

大型海藻吸附水体中重金属离子的机理及影响因素

Mechanism and influence factors of biosorption heavy metal ions by macroalgae

邓莉萍^{1,2}, 苏营营^{1,2}, 苏 华^{1,2}, 王新亭¹, 朱校斌¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)08-0091-07

随着现代工业的发展,人类的生存环境日益恶化,水体污染已经成为影响人类健康的重要因素。工业生产过程中往往会产生大量含铬、铜、汞、镍、铅、硒、锌等重金属离子的废水或固体废弃物,如果这些有害离子得不到及时有效的处理,就会对生态环境和人类健康产生不良影响,而且还会给国民经济造成重大损失。

目前,高浓度重金属水体通常采用沉淀-过滤、离子交换、氧化还原、蒸发回收、膜分离以及电渗析等方法处理。但是单纯用上述方法处理含有重金属离子的水体,并不能达到理想效果,且处理低浓度重金属离子废水成本高,效率低,容易产生二次污染^[1,2]。因此,寻求一种新型廉价的环保吸附材料是目前环境工作的研究重点。

生物吸附是利用生物材料通过新陈代谢或物理化学途径,从水体中富集重金属的能力,来移除水体中的重金属离子^[3]。自20世纪70年代以来,生物吸附引起人们的广泛关注,国外在将细菌^[4,5]、真菌^[6-8]、海藻^[9-13]等应用于吸附方面均作了大量的研究,其中尤以对海藻的研究居多,这与海藻资源丰富不无关系。由于海藻细胞壁中的多聚糖可提供吸附重金属的位点,因而对多种金属表现出很强的吸附能力^[14,15]。海藻作为生物吸附剂吸附分离重金属离子,具有吸附容量大、选择性强、效率高、消耗少等优点,并能有效地处理低浓度重金属离子废水。大型海藻来源丰富,且世界上许多地方都有养殖,利用其吸附及回收工业废水中金属离子的研究,不仅具有理论意义,而且具有广泛的应用前景。

早在20世纪50年代,Rice等对比了死亡海藻细胞和活体海藻细胞对重金属的吸附能力,发现死亡海藻细胞对金属有更强的吸附能力,而且也更适用。Sezo等^[16]也证实了死亡海藻细胞具有和活体细胞相同甚至更佳的吸附性能,并且更适于实际处理污水。活体海藻细胞吸附重金属的主要特点是与代谢过程有关,离子的运输需消耗能量,吸附机理包

括主动运输、胞内和胞外金属蛋白的合成、代谢分泌物引起的络合、胞外沉积等;死亡的海藻细胞主要通过代谢过程无关的物理-化学途径富集金属,其中细胞中的蛋白质与多糖在这一过程中起着重要作用^[17-19]。由于死亡的海藻细胞壁受到破坏,因此有更多的内部官能团暴露出来,此时藻体虽然丧失了主动运输等富集途径,但生物吸附的能力却显著提高,总的吸附量有所增加。因此,作者主要讨论死亡海藻对重金属离子的吸附。

1 吸附机理

1.1 表面络合机理

吸附过程中起主要作用的是表面络合机理。海藻细胞壁是重金属离子主要的积累场所,细胞壁的多糖含有氨基、酰胺基、羧基、羟基、醛基、硫酸根以及磷酸基等官能团,其中的氮、氧、磷等原子可以提供孤对电子与金属离子络合。Fourest等^[12]在马尾藻(*Sargassum fluitans*)吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的研究中发现,海藻细胞壁中的羟基部分或完全酯化导致其对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量减少。红外光谱分析进一步证明了 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与藻酸盐中的羧基酯发生了络合作用。

1.2 离子交换机理

重金属离子可以和细胞内的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 发生离子交换吸附到生物体上,对于大多数藻类而言,参与离子交换的官能团主要是羧基和硫酸根,特别是多糖中的藻酸盐与硫酸盐具有显著的离子交换能

收稿日期:2006-01-06;修回日期:2006-05-30

基金项目:国家973计划项目(2002CB412402);国家自然科学基金重点项目(30530080)

作者简介:邓莉萍(1980-),女,山东乳山人,博士研究生,研究方向:环境友好化学与环保技术;朱校斌,通讯作者,电话:0532-82898710, E-mail:xbzhu@ms.qdio.ac.cn

