

鱼腥藻对重金属污水中 Zn^{2+} 的吸附研究

孙东红, 于红凤, 邹宁 (鲁东大学生命科学学院, 山东烟台 264025)

摘要 [目的]研究鱼腥藻对电镀废水中 Zn^{2+} 的吸附效率。[方法]以鱼腥藻为材料,利用原子吸收分光光度法,测定鱼腥藻在 5 min 内对电镀废水中 Zn^{2+} 的吸附去除效果。[结果]鱼腥藻浓度为 629.2 mg/L 时,电镀废水中 Zn^{2+} 浓度由 3.296 5 降至 0.748 5 mg/L,单位吸附量达 4.859 5 mg/g,对 Zn^{2+} 的吸附效率最高,达 77.3%。[结论]该研究为重金属污水的治理提供了理论依据。

关键词 鱼腥藻;生物吸附;电镀废水;锌离子;原子吸收分光光度计

中图分类号 S181.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)36-164-03

Adsorption of Zn^{2+} from Electroplating Wastewater by *Anabaena* sp.

SUN Dong-hong, YU Hong-feng, ZOU Ning (College of Life Sciences, Ludong University, Yantai, Shandong 264025)

Abstract [Objective] The aim was to discuss the adsorption efficiency of Zn^{2+} from electroplating wastewater by *Anabaena* sp. [Method] Different densities of *Anabaena* sp. were used to adsorb Zn^{2+} from electroplating wastewater for five minutes, and the concentrations of Zn^{2+} before and after the treatments were measured by atomic absorption spectrometry. [Result] When the concentration of *Anabaena* sp. was 629.2 mg/L, the concentration of Zn^{2+} in the wastewater decreased from 3.296 5 to 0.748 5 mg/L in five minutes, and the adsorbing capacity reached 4.859 5 mg/g, while the adsorption efficiency of Zn^{2+} from electroplating wastewater by *Anabaena* sp. was the highest (77.3%). [Conclusion] The research could provide theoretical references for the control of water pollution from heavy metals.

Key words *Anabaena* sp.; Biological absorption; Electroplating wastewater; Zn^{2+} ; Atomic absorption spectrometry

环境问题已经成为 21 世纪人们关注的焦点。环境污染是多方面的,重金属污染是其中的重要方面。重金属污染主要是通过含有大量污染金属的工农业废水,以及各种采矿废水向自然环境释放,并进一步通过食物链的传递对动植物和人类造成日益严重的污染。目前,大多对一些经济价值高的金属污染进行治理,如 Au 和 Ga 等^[1],而对于相对廉价的金属如 Cu、Cd、Zn、Pb 以及一些具有放射性毒害的金属却有所忽略,致使环境中依然存在大量的金属污染,同时也造成了一定的资源浪费,这些现象理应引起我们的关注。

电镀、石化、制药是当今全球三大污染工业。我国电镀企业分布广泛,电镀加工中应用最广的品种是镀锌、镀镍和镀铬,其中镀锌占 45%~50%^[3]。由于电镀行业使用了大量强酸、强碱、重金属溶液,甚至包括镉、氧化物、铬酐等有毒有害化学品^[4],在工艺过程中排放了污染环境 and 危害人类健康的废水,已成为一个重污染行业。我国电镀行业每年排放大量的污染物,包括 4 亿 t 含重金属的废水、5 万 t 固体废物、3 000 亿 m³ 酸性废气^[3]。电镀废水就其总量来说,比造纸、印染、化工、农药等的水量小,污染面窄。但由于电镀厂点分布广,废水中所含高毒物质的种类多,其危害性还是很大的。未经处理达标的电镀废水排入河道、池塘,渗入地下,不但会危害环境,而且会污染饮用水和工业用水^[5]。另一方面,由于水资源的过度利用,造成严重资源型缺水,生态环境恶化。

