

沼液改性小球藻强化 Cd^{2+} 的生物吸附性能研究

潘志豪, 韩东宇, 刘柏含, 杜彦强, 陈俊华, 刘翠霞

中原工学院 智慧能源与环境学院, 河南 郑州 450007

DOI:10.61369/ME.2025070032

摘要 : 为了探究微藻废水培养对微藻吸附重金属离子的影响, 首先利用傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对比分析 BG-11 培养基和沼液培养收获的小球藻 (*Chlorella vulgaris*) 生物组分差异, 然后再开展不同培养组小球藻对 Cd^{2+} 的吸附动力学研究。结果表明, 沼液对小球藻有较理想的培养效果; 两组小球藻均能够为重金属的生物吸附提供关键的官能团; 基于官能团谱峰强度的差异, 在达到吸附平衡时两组小球藻表现出差异的 Cd^{2+} 吸附率, 其中沼液组吸附率为 96 %, BG-11 培养基组吸附率仅为 78 %; 利用动力学模型模拟可知小球藻吸附 Cd^{2+} 过程中影响吸附速率的主要因素是化学吸附。总之沼液培养带来的小球藻生物组分改变, 提高小球藻的 Cd^{2+} 生物吸附能力。

关键词 : 小球藻; 沼液; 生物吸附; Cd^{2+} ; 动力学分析

Research on the Biosorption Performance of Cd^{2+} Enhanced by Anaerobic Digestion Effluent Modified *Chlorella Vulgaris*

Pan Zhihao, Han Dongyu, Liu Bohan, Du Yanqiang, Chen Junhua, Liu Cuixia

School of Smart Energy & Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450007

Abstract : The effect of the adsorption of heavy metal ions by microalgae which cultivated by wastewater was investigated. Firstly, the growth of *Chlorella vulgaris* in anaerobic digestion effluent was analyzed. Then, the differences in the biological fractions of *Chlorella vulgaris* harvested from BG-11 medium and anaerobic digestion effluent was comparatively analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Finally, adsorption kinetics to Cd^{2+} of *Chlorella vulgaris* from different culture groups was carried out. The results showed that anaerobic digestion effluent had a better effect on the cultivation of *Chlorella vulgaris*. Both groups of *Chlorella vulgaris* were able to provide the key functional groups for the biosorption of heavy metals. Based on the differences in the intensities of the peaks of the functional group spectra, the two groups of *Chlorella vulgaris* also showed different adsorption rates of Cd^{2+} . When reaching the equilibrium of adsorption, with 96 % of adsorption rate of anaerobic digestion effluent group, and only 78 % of adsorption rate of the BG-11 medium group. The main factor affecting the adsorption rate of Cd^{2+} by *Chlorella vulgaris* was chemisorption which was shown in the kinetic model simulation. In conclusion, the changes in the biological components of *Chlorella vulgaris* brought about by the anaerobic digestion effluent can improve the Cd^{2+} biosorption capacity.

Keywords : *Chlorella vulgaris*; anaerobic digestion effluent; bio-adsorption; Cd^{2+} ; kinetic analysis

引言

镉 (Cd) 是一种难以降解、易于积累且毒性强的有害重金属, 同时也是一种公认的致癌、致畸、致突变物质^[1]。联合国环境规划署 (UNEP) 和国际职业卫生重金属委员会将镉列入重点研究的环境污染物, 世界卫生组织 (WHO) 则将其作为优先研究的食品污染物。我国土壤 Cd 污染也受到高度重视, 尤其是农业用田 Cd 污染会导致农业作物中的 Cd 含量超标, 带来严重的食品安全问题^[1, 2]。因此, 如何高效降低土壤 Cd 含量逐渐成为研究者广泛关注的问题。

研究表明, 藻类、真菌、酵母菌等多种生物均可用于水体和土壤重金属污染修复^[3]。其中, 微藻借助于其细胞壁富含的多糖、蛋白质和糖醛酸等聚合物成分, 可为金属离子的结合提供羧基、羟基和氨基等官能团, 此外, 细胞壁含有大量负电荷, 能够更好地吸附正电荷的重金属离子^[4]。因此, 微藻在去除或降低水体和土壤中重金属毒性方面成效显著, 使得微藻生物吸附成为一种有前途的重金属生物

