

DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2017.03.006

两种温度处理下铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的耐受与吸附特性研究

李印霞¹, 饶本强^{2*}, 刘碧波¹, 武秀琴¹, 李敦海³, 彭成荣³, 刘永定³

(1.河南工程学院 资源与环境学院,河南 郑州 451191 ;

2.信阳师范学院 生命科学学院,河南 信阳 464000;3.中国科学院 水生生物研究所,湖北 武汉 430072)

摘要:在 20 °C 和 30 °C 两个温度条件下研究了铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)对 Cr^{6+} 的耐受性和吸附率.结果表明:随着 Cr^{6+} 质量浓度的增加,24 h 后其对铜绿微囊藻的生长速率及叶绿素 a 的生物合成抑制作用增强,而胞外多糖的生物合成显著地增加.30 °C 时胞外多糖的生物合成量显著高于 20 °C 胞外多糖含量 ($P < 0.05$). Cr^{6+} 质量浓度增加至 0.6 mg/L 时,铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 吸附率最大,20 °C 和 30 °C 时分别达到 84.7% 和 98.3%. Cr^{6+} 质量浓度为 9.0 mg/L 时,单位藻生物量对 Cr^{6+} 的吸附量达到最大,20 °C 和 30 °C 时最大吸附量分别为 39.3 g/g、58.6 g/g.

关键词:铜绿微囊藻;叶绿素;六价铬;吸附;吸附动力学

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1003-0972(2017)03-0366-08

Study on the Endurance Effect and Sorption Characteristic of *Microcystis aeruginosa* on Cr^{6+} at Two Temperatures

LI Yinxia¹, RAO Benqiang^{2*}, LIU Bibo¹, WU Xiuqin¹,

LI Dunhai³, PENG Chengrong³, LIU Yongding³

(1.Department of Resource and Environmental Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China;

2. College of Life Sciences, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;

3.Key Laboratory of Algal Biology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)

Abstract: The present study investigated the tolerance of *Microcystis aeruginosa* PCC7806 (*Ma* 7806) to Cr^{6+} at 20 °C and 30 °C, and measured the removal efficiency of Cr^{6+} by *Ma* 7806. The results showed that with increasing the concentration of Cr^{6+} , the inhibition on the growth rate and chlorophyll a (Chl a) biosynthesis of *Ma* 7806 became stronger, but the biosynthesis of extracellular polysaccharide significantly increased. The biological synthesis content of extracellular polysaccharide at 30 °C was significantly more than that at 20 °C ($P < 0.05$). The removal efficiency of Cr^{6+} by *Ma* 7806 reached the maximum when the concentration of Cr^{6+} reached 0.6 mg/L, namely 84.7% at 20 °C, 98.3% at 30 °C, respectively. The adsorption capacity of Cr^{6+} by *Ma* 7806 reached the maximum when the concentration of Cr^{6+} reached 9.0 mg/L, and the maximum adsorption capacity were 39.3 g/g at 20 °C, 58.6 g/g at 30 °C, respectively.

Key words: *Microcystis aeruginosa*; chlorophyll-a; chrome(VI); sorption; sorption kinetics

0 引言

我国的水体富营养化现象日益严重,进而引起水华暴发^[1,2].水华的发生在很大程度上会破坏水

生态系统平衡,特别是以铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)为优势种的微囊藻水华最为常见^[3,4].藻细胞死亡后将毒素释放到水体中,对水体健康构

收稿日期:2016-10-12;修订日期:2016-12-12;*.通信联系人:E-mail:rbqxy@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(U1404305);郑州市科技局基础研究计划项目(20140659);河南省基础与前沿计划项目(142300410028);河南省科技攻关计划项目(132102210224);河南省教育厅科学技术研究重点项目(15A610011);河南工程学院博士启动基金项目(D2014009);河南工程学院创新团队建设计划资助项目(CXTD2014005);信阳师范学院大学生科研基金重点项目(2014-DXS-139)

作者简介:李印霞(1985-),女,河南漯河人,讲师,博士,主要从事藻类生理生态研究;饶本强(1974-),男,河南光山人,教授,博士,硕士生导师,主要从事藻类环境生物学研究.

成严重威胁^[5,6]. 另外, 重金属离子为淡水水体沉积物中常见的重要污染物^[7,8], 春季末转暖后自然水体受到搅动, 重金属离子极易再悬浮引起二次污染. 铬离子是水体最为常见重金属, 且六价铬毒性最大. 其化合物有致癌、致畸、致突变作用^[9,10]. 重金属对藻类的毒性作用大小主要取决于金属元素自身特性、藻类生理状况及环境因素, 温度是影响重金属毒性的主要环境因素^[11]. 先前研究侧重于 pH、光照等环境因素对重金属毒性的影响^[12]. 本文研究了不同温度下铜绿微囊藻对铬离子的耐受性与吸附特性, 为利用活性铜绿微囊藻处理铬的应用提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: 立式压力蒸汽灭菌器, 济南利科医疗器械有限公司; 恒温培养摇床, 金坛区金城海澜仪器制造厂; 光学显微镜, 上海光学仪器厂; 光照培养箱, 常州恒隆仪器有限公司; pH 计, 上海宇隆仪器有限公司; 分光光度计, 深圳普分科技有限公司; 高速离心机, Sigma; 原子吸收分光光度计, A₃ 型, 北京普析通用仪器有限责任公司.

