随温度的下降而增大。Suhasini 等^[47]实验表明,根霉 *Rhizopus* spp. PFB1 在 30 ℃时对 Co 的吸附量达到最大值为 190 mg·g⁻¹ D.W.,当温度上升到 45 ℃时,吸附量则连续减小至 168 mg·g⁻¹ D.W.。然而,有时生物吸附也会是一个吸热反应的过程。Han 等^[20]研究发现,啤酒酵母 *S. cerevisiae* 对 Cu 的吸附能力随温度的升高而增大(在 293 K 时,对 Cu 的吸附量为 0.008 09 mmol·g⁻¹ D.W.,当温度上升到 323 K 时,吸附量则连续增大至 0.020 6 mmol·g⁻¹ D.W.),是吸热反应。同时,谷壳对 Cu 的生物吸附也表现为同样的结果。另外,过高的温度不仅会破坏生物吸附剂的活性位点,还将增加操作成本^[25,40]。

4.3 共存重金属离子

在实际环境中,重金属往往是以复合污染的形式出现的。Bliss 曾于 1939 年首次提出两种毒物联合作用可划分为拮抗作用、协同作用以及加和作用,而对于

重金属复合污染来说,同样存在着上述三类作用^[8,45]。Yan 和 Viraraghavan^[62]对毛霉 *M. rouxii* 分别暴露于 Pb、Cd、Ni、Zn 单一污染、双重复合污染、三重复合污染等不同状态下的吸附能力进行了比较分析。在复合污染中,Cd、Ni、Zn 均受到其他重金属离子的干扰,呈现吸附能力下降的现象,而 Pb 则表现为受到了其他重金属离子的协同,吸附能力提高。Liu 等^[28]则实验表明,当 ²⁴¹Am 与 Au³⁺、Ag⁺共存时,啤酒酵母 *S. cerevisiae* 对 ²⁴¹Am 的吸附能力并不受 Au³⁺、Ag⁺的干扰,即使将 Au³⁺、Ag⁺浓度增加为 ²⁴¹Am 浓度的 2 000 倍,其吸附能力依然不受干扰。

4.4 重金属离子初始浓度与生物吸附剂投加量

重金属离子初始浓度与生物吸附剂投加量这两者是相辅相成的,因此,必须恒定其中一个因素,来研究另一个因素对生物吸附过程所产生的影响。从表 6 中可以发现,当生物吸附剂投加量保持不变时,生物吸附剂的吸附能力随重金属离子初始浓度的增加而增大,而当重金属离子初始浓度保持不变时,生物吸附剂的吸附能力则随生物吸附剂投加量的增加而减小。

4.5 细胞年龄

通常来说,生物吸附剂的细胞在其生长初期和生

表 6 重金属离子初始浓度与生物吸附剂投加量对吸附能力的影响

Table 6 Influence to biosorption capacity by initial concentration of heavy metal ions and biosorbent mass

生物吸附剂 Biosorbent	重金属 Heavy Metal	离子初始浓度 Ion Initial Concentration		生物吸附剂投加量 Biosorbent Mass		吸附量 Biosorption Capacity	
		起点值 Beginning Value	终点值 End Value	起点值 Beginning Value	终点值 End Value	起点值 Beginning Value	终点值 End Value
芽孢杆菌 <i>B. licheniformis</i> ^[66]	Cr ⁶⁺	20 mg·L ⁻¹	300 mg·L ⁻¹	0.1 g·100 mL ⁻¹	15 mg·g ⁻¹ D.W.	60 mg·g ⁻¹ D.W.	
链孢霉 <i>N. crassa</i> ATCC12526 ^[52]	Cr ⁶⁺	25 mg·L ⁻¹	250 mg·L ⁻¹	0.1 g·50 mL ⁻¹	0	9.15 mg·g ⁻¹ D.W.	
毛木耳 <i>A. polytricha</i> ^[65]	Cu ²⁺	1 mg·L ⁻¹	60 mg·L ⁻¹	100 mg·g ⁻¹		3 mg·g ⁻¹ D.W.	
				200 mg·g ⁻¹		2.3 mg·g ⁻¹ D.W.	
				300 mg·g ⁻¹	0	1.7 mg·g ⁻¹ D.W.	
				400 mg·g ⁻¹		1.3 mg·g ⁻¹ D.W.	
球衣菌 <i>S. natans</i> FQ32 ^[61]	Hg ²⁺		12 mg·L ⁻¹	0.2 g·L ⁻¹	1 g·L ⁻¹	60 mg·g ⁻¹ D.W.	20 mg·g ⁻¹ D.W.
小球藻 <i>C. vulgaris</i> ^[1]	Cu ²⁺		100 mg·L ⁻¹	0	1 g·L ⁻¹	170 mg·g ⁻¹ D.W.	5 mg·g ⁻¹ D.W.