为了最大限度地减少工业废水中重金属对生态系统造成的污染,目前人们已经发展了一系列应用于电镀废水处理的方法,主要有化学法、离子交换法、电解法、活性炭吸附法等技术。这些方法一般只适用于重金属离子含量较高的情况,当重金属含量低于 100 mg/L 时,这些传统的处理方法就显得无能为力或是费用昂贵^[13]。并且这些方法都在不同程

度上具有费用较高、易产生二次污染等缺点^[6]。因此,近年来人们试图找到高效环保型的废水处理技术。在众多的重金属废水处理方法中,生物吸附是最有效与最有前途的方法之一。生物吸附技术是环境领域近年来迅速发展起来的处理工业污染废水的新技术。它利用各种微生物如真菌、酵母、藻类等处理含毒性金属离子的污染废水,并已得到广泛的研究。研究表明,生物吸附技术主要的优点在于能有效地将废水中的重金属离子含量降到非常低。Trujillo 等用生物吸附剂处理锌矿废水中的 Zn、Cd,处理后其浓度比美国饮用水的标准还低^[7]。生物吸附作为处理重金属污染的一项新技术,与其他同类技术相比(如蒸发、沉淀、活性炭吸附、离子交换树脂、电渗析等)具有以下优点:①在低浓度下,金属可以被选择性地去除;②处理效率高;③pH 和温度条件范围宽(4~90℃);④投资小,运行费用低;⑤可有效地回收一些贵重金属^[8];⑥无二次污染。生物吸附除了用于处理废水中的重金属外,还可用来处理有机污染物及放射性废水,甚至可以用来回收海水中的金属。因此,生物吸附技术在处理重金属污染和回收贵金属方面有广阔的前景。然而,由于废水中的多数金属离子对微生物的正常生理活动往往具有毒害或致死作用,而且新陈代谢活动易受温度、pH 等环境因素的制约,这在很大程度上限制了微生物在生物净化中的实际应用。

大量研究表明,藻类对许多金属具有较强的富集能力^[9],可广泛应用于工业污水中金属的去除与回收,尤其是对于含量较低或传统方法不易去除的金属的吸附具有重要的应用价值。藻类生物富集的效率很高,对一些金属如 Zn、Hg、Cd、Cu、Pb 等的富集可达几千倍,是工业污水有效的“清洁剂”^[10]。其中,褐藻对重金属的生物吸附研究已有较全面的报道^[12]。蓝藻是世界上分布最广的生物,在淡水、海洋及陆地都能见到蓝藻的踪迹,许多种类还能在极端环境下生长,具有很强的抗逆性。在生物进化上,蓝藻是唯一的原核

作者简介 孙东红(1972-),女,山东威海人,实验师,从事藻类细胞工程方面的研究。

收稿日期 2015-11-30

藻类,与其他真核藻类有明显的不同,其细胞结构更接近于光合细菌,因此也称蓝细菌。在生物吸附研究中,蓝藻与其他藻类常被视为两类性质不同的吸附材料^[11-12]。蓝藻丰富的生理生化特性决定了其吸附特性有别于其他藻类,目前关于蓝藻对重金属的吸附研究非常活跃。藻类对一些离子的亲合性一般表现为: $Pb > Fe > Cu > Cd > Zn > Mn > Mo > Sr > Ni > V > Se > As > Co$ ^[13]。蓝藻净化重金属废水的机理主要是藻体细胞中生物大分子对金属的物理吸附以及细胞对金属的生物转化^[14]。目前用于生物吸附研究的蓝藻主要有螺旋藻(*Spirulina*)、鱼腥藻(*Anabaena*)、微囊藻(*Microcystis*)、念珠藻(*Nostoc*)、席藻(*Phormidium*)和聚球藻(*Synechococcus*)等^[15]。研究发现,蓝藻门的鱼腥藻对重金属有很强的吸附能力^[16]。因此,笔者研究鱼腥藻对电镀废水中 Zn^{2+} 的吸附效率。

