

杨 荧,刘莉文,李建宏. 微藻富集重金属的机制及在环境修复中的应用综述[J]. 江苏农业科学,2019,47(21):88-94.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.21.020

# 微藻富集重金属的机制及在环境修复中的应用综述

杨 荧,刘莉文,李建宏

(南京师范大学生命科学学院,江苏南京 210023)

**摘要:**消除环境中的重金属污染是亟待解决的课题。微藻具有很高的富集重金属的能力,它们具有繁殖快、易培养、可选择种类多等特点,具有广阔的应用前景,引起了科研工作者的广泛关注。系统梳理目前国内外有关微藻富集重金属的机制的研究进展,概述影响微藻富集重金属的生物因素(包括藻种生活状态、种类、耐受能力、大小、生物量浓度)和非生物因素(包括金属离子浓度和形态、pH 值、温度、接触时间、光照等),介绍了微藻在重金属污染环境修复中的运用(包括修复污染水体、稻田以及土壤)。

**关键词:**重金属;微藻;机制;影响因素;污染修复

**中图分类号:** X173;X171.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)21-0088-07

重金属在自然环境中的污染问题日趋凸显,给生态环境和人类健康造成极大危害。环境中最受关注的重金属主要是汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、砷(As)、铬(Cr)等元素<sup>[1]</sup>,这些元素的蓄积,可引发癌症、神经肌肉控制缺陷、智力缺陷、肾功能障碍等疾病<sup>[2]</sup>,威胁人类健康。如何消除环境中的重金属一直是人们广泛关注的问题。自 20 世纪 50 年代提出利用微藻处理污水的想法以来,国内外针对进一步发挥藻类净化污水的潜力进行了大量的研究,在藻类进化污水的机制研究方面取得了很大进展,尤其在藻类处理含重金属污水方面,取得了很多的成果。同时,在污染环境修复方面,研究人员不但尝试应用微藻修复重金属污染水体,也尝试了将微藻应用于水稻田以及重金属污染土壤进行原位修复。

本文就微藻富集重金属的特点、微藻富集重金属的机制、影响微藻对重金属吸附效果的因素以及微藻在污染修复中的应用进行概述,以期对相关领域的研究和应用提供借鉴。

## 1 微藻吸附重金属的机制

工业污水是重要的重金属污染来源,通常采用化学沉淀、

电解、离子交换、反渗透以及活性炭吸附等方法从中除去重金属<sup>[3]</sup>,但这些方法均存在一定的局限性,特别是在重金属浓度较低的情形下,一般都存在效率较低、能耗较高、成本昂贵、处理过程容易产生二次污染等问题。相对而言,利用微生物吸附重金属,处理过程简单、效率高、成本低廉,已成为科研人员探索研究的热点。常见的微生物吸附材料主要包括细菌、真菌和藻类,由于藻类植物属光合自养型生物,具有生长及代谢速度快、培养容易、吸附作用强、净化效率高等优势,更具有广阔的应用前景。利用微藻吸附重金属具有明显优势:(1)藻种种类多、来源广,廉价易得,适应性强,应用范围广;(2)人为选择性强,可根据污水类型、重金属类型、以及重金属浓度的不同,选择特异性藻种;(3)吸附效率高、富集容量大,处理过程能耗低、不产生二次污染;(4)富集产物易回收,有利于资源循环利用,符合可持续发展理念。微藻富集重金属的优势与其吸附重金属的机制密切相关。

关于藻类吸附重金属的机制,已有了大量的研究报道。一般认为,在宏观吸附过程中,活藻体吸附分为 2 个阶段:第 1 阶段是物理吸附,速度较快,与代谢无关,金属离子可能通过配位、离子交换<sup>[4]</sup>、表面络合<sup>[5]</sup>、氧化还原<sup>[6]</sup>、微沉淀<sup>[7]</sup>以及物理吸附等作用中的 1 种或几种附着在细胞表面;在这一过程中,金属和生物基质的作用较快,典型的吸附过程数分钟或数小时内就可完成。Kanchana 等对藻类的生物吸附动力学行为的研究表明,初始吸附期快,平衡期较晚,平衡时间为 10~60 min 不等,蓝绿藻对金属的吸附平衡时间为 5~

收稿日期:2018-07-20

基金项目:国家自然科学基金(编号:31370217);江苏省高校优势学科建设工程(编号:PAPD)。

作者简介:杨 荧(1993—),女,江苏连云港人,硕士,主要从事藻类生理学的研究。E-mail:yangying\_regina@sina.com。

通信作者:李建宏,博士,教授,主要从事藻类生理生态研究。E-mail:lijianhong@njnu.edu.cn。

[60] Lins R D, Colquhoun J B, Mallory - Smith C A. Investigation of wheat as a trap crop for control of *Orobanche minor* [J]. Weed Research, 2006, 46(4): 313-318.

[61] Acharya B D, Khattri G B, Chettri M K, et al. Effect of brassica campestris var. toria as a catch crop on *Orobanche aegyptiaca* seed bank [J]. Crop Protection, 2002, 21(7): 533-537.

[62] Oswald A, Ransom J K. Striga control and improved farm productivity using crop rotation [J]. Crop Protection, 2001, 20(2): 113-120.

[63] 叶晓馨. 玉米和谷子作为诱捕作物防除列当有效性研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2017.

[64] Kasasian L. Miscellaneous observations on the biology of *Orobanche crenata* and *O. aegyptiaca* [C]. Proceedings of the International Symposium on Parasitic Weeds, 1973: 68-75.

[65] Manschadi A M, Sauerborn J, Stützel H. Quantitative aspects of *Orobanche crenata* infestation in faba beans as affected by abiotic factors and parasite soil seedbank [J]. Weed Research, 2001, 41(4): 311-324.