长末期时对重金属离子的吸附能力要强于生长稳定期(平台期)时的吸附能力。Simmons 和 Singleton^[57]研究发现,啤酒酵母 *S. cerevisiae* 的老细胞(年龄:96 h)吸附 Ag^+ 的能力($0.387 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ D.W.}$)几乎是年轻细胞(年龄:24 h)吸附能力($0.187 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ D.W.}$)的 2 倍。许旭萍等^[61]实验表明,细胞年龄为 16 h 的球衣菌 *S. natans* FQ32 对 Hg^{2+} 的吸附能力最强,而其他生长阶段的 *S. natans* FQ32 吸附 Hg^{2+} 的能力都较低。

5 结 语

生物吸附剂吸附重金属的研究在近 10 年中得到了蓬勃发展,同时也取得了许多宝贵而重要的经验和成果。然而,值得关注的是,目前对于重金属生物吸附的机理还没有完整而清晰的认识,对于重金属生物吸附的应用还未能在实际生产生活中大规模的推广。因此,这两个方面也就成为了未来研究的热点、重点和难点。

就重金属生物吸附机理而言,可以侧重以下 4 个部分:(1)pH 值和共存重金属离子等影响因素的研究;(2)重金属复合污染吸附动力学和吸附平衡等温模型的研究;(3)吸附过程不同阶段动力学模型的研究;(4)提高生物吸附剂吸附能力和吸附选择专一性的分子生物技术研究。

就重金属生物吸附应用而言,可以侧重以下 2 个部分:(1)优化吸附反应器(例如,吸附柱和流化床等)设计参数的研究;(2)降低系统运行成本(提高生物吸附剂的再利用率 and 再生率)的生物吸附剂固定化研究。

综上所述,生物吸附剂在重金属废水处理中具有十分广阔的前景,这对于我国治理水生生态环境问题和改善水生生态环境质量将起到较为深远的影响和作用。

参考文献:

- [1] Abu Al-Rub F A, El-Naas M H, Ashour I, et al. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41: 457–464.
- [2] Akar T, Tunali S. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) ions from an aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97: 1 780–1 787.
- [3] Aksu Z, Acikel U. Modelling of a single-staged bioseparation process for simultaneous removal of iron (III) and chromium (VI) by using *Chlorella vulgaris* [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2000, 4: 229–238.
- [4] An H K, Park B Y, Kim D S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution[J]. *Water Research*, 2001, 35: 3 551–3 556.
- [5] Bayramoglu G, Tuzun I, Celik G, et al. Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 81: 35–43.
- [6] Baytak S, Turker A R. The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD–4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron (III), cobalt (II), manganese (II) and chromium (III) [J]. *Talanta*, 2005, 65, 938–945.
- [7] Beolchini F, Pagnanelli F, Toro L, et al. Biosorption of copper by *Sphaerotilus natans* immobilised in polysulfone matrix: equilibrium and kinetic analysis[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 70: 101–112.
- [8] Bill F. Environmental ecology[M]. Academic Press, 1995.
- [9] Cabuka A, Akar T, Tunali S, et al. Biosorption characteristics of *Bacillus* sp. ATS–2 immobilized in silica gel for removal of Pb(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 136: 317–323.
- [10] Chang J S, Law R, Chang C C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21 [J]. *Water Research*, 1997, 31: 1 651–1 658.
- [11] Cimino G, Passerini A, Toscano G. Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell [J]. *Water Research*, 2000, 34: 2 955–2 962.
- [12] Davis T A, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae[J]. *Water Research*, 2000, 37: 4 311–4 330.
- [13] Davis T A, Volesky B, Vieira R H S F. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals[J]. *Water Research*, 2000, 34: 4 270–4 278.
- [14] Diniz V, Volesky B. Desorption of lanthanum, europium and ytterbium from *Sargassum* [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 50: 71–76.
- [15] El-Sheekh M M, El-Shouny W A, Osman M E H, et al. Growth and heavy metals removal efficiency of *Nostoc muscorum* and *Anabaena subcylindrica* in sewage and industrial wastewater effluents [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2005, 19: 357–365.
- [16] 冯咏梅, 王文华, 常秀莲, 等. 生物吸附剂—海黍子吸附镍[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6): 4–6.
FENG Yong-mei, WANG Wen-hua, CHANG Xiu-lian, et al. Investigation of nickel biosorption on *Sargassum kjellmanum* [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2003, 16(6): 4–6.
- [17] Figueira M M, Volesky B, Ciminelli V S T, et al. Biosorption of metals in brown seaweed biomass[J]. *Water Research*, 2000, 34: 196–204.
- [18] 高健伟, 张 丹, 陈 红, 等. 蕈菌菌丝体死细胞对水溶液中微量铅离子的吸附[J]. 工业用水与废水, 2006, 37(4): 23–26.
GAO Jian-wei, ZHANG Dan, CHEN Hong. Biosorption of trace lead in aqueous solutions by dead biomass of macrofungi[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2006, 37(4): 23–26.
- [19] Gonzalez-Munoz M T, Merroun M L, Ben Omar N, et al. Biosorption of uranium by *Myxococcus xanthus* [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1997, 40: 107–114.
- [20] Han R P, Li H K, Li Y H, et al. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 137: 1569–