力。Kuyucak 等^[20,21]发现节囊叶藻 (*Ascophyllum nodosum*) 在 Co^{2+} 溶液中会释放出 Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , 当海藻用 $CaCl_2$ 和 HCl 处理后, 被吸附的 Co^{2+} 与释放的 Ca^{2+} 成 3 : 2 的关系, 经扫描电镜、X 射线能量衍射及红外光谱分析进一步表明 Co^{2+} 与细胞中的阳离子发生离子交换作用。常秀莲等^[22]在孔石莼吸附 Cd^{2+} 的实验中发现, 吸附后溶液中 Ca^{2+} 浓度增加了 0.217 mmol/L, Cd^{2+} 浓度降低了 0.663 mmol/L, 说明溶液中 Cd^{2+} 与 Ca^{2+} 发生了离子交换作用, 交换率为 33%。Kratochvil 等^[23]进行了海藻生物去除 $Cr(III)$ 的研究, 海藻通过离子交换去除 $Cr(III)$, 当 1 mol $Cr(III)$ 被吸附的同时, 有 1.1 mol 的 Ca^{2+} 被释放到溶液中。

海藻对重金属离子的生物吸附不同于一般简单的吸附、沉积或离子交换, 而是一个复杂的物化与生化过程。它不仅与细胞的化学组成及代谢过程有关, 还受许多其他因素的影响, 是多种机理协同作用的结果。目前, 人们对藻类吸附重金属机理的认识仍处在初级阶段, 但已有越来越多的科学工作者开始关注生物吸附机理的研究, 从而对吸附过程的本质有更进一步的认识。

2 吸附热力学

2.1 吸附平衡模式

吸附过程可用如下平衡式描述:

$$S + A = SA \quad (1)$$

$$K_{ads} = \frac{[SA]}{[S][A]} \quad (2)$$

式中, S 代表固体吸附剂表面的吸附位点, A 代表金属离子, SA 表示金属离子与吸附剂结合。

Langmuir 吸附模式是描述吸附体系中金属离子吸附量与溶液中金属离子平衡浓度之间关系的平衡式。Langmuir 吸附模式通常用下式表示:

$$q = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

式中, q 为吸附量, q_m 为最大吸附量, C_e 为平衡时溶液中金属离子的浓度, b 为吸附常数。为确定平衡参数 q_m 、 b , 方程 (3) 可转化为线性方程的形式:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温式是基于吸附质在多相表面上的吸附建立的经验吸附平衡模式, 后来才予以理论上的说明。

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, K_F 、 n 为经验常数, K_F 与吸附量有关, n 与吸附强弱有关。

实际上由于吸附位点并非一对一的立体结构, 另外, 有些研究表明离子交换是主要的吸附机理^[24], 如吸附一个重金属离子需要释放两个质子。尽管如此, Langmuir 和 Freundlich 方程还是被广泛的用来拟合实验数据。

把 Langmuir 方程与离子交换机制相结合, 得到离子交换模式^[24]。由于许多海藻都含有 H^+ 或 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 等, 离子交换模式能更好地解释吸附过程。离子交换模式与其他模式的不同点在于: 假定可与重金属离子结合的所有吸附位点在吸附之前已被占据, B 代表吸附剂, 离子交换模式可用下式表示:



$$K = \frac{[BA][H^+]}{[BH][A^+]} = K_{ads}[H^+] \quad (7)$$

此模型比 Langmuir 吸附模式能更好地解释吸附机理, 但不能解释环境因素 (如 pH、离子强度等) 对吸附的影响。

Schiewer 与 Volesky^[25-27]提出了一系列的平衡吸附模式, 包含了重金属离子的浓度、pH、离子强度等影响因素。他们利用组合的 Donnan-生物吸附等温线方程直接计算被吸附阳离子的浓度, 而不需要利用与吸附位点的比例关系。

以上模型都不能完全准确地描述生物吸附机理, 而机理的研究对模型的建立有很大的帮助; 要建立比较贴近真实吸附行为的数学模型, 必须对吸附机理进行更深入的研究和探讨, 确定各吸附方式所占比例及反应关系式。总之, 吸附模型是建立在在对吸附机理透彻理解的基础之上。