作者简介:

潘志豪 (2000-), 男, 河南商丘人, 中原工学院, 硕士研究生, 微藻废水处理及微藻生物技术;

刘翠霞 (1987-), 女, 河南周口人, 中原工学院, 副教授, 博士研究生, 微藻废水处理及微藻生物技术。

修复技术。而生物量充足且成本低的微藻细胞培养方式是促进微藻重金属生物修复技术发展的关键，微藻废水培养则成为极具潜力的解决途径^[5]。

基于畜禽粪污资源化利用的政策引导，其厌氧发酵后产生沼液因含有较高的有机质和营养元素，已证明可用于微藻培养，不仅可以减少沼液直接排放带来的环境污染问题，还能够低成本低获取有价值的微藻生物质，实现可观的环境效益和经济效益。然而废水的培养会导致微藻细胞生化组成发生改变^[6]，这些改变可能会导致微藻细胞官能团类型和数量发生变化，进而对后续重金属生物吸附产生影响，但目前还缺乏详细研究。

因此，本文以对废水有较好耐受性的普通小球藻（Chlorella vulgaris）作为实验藻种，以畜禽养殖场粪污发酵后产生的沼液为小球藻培养的废水，以 Cd^{2+} 为吸附对象，分析小球藻沼液培养的可行性，比较沼液与 BG-11 培养基培养后小球藻生物组分的变化，探讨沼液改性小球藻对 Cd^{2+} 生物吸附能力的影响，以期为重金属 Cd 的微藻生物修复技术提供理论依据。

一、材料与方法

（一）实验材料

1. 沼液

本研究选用周口某猪场粪污经厌氧发酵得到的沼液，经过沉淀及纱布过滤后置于冰箱（ $<4^\circ\text{C}$ ）中冷藏备用。依据国家标准方法获取过滤后沼液的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP 浓度分别为 760、486、70 mg/L，其中较高的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度并不适宜藻类的生长，所以在开展小球藻沼液培养前，需用去离子水对沼液进行稀释预处理，稀释比例为 50%。

2. 小球藻

本研究选用在微藻废水处理中较为常见的普通小球藻（Chlorella vulgaris），购于中科院水生生物研究所淡水藻种库，采用 BG-11 培养基进行富集培养。

（二）实验方法

1. 小球藻扩大培养实验

（1）实验设计

取稀释 50% 后的沼液 300 mL 置于 500 mL 培养瓶中，在瓶中添加 10%（v/v）处于对数生长期的小球藻液，另外设置 BG-11 培养基作为对照组。将培养瓶置于恒温培养箱中，设定培养条件为：光照强度约为 $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，光暗比设定为 12 h: 12 h，温度 24°C ，摇床转速设定为 80 r/min，静态培养 7 d。培养结束后取藻样测定藻细胞生物组分。

（2）小球藻细胞生物组分分析

将一定量小球藻样置于 50 mL 离心管中高速离心（10000 rpm，10 min），去上清液后，用去离子水将所得藻细胞进行二次悬浮离心，再次弃去上清液后，得到浓缩藻样经超低温冷冻干燥后，通过傅里叶红外光谱仪（FTIR）分析藻细胞生物组分。

2. 小球藻对 Cd^{2+} 的吸附动力学实验

（1）实验设计

分别取沼液和 BG-11 培养基培养小球藻 10 mL，保证两组小球藻细胞光密度均为 0.33，加入 90 mL 30 mg/L Cd^{2+} 溶液于 250 mL 锥形瓶中，每组设置三个平行样，置于恒温摇床中进行吸附反应。分别在 30 min、60 min、120 min、240 min、720 min、1200 min、1440 min 取水样，用 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤、

稀释、酸化后测 Cd^{2+} 含量。

（2）小球藻对 Cd^{2+} 的吸附量

用电感耦合等离子体光谱仪（ICP-OES）测定 Cd^{2+} 浓度，并通过公式（1）计算小球藻对 Cd^{2+} 的吸附量。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