10 min<sup>[8]</sup>。Vogel 等研究了死亡的微藻 (*Chlorella vulgaris*) 对铀的吸附作用,结果表明,超过 90% 的溶解铀在前 5 min 被吸附<sup>[9]</sup>。Klimmek 等用鞘颤藻吸附  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$ , 在前 5 min 内对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附量就达到饱和吸附量的 90%, 在 30 min 后达到吸附平衡<sup>[10]</sup>。赵玲等研究了海洋赤潮生物原甲藻及其藻壁多糖对重金属离子的吸附作用,结果表明,吸附可在 30 min 内完成<sup>[11]</sup>。第 2 阶段的吸收是一个能量驱动的新陈代谢过程,受到能量(如糖分)和阻止新陈代谢过程的物质的影响,速度较慢。该阶段是一个生物富集的过程,与细胞代谢直接相关,胞外的金属离子被运至胞内,并储存起来。吴海锁等用小球藻吸附  $Cu^{2+}$ , 4 h 后的吸附量达到 48 h 后的 81%, 可见后期富集重金属的效率较低<sup>[12]</sup>。以下将从微藻细胞的结构组分及代谢基础方面具体阐述其对重金属吸附的影响。

### 1.1 微藻细胞细胞壁在重金属吸附中的作用

微藻暴露在重金属溶液中时,首先与金属离子接触的是细胞壁,因此微藻细胞壁结构组分不仅对重金属吸附能力有着重要的影响,甚至决定藻类与特定金属离子的互作特性。藻类细胞壁通常是由纤维素、果胶质、藻酸铵岩藻多糖和聚半乳糖硫酸酯等多层微纤维组成的多孔结构,具有较大的表面积;细胞壁上的多糖、蛋白质、磷脂等多聚复合体给藻类提供了大量可以与金属离子结合的官能团(如氨基、巯基、巯基、羧基、羰基、咪唑基、磷酸根、硫酸根、酚、羟基、醛基和酰氨基等)<sup>[13]</sup>,这些官能团在特定 pH 值条件下水解释放出阳离子和质子,使得细胞壁带负电荷,从而对污水中的金属阳离子有很高的亲和力<sup>[14]</sup>。李建宏等在对极大螺旋藻 (*Spirulina maxima*) 富集重金属的机制研究中,比较了藻体与细胞外壁多糖对  $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的吸附量后发现,多糖的吸附量是藻体的 8 倍左右,推测该藻细胞对 4 种离子的吸附主要是多糖起主导作用<sup>[15]</sup>。赵玲等通过对海洋原甲藻 (*Prorocentrum micans*) 吸附重金属离子的研究发现,从原甲藻中分离出来的多糖对金属的吸附量是藻体对金属吸附量的 5 倍,认为多糖对金属离子的吸附起主要作用<sup>[11]</sup>。此外, Davis 等都在各自研究的藻类上得出细胞壁多糖是主导重金属吸附的结论<sup>[16-18]</sup>。Gardea-Torresdey 等通过对 5 种不同藻类的研究发现,当把细胞壁中的羧基脂化后,它们对  $Cu^{2+}$  和  $Al^{3+}$  的吸附能力显著下降<sup>[13]</sup>。Chojnacka 等用化学方法对螺旋藻细胞表面的主要官能团进行修饰后发现,该藻失去了对重金属的吸附能力<sup>[19]</sup>。这些试验也验证了细胞表面多糖在重金属吸附中所起的作用。微藻细胞壁功能基团对重金属吸附具有极其重要的作用,但仅仅靠功能基团还不能保证重金属的有效吸附,环境条件(如 pH 值、离子强度、竞争性阳离子等)的改变、空间位阻、构象变化或者共价交联,都可能阻碍重金属离子的表面吸附<sup>[20]</sup>。

### 1.2 依赖于细胞代谢的重金属吸附过程

1.2.1 胞外聚合物的作用 微藻通常会产生一些生物大分子胞外聚合物(extracellular polymeric substances, 简称 EPS)分泌到细胞壁外,它们对藻细胞的重金属富集产生一定的影响。EPS 主要由糖类、蛋白质等大分子物质组成,和细胞壁内的有机物一样,也能与重金属形成络合物或缔合物,附着在群体细胞的胶质鞘上,使重金属离子不能进入细胞内部,既实现解毒

功能,同时又降低了周围水体中的重金属含量<sup>[21-22]</sup>。聂国朝研究发现, $Cd^{2+}$  能刺激丝藻分泌细胞外聚合物,且生物膜去除水中 Cd 的效率与藻菌生物膜胞外多聚糖的含量几乎呈线性相关<sup>[23]</sup>。此外, Garcia-Meza 等研究发现,在绿球藻 (*Chlorococcum* sp.) 和蓝藻 (*Phormidium* sp.) 共存体系中,铜 ( $Cu^{2+}$ ) 和锌 ( $Zn^{2+}$ ) 能刺激这 2 种藻类分泌 EPS 形成生物膜,从而增强对污水中重金属的吸附能力<sup>[24]</sup>。另一方面,生物膜富集了大部分的重金属离子,对藻体细胞起到了保护作用,也进一步循环促进了藻类对重金属的耐受性和富集强度。

1.2.2 胞内金属络合物的富集作用 在重金属诱导下,藻类产生金属络合物把有害的离子形式转变为无害的蛋白或多肽,如金属硫蛋白(MTs)<sup>[25]</sup>、植物螯合肽(PCs)<sup>[26]</sup>、谷胱甘肽(GSH)<sup>[27]</sup>等,它们能够与重金属结合,起稳定、转运、富集重金属的作用,从而使得藻体能够耐受环境中的重金属污染。MTs 是一类小分子金属结合蛋白,其中的半胱氨酸残基(Cys)可以通过巯基与重金属离子结合,从而降低重金属的毒性<sup>[28]</sup>,在蓝藻 (*Synechococcus* sp.)、褐藻 (*Fucus vesiculolus*) 和一些绿藻 (*Chlorella* sp.) 中均已证实有 MTs 存在<sup>[29-30]</sup>。PCs 是一类酶促合成的小分子多肽,植物络合素合酶(PCS)以谷胱甘肽为底物催化合成 PCs,而重金属离子可激活 PCS。结合了重金属离子的 PCs 复合物最终大部分被转运至液泡中,其余部分储存在叶绿体或线粒体中,实现藻类对重金属的耐受性和富集作用<sup>[31-32]</sup>。不同金属对不同物种的诱导效应存在较大差异。Tsuji 等认为,尽管  $Cd^{2+}$  诱导高等植物产生的 PCs 量要多于  $Zn^{2+}$ ,但  $Zn^{2+}$  诱导海洋绿藻杜氏藻 (*Dunaliella tertiolecta*) 产生的 PCs 量反而多于  $Cd^{2+}$ <sup>[33]</sup>。Morelli 等研究发现,单细胞硅藻三角褐指藻 (*Phaeodactylum tricornutum*) 受  $Zn^{2+}$  胁迫后,尽管藻体内的 Zn 含量有所升高,但不能诱导合成 PCs<sup>[34]</sup>。GSH 是机体内非蛋白硫醇的主要来源,作为合成 PCs 的原料,也能通过半胱氨酸的 SH 基与重金属直接结合。Pawlik-Skowronska 等首次发现,GSH 与 As 具有配位作用,As 可与 PC、GSH 的 SH 基团形成各种复合体<sup>[35]</sup>。Tsuji 等认为, $Zn^{2+}$  促进杜氏藻产生 PCs 的原因,可能是  $Zn^{2+}$  通过刺激活性氧(ROS)的产生间接激活  $\gamma$ -谷氨酰半胱氨酸合成酶( $\gamma$ -ECS)和谷胱甘肽合成酶(GS),从而促进 GSH 的合成,最终诱导 PC 的合成<sup>[33]</sup>。