1 材料与方法

1.1 材料 含重金属 Zn^{2+} 的电镀废水由牟平电镀厂提供。鱼腥藻藻种(*Anabaena* sp.)由鲁东大学藻类研究所经济藻类种质库提供。藻种的培养。将3 L的培养基在5 L的三角烧瓶中煮沸灭菌,冷却后,接入500 ml的鱼腥藻藻种(无菌操作),在实验室中进行培养,置于向光处,每隔4 h摇晃1次。

1.2 仪器 主要仪器包括AA320N原子吸收分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);WFJ 7200型可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司);CR21G型高速冷却离心机(日本日立公司);上皿电子天平(上海精密科学仪器有限公司);离心机(北京医用离心机厂)。

1.3 分析与测定

1.3.1 鱼腥藻细胞浓度的测定。不同浓度鱼腥藻的获得方法:0 mg/L;自来水;194.5 mg/L;将所取的鱼腥藻用新鲜培养基稀释得到;629.2 mg/L;原浓度的鱼腥藻;902.0、1 804.1、2 769.0、4 510.2、6 292.4 mg/L;将原浓度的鱼腥藻用离心机离心浓缩得到。采用WF7200型紫外可见分光光度计,在波长560 nm下测定鱼腥藻藻液的光密度值(OD),并根据标准曲线(图1)计算其细胞浓度。

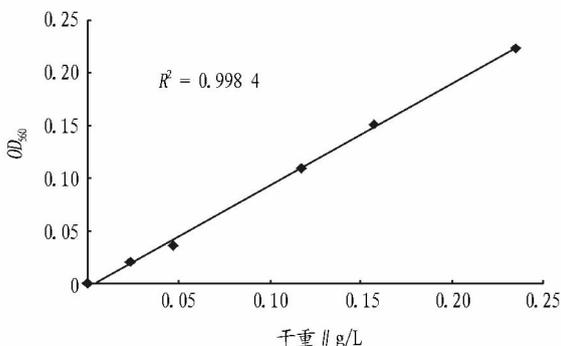


图1 鱼腥藻细胞浓度标准曲线

1.3.2 电镀废水中 Zn^{2+} 浓度的测定。将取自牟平电镀厂的电镀废水用容量瓶稀释1 000倍,分别配制浓度为1.0、2.0、2.5、4.0 mg/L的标准液,利用AA320N原子吸收分光光度计在波长213.9 nm下测定吸光值,得锌离子的标准曲线

(图2)。

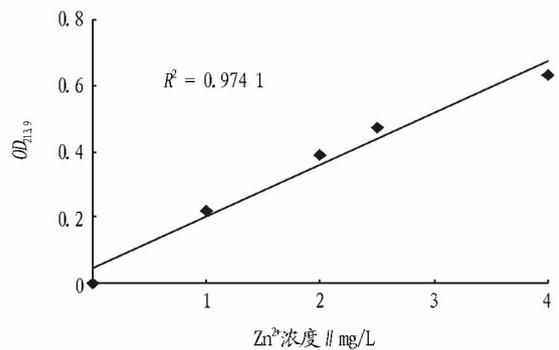


图2 锌离子浓度标准曲线

1.4 重金属吸附试验 取浓度分别为0、194.5、629.2、6 292.4 mg/L的鱼腥藻各25 ml置于50 ml的离心管中,分别加入5 ml稀释1 000倍的电镀废水,混匀,静止5 min。然后用CR21G型高速冷却离心机以10 000 r/min离心1 min,每个浓度同时做两次重复。然后取上清液,用硝酸调pH至2.0,用AA320N原子吸收分光光度计在波长213.9 nm下测其吸光度。

