

水华束丝藻对汞的吸附-解吸特征

孙荣国^{1,2}, 莫雅斐¹, 金林¹, 李秋华¹

(1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550025;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要: 通过室内模拟实验, 探究不同丰度的活、死水华束丝藻对 Hg^{2+} 的吸附动力学特征和等温吸附模型以及解吸特征。结果表明, 水华束丝藻对 Hg^{2+} 有较好的吸附效果, 能在短时间内吸附大量 Hg^{2+} , 120 min 左右达到吸附平衡, 且活藻对 Hg^{2+} 的吸附效果比死藻好; 活藻和死藻吸附 Hg^{2+} 的动力学过程符合准一级、准二级动力学模型, 且准二级动力学模型拟合效果更好; 活、死水华束丝藻对 Hg^{2+} 的吸附分别符合 Langmuir 模型、D-R 模型, 最大吸附量分别为 2.07×10^{-2} ng/(10^6 cells)、 3.56×10^{-2} ng/(10^6 cells); 水华束丝藻对 Hg^{2+} 的单位吸附量随着藻丰度的增加而减少, 吸附总量随着藻丰度的增加而增加。反应初期(0~5 min), 活、死水华束丝藻对 Hg^{2+} 进行生物吸附, 吸附速度快且效率高; 随后活藻依靠新陈代谢将 Hg^{2+} 转移至细胞内进行生物富集, 因而活藻的单位吸附量高于死藻。活藻和死藻对 Hg^{2+} 的解吸量随藻丰度的增加而增加, 且死藻变化更明显。

关键词: 水华束丝藻; 汞; 生物吸附; 等温吸附模型

中图分类号: S154.38+4; O647.3 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2019)04-0552-06 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.47.065

自1953年日本发生“水俣病”事件以来, 水体汞污染便引起了人们的广泛关注^[1-4]。水环境中, 无机汞转化为甲基汞进入水生食物链后, 能沿着食物链不断累积和放大, 最终影响到高等食鱼生物及人类的健康^[5-6]。因此, 含汞废水必须处理达标后方可排放。过去多采用化学还原、化学沉淀、离子交换与吸附^[7-9]等方法对含汞水体进行处理, 这些方法不仅成本高且效率相对低^[9-10]。所以, 低成本、高效率且无二次污染物的生物吸附法^[11]成为近年来研究的热点。

藻类含有大量蛋白质、氨基酸、维生素、不饱和脂肪酸以及色素等物质^[12], 其细胞壁是由纤维素、多糖等组成的多孔结构, 具有较大的比表面积, 且细胞壁上排列着大量的氨基、羟基、羧基、巯基等官能团, 生长速度快、代谢迅速, 对 Hg^{2+} 也有较强的富集作用^[10]。此外, 藻细胞对水中重金属元素的吸附过程具有高率、经济、简便、选择性好等优势, 是一种处理含重金属废水的新型生物材料, 应用前景非常广阔^[13]。

水华束丝藻是在全球淡水环境中广泛存在的

蓝藻, 过量繁殖会引起水体水华, 易培养和扩大。为此, 本研究以其为生物吸附剂, 采用室内模拟实验, 研究不同丰度水华束丝藻对水中 Hg^{2+} 的吸附、解吸特征, 比较活藻和死藻对 Hg^{2+} 的吸附、解吸能力, 建立其对 Hg^{2+} 的吸附动力学曲线和等温吸附模型, 探讨其对水中 Hg^{2+} 的吸附性能和吸附机理。研究结果对认识水环境中汞的生物化学行为、典型水藻对汞的吸附-解吸特征及评估其在含汞废水处理应用中的可能性等有重要意义。