试剂: 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、丙酮、苯酚、硫酸、磷酸、二苯碳酰二肼, 均购自郑州市化学试剂厂, 优级纯.

1.2 藻种选择及培养

铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*, PCC7806, *Ma* 7806) 购自中国科学院武汉水生生物研究所淡水藻种库. 配置 BG11 培养基, 用高压灭菌锅 120 °C 灭菌 20 min. 冷却后将 100 mL 培养液装入 250 mL 三角瓶, 接入适量藻种, 放入光照培养箱静置培养, 分别在 20 °C ± 1 °C 和 30 °C ± 1 °C 培养, 每个温度设 3 个平行, 光照强度为 30 μE, 光暗周期为 12 h : 12 h. 每天摇瓶 3 次, 培养至对数生长期, 此时的铜绿微囊藻用于铬离子耐受性试验. 需要说明的是, 为了避免 BG11 培养基成分 EDTA 与铬离子形成螯合物, 在铜绿微囊藻培养时已将 EDTA 从培养基移除.

1.3 铜绿微囊藻对 Cr⁶⁺ 的耐受性试验

称取于 110 °C 干燥 2 h 的重铬酸钾 0.3 g, 用蒸馏水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, Cr⁶⁺ 标准溶液质量浓度约为 0.1 g/L. 配制 100 mL BG11 培养基, 分别加入 0.3、0.6、1.5、3.0、4.5、6.0、9.0 mL 的铬标准储备液, 制备成 Cr⁶⁺ 终浓度为 0.3、0.6、1.5、3.0、4.5、6.0、9.0 mg/L

的含铬培养液, 取等量对数期铜绿微囊藻培养物 (鲜藻体) 接种到 100 mL 含铬培养液的 250 mL 三角瓶中, 每种 Cr⁶⁺ 梯度设 3 个平行. 放入光照培养箱 20 °C ± 1 °C 和 30 °C ± 1 °C 培养, 光照强度为 30 μE, 光暗周期为 12 h : 12 h. 每天摇瓶 3 次, 培养 7 d, 每天测定铜绿微囊藻 OD₆₆₅ 值、叶绿素 a 含量、胞外多糖含量.

1.3.1 OD₆₆₅ 值测定

用移液器移取 5 mL *Ma* 7806 培养液, 分光光度计测定铜绿微囊藻在 665 nm 下的光密度值, 绘制该藻的生长曲线.

1.3.2 叶绿素 a 浓度测定

用移液器移取 10 mL *Ma* 7806 培养液, 离心 (8 000 r/min × 10 min), 去除上清液, 加入 95% 乙醇并放置于 4 °C 冰箱 20 ~ 24 h, 再离心 (8 000 r/min × 10 min), 定容至 10 mL, 用分光光度计测量其在 665 nm 和 649 nm 处的吸光度值.

叶绿素浓度的计算如公式 (1), 单位为 g/L.

$$\text{叶绿素 a 浓度} = 13.7 \times A_{665} - 5.76 \times A_{649}. \quad (1)$$

1.3.3 藻类胞外多糖测定

取 5 mL *Ma* 7806 培养藻液, 离心 (8000 r/min × 10 min), 留上清. 取上清 0.5 mL 加蒸馏水定容至 2 mL, 首先加入 1 mL 6% 苯酚溶液, 再缓慢加入 5 mL 浓硫酸, 沸水中放置 20 min 后冷却, 通过分光光度计测定 490 nm 吸光度值, 单位为 g/g.

1.4 铜绿微囊藻对 Cr⁶⁺ 的吸附特性

将铜绿微囊藻培养至生长稳定期, 离心收集鲜藻体, 用蒸馏水清洗藻体 3 ~ 4 遍, 置于 45 °C 烘箱烘干、粉碎, 过 100 目筛后储备备用.