2 结果与分析

用不同浓度的鱼腥藻在相同时间内吸附电镀废水中 Zn^{2+} ,离心后测得污水中锌离子被吸附去除的情况。由表1可知,在鱼腥藻浓度为629.2 mg/L时,对电镀废水中 Zn^{2+} 的单位吸收量最大,为4.859 5 mg/g,鱼腥藻对重金属污水中的锌离子吸附去除效率达77.3%。浓度大于629.2 mg/L的鱼腥藻对电镀废水中 Zn^{2+} 吸附量比629.2 mg/L时吸附量大,但是吸附效率低于629.2 mg/L的。

表1 不同浓度鱼腥藻对污水中锌离子的吸附结果

鱼腥藻浓度 mg/L	上清液中 Zn^{2+} 平均浓度 mg/L	被吸附的 Zn^{2+} 浓度 mg/L	单位吸收量 mg/g
0	3.296 5	0	0
194.5	2.702 5	0.594 0	3.664 8
629.2	0.748 5	2.548 0	4.859 5
902.0	2.327 5	0.917 5	1.220 6
1 804.1	2.356 5	0.888 5	0.591 0
2 769.0	2.195 5	1.049 5	0.454 8
4 510.2	1.843 5	1.401 5	0.372 9
6 292.4	1.248 5	2.048 0	0.390 6

3 结论

通过不同浓度的鱼腥藻与稀释1 000倍的电镀废水混合5 min,研究鱼腥藻对电镀废水中 Zn^{2+} 的吸附效率。结果表明,鱼腥藻浓度为629.2 mg/L时,对电镀污水中 Zn^{2+} 的单位吸收量最大,为4.859 5 mg/g,此时吸附效率达77.3%。可见,鱼腥藻对电镀废水中的 Zn^{2+} 具有很强的吸附能力和很大的吸附量,而且吸附速度也很快,吸附效率高,无二次污染。因此,鱼腥藻用于吸附和处理污水中 Zn^{2+} 等重金属离子的应用前景非常广阔。

4 展望

利用藻类吸附回收废水中金属离子是近年来我国发展起来的研究较热的课题。远在30多年前,人们就注意到了

藻类具有富集重金属的作用,但是直到20世纪80年代,人们才展开了藻类在环境领域中的应用研究,但这些研究更多的集中在理论方面,往往侧重于机理的研究,实际的应用研究较少。这些研究更多的集中在国外,国内的研究只是近几年才刚刚开始^[13]。自20世纪90年代以来,美、俄、日等采用生物吸附法处理电镀污水已取得成效,并开始在工业上初步应用。

在广阔的海洋中有着丰富的藻类资源,包括多种海藻及海洋微藻。对于海洋资源丰富的国家和地区,发展海洋生物吸附技术并应用于环境领域,具有十分广阔的前景,开展这一技术的研究必将为人类对环境的治理及保护提供新的思路。对于我国而言,我国具有很长的海岸线,藻类资源尤其丰富,充分地开展藻类生物吸附的研究,实现环境污染治理方面的生物新技术尤其占优势,我国应充分抓住这一优势。对藻类吸附及回收工业废水重金属的研究,不仅具有理论意义,而且还有广泛的应用前景,此方面的深入研究无疑具有很高的经济价值和社会效益。

参考文献

- [1] GADD G M. Biotechnology [M]. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1988:401-433.
 [2] 黄瑞光. 21世纪电镀废水治理的发展趋势[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(3):1-2.