公式中 C_0 为 Cd^{2+} 初始浓度 (mg/L)； C_e 为平衡时刻 Cd 浓度 (mg/L)； V 为溶液体积 (L)； m 为微藻质量 (g)； Q_e 为吸附量 (mg/g)。

（3）吸附动力学模型

通过对吸附动力学研究，可以计算出动力学吸附速率。常用动力学吸附模型包括 Pseudo-first-order model（拟一级动力学模型）；Pseudo-second-order model（拟二级动力学模型）和 Intra-particle-diffusion model（内扩散模型）。

拟一级动力学模型：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

拟二级动力学模型：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q} \right) t \quad (3)$$

内扩散模型：

$$\frac{t}{q_t} = a + K t^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

公式中 q_e 、 q_t 为吸附达到平衡时和在 t 时刻的吸附量 (mg/g)； K_1 、 K_2 、 K 为吸附速率常数； a 为截距； t 为吸附时间。

二、结果与讨论

（一）沼液培养对小球藻生物组分的影响

FTIR 具有非破坏性和快速表征的优点，研究表明 FTIR 可以用于表征复杂生物系统，如细菌、微藻及高等植物的组成信息^[7]。图 1 中所示的小球藻红外光谱中，不同谱峰代表了不同物质中的不同分子基团，谱峰吸收强度的大小反映了含该分子基团的物质含量的高低。其中， $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ 为脂质代表区域，

~3400 cm⁻¹、~1650 和 ~1540 cm⁻¹ 为蛋白质代表区, 1200–900 cm⁻¹ 为碳水化合物代表区, 由图1可知, BG-11 培养基组 (B 组) 和沼液组 (Z 组) 的谱峰分布较为接近, 说明各生物组分的化学成分相同。而根据不同代表区不同波数处吸收强度的大小分析可知, 两组在蛋白质的代表区上呈现出谱峰强度的差异, 相对于 B 组, Z 组的小球藻生物组分在酰胺 I 带和酰胺 II 带表现出较强的谱峰。有报道指出, -COOH、-OH 和 R-O-R 官能团在重金属生物吸附中起决定作用, 因此, 两组小球藻的红外光谱图均表明它们能够为重金属的生物吸附提供关键的官能团, 然而官能团谱峰强度的差异可能会带来官能团数量的差异, 进一步影响重金属的吸附效率, 这需要开展具体的吸附实验进行验证。

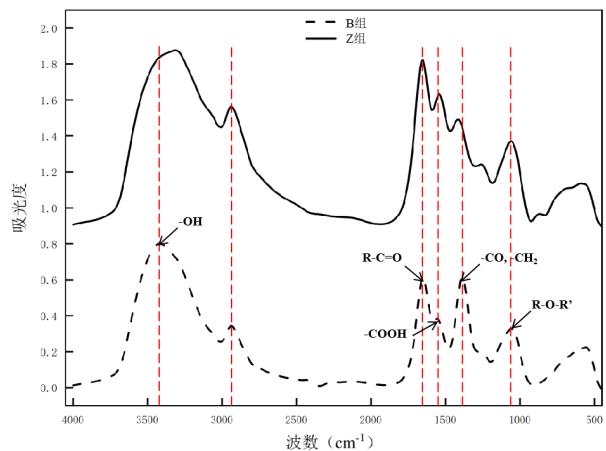


图1 小球藻细胞傅里叶红外光谱图 (FTIR) (B组代表 BG-11 培养基培养获取的小球藻, Z组代表沼液培养获取的小球藻)