1.4.1 藻粉对 Cr⁶⁺ 吸附试验

采用 Cr⁶⁺ 标准储备液 (浓度为 0.1 g/L) 配制成 Cr⁶⁺ 终浓度为 0.3、0.6、1.5、3.0、4.5、6.0、9.0 mg/L 的溶液各 100 mL, 分别装入三角瓶中, 再向每个三角瓶中加入适量藻粉, 使藻粉含量达到 1.0 g/L. 在 20 °C 和 30 °C 条件下震荡 24 h, 分别于 0.5、2.5、7.5、11、21 和 24 h 取样, 离心后取上清液, 用原子吸收分光光度计测定 Cr⁶⁺ 质量浓度, 由此计算出藻粉对 Cr⁶⁺ 的吸附率 (%) 和吸附量 (mg/g). 吸附率 *P* 和吸附量 *M* 通过公式 (2) 和公式 (3) 分别计算:

$$P = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%, \quad (2)$$

$$M = (C_0 - C_1) V / m_s, \quad (3)$$

式中: *P* 表示吸附率, %; *C*₀ 表示金属离子初始浓度, mg/L; *C*₁ 表示吸附平衡时金属离子浓度,

mg/L; V 表示溶液体积, L; m_s 表示藻生物量, g; M 表示吸附量, mg/g.

1.4.2 准二级吸附动力学模型测定

采用 Lagergren 吸附速率方程对吸附实验数据进行模拟, 分析金属离子浓度随吸附时间的变化关系. Cr^{6+} 的初始浓度分别采用 0.3、3.0 和 9.0 mg/L, 加入藻生物量为 1.0 g/L, 在 20 °C 和 30 °C 条件下恒温震荡 24 h, 分别于 0.5、2、5、7、9、11、21 和 24 h 等不同时刻取样测定吸附量 q_t (mg/g), 根据吸附动力学方程的线性表达式(4), 以 t/q_t 为纵坐标、 t 为横坐标作图, 分别对 20 °C 和 30 °C 下的实验数据进行拟合.

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e, \quad (4)$$

式中: q_t 为 t 时刻金属离子的吸附量, mg/g, t 为任意时刻; K_2 为动力学方程速率常数, min^{-1} ; q_e 为理论平衡吸附量, mg/g.

1.4.3 吸附等温模型测定

分别采用 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型对吸附实验数据进行模拟, 用以分析金属离子在藻粉和溶液中的浓度关系. Cr^{6+} 的初始浓度 C_0 分别为 0.3、0.6、1.5、3.0、4.5、6.0、9.0 mg/L, 加入 1.0 g/L 的藻粉生物量, 在 150 r/min、20 °C 和 30 °C 下恒温振荡吸附 24 h, 分别测定溶液中剩余 Cr^{6+} 质量浓度 C_e 和吸附量 q_e . 根据 Langmuir 吸附等温模型线性表达式(5)和 Freundlich 吸附等温模型线性表达式(6), 分别对 20 °C 和 30 °C 下的实验数据进行拟合.

$$C_e/q_e = q_{max}/b + C_e/q_{max}, \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg K + \lg(C_e/n), \quad (6)$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中离子浓度, mg/L; q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g; q_{max} 为理论最大平衡吸附量, mg/g; b 、 K 、 n 为常数.

1.5 统计分析

采用 SPSS 13.0 对结果进行方差分析(ANOVA), 采用 LSD 法进行多重比较检验 Cr^{6+} 对 *Ma* 7806 产生的效应.

2 结果

2.1 *Ma* 7806 对 Cr^{6+} 的耐受性

2.1.1 Cr^{6+} 对 *Ma* 7806 生长的影响

图 1 可见, 30 °C 时对照组 *Ma* 7806 的生长速率显著高于 20 °C, 且所有处理组 *Ma* 7806 的生长状况均不如对照组. Cr^{6+} 质量浓度越大, 其对 *Ma* 7806 生长的抑制作用越强, 随着时间的延长 Cr^{6+} 对处理组 *Ma* 7806 生长的抑制作用均表现出不同

程度的下降, 且藻细胞密度出现了反弹现象. 20 °C 条件下, Cr^{6+} 大于 3 mg/L 处理组藻细胞密度明显降低, 而 30 °C 条件下 Cr^{6+} 大于 1.5 mg/L 处理组藻细胞密度明显降低.

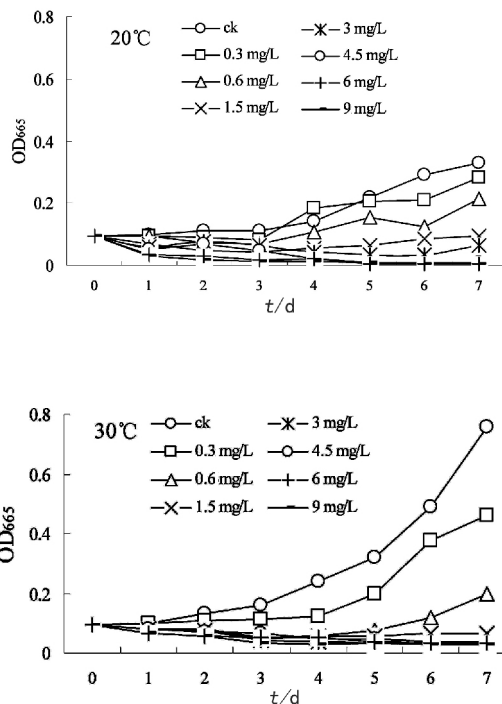


图 1 20 °C 和 30 °C 时 Cr^{6+} 对 *Ma* 7806 生长的影响
Fig. 1 Effect of Cr^{6+} on the growth of *Ma* 7806 at 20 °C and 30 °C