- [3] 管涛. 我国电镀工业的现状[J]. 金属世界, 2005(1):8-9.
 [4] 居华, 吴蔚, 周怡. 浅谈电镀生产技术与环境[J]. 污染防治技术, 2006, 19(4):72-73.
 [5] 《电镀行业污染物排放标准》编制组. 《电镀行业污染物排放标准(征求意见稿)》编制说明[Z]. 2005:15.
 [6] 曾睿, 王熙. 生物法处理电镀废水技术的研究进展[J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(3):38.
 [7] TRUJILLO E M. Mat hematically modeling the removal of heavy metals from a waste water using immobilized biomass[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25:1559-1565.
 [8] 陈勇生, 孙启俊, 陈钧, 等. 重金属的生物吸附技术研究[J]. 环境科学进展, 1997, 5(6):34-35.
 [9] 李志勇, 郭祁远, 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(12):27-30.
 [10] 杨芬. 藻类对重金属的生物吸附技术研究及其进展[J]. 曲阜师范学院学报, 2002, 21(3):47.
 [11] DAVIS T A, VOLESKY B, MUCCIB A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae [J]. Water research, 2003, 38, 7(18):4311-4330.
 [12] 咎逢宇, 赵秀兰. 生物吸附剂及其吸附性能研究进展[J]. 青海环境, 2004, 14(1):15.
 [13] 王宪, 徐鲁荣, 陈丽丹, 等. 海藻生物吸附金属离子技术的特点和功能[J]. 台湾海峡, 2003, 22(1):121-122.
 [14] 茹炳根, 曾文炉等. 转金属硫蛋白(Mtallothionein)基因微藻的研究[C]//焦炳华, 方旭东, 缪辉南. 中国海洋生化学术会议论文集, 中国生物化学与分子生物学会, 2005:7-16.
 [15] 陈思嘉, 郑文杰, 杨芳. 蓝藻对重金属的生物吸附研究进展[J]. 海洋环境科学, 2006, 25(4):104.
 [16] 何金兰. 鱼腥藻对某些金属离子的吸附效应研究(I)[J]. 岩矿测试, 1992, 11(3):225.

(上接第163页)

表2 模糊数学法及综合指数法评价结果

水样编号	模糊数学法					评价结果	综合指数法	
	隶属函数						F值	评价结果
	I	II	III	IV	V			
ZK01	0.046	0.028	0.021	0.052	0.853	V	7.36	极差
ZK02	0.200	0.276	0.384	0.140	0	III	7.13	较差
ZK03	0.159	0.121	0.419	0.300	0	III	4.32	较差
ZK04	0.177	0.220	0.135	0.129	0.339	V	7.12	较差
ZK05	0.014	0.018	0.021	0.026	0.921	V	7.39	极差
ZK06	0.281	0.266	0.196	0.257	0	I	4.28	较差

5 结论

采用模糊数学法和综合指数法,评价薄竹镇某选矿厂所在洼地的地下水环境质量,结果表明,该区地下水已经受到了严重污染。若这些矿渣一直堆放于此,矿渣中的重金属元素随溶滤作用下渗,进入地下水,严重影响该区域的地下水环境质量。因此,建议政府相关部门对该选矿厂制定专项污染治理实施方案进行治理。

参考文献

- [1] 国家技术监督局. 地下水质量标准:GB/T14848-93[S]. 北京:中国标准出版社,1993.

- [2] 贺仲雄. 模糊数学及其应用[M]. 天津:天津科技出版社,1983.
 [3] 王金保, 李媛媛. 模糊综合评价方法在鄱阳湖水质评价中的应用[J]. 上海环境科学, 2007, 26(5):215-218.
 [4] 曾永, 樊引琴, 王丽伟, 等. 水质模糊综合评价方法与单因子指数评价法比较[J]. 人民黄河, 2007, 29(2):64-65.
 [5] 周沛洁, 李峰, 李保珠, 等. 模糊数学法在深部矿坑水环境质量评价中的应用[J]. 环境保护科学, 2012, 38(2):86-89.
 [6] 谈恒文, 张子军, 安丰芹. 日照市东港区地下水环境质量现状评价[J]. 地球学报, 2005, 26(2):173-177.
 [7] 沈继红, 付肖燕, 赵玉新. 模糊综合评估模型的改进[J]. 模糊系统与数学, 2011, 25(3):127-132.
 [8] 常明庆, 王平, 李娟, 等. 地下水环境质量评价常用方法对比分析[J]. 人民黄河, 2010, 32(4):74-76.