## 2 影响微藻对重金属富集的因素

### 2.1 生物因素

2.1.1 藻的生活状态 运用微藻吸附重金属,可分为活体藻和死亡藻 2 种方式。通常情况下,活体藻对重金属的富集量比死藻要高,主要原因是活体藻不但可以在胞外吸附重金属,还可以通过生长代谢,吸收一定量的重金属。但 Pirszel 等的研究表明,死亡的藻细胞对重金属也具有较强的吸附能力,并且认为利用死的藻体吸附微量元素比活体更为经济、高效<sup>[36]</sup>。Mohamed 等也发现,死亡的蓝藻 (*Gloeotheca magna*) 比活体对  $Cd^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  的吸附量更大<sup>[37]</sup>。Hassen 等用活的藻细胞和预先用热水杀死的藻细胞对  $Cu^{2+}$  进行吸附对比试验,结果表明,死细胞对  $Cu^{2+}$  的吸附速度要大于活细胞<sup>[38]</sup>。究其原因,有分析认为,可能是活藻细胞膜具有高度选择通透性,一般只允许中性分子通过而离子不易通过;而死亡藻细胞

壁破碎较多,从而有更多的内部功能团(如金属螯合蛋白、多糖等)暴露出来与金属离子结合,且细胞膜因失去选择通透性功能而更容易让离子通过,最终表现死亡状态的藻细胞比活体状态对重金属吸附量更大。

**2.1.2 不同种类的差异** 不同微藻对重金属的耐受性和选择性吸附差异较大,因此针对性选择合适的藻株用于富集重金属显得尤为重要。Monteiro 等比较了斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)和鼓藻(*Desmodesmus pleiomorphus*)对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附性能,发现它们对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸收量分别是0.058、1.92 mg/L,对 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸收量分别是16.99、4.87 mg/L<sup>[28]</sup>。可见,不同种类的微藻对不同重金属的吸附能力不同。研究也显示,不同微藻对不同离子吸附能力也有很大差别,如微藻*Castilleja miniata*,*C. vulgaris*和*Chlamydomonas reinhardtii*可去除二价金属阳离子[如:汞( $\text{Hg}^{2+}$ )、镉( $\text{Cd}^{2+}$ )、铅( $\text{Pb}^{2+}$ )、镍( $\text{Ni}^{2+}$ )、( $\text{Cu}^{2+}$ )、( $\text{Zn}^{2+}$ )],而*C. vulgaris*和*Spirulina platensis*可去除三价金属阳离子铁[如 $\text{Fe}^{3+}$ ]和 $\text{Cr}^{3+}$ ],而*C. miniata*和*C. vulgaris*可去除 $\text{Cr}^{6+}$ <sup>[39]</sup>。

耐受机制是藻类应对不良环境的一个重要适应性应激反应<sup>[39]</sup>。金属离子主要破坏藻类的氧化还原平衡,破坏抗氧化酶,如超氧化物歧化酶、谷胱甘肽过氧化物酶、抗坏血酸过氧化物酶等。因此,重金属离子的污染程度可以通过藻细胞中氧化蛋白和脂质的数量进行评估<sup>[40-41]</sup>。Wong 等比较了2种藻类,证明在高浓度重金属湖泊中绿藻*Chlorella fusca*可以存活,而另一种绿藻*Ankistrodesmus bibrainum*对金属非常敏感<sup>[31]</sup>。Silverberg 等在栅藻(*Scenedesmus* spp.)培养基中放入1 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$ 溶液,发现栅藻在生长过程中产生了对 $\text{Cu}^{2+}$ 的耐受性,并且藻粉干质量中含铜量为0.76 mg/g,而对于未产生耐受性的栅藻在 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度 $\geq 0.15$  mg/L溶液中却不能生长<sup>[32]</sup>。

生物体的大小和不同生长期对重金属的毒性敏感程度也会不同。大小是藻类生态学的一个根本因素,藻类的生化反应、代谢、生长等过程,都与藻的大小有关。体积较小的藻类通常有较高光合作用率和生长速率,单位生物量的营养物质运输速度快<sup>[40]</sup>,具有最大的表面积-体积比的最小的微藻,通常是富集金属最有效的藻<sup>[39]</sup>,体积小的藻(表面与体积比较大)比体积大的藻类对铜更敏感<sup>[41]</sup>。

**2.1.3 生物量浓度对吸附效果的影响** 藻类在溶液中吸附重金属离子的数量与藻类的生物量浓度有关,一般藻类生物量浓度与重金属的去除量呈正相关性。Mehta 等发现,小球藻的生物量浓度增加100倍时,对于 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 的去除效果明显增加<sup>[42]</sup>。此外,生物量浓度的变化对生物吸附能力也有影响,有研究发现,通过增加吸附剂量,增加了藻类表面活性位点,从而增加了金属离子吸附量,去除率增加直至达到平衡,但是单位质量吸附剂吸收的金属离子量减少。其原因可能是由于位于细胞表面存在多种亲和力大小不同的功能基团,在高浓度重金属溶液中,高、低亲合性的功能基团都参与吸附,在低浓度重金属溶液中,高亲合性的功能基团参与吸附;此外,吸附剂量增加后,由于吸附剂的活性位点过多,溶液中的金属离子不足以覆盖所有活性位点,同时,结合位点之间的干扰作用也不能忽略,从而导致了较低的单位吸附量。Romera 等使用不同的藻株和金属离子,发现在一定范围内,

最低的生物量浓度有最大的生物吸附效率<sup>[43]</sup>。Bishnoi 等发现,当生物量浓度增加时,螺旋藻对铜的摄取量减少<sup>[44]</sup>。Gong 等也研究发现,当极大螺旋藻生物量浓度从0.1 g/L增加到2.0 g/L, $\text{Pb}^{2+}$ 吸收量从121 mg/g下降至21 mg/g<sup>[45]</sup>。