2.1.2 Cr^{6+} 对 *Ma* 7806 合成叶绿素 a 的影响

由表 1 和表 2 可知, 随着 Cr^{6+} 质量浓度增加至 9 mg/L, 叶绿素 a 的生物合成均受到不同程度地抑制. 随着 Cr^{6+} 质量浓度的增加, 其抑制作用逐渐变强. 20 °C 时 48 h 后叶绿素 a 浓度下降至较低值, Cr^{6+} 质量浓度增加至 9 mg/L 时, 与对照组相比抑制率高达 74.6%, t 检验叶绿素 a 的含量与对照组相比差异显著 ($P < 0.01$), 随着时间的延长其抑制作用呈下降趋势. Cr^{6+} 为 0.3 mg/L 处理组最初表现为降低, 48 h 后叶绿素 a 含量呈上升趋势. 30 °C 时 0.3 mg/L 处理组 5 d 后的叶绿素 a 含量显著高于对照组 ($P < 0.05$), 而其他处理组叶绿素 a 含量显著低于对照组, 其他处理组叶绿素 a 浓度随时间变化不显著 ($P > 0.05$).

2.1.3 Cr^{6+} 对 *Ma* 7806 胞外多糖合成的影响

不同温度条件下 Cr^{6+} 对 *Ma* 7806 胞外多糖合成的影响见表 3 和表 4. 由表 3 和表 4 可知, 20 °C 和 30 °C 条件下, 随着 Cr^{6+} 质量浓度的增大, 胞外多糖的生物合成均显著地增加 ($P < 0.05$). 统计结果表明, 30 °C 时胞外多糖的生物合成量显著高于

20 °C 胞外多糖含量 ($P < 0.05$).

2.2 Ma 7806 对 Cr⁶⁺ 的吸附效果

为确定微囊藻水华在不同重金属离子浓度条件下吸附能力的差异, 设置了 7 种浓度的溶液, 吸附后测得的溶液中铜绿微囊藻对重金属的吸附率见表 5 和表 6. Cr⁶⁺ 质量浓度增加至 0.6 mg/L 时,

Ma 7806 对其吸附率最大, 20 °C 和 30 °C 时分别达到 84.7% 和 98.3%. 随着重金属浓度增大, 吸附率逐渐降低. 且随着重金属浓度的增大, 单位藻生物量 (DW) 吸附的重金属量逐渐增大, 经测定发现, 重金属质量浓度为 9.0 mg/L 时, 单位藻生物量对 Cr⁶⁺ 的吸附量达最大, 分别为 39.3、58.6 g/g.

表 1 20 °C 时叶绿素 a 浓度
Tab. 1 The content of Chl a at 20 °C

Cr ⁶⁺ 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	叶绿素 a 浓度/(mg · L ⁻¹)					
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
0	0.245	0.249	0.255	0.334	0.407	0.635
0.3	0.228	0.220	0.232	0.355	0.413	0.677
0.6	0.204	0.213	0.210	0.239	0.268	0.455
1.5	0.197	0.194	0.187	0.183	0.193	0.197
3.0	0.185	0.185	0.188	0.176	0.175	0.176
4.5	0.187	0.165	0.169	0.151	0.118	0.113
6.0	0.179	0.139	0.103	0.082	0.055	0.053
9.0	0.134	0.063	0.069	0.043	0.025	0.021

表 2 30 °C 时叶绿素 a 浓度
Tab. 2 The content of Chl a at 30 °C

Cr ⁶⁺ 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	叶绿素 a 浓度/(mg · L ⁻¹)					
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6d
0	0.264	0.272	0.285	0.387	0.494	0.733
0.3	0.246	0.271	0.286	0.395	0.613	0.810
0.6	0.216	0.222	0.210	0.339	0.468	0.421
1.5	0.201	0.188	0.197	0.193	0.213	0.247
3.0	0.199	0.196	0.183	0.196	0.195	0.196
4.5	0.166	0.185	0.186	0.185	0.174	0.177
6.0	0.164	0.163	0.164	0.163	0.165	0.164
9.0	0.103	0.104	0.107	0.103	0.102	0.101

表 3 20 °C 时胞外多糖含量
Tab. 3 The content of extracellular polysaccharide at 20 °C

Cr ⁶⁺ 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	胞外多糖含量/(g · g ⁻¹)					
	1	2	3	4	5	6
0	0.012	0.018	0.035	0.067	0.057	0.068
0.3	0.036	0.062	0.071	0.077	0.066	0.063
0.6	0.039	0.089	0.083	0.072	0.061	0.060
1.5	0.064	0.102	0.082	0.099	0.089	0.088
3.0	0.111	0.145	0.173	0.127	0.109	0.097
4.5	0.113	0.179	0.202	0.167	0.181	0.165
6.0	0.121	0.221	0.197	0.193	0.192	0.170
9.0	0.328	0.462	0.404	0.410	0.315	0.302