2.2 吸附容量

目前, 吸附量的表达没有统一的标准, 有些文献给出的最大吸附量是实验得到的结果。大部分文献是在低浓度区得到的实验结果, 通过方程推算出最大饱和吸附量; 重金属浓度与吸附剂的浓度不同, 推算出的最大吸附量就不同; 吸附剂的浓度越大, 吸附的重金属越多, 单位质量的吸附剂的吸附量就越小。目前大多数研究数据选用 2 g/L 的海藻求得最大吸附量。由实验推算出的最大吸附量, 不能反映海藻的真实吸附能力, 只是反映了不同海藻吸附能力的大小。

海藻前处理方法不同, 吸附量也不同, 通常用二次蒸馏水简单冲洗以去除杂质, 有些海藻经化学处理之后, 吸附量显著增大, 常用的处理方法有: $CaCl_2$ 溶液浸泡^[28], 稀酸浸泡^[29], 稀碱浸泡^[29]。

对于种类繁多的大型海藻, 目前只研究了少数

品种对重金属的吸附性能。这些研究大多数都局限于褐藻,褐藻的吸附容量比其他大型海藻高得多^[28]。近几年来人们发现一些绿藻如孔石莼^[22, 29]、刚毛

藻^[30]对重金属的吸附能力也很强。不同海藻对重金属的吸附能力见表 1。大部分海藻对重金属的吸附量都在 1 mmol/g 左右。

表 1 不同海藻对重金属离子的吸附容量比较

金属离子	吸附剂	q_m (mmol/g)	pH	参考文献
Cu ²⁺	辐射昆布 (<i>Ecklonia radiata</i> , CaCl ₂ 处理)	1.11	5.0	[31]
	薯状杜氏藻 (<i>Durvillaea potatorum</i> , CaCl ₂ 处理)	1.30	5.0	[31]
	马尾藻 (<i>Sargassum vulgare</i>)	0.93	4.5	[32]
	马尾藻 (<i>Sargassum fluitans</i>)	0.80	4.5	[32]
	墨角藻 (<i>Fucus vesiculosus</i>)	1.18	4.5	[33]
	海带 (<i>Laminaria japonica</i>)	1.59	4.5	[33]
	团扇藻 (<i>Padina</i> sp.)	0.80	5.0	[34]
	束生刚毛藻 (<i>Cladophora fascicularis</i>)	1.61	5.0	[30]
Cd ²⁺	薯状杜氏藻 (<i>Durvillaea potatorum</i>)	1.12	5.4	[35]
	海带	1.11	5.0	[28]
	伸展海带 (<i>Laminaria hyperbola</i>)	0.82	5.0	[28]
	棒托马尾藻 (<i>Sargassum baccularia</i>)	0.74	5.0	[36]
	石莼 (<i>Ulva onoi</i>)	0.55	7.8	[29]
	石莼(碱处理)	0.81	7.8	[29]
	石莼(酸处理)	0.38	7.8	[29]
Pb ²⁺	节囊叶藻 (<i>Ascophyllum nodosum</i>)	1.31	3.5	[15]
	漂浮马尾藻 (<i>Sargassum natans</i>)	1.22	3.5	[15]
	墨角藻	1.11	3.5	[15]
	马尾藻 (<i>S. vulgare</i>)	1.10	3.5	[15]
	辐射昆布 (CaCl ₂ 处理)	1.55	5.0	[31]
	薯状杜氏藻 (CaCl ₂ 处理)	1.26	5.0	[31]
	节囊叶藻	1.27	5.0	[28]
	海带	1.33	5.0	[28]
	束生刚毛藻	0.96	5.0	[30]
	Zn ²⁺	海带	1.40	4.5
马尾藻 (<i>S. fluitans</i>)		1.18	4.5	[33]
墨角藻		0.80	4.5	[33]
石莼(碱处理)		1.14	7.8	[29]
Ni ²⁺	马尾藻 (<i>S. fluitans</i>)	0.75	3.5	[15]
	节囊叶藻	0.69	3.5	[15]
	漂浮马尾藻	0.41	3.5	[15]