1 材料与方法

1.1 藻的培养

实验所用水华束丝藻 (*Aphanizomenon flosaquae*) 采集自贵州省红枫湖水库水体, 经实验室分离、纯化后转移至含 BG11 培养基的灭菌且无汞锥形瓶中, 在温度 25 °C、光照强度 4 000 Lux、光暗比 12 h:12 h 的条件下培养, 多次扩大培养后, 选取对数生长期藻种, 以 4 000 r/min 离心 5 min 去除上清液, 经 0.45 μm 滤膜 (Millipore, polyvinylidene difluoride) 过滤, 用超纯水多次清洗, 去除藻细胞表面

收稿日期: 2018-10-15; 改回日期: 2018-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(41563012); 中国博士后科学基金(2017M613005); 贵州省科技厅联合基金(黔科合 LH 字[2017]7334); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY[2016]135); 贵州师范大学博士科研启动基金(2014)。

第一作者简介: 孙荣国(1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为环境污染化学。E-mail: sunrongguo88@163.com.

残留培养液。清洗干净的藻样分为两组,一组用 50 °C 水浴 10 min,此时藻细胞死亡但形态保持完整^[14],另一组不做处理。两组藻样均用超纯水稀释至 1×10^6 、 2×10^6 、 4×10^6 、 8×10^6 、 10×10^6 cells/mL 备用,以不含藻样的处理作为对照。

1.2 实验设计与方法

1.2.1 吸附动力学实验

分别取 200 mL 4×10^6 cells/mL 活、死藻溶液于 250 mL 石英具塞锥形瓶中,加入 0.5 mL 50 $\mu\text{g/L}$ HgCl_2 溶液(优级纯,GR)使得溶液中 Hg^{2+} 浓度为 100 ng/L,用稀 NaOH 和 HCl 溶液调节 pH 为 6.0,然后塞紧瓶塞。在黑暗条件下 25 °C 恒温振荡(120 r/min),分别于 5、15、30、60、120、720、1 440 min 时取 10 mL 样品,以 4 000 r/min 离心 5 min,用冷原子荧光测汞仪(Model III, Brooks Rand Labs, US)检测上清液中汞含量。

1.2.2 等温吸附实验

分别取 200 mL 0、 1×10^6 、 2×10^6 、 4×10^6 、 8×10^6 、 10×10^6 cells/mL 活、死藻溶液于 250 mL 石英具塞锥形瓶中,其余步骤与上述方法相同,取样时间定为 1 440 min。

1.2.3 解吸实验

吸附饱和的藻样经 0.45 μm 滤膜过滤后转移至 250 mL 石英具塞锥形瓶中,加入超纯水定容至 200 mL,塞紧瓶塞后在黑暗条件下 25 °C 恒温振荡(120 r/min),分别于 5、15、30、60、120、720、1 440 min 取 10 mL 样品,以 4 000 r/min 离心 5 min,用冷原子荧光测汞仪(Model III, Brooks Rand Labs, US)检测上清液中汞含量。

1.3 数据分析

单位吸附量的计算公式为:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) V}{N} \quad (1)$$

吸附率的计算公式为:

$$\omega = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q_e 为吸附平衡时藻细胞对汞的吸附量 [ng/(10^6 cells)], c_0 、 c_e 分别为初始时刻和平衡时溶液中 Hg^{2+} 的浓度 (ng/L), V 为反应液体积 (L), N 为藻细胞数 (10^6 cells)。

分别采用准一级反应动力学方程和准二级反应动力学方程^[15]对吸附动力学进行拟合,模型公式分别为式(3)和式(4)。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡吸附量 [ng/(10^6 cells)], q_t 为 t 时刻吸附量 [ng/(10^6 cells)], k_1 为准一级动力学常数 [ng/(10^6 cells·min)], k_2 为准二级动力学常数 [10^6 cells/(ng·min)]。

分别采用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附模型对吸附结果进行拟合,模型公式分别为式(5)、式(6)和式(7)。

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (7)$$

其中,

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (8)$$

式中, q_m 为最大吸附量 [ng/(10^6 cells)], K_L 是 Langmuir 吸附常数 (L/ng), K_F 和 n 均为 Freundlich 方程经验常数, β 为吸附常数 (mol^2/kJ^2), ε 为 Polanyi 电位, R 为热力学常数 (8.314 5 J/K·mol), T 为溶液热力学温度 (K)。