## 2.2 非生物因素

**2.2.1 金属离子的浓度和状态对藻类吸附的影响** 初始金属离子浓度对藻类的去除效果有很大的影响,一般来说,起初藻类的生物吸附量随着金属离子初始浓度增加而增加,然后随着金属离子浓度的增加,单位藻类生物量对重金属去除率会有所下降<sup>[46]</sup>。从去除率来看,通常金属离子浓度越低,去除率越高。吴文娟等研究发现,供试重金属离子浓度分别为20、60、100、140  $\mu\text{g/mL}$ 时,150 mg干质量微囊藻对 $\text{Cu}^{2+}$ 的去除率分别为67%、37%、35%、34%,对 $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率分别为73%、65%、60%、42%,对 $\text{Ni}^{2+}$ 的去除率分别为47%、31%、28%、21%<sup>[47]</sup>。Mehta 等报道,小球藻对初始浓度为2.5 mg/L溶液中 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 的去除率分别为69%、80%,而将它们的初始浓度增加到10 mg/L,去除率则分别降低至37%、42%<sup>[42]</sup>。

活藻对重金属的富集作用往往会受到重金属离子毒害的影响,微量重金属的毒性取决于金属离子的形态,而金属离子的形态与pH值和水中存在的不同络合剂密切相关。确切地说,结合在微藻上的金属阳离子取决于它们在溶液中的形态和电荷量,而金属阳离子在溶液中的形态和电荷量又与pH值密切相关<sup>[48]</sup>。Brinza 等报道了活体螺旋藻(*Spirulina* spp.)对 $\text{Cr}^{3+}$ 的富集量为304 mg/g,而对 $\text{Cr}^{6+}$ 的富集量可达333 mg/g<sup>[49]</sup>。目前,藻类对不同形态金属离子吸附效果的研究相对较少。

溶液体系中的阴阳离子强度也是影响藻类对重金属吸附效果的又一重要因素。Dwivedi 等研究发现,在特定的pH值条件下,官能团的数目固定,但随着离子强度增加可用于金属离子吸收的位点减少,因此,在较高的离子强度下重金属离子去除会减少<sup>[50]</sup>。Schiewer 等也发现,随着离子强度的降低,藻类对 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的结合能力会增强<sup>[51]</sup>。此外,盐度也会影响藻类对金属吸附的效果,一般来说,高盐浓度都会严重限制藻类对金属的吸附<sup>[52]</sup>。Rebhum 等对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 的最佳盐度分别为2.5%、20%;对*D. salina*的研究结果显示,NaCl浓度范围在0.5~1.0 mol/L之间时,藻类对 $\text{Cd}^{2+}$ 的摄取量最大,当大于1.0 mol/L时,摄入 $\text{Cd}^{2+}$ 的量则则少<sup>[53]</sup>。

通常含重金属的废水一般都携带多种离子,而多金属离子的系统综合效应也会影响藻类的吸附效果,因此探讨溶液中混合金属阳离子的影响比单一金属离子的影响在解决实际问题中显得更有意义<sup>[48]</sup>。在多金属离子系统中,金属离子会竞争结合藻类配体位点,从而影响藻类细胞对其他金属离子的吸收<sup>[54]</sup>。Aksu 等研究了添加 $\text{Cd}^{2+}$ 对去除 $\text{Ni}^{2+}$ 的影响,与单离子溶液相比,试验发现藻类对 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的生物吸附能力会被同时抑制<sup>[55]</sup>。在含有多种重金属离子的污水中,金属离子竞争结合藻类细胞表面活性位点直接受各离子浓度及其比例的影响,主要体现在金属离子的电性和离子半径<sup>[54]</sup>。如 $\text{Al}^{3+}$ 就可以通过阻止 $\text{Cu}^{2+}$ 结合到藻细胞表面的位点,从而干扰 $\text{Cu}^{2+}$ 的生物吸附<sup>[56]</sup>。

**2.2.2 pH值** pH值是环境因素中影响藻类对重金属吸附

和去除效果的最主要因素之一。pH 值不仅影响重金属的溶解度和离子状态,也影响藻类的耐受能力,特别是影响细胞表面金属结合位点的生物活性<sup>[48]</sup>。由于藻类细胞表面吸附重金属的功能基团大部分呈酸性(如羧基),在低 pH 值环境中,细胞表面的功能基团被质子化,高浓度的  $H^+$  对重金属离子有斥力作用,或者与其竞争活性位点,导致重金属吸附量降低。因此,为使藻类吸附剂有效去除重金属离子,必须综合考虑有效功能基团数和自由重金属离子浓度。此外,很多报道显示,一般酸性条件下(pH 值为 3.0~6.0)比较有利于藻类对重金属离子进行吸附<sup>[57]</sup>。吴文娟等的研究结果显示,微囊藻吸附  $Cu^{2+}$  的最适 pH 值为 5.0,而  $Cd^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  均为 6.0<sup>[47]</sup>。吴海锁等分析了 pH 值对小球藻吸附  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Cr^{2+}$  的影响,结果表明,pH 值为 3.0~5.0 是小球藻对 3 种重金属离子吸附的最适范围<sup>[12]</sup>。

**2.2.3 温度** 与 pH 值相比,温度对藻类吸附重金属的影响并不明显。一般来说,高温通常会促进吸附,因为表面能增加,溶质的动能增加,甚至藻体内相关酶的活性也会增加,均能导致金属结合位点的数量和其亲合活性增加<sup>[58]</sup>。但是,由于一些吸附反应会放出热量,温度的升高,在一定程度上会导致藻类对重金属吸附能力的下降。Aksu 等研究指出,温度升高(从 20℃ 上升至 50℃),会导致藻类对镉的生物吸附能力下降(从 85.3 mg/g 下降至 51.2 mg/g)<sup>[59]</sup>。就室内实验和自然条件下的应用来说,通常都是在室温下进行,温度的波动对生物吸附的影响不大。

**2.2.4 接触时间** 藻类与重金属离子的接触时间也会影响吸附效果。由于死藻和活藻存在不同的吸附机制,因此不同的接触时间对吸附过程有不同的影响。对于死藻,重金属离子被吸附到细胞膜上后,在最初的几分钟会被迅速吸附到胞内;而对于活藻,重金属离子被吸附到细胞膜表面后,是经缓慢的选择吸收进入胞内的<sup>[9]</sup>。Lamaia 等通过对 *Cladophora fracta* 富集镉和铅的研究发现,在接触 2、4、6、8 d 时间中,吸附重金属的量随时间推移而增加<sup>[60]</sup>。