2.3 吸附热

吸附热的确定是研究生物吸附过程的动力学及热力学的—个主要因素。目前对生物吸附过程的焓变研究还比较少。

Langmuir 等温式有一个热力学基础^[37]：

$$b = b_0 \exp \left[- \frac{H}{RT} \right] \quad (8)$$

式中， H 为吸附过程的焓变，是判定过程吸热或放热的依据； b_0 指绝对温度 T 为 0 K 时的 b 值，常数 R 值为 8.314， T 为绝对温度。以 $\ln b_1/T$ 作图，可求出吸附过程的反应热。

生物吸附热可通过多种方法计算，Singh 等^[38] 利用不同温度下自由能变化法与 Langmuir 常数 b 法分别计算出炭泥对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附焓变，两种计算方法的结果基本一致。Sag 等^[37] 首次计算出枝胶菌 (*Zoogloea ramigera*) 和 *Rhizopus arrhizus* 吸附重金属的吸附热，发现对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附为放热反应，对 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附为吸热反应。Aksu^[39,40] 发现小球藻 (*C. vulgaris*) 对 Cd^{2+} 的吸附为吸热反应，对 Ni^{2+} 的吸附为放热反应。徐鲁荣等^[41] 在海带、马尾藻对 Cu^{2+} 的吸附实验中发现，温度升高吸附量明显增加，说明吸附过程为吸热反应，并求出海带、马尾藻对 Cu^{2+} 的吸附热。一般说，金属离子与羟基的结合是吸热的，与氨基的结合是放热的^[42]。

3 吸附动力学

很多研究表明生物吸附在最初的 30 min 内速率很快^[32,38]，可达到总吸附量的 90%，30 min 后速率减慢。一般而言，生物吸附需要 2~4 h 或更长时间才能达到理想效果。

冯咏梅等^[43] 用不同粒径的裙带菜对 Ni^{2+} 的吸附动力学进行了研究，发现裙带菜的颗粒大小对吸附量基本没有影响，但明显影响吸附的速度；粒径 0.45~0.90 mm 的裙带菜在 20 min 内就可达到吸附平衡，而粒径 5 mm 的裙带菜在相同的条件却需 60 min。说明粒度越小暴露在颗粒表面的功能基团越多，吸附速度越快，达到吸附平衡所用的时间越短。

目前，已经建立了很多的实验模型来描述重金属的动力学过程，关于接触时间与移除百分率关系的数学模型可下式表示^[44]：

$$R = at^b \quad (9)$$

方程的线性关系可表示为：

$$\lg R = \lg a + b \lg t \quad (10)$$

式中， R 是移除百分率， a 、 b 是动力学常数， t 是

接触时间， $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图，可计算动力学常数 a 、 b 的值。

Martins 等^[45] 在马尾藻对 Pb^{2+} 的吸附动力学研究中用 Lagergren 一级模型和 pseudo 二级模型对吸附数据进行了拟合，结果发现二级模型能更好地拟合动力学过程。

Lagergren 一级模型：

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303t} \quad (11)$$

pseudo 二级模型：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

式中， q_e 、 q_t 分别为吸附平衡和任意时间 t 时的吸附量， k_1 、 k_2 为 Lagergren 和 pseudo-双层模型常数。

4 生物吸附的影响因素

海藻对重金属的吸附过程和吸附量取决于很多因素，如溶液 pH、共存离子强度、吸附剂粒径、吸附时间等。而对于活体海藻还取决于某些生理条件。下面就影响死亡海藻对重金属吸附的几个重要因素做—简单的介绍。

4.1 pH 值的影响

已有研究表明 pH 值是影响生物吸附重金属离子的重要因素^[31,46,47]。溶液 pH 值同时影响细胞表面金属吸附位点和金属离子的化学状态。pH 值低时，细胞壁的联结基团会被水合氢离子所占据，由于斥力作用而阻碍金属离子向细胞壁的靠近，pH 值越低阻力越大。当溶液 pH 升高时，会暴露出更多的吸附基团，则有利于金属离子的接近并吸附在细胞表面上。但 pH 值过高对金属吸附亦存在着不利影响，金属离子在水中将被各种阴离子包围，形成负电基团，不易被吸附。当溶液 pH 值超过金属离子微沉淀的上限时，在溶液中的大量金属离子会以氢氧化物微粒的形式存在，从而使吸附过程无法进行。海藻吸附重金属的最佳的 pH 范围通常为 4~5。