D-R 模型还可计算吸附自由能:

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (9)$$

1.4 质量控制

凡实验所用玻璃仪器均选用石英材质,实验前置于 25% 硝酸中浸泡 24 h,经马弗炉 500 °C 灼烧 > 4 h 在洁净无 Hg 环境中自然冷却,并经高压灭菌后使用。整个实验过程均佩戴一次性手套防治交叉污染。在整个样品采集和检测分析过程中,严格按照 US EPA Method 1631^[16] 所要求的质量控制过程进行操作,以确保实验质量。

2 结果与讨论

2.1 水华束丝藻吸附 Hg^{2+} 的动力学特征

活藻和死藻存在的处理,溶液中 Hg^{2+} 的浓度出现相同的变化趋势。对照(无藻)处理,溶液中 Hg^{2+} 的浓度基本不变,平均值为 97 ng/L,说明反应器内壁对溶液中 Hg^{2+} 的吸附量甚微。0~5 min 时水藻的存在使得溶液中 Hg^{2+} 的浓度迅速下降至 58~60 ng/L; 随后, Hg^{2+} 浓度下降趋势变缓。活藻处理溶液中 Hg^{2+} 的浓度下降速度较死藻处

理稍快(图1a)。活藻和死藻对 Hg^{2+} 的吸附动力学曲线相似(图1b)。反应前5 min 吸附速率较快,活、死藻对 Hg^{2+} 的单位吸附量分别为 $9.03 \times 10^{-3} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$ 和 $7.21 \times 10^{-3} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$ 。5~120 min 时藻细胞对 Hg^{2+} 的单位吸附量缓慢增加,活藻平均单位吸附速率为 $1.40 \times 10^{-5} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells} \cdot \text{min})$,死藻处理的为 $6.91 \times 10^{-4} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells} \cdot \text{min})$ 。120~1440 min 时单位吸附量趋于稳定,120 min 时活藻的单位吸附量 [$1.06 \times 10^{-2} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$] 为 1440 min 时单位吸附量 [$1.09 \times 10^{-2} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$] 的 97.44%,120 min 时死藻的单位吸附量 [$8.67 \times 10^{-3} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$] 为 1440 min 时单位吸附量 [$8.83 \times 10^{-3} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$] 的 98.12%。可见,活、死水

华束丝藻对 Hg^{2+} 有较好的吸附性,在第 120 min 时吸附过程已基本完成。

相同时间内,活藻对 Hg^{2+} 的单位吸附量高于死藻,15 min 时活藻的单位吸附量与死藻的单位吸附量相差最小,为 $1.57 \times 10^{-3} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$;720 min 时单位吸附量相差最大,为 $2.11 \times 10^{-3} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$ 。动力学分析发现,活藻和死藻对 Hg^{2+} 的吸附过程符合准一级、准二级动力学模型(图2),且两种模型拟合度均较高(表1)。以二级动力学模型为例,活藻对 Hg^{2+} 的平衡吸附量为 $1.05 \times 10^{-2} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$,死藻对 Hg^{2+} 的平衡吸附量为 $8.59 \times 10^{-3} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$,活藻和死藻对 Hg^{2+} 的平衡吸附量相差不大,为 $1.94 \times 10^{-3} \text{ ng}/(10^6 \text{ cells})$,达到平衡时所需时间约为 120 min。