**2.2.5 光照** 李英敏等发现,小球藻在有光照条件下比无光照条件下去除率显著增高<sup>[61]</sup>。江东等发现,波吉卵囊藻(*Oocystis borjei*)对  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的吸附量随光照度的增大而增加,当光照度大于 3 000 lx 时吸附量无显著变化<sup>[62]</sup>。相关研究表明,用藻类去除水中重金属离子时因尽量保持充足的光照。但也有研究发现,缺乏光照时可增强有些藻类对于某些重金属离子的吸附能力。Subramanian 等研究发现,*Aphanocapsa pulchra* 在黑暗中对 Zn 的吸附能力比在光照下略强<sup>[63]</sup>。

**2.2.6 其他因素** 藻类对金属离子的生物吸附与其新陈代谢密切相关,可分为非代谢依赖和代谢依赖 2 个阶段<sup>[64]</sup>,前者是快速的,后者是缓慢的。因此,所有可影响藻类代谢的外界因素都可影响藻类对重金属的富集。如环境中硝酸盐浓度的变化会影响藻类生长和生物产量,氮营养供给不足,既会减少生物量,又会改变藻细胞代谢产物的积累,如增加脂类的合成,减少了多糖和蛋白质的相对量,从而导致金属离子生物吸附减少<sup>[65]</sup>。因此,对于待处理的含重金属污水,须综合分析其物理化学组成,评价它们对藻类吸附重金属的影响。

### 3 微藻在重金属污染环境修复中的运用

#### 3.1 微藻在重金属污染水体修复中的研究

由于藻类有很强的富集重金属能力,运用微藻修复重金属污染水体在国际上已得到了广泛的重视。Utomo 等系统验证了藻类的较强生物吸附性能和快速吸附能力,表明藻类是一种潜在的废水处理方法<sup>[66]</sup>。Zeraatkar 等指出,运用提取油脂后的藻渣处理工业重金属污染废水,可降低生物燃料的共同生产成本<sup>[67]</sup>。这些生产上的联合应用,对污染水体的修复更具有实际可用性。重金属污染水体修复中可采用活藻修复法和死藻修复法 2 种形式。马骏驰采用活体亚心形四片藻(*Tetraselmis subcordiformis*)对受污染海水中  $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  等 4 种重金属均具有良好修复效果<sup>[68]</sup>。聂利华等发现,水华的蓝藻拟柱胞藻(*Cylindrospermopsis raciborskii*)能够快速有效地吸附重金属、降低重金属(尤其是  $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ )引起的水环境污染,从而达到改善水质的功效<sup>[69]</sup>。孙东红等研究了鱼腥藻(*Anabaena* sp.)对电镀污染水体中  $Zn^{2+}$  的修复效果,结果显示,鱼腥藻浓度为 629.2 mg/L 时,水中的  $Zn^{2+}$  浓度由 3.296 mg/L 降至 0.748 mg/L,单位吸附量达 4.859 mg/g<sup>[70]</sup>。而对于死亡微藻关于重金属修复的研究,大多数会采用灭活、粉碎等方法处理藻细胞后进行重金属吸附。细胞壁破碎后可使更多的内部官能团暴露出来对重金属进行吸附作用。但回收难、成本高等问题限制了藻类在重金属吸附上的应用。采用固定化细胞吸附技术能很好地解决回收再利用的问题,可以在此类治理中大有可为<sup>[71-72]</sup>。目前,已有许多关于藻类固定化处理重金属的研究报道。陈家武等将梅尼小环藻(*Cyclotella meneghiniana*)固定化处理后对含  $Cd^{2+}$  的废水进行了吸附研究,在 pH 值为 7.0 时,固定藻对  $Cd^{2+}$  的吸附量为 4.78 mg/L,去除率可达 96.25%<sup>[73]</sup>。李翔宇等采用海藻酸钠-聚乙烯醇联合固定鼠尾藻与活性炭的方法对废水中重金属  $Zn^{2+}$  进行生物吸附研究,发现当固定化材料配比为 15 g/L 鼠尾藻粉、2% 海藻酸钠溶液、6% 聚乙烯醇溶液、1.5% 活性炭时,固定化小球对废水中  $Zn^{2+}$  的吸附率最大,可达 80% 以上<sup>[74]</sup>。

#### 3.2 微藻在重金属污染土壤中修复的研究

土壤藻类包括原核的蓝藻(也称蓝细菌)和真核的微小藻类,是土壤微生态群落的重要组成部分,它们在固氮、供氧、分泌促进植物生长的物质以及促进土壤团粒结构的形成等方面发挥着重要作用,一些藻类还能特异性吸附土壤中的重金属,达到修复土壤中重金属污染的效果。陈家武等采用盆栽和稻田污染模拟试验,研究了藻类吸附对稻田土壤中重金属和稻谷中重金属残留的影响,试验结果表明,1 g 普通小球藻静态吸附  $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cr^{2+}$  的量分别为 27.60、17.94、22.52 mg/(g·h)<sup>[75]</sup>;在盆栽试验中,投放普通小球藻、椭圆小球藻和梅尼小环藻后,稻谷中 Hg、Cd、Cr 残留比未投放的分别降低了 76.53%、65.71%、53.57%。其中藻修复后的稻谷 Cd 残留量为 0.16 mg/kg(未修复的为 0.68 mg/kg)。在利用藻类去除稻田重金属污染中,为了保持土壤微生物生态系统处于良性循环,能最大限度发挥藻类去除稻田土壤中重金属的潜能,需要进一步探讨土壤-藻类体系中重金属临界值(每千克藻达到最大去除重金属量的浓度)以及混合重金属

与土壤藻类种群结构的关系。沈德中等在研究  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等 4 种重金属对水田土壤藻类的综合效应试验中,发现在土壤-藻类体系中重金属临界值  $\text{Cu}^{2+}$  为 50 mg/kg、Ni 为 50 mg/kg、Pb 为 150 mg/kg、Zn 为 300 mg/kg<sup>[76]</sup>。混合重金属的存在改变了土壤藻类的种群结构,对蓝藻生长有较强的抑制作用,使蓝藻的繁殖减慢,甚至根本不能生长,对硅藻生长的影响则很不同,或起促进作用或起抑制作用,视条件而定,混合重金属还会使裸藻成为优势种。此外,也有一些通过将微藻与动物相结合修复土壤重金属的研究,周亚强等将对数生长期的微藻稀释后喷洒到被  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  几种重金属污染的土壤中,让微藻在生长过程中大量吸附重金属离子,其后再通过养殖蚯蚓摄食藻类,在蚯蚓体内富集重金属,最终通过收集蚯蚓将重金属从土壤系统中移除<sup>[77]</sup>。研究结果显示,在重金属轻度污染的农田 1 和农田 2 中, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的含量分别下降 67.35%、87.90%、52.98%、62.13%,农田 2 分别下降 50.95%、82.62%、56.58%、66.79%。而对于重金属重度污染的农田 3,重金属含量分别下降 10.54%、13.63%、30.31%、7.57%,但是由于重金属浓度过高,蚯蚓种群非但没有增殖,反而日益减少,说明上述方法适用于轻度重金属污染的修复。研究结果显示藻类与蚯蚓有机地结合起来,可对土壤中重金属污染起到良好的去除作用。