- 1576.
- [21] 黄淑惠. 真菌孢子和棉籽壳吸附金(Au^{3+})的研究[J]. 黄金科学技术, 1994, 2(1):40-44.
- HUANG Shu-hui. Study on adsorption of Au^{3+} by fungi spore and cottonseed shell[J]. *Gold Science and Technology*, 1994, 2(1):40-44.
- [22] Kaewsarn P. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp.[J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 1 081-1 085.
- [23] Kaewsarn P, Yu Q M. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112:209-213.
- [24] 康铸慧, 王磊, 郑广宏, 等. 恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* 5-x 细胞壁膜系统的 Cu^{2+} 吸附性能[J]. 环境科学, 2006, 27(5):965-971.
- KANG Zhu-hui, WANG Lei, ZHENG Guang-hong, et al. Capability of Cu^{2+} adsorption on cell surface of *Pseudomonas putida* 5-x[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5):965-971.
- [25] Kapoor A, Viraraghavan T. Fungi biosorption—an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review[J]. *Bioresource Technology*, 1995:53:195-206.
- [26] Kratochvil D, Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals[J]. *Trends In Biotechnology*, 1998, 16:291-300.
- [27] Lecoer S, Videmann B, Berny P H. Evaluation of metallothionein as a biomarker of single and combined Cd/Cu exposure in *Dreissena polymorpha*[J]. *Environmental Research*, 2004, 94:184-191.
- [28] Liu N, Luo S H, Yang Y Y, et al. Biosorption of americium-241 by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, 252:187-191.
- [29] Liu Y Y, Fu J K, Hu H B, et al. Properties and characterization of Au^{3+} -adsorption by mycelial waste of *Streptomyces aureofaciens*[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46:1709-1712.
- [30] Lo W H, Chua H, Lam K H, et al. A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass[J]. *Chemosphere*, 1999, 39:2723-2736.
- [31] Loaec M, Olier R, Guezennec J. Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide[J]. *Water Research*, 1997, 31:1171-1179.
- [32] Lovley D R, Coates J D. Bioremediation of metal contamination[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1997, 8:285-289.
- [33] Luo F, Liu Y H, Li X M, et al. Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*[J]. *Chemosphere*, 2006, 64:1122-1127.
- [34] 马卫东, YU Qiming, 顾国维, 等. 海洋巨藻 (*Durvillaea potatorum*) 生物吸附剂对 Hg^{2+} 的吸附动力学研究[J]. 应用与环境生物学报, 2001, 7(4):344-347.
- MA Wei-dong, YU Qiming, GU Guo-wei, et al. Study on Hg^{2+} adsorption kinetics of biosorbent made from marine alga *Durvillaea potatorum* [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2001, 7(4):344-347.
- [35] Malik A. Metal bioremediation through growing cells [J]. *Environment International*, 2004, 30:261-278.
- [36] Matheickal J T, Yu Q M, Woodburn G M. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*[J]. *Water Research*, 1999, 33:335-342.
- [37] Merroun M L, Ben Omar N, Gonzalez-Munoz M T, et al. *Myxococcus xanthus* biomass as biosorbent for lead [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 1998, 84:63-67.
- [38] Murugesan G S, Sathishkumar M, Swaminathan K. Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass[J]. *Biore-source Technology*, 2006, 97:483-487.
- [39] Nuhoglu Y, Oguz E. Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis* [J]. *Process Biochemistry*, 2003, 38:1 627-1 631.
- [40] Özer A, Özer D. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2003, 100:219-229.
- [41] Pagnanelli F, Mainelli S, Veglio F, et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modeling[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58:4 709-4 717.
- [42] Puranik P R, Paknikar K M. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptovercillium cinnamomeum* waste biomass [J]. *Journal of Biotechnology*, 1997, 55:113-124.
- [43] Rosen B P. Transport and detoxification systems for transition metals, heavy metals and metalloids in eukaryotic and prokaryotic microbes[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 2002, 133:689-693.
- [44] Sag Y, Kutsal T. The simultaneous biosorption of Cr(VI), Fe(III) and Cu(II) on *Rhizopus arrhizus*[J]. *Process Biochemistry*, 1998, 33:571-579.
- [45] 盛连喜. 现代环境科学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- SHENG Lian-xi. Modern environmental science[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002.
- [46] 宋永昌, 由文辉, 王祥荣. 城市生态学[M]. 上海: 华东师范大学出版社.
- SONG Yong-chang, YOU Wen-hui, WANG, Xiang-rong. Urban ecology[M]. Shanghai: East China Normal University Press, 2000.
- [47] Suhasini I P, Sriram G, Asolekar S R, et al. Biosorptive removal and recovery of cobalt from aqueous systems [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34:239-247.
- [48] 孙道华, 李清彪, 凌雪萍, 等. 气单胞菌 SH10 吸附银离子机制的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(7):1107-1110.
- SUN Dao-hua, LI Qing-biao, LING Xue-ping, et al. Studies on mechanisms of silver biosorption by *Aeromonas* SH10[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(7):1 107-1 110.
- [49] Suzuki Y, Kametani T, Maruyama T. Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving *Ulva* seaweed as biosorbent [J]. *Water Research*, 2005, 39:1 803-1 808.
- [50] Texier A C, Andres Y, Faur-Brasquet C, et al. Fixed-bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization[J]. *Chemosphere*, 2002, 47:333-342.
- [51] Tobin J M, Roux J C. *Mucor* biosorbent for chromium removal from tanning effluent[J]. *Water Research*, 1998, 32:1 407-1 416.
- [52] Tunalı S, Kiran I, Akar T. Chromium(VI) biosorption characteristics of