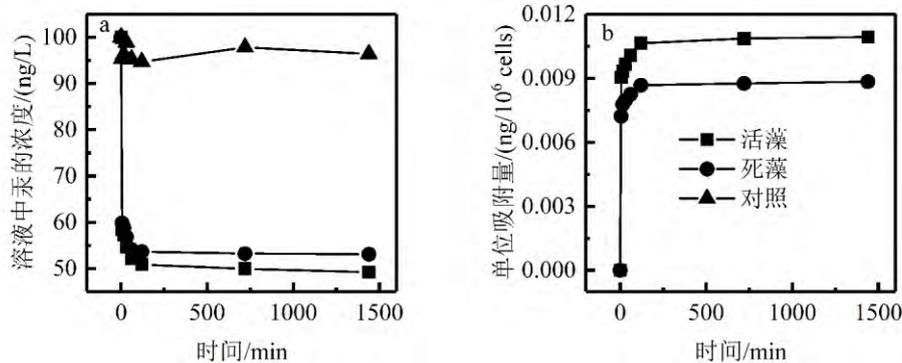


图1 水华束丝藻对 Hg^{2+} 的吸附动力学曲线

Fig.1 The kinetic curve of Hg^{2+} sorption by *Aphanizomenon flosaquae*

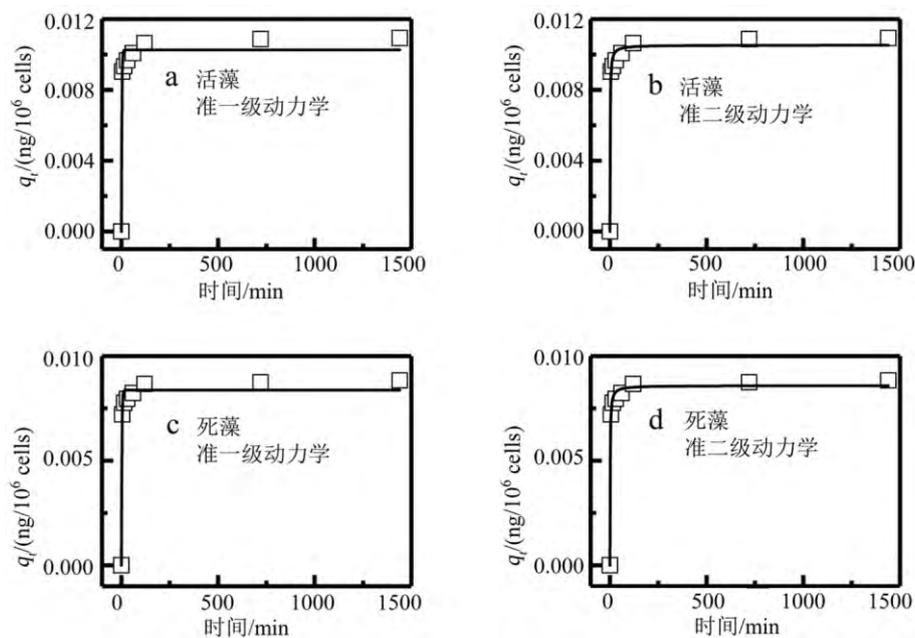


图2 水华束丝藻对 Hg^{2+} 的吸附动力学拟合

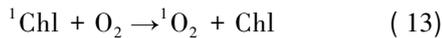
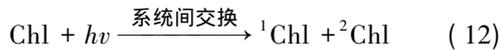
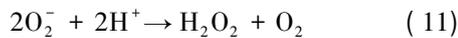
Fig.2 Fitting of Hg^{2+} sorption kinetics by *Aphanizomenon flosaquae*

表 1 水华束丝藻对 Hg²⁺ 的吸附动力学拟合相关参数

Table 1 Fitting parameters of sorption kinetics of Hg²⁺ by *Aphanizomenon flosaquae*

项目	准一级动力学			准二级动力学		
	$k_1 / [ng / (10^6 \text{ cells} \cdot \text{min})]$	$q_e / [ng / (10^6 \text{ cells})]$	R^2	$k_2 / [10^6 \text{ cells} / (ng \cdot \text{min})]$	$q_e / [ng / (10^6 \text{ cells})]$	R^2
活藻	0.418	1.03×10^{-2}	0.977	89.4	1.05×10^{-2}	0.989
死藻	0.389	8.38×10^{-3}	0.984	104	8.59×10^{-3}	0.994