表4 30℃时胞外多糖含量

Tab. 4 The content of extracellular polysaccharide at 30℃

Cr ⁶⁺ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	胞外多糖含量/(g·g ⁻¹)					
	1	2	3	4	5	6
0	0.104	0.122	0.145	0.147	0.172	0.133
0.3	0.137	0.171	0.186	0.195	0.183	0.167
0.6	0.169	0.177	0.183	0.173	0.168	0.143
1.5	0.215	0.202	0.217	0.213	0.208	0.204
3.0	0.231	0.268	0.275	0.247	0.245	0.246
4.5	0.413	0.495	0.523	0.591	0.511	0.504
6.0	0.414	0.666	0.789	0.722	0.605	0.464
9.0	0.613	0.701	0.807	0.611	0.662	0.602

表5 20℃时 *Ma* 7806 对 Cr⁶⁺ 的吸附率Tab. 5 The sorption rate of Cr⁶⁺ by *Ma* 7806 at 20℃

Cr ⁶⁺ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	吸附率/%							
	0.5 h	2 h	5 h	7 h	9 h	11 h	21 h	24 h
0.3	36.0	55.6	58.0	59.0	67.6	83.6	84.3	84.3
0.6	51.6	74.0	79.0	82.0	82.8	82.6	82.8	84.7
1.5	33.6	50.35	63.3	65.2	73.0	77.2	78.4	79.2
3.0	36.4	42.1	49.7	55.6	65.7	66.6	72.7	73.1
4.5	24.1	50.5	54.8	57.4	59.1	66.0	68.45	68.6
6.0	30.7	54.9	59.8	58.1	59.4	62.8	71.3	71.4
9.0	26.6	49.3	55.7	59.8	67.5	67.1	67.3	67.2

表6 30℃时 *Ma* 7806 对 Cr⁶⁺ 的吸附率Tab. 6 The sorption rate of Cr⁶⁺ by *Ma* 7806 at 30℃

Cr ⁶⁺ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	吸附率/%							
	0.5 h	2 h	5 h	7 h	9 h	11 h	21 h	24 h
0.3	57.7	66.3	74.3	82.7	86.3	88.3	89.0	89.0
0.6	74.5	81.2	93.7	96.3	97.8	98.2	98.0	98.3
1.5	50.4	64.7	80.1	83.4	84.9	84.8	84.9	84.9
3.0	44.8	66.5	67.6	73.0	74.5	77.7	77.8	77.9
4.5	45.9	70.2	71.1	75.1	75.6	75.6	75.6	77.7
6.0	40.4	58.3	76.0	80.8	81.1	81.1	81.2	78.2
9.0	35.0	47.2	71.2	75.0	71.7	73.5	73.5	73.6

2.3 *Ma* 7806 对 Cr⁶⁺ 的吸附动力学模型

通过选取两种温度下代表性的不同初始 Cr⁶⁺ 质量浓度,对铜绿微囊藻对 Cr⁶⁺ 的吸附实验数据进行 Lagergren 吸附速率方程拟合。

(1)在 30℃条件下,Cr⁶⁺ 初始浓度为 0.3 mg/L,吸附动力学方程表达式为:

$$y = 2.4010 + 3.6175x, r = 0.9995, P < 0.0001;$$

Cr⁶⁺ 初始浓度为 3.0 mg/L,吸附动力学方程表达

式为:

$$y = 0.2243 + 0.4183x, r = 0.9998, P < 0.0001;$$

Cr⁶⁺ 初始浓度为 9.0 mg/L,吸附动力学方程表达式为:

$$y = 0.0798 + 0.1467x, r = 0.9992, P < 0.0001.$$

(2)在 20℃条件下,Cr⁶⁺ 初始浓度为 0.3 mg/L,吸附动力学方程表达式为:

$$y = 7.9357 + 3.6784x, r = 0.9931, P < 0.0001;$$

Cr⁶⁺ 初始浓度为 3.0 mg/L, 吸附动力学方程表达式为:

$$y = 0.7906 + 0.4263x, r = 0.9963, P < 0.0001;$$

Cr⁶⁺ 初始浓度为 9.0 mg/L, 吸附动力学方程表达式为:

$$y = 0.1361 + 0.1585x, r = 0.9993, P < 0.0001.$$

在 30 °C 吸附动力学方程中, 分别采用 0.3、3.0

和 9.0 mg/L, 实验获得的平均平衡吸附量与拟合方程得到的理论平衡吸附量非常接近, 且相关系数 r 为 0.999; 在 20 °C 吸附动力学方程中, 实验获得的平均平衡吸附量与拟合方程得到的理论平衡吸附量比较接近, 且相关系数 r 为 0.99. 见图 2. 这说明采用 Lagergren 吸附动力学方程适合用于描述铜绿微囊藻对 Cr⁶⁺ 的吸附动力学过程.