#### 4 结论及展望

微藻富集重金属的内在机制是一个系统性多因素综合互作的复合过程,涉及藻类本身的生理生化特性、重金属特性以及环境特征等众多因素。目前虽然从多方面已经有了很多的研究,但总的来看,实验室研究的多,真正可用于实际应用的较少。要彻底系统性厘清微藻富集重金属的机制,最终实现有效微藻资源的应用,仍有大量的工作需要去做。

相对而言,微藻是较为容易进行基因改造的生物。运用基因操作技术,进而发掘拓展微藻富集重金属的能力,是值得努力的方向。Surasak 等曾用转基因技术增强衣藻对 Cd 的耐受力 and 吸附核辐射能力<sup>[78]</sup>。为进一步增强重金属离子特异性结合微藻的能力,近年来对于转基因微藻对重金属吸附性能的研究越来越多,特别是对于废水及沉积物中的重金属离子的修复,并且围绕代谢产物改善重金属的诱导作用、于转基因细胞表面和细胞质中表达高亲和力的重金属结合蛋白的一些超表达酶类做了一些相关研究<sup>[79]</sup>。Huang 等也将芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*) MB1 编码汞还原酶的基因(MerA)转移到小球藻(*Chlorella* spp.) DT 中,结果转基因小球藻可将  $\text{Hg}^{2+}$  转变成挥发性元素  $\text{Hg}^{[80]}$ 。然而,对于转基因微藻释放到环境中,产生的潜在生态效应,须要谨慎评价。

相关研究更多的着眼于微藻富集重金属的能力和机制,但对实际运用中,包括藻的聚集性、沉淀性、可过滤性等分离移除环节关注较少。藻类的这些特性与生产成本、生产工艺、以及最终的去除重金属效果密切相关。针对各种实际运用背景,有待通过大量工作的筛选获得适用的藻种。

由于微藻多数生活在水环境中,所以,大多数研究着眼于含重金属污水的研究,对于农田重金属污染的修复研究较少。微藻用于农田重金属修复主要有 2 种途径:(1)从土壤中解

吸附重金属,并积累在藻细胞中,藻细胞随着土壤排(渗)水去除;(2)积累重金属的藻细胞通过土壤动物(蚯蚓等)进一步富集转移,通过移除土壤动物去除重金属。目前,关于运用藻类修复土壤的研究还十分有限。农田重金属污染是我国目前亟待解决的大问题,微藻用于农田重金属污染修复,与物理化学修复、高等植物修复等常见的方法相比,具有多方面的优势。对于复杂的土壤生态环境下如何有效运用藻类修复重金属污染土壤,有待更多的问题去研究。

藻类如何与综合治理技术的结合实现商业化运用,是有待进一步探索的问题。如与漂浮植物修复技术结合、开发修复重金属污染的菌藻共生综合系统<sup>[81-82]</sup>、修复环境重金属后藻渣的再利用等技术,都是有待探索的问题。相关报道,对于将制备微藻生物燃料后的藻渣用于处理废水可大大降低修复环境的成本<sup>[83]</sup>,将废水处理和藻类培养混合起来可以降低单位能耗的 20%~25%,基本消除了提供营养和补充淡水的费用<sup>[84]</sup>。这些结果为藻类在环境修复中的实际运用,提供了更广阔的研究思路。

#### 参考文献:

- [1] 刘静宜. 环境化学[M]. 北京:中国环境科学出版社,1987:123-132.
- [2] Inouhe M, Sumiyoshi M, Tohyama H, et al. Resistance to cadmium ions and formation of a cadmium-binding complex in various wild-type yeasts[J]. Plant and Cell Physiology, 1996, 37(3): 341-346.
- [3] 胡国飞, 孟祥和. 重金属废水处理[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.
- [4] 邹宁, 李艳, 孙东红. 几种有经济价值的微藻及其应用[J]. 烟台师范学院学报(自然科学版), 2005, 21(1): 59-63.
- [5] 刘学虎, 张清, 马伟. 非活性藻类吸附重金属的研究[J]. 山东化工, 2002, 31(3): 15-17.
- [6] 常秀莲, 王文华, 冯咏梅, 等. 不同海藻吸附重金属镉离子的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(5): 432-439.
- [7] 周洪英, 王学松, 李娜, 等. 关于海藻吸附水溶液中重金属离子的研究进展[J]. 科技导报, 2006, 24(12): 61-66.
- [8] Kanchana S, Jeyanthi J, Kathiravan R, et al. Biosorption of heavy metals using algae: a review[J]. International Journal of Pharma Medicine and Biological Sciences, 2014, 3: 2.
- [9] Vogel M, Gunther A, Rossberg A, et al. Biosorption of U(VI) by the green algae *Chlorella vulgaris* in dependence of pH value and cell activity[J]. Total Environment, 2010, 409(2): 384-395.
- [10] Klimmek S, Stan H J, Wilke A, et al. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(21): 4283-4288.
- [11] 赵玲, 尹平河, Yu Q M, 等. 海洋赤潮生物原甲藻对重金属的富集机理[J]. 环境科学, 2001, 22(4): 42-45.
- [12] 吴海锁, 张洪玲, 张爱茜, 等. 小球藻吸附重金属离子的试验研究[J]. 环境化学, 2004, 23(2): 173-177.
- [13] Gardea-Torresdey J L, Becker-Hapak M K, Hosea J M, et al. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding[J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(9): 1372-1378.
- [14] Sekabira K, Origa H O, Basamba T A, et al. Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries[J].