研究发现,光照强度是影响水体汞还原生成溶解性气态汞(DGM)的关键因素,水中DGM的生成速率随光照强度增强而增加^[17]。所以,黑暗条件在一定程度上避免或减少了汞在水-气界面的释放速率。另外,在光照条件下,藻的光合色素产生水合电子(e_{aq}^-),引发生成H₂O₂ [式(10)和(11)];同时,藻类通过体内光合色素(Chl)的光敏化作用产生单线态氧^[1O₂],式(12)和(13)^[18]。反应生成的O₂⁻、H₂O₂和^[1O₂]会影响汞的氧化还原反应,进而影响水中DGM的生成速率^[19]。因此,虽然光照是藻类生长的重要条件,为避免汞光化学或生物化学反应,实验在黑暗条件下进行。



活藻和死藻均能通过细胞壁上的官能团与水中的Hg²⁺结合,将Hg²⁺吸附至细胞表面,但这一过程与藻细胞活性和新陈代谢无关,被称为生物吸附^[20]。生物吸附主要是由于藻类细胞壁上含有的多糖、蛋白质、磷脂等提供了氨基、羟基、羧基、巯基等官能团,这些官能团通过静电作用和配位作用与Hg²⁺结合,对水体中的Hg²⁺进行吸附。藻类细胞壁还具有一定粘性,能加强对Hg²⁺的吸附。生物吸附过程通常很迅速且吸附率较高,水华束丝藻的活藻和死藻在0~5 min对Hg²⁺进行生物吸附,吸附率分别达到36.1%和28.9%。随后活藻和死藻继续吸附水中Hg²⁺,活藻能依靠新陈代谢将Hg²⁺通过细胞膜转移入细胞内,这个过程被称为生物富集^[21],主要通过胞外聚合物、胞内聚合物和液泡区室化等对Hg²⁺进行富集。胞外聚合物是活藻的分泌物,能与

重金属离子络合,在长期受重金属离子胁迫的过程中对藻类起到保护和解毒作用。活藻在重金属存在下还能与其生成植物络合素和金属硫蛋白等金属结合蛋白,这些胞内聚合物能够在重金属胁迫下起到降低毒性的效果^[22]。因此,水华束丝藻对Hg²⁺的吸附达到平衡时,活藻的单位吸附量高于死藻。

2.2 水华束丝藻吸附 Hg²⁺ 的等温吸附模型

Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型对活、死藻吸附 Hg²⁺ 过程的拟合结果如表 2 所示。Langmuir 模型拟合发现,活藻对 Hg²⁺ 的吸附量为 $2.07 \times 10^{-2} \text{ ng} / (10^6 \text{ cells})$,与藻丰度为 $1.0 \times 10^6 \text{ cells} / \text{mL}$ 处理的平衡吸附量 ($1.82 \times 10^{-2} \text{ ng} / (10^6 \text{ cells})$) 较为接近;当藻丰度增加时,平衡吸附量与最大吸附量之间的差异逐步增大。这主要是由于藻类丰度增加时吸附点位相应增加,在吸附质(Hg²⁺)不变的情况下单位吸附量会逐渐下降。虽然 Langmuir 模型对死藻吸附 Hg²⁺ 的过程具有较高的拟合度 ($R^2 = 0.917$),但死藻处理的最大吸附量 ($3.677 \times 10^{-2} \text{ ng} / (10^6 \text{ cells})$) 与实际吸附量 ($4 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-2} \text{ ng} / (10^6 \text{ cells})$) 有较大差异,表明 Langmuir 模型不能准确解释死藻吸附 Hg²⁺ 的过程。Freundlich 模型拟合发现,活藻处理的 n 值大于死藻处理,说明活藻细胞表面对 Hg²⁺ 的吸附作用力更强^[11]。D-R 模型对死藻吸附 Hg²⁺ 过程的拟合度相对较高 ($R^2 = 0.962$),最大吸附量为 $3.56 \times 10^{-2} \text{ ng} / (10^6 \text{ cells})$,吸附常数 β 为 $9.98 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 / \text{kJ}^2$,吸附自由能为 $22.4 \text{ kJ} / \text{mol}$ 。