- Neurospora crassa* fungal biomass[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18: 681–689.
- [53] Uzun H, Bayhan Y K, Kaya Y, et al. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris* [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 85: 155–158.
- [54] Veglio F, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 44: 301–316.
- [55] Vijver M G, Gestel C A M V, Lanno R P, et al. Internal metal sequestration and its ecotoxicological relevance: a review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 4 705–4 712.
- [56] Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents; biosorption for the next century[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59: 203–216.
- [57] Wang J L, Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24: 427–451.
- [58] Williams C J, Aderhold D, Edyvean R G J. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions[J]. *Water Research*, 1998, 32: 216–224.
- [59] Wong J P K, Wong Y S, Tam N F Y. Nickel biosorption by two chlorella species, C-Vulgaris (a commercial species) and C-Miniata (a local isolate)[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 73: 133–137.
- [60] Xie J Z, Chang H L, Kilbane II J J. Removal and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents[J]. *Bioresource Technology*, 1996, 57: 127–136.
- [61] 许旭萍, 沈雪贤, 陈宏靖. 球衣菌吸附重金属 Hg^{2+} 的理化条件及其机理研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 453–458.
- XU Xu-ping, SHEN Xue-xian, CHEN Hong-jing. Study on biosorption mechanism and physiochemical conditions of Hg^{2+} by *Sphaerotilus natans*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(3): 453–458.
- [62] Yan G Y, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*[J]. *Water Research*, 2003, 37: 4 486–4 496.
- [63] Yang J B, Volesky B. Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass[J]. *Water Research*, 1999, 33: 3 357–3 363.
- [64] Yavuz H, Denizli A, Gungunes H, et al. Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 52: 253–260.
- [65] 张 丹, 高健伟, 殷义高, 等. 毛木耳对铜的生物吸附影响因子研究[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 295–298.
- ZHANG Dan, GAO Jian-wei, YIN Yi-gao, et al. Effects of factors on copper biosorption by macrofungi *Auricularia polytricha* [J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(2): 295–298.
- [66] 周 鸣, 刘云国, 李 欣, 等. 地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*) 对 Cr^{6+} 的吸附动力学研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(1): 84–87.
- ZHOU Ming, LIU Yun-guo, LI Xin, et al. Kinetic studies on Cr^{6+} biosorption by *Bacillus licheniformis*[J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2006, 12(1): 84–87.