- International Journal of Environmental Science & Technology, 2010, 7(3): 435–446.
- [15] 李建宏, 曾昭琪, 薛宇鸣, 等. 极大螺旋藻富积重金属机理的研究[J]. 海洋与湖沼, 1998, 29(3): 274–279.
- [16] Davis T A, Llanes F, Volesky B, et al.  $H^1$  – NMR study of Na alginates extracted from *Sargassum* spp. in relation to metal biosorption[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2003, 110(2): 75–90.
- [17] Yun Y S, Volesky B. Modeling of Lithium interference in cadmium biosorption[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(16): 3601–3608.
- [18] Raize O, Argaman Y, Yannai S. Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2004, 87(4): 451–458.
- [19] Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H. Biosorption of  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions by blue green algae *Spirulina* sp. kinetics, equilibrium and the mechanism of the process[J]. Chemosphere, 2005, 59(1): 75–84.
- [20] Adhiya J, Cai X, Sayre R T, et al. Binding of aqueous cadmium by the lyophilized biomass of *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 210(1): 1–11.
- [21] Das B K, Roy A, Koschorreck M, et al. Occurrence and role of algae and fungi in acid mine drainage environment with special reference to metals and sulfate immobilization[J]. Water Research, 2009, 43(4): 883–894.
- [22] 刘 静, 张道勇, 潘响亮, 等. 藻菌生物膜胞外聚合物(EPS)与  $Al^{3+}$  的配位作用机理[J]. 应用与环境生物学报, 2009, 15(3): 347–350.
- [23] 聂国朝. 胞外聚合物(EPS)在藻菌生物膜去除污水中 Cd 的作用[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2003, 22(4): 16–19, 24.
- [24] Garcia – Meza J V, Barrangue C, Admiraal W. Biofilm formation by algae as a mechanism for surviving on mine tailings [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, 24(3): 573–581.
- [25] Hassler C S, Behra R, Wilkinson K J. Impact of Zinc acclimation on bioaccumulation and homeostasis in *Chlorella kesslerii* [J]. Aquatic Toxicology, 2005, 74(2): 139–149.
- [26] Reddy G N, Prasad M. Heavy metal – binding proteins/peptides: occurrence, structure, synthesis and functions: a review [J]. Environmental and Experimental Botany, 1990, 30(3): 251–264.
- [27] Ba čkor M, Pawlik – Skowróńska B, Budřová J, et al. Response to copper and cadmium stress in wild – type and copper tolerant strains of the lichen alga *Trebouxia erici*: metal accumulation, toxicity and non – protein thiols[J]. Plant Growth Regulation, 2007, 52(1): 17–27.
- [28] Monteiro C M, Fonseca S C, Castro P, et al. Toxicity of cadmium and zinc on two microalgae, *Scenedesmus obliquus* and *Desmodesmus pleiomorphus*, from northern Portugal [J]. Journal of Applied Phycology, 2011, 23(1): 97–103.
- [29] Stockner J G, Antia N J. Phytoplankton adaptation to environmental stresses from toxicants, nutrients and pollutants a warning [J]. Journal of Fisheries Research Board of Canada, 1976, 33(9): 2089–2096.
- [30] Arunakumara kkiu, Xue C Z. Heavy metal bioaccumulation and toxicity with special reference to microalgae [J]. Journal of Ocean University of China, 2008, 7(1): 60–64.
- [31] Wong S L, Beaver J L. Algal bioassays to determine toxicity of metal mixtures[J]. Hydrobiology, 1980, 73(3): 199–208.
- [32] Silverberg B A, Stokes P M, Ferstenberg L B. Intranuclear complexes in a copper tolerant green alga [J]. Cell Biology, 1976, 69(1): 210–214.
- [33] Tsuji N, Hirayanagi N, Iwabe O, et al. Regulation of phytochelatin synthesis by zinc and cadmium in marine green alga, *Dunaliella tertiolecta* [J]. Phytochemistry, 2003, 62(3): 453–459.
- [34] Morelli E, Scarano G. Synthesis and stability of phytochelatin induced by cadmium and lead in the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* [J]. Marine Environmental Research, 2001, 52(4): 383–395.
- [35] Pawlik – Skowronska B, Pirszel J, Kalinowska R, et al. Arsenic availability, toxicity and direct role of GSH and phytochelatin in as detoxification in the green alga *Stichococcus bacillaris* [J]. Aquatic Toxicology, 2004, 70(3): 201–212.
- [36] Pirszel J, Pawlik B, Skowronski T. Cation exchange capacity of algae and cyanobacteria: a parameter of their metal sorption abilities[J]. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 1995, 14(3/4): 319–322.
- [37] Mohamed Z A. Removal of cadmium and manganese by a non – toxic strain of the freshwater cyanobacterium *Gloeothece magna* [J]. Water Research, 2001, 35(18): 4405–4409.
- [38] Hassen A, Saidi N, Cherif M, et al. Effects of heavy metals on *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus thuringiensis* [J]. Bioresource Technology, 1998, 65(1/2): 73–82.
- [39] Khoshmanesh A, Lawson F, Prince I G. Cell surface area as a major parameter in the uptake of cadmium by unicellular green microalgae [J]. Chemical Engineering Journal, 1997, 65(1): 13–19.
- [40] Hein M, Pedersen M F, Sand – Jensen K. Size dependent nitrogen uptake in micro – and macroalgae [J]. Marine Ecology Progress Series, 1995, 118(1/2/3): 247–253.
- [41] Quigg A, Reinfelder J R, Fisher N S. Copper uptake kinetics in diverse marine phytoplankton [J]. Limnology and Oceanography, 2006, 51(2): 893–899.
- [42] Mehta S K, Gaur J P. Removal of Ni and Cu from single and binary metal solutions by free and immobilized *Chlorella vulgaris* [J]. European Journal of Protistology, 2001, 37(3): 261–271.
- [43] Romera E, Gonzalez F, Ballester A, et al. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(17): 3344–3353.
- [44] Bishnoi N R, Pant A, Garima P. Biosorption of copper from aqueous solution using algal biomass [J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2004, 63(10): 813–816.
- [45] Gong R M, Ding Y, Liu H J, et al. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass [J]. Chemosphere, 2005, 58(1): 125–130.
- [46] Singh R, Chadetrik R, Kumar R, et al. Biosorption optimization of lead $^{2+}$ , cadmium $^{2+}$  and copper $^{2+}$  using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(3): 623–634.
- [47] 吴文娟, 李建宏, 刘 畅, 等. 微囊藻水华的资源化利用: 吸附重金属离子  $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  的实验研究[J]. 湖泊科学, 2014,