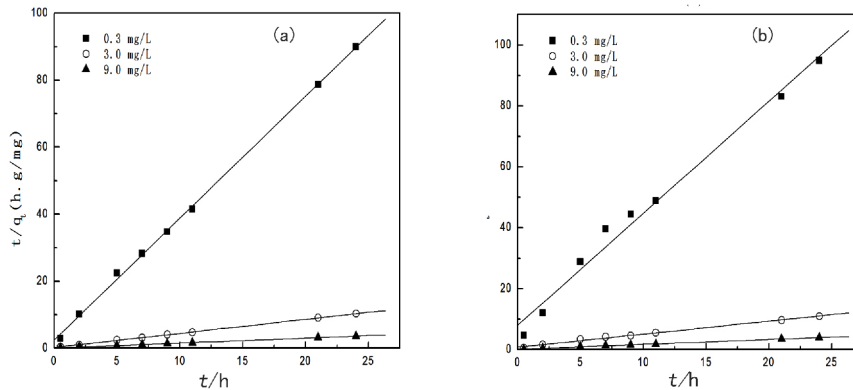


图 2 30 °C (A) 和 20 °C (B) 处理下 Lagergren 吸附动力学模型

Fig. 2 The lagergren sorption dynamical models on the conditions of 30 °C and 20 °C treatments

2.4 Ma 7806 对 Cr⁶⁺ 的吸附等温模型

从图 3(a)中可以看出, 在 30 °C 条件下, 拟合的 Langmuir 吸附等温方程为:

$$y = 0.1661 + 0.0948x, r = 0.9213, P < 0.01,$$

曲线并非一条直线, 线性拟合效果较差. 说明铜绿微囊藻对 Cr⁶⁺ 的吸附实验并不能很好地符合 Langmuir 吸附等温模型. 因此, 实验数据还需要通

过其他吸附等温模型来验证. 在图 3(b)中, 拟合的 Freundlich 吸附等温方程为:

$$y = 0.5384 + 0.7422x, r = 0.9988, P < 0.0001,$$

曲线基本上呈一条直线, 线性拟合效果较好. 由此, 可推论出 Freundlich 吸附等温模型适合用来描述铜绿微囊藻对 Cr⁶⁺ 的吸附过程.

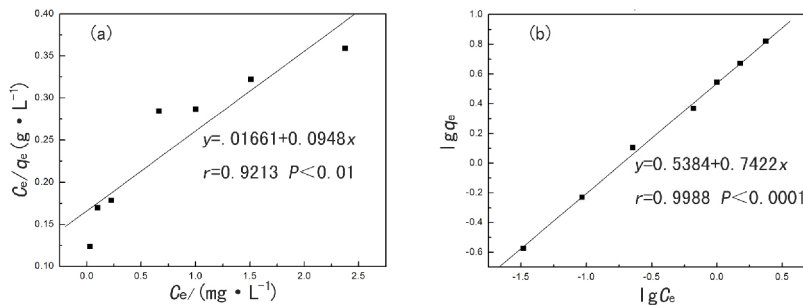


图 3 30 °C 处理下 Langmuir 吸附等温模型(a)和 Freundlich 吸附等温模型(b)

Fig. 3 Langmuir(a) and Freundlich(b) plots for the biosorption of Cr⁶⁺ by Ma 7806 at 30 °C

在图 4(a)中, 20 °C 条件下拟合的 Langmuir 吸附等温方程为:

$$y = 0.2301 + 0.1083x, r = 0.9158, P < 0.01,$$

线性拟合效果较 30 °C 条件下更差. 这同样说明了铜绿微囊藻对 Cr⁶⁺ 的吸附实验不能很好地符合 Langmuir 吸附等温模型. 在图 4(b)中, 拟合的

Freundlich 吸附等温方程为:

$$y = 0.4139 + 0.7429x, r = 0.9987, P < 0.0001,$$

曲线呈一条直线, 线性拟合效果较好. 表明在 20 °C 条件下 Freundlich 吸附等温模型也适合于描述铜绿微囊藻对 Cr⁶⁺ 的吸附过程.