(二) 沼液改性对小球藻吸附 Cd²⁺ 动力学分析

沼液组 (Z 组) 和 BG-11 培养基组 (B 组) 对 Cd²⁺ 的吸附动力学分析如图2 所示。结果显示, 随着时间的增加, Z 组和 B 组对 Cd²⁺ 的吸附量也随之增加。在 Cd²⁺ 初始浓度均为 25 ± 1 mg/L 的条件下, Z 组和 B 组均在 240 min 达到吸附平衡。整个吸附过程可分为初始阶段 (< 240 min) 和平衡阶段 (> 240 min), 在初始阶段, 两组吸附速率增速较快, 曲线更陡, 斜率更大。而在平衡阶段 (> 240 min) 后, 两组吸附量和吸附速率增量并没有明显变化, 曲线趋于平缓。吸附速率变化主要在初始阶段, 这可能是因为小球藻细胞表面存在大量的吸附点位, 且溶液中 Cd²⁺ 浓度比细胞内高, 导致传质驱动力较大, 加快了 Cd²⁺ 的吸附。随着溶液内 Cd²⁺ 含量降低和吸附点位的减少, 吸附速率开始逐渐变缓, 直到吸附点位趋于饱和, 吸附过程达到了吸附平衡。利用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型模拟 Cd²⁺ 在 Z 组和 B 组的吸附动力学过程, 拟合得到的参数以及线性回归系数 (R²) 如表4 所示。R² 越接近 1 时, 表明动力学方程拟合效果越好。Z 组和 B 组的实验结果符合上述动力学模型, 其中拟二级动力学模型最适合表示 Z 组和 B 组对 Cd²⁺ 的吸附动力学, 相比于拟一级动力学模型拥有更高的拟合相关系数 (R² > 0.99)。这表明小球藻吸附 Cd²⁺ 过程中影响吸附速率的主要因素是化学吸附^[8], 这与微藻对金属离子的生物吸附主要包括表面络合作用、离子交换和氧化还原作用等化学过程的报道是一致的^[9]。另外利用内扩散模型分析 Cd²⁺ 在藻细胞表

面的扩散机制, 结果表明藻细胞吸附 Cd²⁺ 由三个反应阶段控制, 本研究选取斜率 K 值较大的第一阶段来评估内扩散速率^[10]。两组均在第一阶段吸附率增长最大, 这和拟一级动力学的结果相同, 都是因为初始阶段吸附点位充足, Cd²⁺ 能被藻细胞充分吸附^[11]。

微藻细胞对重金属的吸附特性源于在细胞壁上分布的多糖 (纤维素和海藻酸钠)、脂类和有机蛋白^[12], 而根据3.2的结果表明沼液中的某些物质通过氧化应激可以改变小球藻生物组分如多糖、脂质和蛋白质的变化, 也可能导致了小球藻细胞壁组成的改变, 这种潜在的改变也表现在了两组小球藻对 Cd²⁺ 的吸附量和吸附速率的明显差异。在 Cd²⁺ 初始浓度和时间相同情况下, Z 组吸附量明显高于 B 组吸附量, 且在达到吸附平衡时 Z 组吸附率为 96%, B 组吸附率仅为 78%, 同时在三种动力学模型拟合下, Z 组的速率常数均高于 B 组。上述结果说明了沼液改性后的小球藻能够为 Cd²⁺ 的吸附提供更多的吸附位点, 提高了小球藻的 Cd²⁺ 吸附效率。

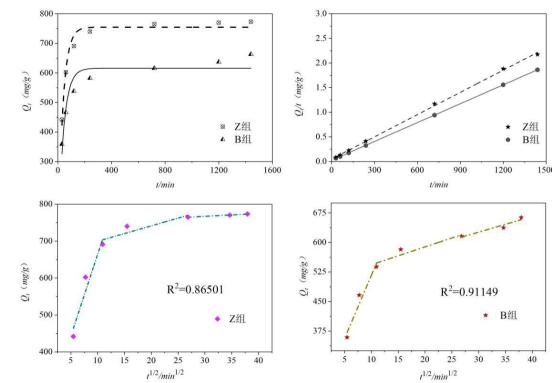


图2 小球藻对 Cd²⁺ 的吸附动力学曲线和内扩散曲线 (B 组代表 BG-11 培养基培养获取的小球藻, Z 组代表沼液培养获取的小球藻)

表1 小球藻吸附 Cd²⁺ 的动力学模型拟合参数 (B 组代表 BG-11 培养基培养获取的小球藻, Z 组代表沼液培养获取的小球藻)