- 26(3):417–422.
- [48] Monteiro C M, Castro P M, Malcata F X. Metal uptake by microalgae; underlying mechanisms and practical applications[J]. Biotechnology Progress, 2012, 28(2): 299–311.
- [49] Brinza L, Dring M J, Gavrilescu M. Marine micro and macro algal species as biosorbents for heavy metals [J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2007, 6(3): 237–251.
- [50] Dwivedi S. Bioremediation of heavy metal by algae; current and future perspective[J]. Journal of Advanced Laboratory Research in Biology, 2012, 3(3): 195–199.
- [51] Schiewer S, Wong M H. Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae[J]. Chemosphere, 2000, 41(1/2): 271–282.
- [52] Wilde W E, Benemann J R. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae[J]. Biotechnology Advances, 1993, 11(4): 781–812.
- [53] Rebhun S, Ben – Amotz A. Effect of NaCl concentration on cadmium uptake by the halophilic alga *Dunaliella salina*[J]. Marine Ecology Progress Series, 1986, 30: 215–219.
- [54] Bayo J. Kinetic studies for Cd(Ⅱ) biosorption from treated urban effluents by native grapefruit biomass (*Citrus paradisi* L.): the competitive effect of Pb(Ⅱ), Cu(Ⅱ) and Ni(Ⅱ)[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191(19): 278–287.
- [55] Aksu Z, Doenmez G. Binary biosorption of cadmium (Ⅱ) and nickel(Ⅱ) onto dried *Chlorella vulgaris*: co – ion effect on monocomponent isotherm parameters [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(4): 860–868.
- [56] Lee H S, Suh J H, Kim I B, et al. Effect of aluminum in two – metal biosorption by an algal biosorbent[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(4): 487–493.
- [57] Vijayaraghvan K, Yun Y S. Bacterial biosorbents and biosorption [J]. Biotechnology Advances, 2008, 26(3): 266–291.
- [58] Mehta S K, Gaur J P. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2005, 25(3): 113–152.
- [59] Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(Ⅱ) ions onto *Chlorella vulgaris* [J]. Process Biochemistry, 2002, 38(1): 89–99.
- [60] Lamaia C, Kruatrachuea M, Pokethitiyooka P, et al. Toxicity and accumulation of lead and cadmium in the filamentous green alga *Cladophora fracta* (O. F. Muller ex Vahl) Kutzing: a laboratory study [J]. Science Asia, 2005, 31(2): 121–127.
- [61] 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.
- [62] 江 东, 李长玲, 黄翔鹤, 等. 波吉卵囊藻 (*Oocystis borgei*) 对  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  吸附研究[J]. 广东海洋大学学报, 2011, 31(6): 50–54.
- [63] Subramanian V V, Sivasubramanian V, Gowrinathan K P. Uptake and recovery of heavy metals by immobilized cells of *Aphasocapsa polchra* (Kütz.) Rabenh [J]. Journal of Environmental Science & Health Part A, 1994, 29(9): 1723–1733.
- [64] Taziki M, Ahmadzadeh H, Murry M A. Nitrate and nitrite removal from wastewater using algae[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2015, 4(4): 426–440.
- [65] Sheng P X, Ting Y P, Chen J P. Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum* sp. in single and multiple metal systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(8): 2438–2444.
- [66] Utomo H D, Tan K X D, Zhi Y D C, et al. Biosorption of heavy metal by algae biomass in surface water [J]. Journal of Environmental Protection, 2016, 7(11): 1547–1560.
- [67] Zeraatkar A K, Ahmadzadeh H, Talebi A F, et al. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 181: 817–831.
- [68] 马骏驰. 亚心形四片藻对重金属离子污染物的净化作用[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(15): 73–75.
- [69] 聂利华, 李训仕, 林壮森, 等. 拟柱胞藻对水体重金属的生物富集作用研究[J]. 水生态学杂志, 2017, 38(1): 41–45.
- [70] 孙东红, 于红凤, 邹 宁. 鱼腥藻对重金属污水中  $Zn^{2+}$  的吸附研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(36): 164–166.
- [71] 周 定. 固定化细胞在废水处理中的应用及前景[J]. 环境科学, 1993, 14(5): 51–54.
- [72] 郑 蕾, 田 禹, 孙德智. pH 值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1507–1511.
- [73] 陈家武, 刘唐兴, 姚季伦, 等. 固定化梅尼小环藻处理含 Cd 废水的研究[J]. 湖南农业科学, 2016, 27(2): 60–63.
- [74] 李翔宇, 王应军, 朱雪梅, 等. 固定化鼠尾藻 *Sargassum thunbergii* 对水中重金属锌的生物吸附效应[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2812–2818.
- [75] 陈家武, 邓沛怡, 程明玲, 等. 藻类吸附缓解稻田重金属污染的研究[J]. 湖南农业科学, 2014, 5(12): 52–55.
- [76] 沈德中, 王宏康, 罗厚枚, 等. 铜、镍、铅、锌 4 种重金属对水田土壤藻类的综合效应[J]. 中国环境科学, 1994, 14(4): 277–281.
- [77] 周亚强, 吴园文, 吴智仁, 等. 一种修复重金属污染土壤的方法: 103143559A[P]. 2013–06–12.
- [78] Surasak S, Samuel S, Desh V, et al. Molecular mechanisms of proline mediated tolerance to toxic heavy metal in transgenic microalgae[J]. Plant Cell, 2002, 14(11): 2837–2847.
- [79] Rajamani S, Siripornadulsil S, Falcao V, et al. Phycorremediation of heavy metals using transgenic microalgae [J]. Advances in Experimental Medicine and Biology, 2007, 616(1): 99–109.
- [80] Huang C C, Chen M W, Hsieh J L, et al. Expression of mercuric reductase from *Bacillus megaterium* MB1 in eukaryotic microalga *Chlorella* sp. DT: an approach for mercury phytoremediation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 72(1): 197–205.
- [81] Gonzalez L E, Bashan Y. Increased growth of the microalgae *Chlorella vulgaris* when coimmobilized and cocultured in alginate beads with the plant growth – promoting bacteria *Azospirillum brasiliense* [J]. Applied Environment Microbiology, 2000, 66(4): 1527–1531.
- [82] De – Bashan L E, Hernandez J P, Morey T, et al. Microalgae growth promoting bacteria as “helpers” for microalgae: a novel approach for removing ammonium and phosphorus from municipal wastewater [J]. Water Research, 2004, 38(2): 466–474.
- [83] Park J B K, Craggs R J, Shilton A N. Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production [J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 35–42.
- [84] Craggs R J, Heubeck S, Lundquist T J, et al. Algal biofuels from wastewater treatment high rate algal ponds [J]. Water Science and Technology, 2011, 63(4): 660–665.