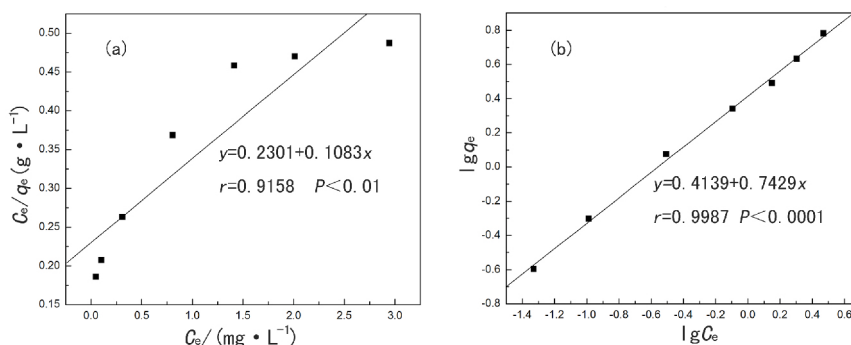


图4 20 °C处理下 Langmuir 吸附等温模型(a)和 Freundlich 吸附等温模型(b)

Fig. 4 Langmuir(a) and Freundlich(b) plots for the biosorption of Cr^{6+} by *Ma* 7806 at 20 °C

3 讨论

Cr^{6+} 对微囊藻产生毒性一方面因为水体中的 Cr^{6+} 与微囊藻细胞壁所含的藻酸盐等功能基进行络合而造成毒性下降^[13],之后大量 Cr^{6+} 进入藻细胞,严重干扰藻细胞原有的正、负离子平衡系统,使藻细胞代谢紊乱^[14];另一方面,因 Cr^{6+} 进入藻细胞后将会结合胞内蛋白质、酶、核酸等生物大分子,且 Cr^{6+} 质量浓度较高时,能够诱发藻细胞产生大量的活性氧自由基,其能氧化损伤蛋白质、酶、核酸等生物大分子,从而严重影响藻细胞代谢增殖^[15].结果表明,在不同温度条件下铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的生长耐受性或其毒性存在显著差异.30 °C时抑制作用更为突出. Cr^{6+} 抑制微囊藻生长繁殖及叶绿素a的合成的原因可能是 Cr^{6+} 进入细胞后导致微囊藻细胞的原生质膜的渗透性及胞内代谢发生改变,并抑制甚至中断生物大分子的生物合成,从而降低叶绿素生成速率,延长了细胞倍增时间.20 °C条件培养时,*Ma*7806分泌了相对较多的可溶性胞外多糖,表现了较高的 Cr^{6+} 抗性;而30 °C时其对 Cr^{6+} 抗性较低,但 Cr^{6+} 的生物去除性能较好,分泌了更多不可溶胞外多糖.这说明,在 Cr^{6+} 毒性胁迫下,铜绿微囊藻分泌的可溶性胞外多糖可能有助于提高其对重金属的耐受性.研究发现,胞外多糖可为一系列防御保护机制的启动作用提供能量基础^[13].另外,无论是20 °C还是30 °C条件下, Cr^{6+} 质量浓度为0.3~1.5 mg/L范围内在6 d时,藻细胞密度及Chla含量均出现反弹,说明在可耐受范围内铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的适应性非常强.

铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 有着较好地吸附效果,有研究表明,铜绿微囊藻藻体表面的吸附位点对Cr表现为较强的选择性,对Cr的吸附量高于对Cu的吸附量^[16].

Lagergren 准二级吸附动力学方程常用于分析

金属离子浓度随吸附时间的动态变化关系.该方程不需要知道任何参数,可用于整个吸附过程,且能准确地预测整个吸附过程行为.因此其应用较为广泛.研究表明,Lagergren 吸附动力学模型假设吸附剂的吸附能力与其表面的活性中心数目成正比,并且与受速率控制的化学吸附相一致^[17].本研究表明,在20 °C和30 °C处理条件下,Lagergren 吸附动力学模型适合用于描述铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的吸附动力学过程.

Langmuir 最早提出了单分子层吸附模型理论,该理论指出:吸附剂对吸附质的吸附是表面吸附和解吸附两种反应过程达到动态平衡的结果;吸附剂表面与吸附质间的相互作用,可以是物理吸附,也可以是化学吸附.Langmuir 吸附模型是用来描述溶液中金属离子平衡浓度与吸附体系中金属离子吸附量之间关系的平衡式,成功应用于许多重金属污染物的吸附过程,广泛地适用于溶液中吸附质吸附过程的拟合.研究表明,一种理想的吸附剂必须具有较高的最大理论吸附量和陡峭的等温曲线坡度^[18].本研究中,实验数据拟合的最大理论吸附量 q_m 值为10.546 mg/g,表明铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 具有一定的吸附能力.通过线性拟合发现,铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的吸附并不能很好地符合 Langmuir 吸附等温模型.因此,又采用了 Freundlich 吸附方程进一步验证.Freundlich 吸附方程能很好地描述不均匀表面的吸附机理,可以应用于各种非理想条件下的单分子层和多分子层吸附以及表面吸附过程,适用于低浓度的吸附情况,并且能在较广的浓度范围内解释实验结果.本实验数据通过拟合发现,铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的吸附过程很好地符合了 Freundlich 吸附等温模型.