4.2 共存离子的影响

工业废水通常含有一些其他的离子，如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等，这些离子的存在会影响生物吸附剂对重金属的吸附能力。溶液中存在的阳离子会与需除去的重金属离子竞争吸附点位，从而对吸附产生干扰。Hashim 等^[36] 在棒托马尾藻对 Cd^{2+} 的吸附实验中发现 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 对吸附的影响很小，几乎可以忽略， Ca^{2+} 对吸附影响较显著。这是由于在水溶液中，水合离子的半径越小，电荷越高，离子

极化度也越大,其亲和力越大,所以 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 竞争吸附位点的能力最强,对吸附的影响也就最大。Matheickal^[31] 在辐射昆布及薯状杜氏藻对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附中也发现相同的规律。

溶液中的阴离子可以和生物细胞壁竞争金属离子,结果引起吸附量的下降。其下降程度由阴离子和金属离子之间的结合力来决定,与金属离子结合力越强,其阻止吸附剂吸附金属离子的能力就越大。Hashim 等^[36] 发现 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的存在对吸附的影响并不显著,Matheickal 等^[31] 发现 EDTA 存在时,吸附百分率显著降低,EDTA 浓度为 5 mmol/L 时,吸附百分率几乎为零。因此,EDTA 可用来再生吸附饱和的海藻吸附剂。

4.3 粒径的影响

吸附剂粒径太大、太小都不利于吸附处理。Andreas^[48] 采用大粒径 (0.84 ~ 1.00 mm) 吸附剂对各种金属离子的单位吸附量均超过了小粒径 (0.105 ~ 0.296 mm) 吸附剂。叶锦韶等^[49] 的研究结果表明小粒径 (1.5 mm) 的 *Aspergillus* sp. 对铬的去除率比大粒径 (4 ~ 5 mm) 高。因此吸附剂的粒径在 1 ~ 3 mm 之间是比较适宜的,这与金属离子在吸附剂中的内扩散及吸附剂表面积利用状况有关。常秀莲等^[22] 研究了不同粒径孔石莼对吸附的影响并指出,降低孔石莼的粒度,可提高其吸附量。因为降低粒度,可以提高吸附表面积,暴露更多的吸附基团,但是粒度大小不利于吸附剂与被处理液的分离,实际应用应综合考虑这两方面的因素。

5 固定化技术

海藻因质料柔软、容易破碎,难以直接用于实际生产,使用前必须对其进行固定。利用载体通过物理或化学方法将海藻细胞固定,形成固定化海藻系统应用于污水处理。用固定化海藻细胞作为吸附剂具有许多优点,如可提高藻细胞的浓度,提高废水处理的深度和效率,大大减少吸附-解吸循环过程中的损耗,使固液分离容易,再生性好,吸附剂机械强度和化学稳定性提高,使用周期延长,降低投入成本等。载体的选择对固定化细胞性能影响较大。目前采用的载体主要有琼脂、明胶、褐藻酸钙、角叉菜聚糖、纤维素、聚丙烯酰胺、海藻酸盐、二氧化硅、多孔硅胶、聚乙烯和聚氨基甲酸乙酯泡沫等^[50]。虽然固定化技术实验室研究比较活跃,但工业实际应用还不多,主要原因在于载体成本较高,因此,优质价廉的载体的选择和研制将是固定化技术能否得到进一步推广应用的关键。

6 生物吸附技术研究与应用前景展望

21 世纪是海洋世纪,也是海洋经济可持续发展的时代。我国海洋经济可持续发展的总目标,就是在不断开发海洋,发展海洋经济的同时,为子孙后代在经济、环境、社会各方面营造长期、有效的可持续发展的生存条件。

随着对生物吸附机理研究的不断深入,开展藻类生物吸附剂的研究无疑具有很好的应用前景。目前,我国利用生物吸附技术大规模处理工业废水的应用系统相对较少,这是因为各方面的因素限制了它的大规模使用,如对金属结合机理的认识不够深入,对参与金属离子络合的细胞组构成及生物合成过程尚不清楚,缺乏金属离子和生物吸附剂之间作用的动力学数据,不能进行过程设计和放大及经济预算等。因此有必要对生物吸附机理和技术做进一步的研究,今后将主要通过扫描电镜 (SEM) 和 X-射线衍射分析来研究金属在藻体细胞内外的沉积部位和状态,金属与藻体细胞特定官能团结合的能量变化以及官能团结构和特性,并对海藻吸附重金属反应动力学和热力学特性做进一步探讨,如速率方程和活化能的确定,以及吸附平衡常数、自由能、焓变的计算等,从而进一步揭示藻类对重金属的吸附机理,以便早日大规模地应用,为人类造福。