Model	拟一级动力学		拟二级动力学		内扩散	
	Pseudo-fist-order model		Pseudo-second-order model		Intra-particle-diffusion model	
	K ₁	R ²	K ₂	R ²	K	R ²
Z 组	0.029	0.96621	0.0009	0.99997	44.29165	0.86501
B 组	0.025	0.87464	0.0006	0.99886	32.02761	0.91149

三、结论

(1) 沼液组和 BG-11 培养基组小球藻的红外光谱图均表明它们能够为重金属的生物吸附提供关键的官能团, 而两组在蛋白质的代表区上呈现出谱峰强度的差异, 沼液组在酰胺 I 带和酰胺 II 带表现出较强的谱峰。

(2) 沼液组和 BG-11 培养基组小球藻吸附 Cd²⁺ 的实验结果均符合动力学模型, 且吸附过程中影响吸附速率的主要因素是化学吸附, 沼液组小球藻对 Cd²⁺ 吸附量明显高于 BG-11 培养基组, 在达到吸附平衡时沼液组吸附率为 96%, BG-11 培养基组吸附率仅为 78%, 说明沼液改性后的小球藻能够为 Cd²⁺ 的吸附提供更多的吸附位点, 提高了小球藻的 Cd²⁺ 吸附效率。

综上所述,沼液作为培养基不仅可以实现微藻生物量提高,同时改变了微藻的生化组成,进而影响微藻对Cd²⁺的吸附效率。下一步将研究长期利用沼液培养小球藻对其生物吸附性能的影响,

以及探究沼液改性小球藻细胞壁官能团与重金属相互作用的分子机制,为重金属微藻生物修复技术的实际应用提供理论支持。

参考文献

- [1] LU H-L, LI K-W, NKOH J N, et al. Effects of pH variations caused by redox reactions and pH buffering capacity on Cd(II) speciation in paddy soils during submerging/draining alternation[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2022, 234: 113409.
- [2] HU Y, CHENG H, TAO S. The Challenges and Solutions for Cadmium-contaminated Rice in China: A Critical Review[J]. Environment International, 2016, 92-93: 515-32.
- [3] ELEHINAFE F B, MAMUDU A O, OKEDERE O B, et al. Risk assessment of chromium and cadmium emissions from the consumption of premium motor spirit (PMS) and automotive gas oil (AGO) in Nigeria[J]. Heliyon, 2020, 6(11): e05301.
- [4] 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]. Environscitechnology, 1990, 24(9): 1372-8.
- [5] MARJAKANGAS J M, CHEN C-Y, LAKANIEMI A-M, et al. Simultaneous nutrient removal and lipid production with Chlorella vulgaris on sterilized and non-sterilized anaerobically pretreated piggery wastewater[J]. Biochemical Engineering Journal, 2015, 103: 177-84.
- [6] RASHIDI B, DECHESNE A, RYDAHL M G, et al. Neochloris oleoabundans cell walls have an altered composition when cultivated under different growing conditions[J]. Algal Research, 2019, 40: 101482.
- [7] JIANG X, ZHANG S, YIN X, et al. Contrasting effects of a novel biochar-microalgae complex on arsenic and mercury removal[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023, 262: 115144.
- [8] KOMY Z R, SHAKER A M, HEGGY S E M, et al. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid[J]. Chemosphere, 2014, 99: 117-24.
- [9] LEONG Y K, CHANG J-S. Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2020, 303: 122886.
- [10] LUO X, YU L, WANG C, et al. Sorption of vanadium (V) onto natural soil colloids under various solution pH and ionic strength conditions[J]. Chemosphere, 2017, 169: 609-17.
- [11] PAVITHRA K G, KUMAR P S, JAIKUMAR V, et al. Microalgae for biofuel production and removal of heavy metals: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(6): 1905-23.
- [12] YEHEYO H A, EALIAS A M, GEORGE G, et al. Bioremediation potential of microalgae for sustainable soil treatment in India: A comprehensive review on heavy metal and pesticide contaminant removal[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 363: 121409.