4 结论

处理温度能够显著影响铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的

耐受性和吸附率,同时微囊藻可能通过合成较多的胞外多糖以提高其对重金属的抗性.重金属起始浓度能够影响铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的吸附效应.随着重金属浓度增大,吸附率逐渐降低,而吸附量却呈现

逐渐增大趋势.研究表明,采用 Lagergren 吸附动力学模型适合用于描述铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的吸附动力学过程.reundlich 吸附等温模型适合用来描述铜绿微囊藻对 Cr^{6+} 的吸附过程.

参考文献:

- [1] BEARDALL J, STOJKOVICS S, GAO K S. Interactive effects of nutrient supply and other environmental factors on the sensitivity of marine primary producers to ultraviolet radiation: implications for the impacts of global change [J]. *Aquat Biol*, 2014, 22: 5-23.
- [2] MA Z L, FANG T X, THRING R W, et al. Toxic and non-toxic strains of *Microcystis aeruginosa* induce temperature dependent allelopathy toward growth and photosynthesis of *Chlorella vulgaris* [J]. *Harm Algae*, 2015, 48: 21-29.
- [3] PAPANITRIOU T, KATSIPI M, KORMAS K A, et al. Artificially-born "killer" lake: phytoplankton based water quality and microcystin affected fish in a reconstructed lake [J]. *Sci Total Environ*, 2013, 452/453: 116-124.
- [4] MARMANN A, ALY A H, LIN W, et al. Co-cultivation : A powerful emerging tool for enhancing the chemical diversity of microorganisms [J]. *Mar Drugs*, 2014, 12: 1043-1065.
- [5] Deblois C P, Juneau P. Comparison of resistance to light stress in toxic and non-toxic strains of *Microcystis aeruginosa* (cyanophyta) [J]. *J Phycol*, 2012, 48: 1002-1011.
- [6] FROSSARD V, VERSANNE-JANODET S, ALEYA L. Factors supporting harmful macroalgal blooms in flowing waters: a 2-year study in the lower Ain River, France [J]. *Harmful Algae*, 2014, 3: 19-28.
- [7] LI J, PENG F L, DING D B. Characteristics of phytoplankton community and bioaccumulation of heavy metals during algae bloom in Xiangjiang River [J]. *Scientia Sinica Vitae*, 2011, 41(8): 669-677.
- [8] BI X D, ZHANG S L, DAI W, et al. Effects of lead (II) on the extracellular polysaccharide (EPS) production and colony formation of cultured *Microcystis aeruginosa* [J]. *Water Sci Technol*, 2013, 67(4): 803-809.
- [9] 魏群, 胡智泉, 李根保, 肖波, 陶梅平, 孙浩. 铬离子对藻类生长的影响[J]. *生态环境*, 2008, 17(1): 12-15.
WEI Qun, HU Zhiqun, LI Genbao, et al. Effects of chromium on the growth of microalgae[J]. *Ecological Environments*, 2008, 17(1): 12-15.
- [10] 赵娜, 朱琳, 冯鸣凤. 不同 pH 条件下 Cr^{6+} 对 3 种藻的毒性效应[J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(5): 657-665.
ZHAO Na, ZHU Lin, FENG Mingfeng. The toxicological effects of Cr^{6+} on *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* and *Microcystis aeruginosa* at different pH values[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(5): 657-665.
- [11] 高为, 张烨. 垃圾焚烧飞灰浸出液中重金属对藻类的毒性 [J]. *环境科技*, 2009, 22(1): 24-26.
GAO Wei, ZHANG Ye. Toxic Effect of heavy metal in leaching solution of fly ash from solid waste combustion to Alga[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 22(1): 24-26.
- [12] Park E J, Jo H J, Jung J H. Combined effects of pH, hardness and dissolved organic carbon on acute metal toxicity to *Daphnia magna* [J]. *J Ind Eng Chem*, 2009, 15(1): 82-85.
- [13] SARA P, ERNESTO M, ANDREA Z, et al. Using extracellular polymeric substances (EPS) -producing cyanobacteria for the bioremediation of heavy metals: do cations compete for the EPS functional groups and also accumulate inside the cell [J]. *Microbiol*, 2011, 157: 451-458.
- [14] CETINKAYA D G, AKSU Z, OZTURK A, et al. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae [J]. *Process Biochem*, 1999, 34(9): 885-892.
- [15] CORRADI M G, GORBI G. Chromium toxicity on two linked trophic levels morphophysiological effects on *Scenedesmus acutus* [J]. *Ecotox Environ Saf*, 1993, 25: 72-78.
- [16] 林毅雄, 闫海, 刘秀芬, 等. 滇池铜绿微囊藻对重金属的富集和氨基酸含量的变化[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003(4): 39-41.
LIN Yixiong, YAN Hai, LIU Xiufen, et al. The accumulation to heavy metals and the variation of amino acids in *Microcystis aeruginosa* kütz in the Dianchi lake[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003(4): 39-41
- [17] SAG Y, AKTAY Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2002, 12: 143-153.
- [18] TSEKOVA K, TODOROVA D, DENCHEVA V, et al. Biosorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 1727-1731.

责任编辑:任长江