参考文献:

- [1] Kuyucak N, Volesky B. Biosorbent for recovery of metals from industrial solutions [J]. *Biotechnol Lett*, 1998, 10: 137-142.
- [2] Alimohamadi M, Abolhamd G, Keshtkar A. Pb() and Cu() biosorption on *Rhizopus arrhizus* modeling mono- and multi-component systems [J]. *Minerals Eng*, 2005, 18: 1 325-1 330.
- [3] Fourest E, Roux J. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by product: mechanism and influence of pH [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1992, 37: 99-403.
- [4] Sag Y, Kutsal T. Biosorption of heavy metals by *Zoogloea ramigera*—Use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics [J]. *Chem Eng J & Biochem Eng J*, 1995, 60: 181-188.
- [5] Strandberg G W, Shumate S E, Parrot J R. Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1981, 41: 237-245.
- [6] Yin P, Yu Q, Jin B, et al. Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass culture from starch wastewater [J]. *Wat Res*, 1999, 33: 1 960-1 963.

- [7] Tobin J M, Copper D G, Neufeld R J. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass [J]. **Appl Environ Microbiol**, 1984, 47: 821-824.
- [8] Fourest E, Canal C, Roux J C. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation [J]. **FEMS Microbiol Reviews**, 1994, 14: 325-332.
- [9] Matheickal J T, Yu Q. Biosorption of lead from aqueous solution by marine alga *Ecklonia radita* [J]. **Wat Sci Tech**, 1996, 34: 1-7.
- [10] Holan Z R, Volesky B, Prasetyo I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae [J]. **Biotech Bioeng**, 1993, 41: 819-825.
- [11] Chong K H, Volesky B. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models [J]. **Biotechnol Bioeng**, 1995, 47: 451-460.
- [12] Fourest E, Volesky B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans* [J]. **Environ Sci Technol**, 1996, 30: 277-282.
- [13] Matheickal J T, Yu Q. Biosorption of lead () from aqueous solution by *Phellinus badius* [J]. **Minerals Eng**, 1997, 10: 947-957.
- [14] Ramelow G J, Fralick D, Zhao Y. Factors affecting the uptake of aqueous metal ions by dried seaweed biomass [J]. **Microbios**, 1992, 72: 81-93.
- [15] Holan, Z R, Volesky, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae [J]. **Biotech Bioeng**, 1994, 43: 1 001-1 009.
- [16] Sezos M T, Volesky B. Biosorption of uranium and thorium [J]. **Biotech Bioeng**, 1981, 23: 583-604.
- [17] Trujillo E M. Mathematically modeling the removal of heavy metals from a waste water using immobilized biomass [J]. **Envio Sci Technol**, 1991, 25: 1 559-1 565.
- [18] Sar P, Kazy S K, Asthara R K. Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa* [J]. **Int Biodeter & Biodegr**, 1999, 44: 101-110.
- [19] Ting Y P, Lawson F. Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: I. individual ion species [J]. **Biotech Bioeng**, 1989, 34: 990-999.
- [20] Kuyucak N, Volesky B. Accumulation of cobalt by marine alga [J]. **Biotech Bioeng**, 1989, 33(7): 809-814.
- [21] Kuyucak N, Volesky B. Desorption of cobalt-laden algal biosorbent [J]. **Biotech Bioeng**, 1989, 33(7): 815-822.
- [22] 常秀莲,冯咏梅,王文华,等.孔石莼吸附重金属离子的影响因素及机理 [J]. **江南大学学报**, 2003, 2(1): 72-75.
- [23] Kratochvil D, Pimentel P F, Volesky B. Removal of trivalent chromium by seaweed biosorbent [R]. Montreal Canada:, Department of Chemical Engineering, McGill University, 2002.
- [24] Davis T A, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae [J]. **Wat Res**, 2003, 37: 4 311-4 330.
- [25] Schiewer S, Volesky B. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption [J]. **Environ Sci Technol**, 1995, 29(12): 3 049-3 058.
- [26] Schiewer S, Volesky B. Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons [J]. **Environ Sci Technol**, 1997, 31: 2 478-2 485.
- [27] Schiewer S, Volesky B. Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of protons [J]. **Environ Sci Technol**, 1997, 31(7): 1 863-1 871.
- [28] 尹平河,赵玲,Matheickal J T,等.海藻生物吸附废水中铅、铜和镉的研究 [J]. **海洋环境科学**, 2000, 19(3): 11-15.
- [29] Suzuki Y, Kametani T, Maruyama T. Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving *Ulva* seaweed as biosorbent [J]. **Wat Res**, 2005, 39(9): 1 803-1 808.
- [30] Deng Liping, Su Yingying, Su Hua, et al. Biosorption of copper () and lead () from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects [J]. **Adsorption**, 2006, 12: 267-277.
- [31] Matheickal J T, Yu Q. Biosorption of lead () and copper () from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae [J]. **Bioresource Technol**, 1999, 69(3): 223-229.
- [32] Davis T A, Volesky B, Vieira R. *Sargassum* seaweed as biosorbent for metals [J]. **Wat Res**, 2000, 34(17), 4 720-4 728.
- [33] Fourest E, Volesky B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae [J]. **Appl Biochem Biotechnol**, 1997, 67(1), 33-44.
- [34] Kaewsarn P. Biosorption of copper () from aqueous solution by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. [J]. **Chemospere**, 2002, 47(10), 1 081-1 085.
- [35] Marheickal J T, Yu Q, Woodburn G M. Biosorption of cadmium of marine algae *Durvillaea potatorum* [J]. **Wat Res**, 1999, 33(2): 335-342.
- [36] Hashim M A, Chu K H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds [J]. **Chem Eng J**, 2004, 97: 249-255.
- [37] Sa Y, Kutsal T. Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zooletia ramigera* and *Rhizopus arrhizus* [J]. **Biochem Eng J**, 2000, 6: 145-151.

- [38] Singh V K, Tiwari, P N. Removal and recovery of chromium () from industry waster water [J]. **J Chem Technol Biotechnol**, 1997, 69: 376-382.
- [39] Aksu Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium () biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature [J]. **Sep & Purif Technol**, 2001, 21(3): 285-294.
- [40] Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel() ions onto *Chlorella vulgaris* [J]. **Process Biochem**, 2002, 38(1): 89-99.
- [41] 徐鲁荣,陈丽丹,钱爱红,等. 两种大型海藻粉对重金属离子吸附热力学研究 [J]. 台湾海峡, 2003, 22(4): 493-498.
- [42] Bedell G W, Darnall D W. Immobilization biosorbent of nonviable algal biomass for the recovery of metal ions [M]. Boca Raton: CRC Press, 1990. 314-326.
- [43] 冯咏梅,王文华,常秀莲,等. 裙带菜吸附重金属镍离子的研究 [J]. 水处理技术 2004, 30(5): 276-278.
- [44] Gupta V K, Shrivastara A K, Neeraj J. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green *Spirogyra species* [J]. **Wat Res**, 2001, 35(7): 4 079-4 085.
- [45] Martins B L, Cruz C C V, Luna A S, et al. Sorption and desorption of Pb^{2+} ions by dead *Sargassum* sp. biomass [J]. **Biochem Eng J**, 2006, 27: 310-314.
- [46] Huang J P, Huang C P, Morehart A L. Removal of Cu(II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. **Wat Res**, 1990, 24: 433-499.
- [47] Sanchez A, Balleste A, Blazquez M L, et al. Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa* [J]. **FEMS Microbiol Rev**, 1999, 23(5): 527-536.
- [48] 甘一如. 重金属的生物吸附 [J]. 化学工业与工程, 1999, 16(3): 19-25.
- [49] 叶锦韶,尹华,彭辉,等. 生物吸附剂的制备及其对铬的吸附性能 [J]. 环境化学, 2002, 21(2): 144-148.
- [50] 汤岳琴,林军,王建华. 生物吸附研究进展 [J]. 四川环境, 2001, 20(2): 12-17.

(本文编辑:张培新)