2.3 藻丰度对 Hg²⁺ 吸附的影响

随着藻丰度的增加,活藻和死藻对 Hg²⁺ 的单位吸附量逐渐减少,吸附率逐渐增加(图 3)。活藻丰度由 $1 \times 10^6 \text{ cells} / \text{mL}$ 增加至 $2 \times 10^6 \text{ cells} / \text{mL}$ 时,Hg²⁺

表 2 水华束丝藻对 Hg²⁺ 吸附的等温吸附模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of sorption isotherms of Hg²⁺ by *Aphanizomenon flosaquae*

项目	Langmuir 模型			Freundlich 模型			D-R 模型			
	$q_m / [ng / (10^6 \text{ cells})]$	$K_L / (L / ng)$	R^2	$K_F / (L / ng)$	n	R^2	$\beta / (\text{mol}^2 / \text{kJ}^2)$	$q_m / [ng / (10^6 \text{ cells})]$	$E / (\text{kJ} / \text{mol})$	R^2
活藻	2.067×10^{-2}	1.58×10^{-10}	0.934	1.32×10^{-5}	0.603	0.842	6.13×10^{-4}	3.08×10^{-2}	28.6	0.901
死藻	3.677×10^{-2}	1.98×10^{-9}	0.917	2.38×10^{-5}	0.326	0.912	9.98×10^{-4}	3.56×10^{-2}	22.4	0.962

的单位吸附量变化不大,减少 8.45×10^{-4} ng/(10^6 cells), 吸附率增加 0.907%。活藻丰度由 2×10^6 cells/mL 增加至 4×10^6 cells/mL 时和由 4×10^6 cells/mL 增加至 8×10^6 cells/mL 时,单位吸附量减少较快,分别减少 6.42×10^{-3} ng/(10^6 cells) 和 4.57×10^{-3} ng/(10^6 cells), 吸附率分别增加 9.01% 和 7.11%。活藻丰度由 8×10^6 cells/mL 增加至 10×10^6 cells/mL 时,单位吸附量由 6.35×10^{-3} ng/(10^6 cells) 减少至 5.78×10^{-3} ng/(10^6 cells), 吸附率由 50.8% 增加至 57.8%。随着死藻丰度的增加,单位吸附量变化较快,每增加 1×10^6 ng/(10^6 cells) 藻细胞,单位吸附量减少 $7.42 \times 10^{-4} \sim 3.79 \times 10^{-3}$ ng/(10^6 cells), 吸附率增加 1.24%~9.79%。

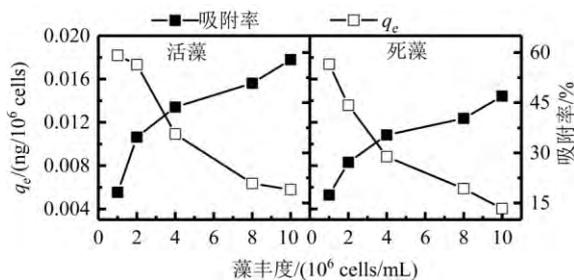


图3 藻丰度对 Hg^{2+} 吸附的影响

Fig.3 Effect of algal abundance on Hg^{2+} sorption

2.4 水华束丝藻对 Hg^{2+} 的解吸特征

水华束丝藻对 Hg^{2+} 的解吸曲线如图 4 所示。以丰度为 4×10^6 cells/mL 的水华束丝藻为例, 0~5 min 时, 活藻和死藻的解吸速率最快, 分别为 4.59 ng/($L \cdot min$) 和 4.46 ng/($L \cdot min$)。5~60 min 时, 活藻解吸量逐渐增加, 60 min 时解吸的 Hg^{2+} 达到峰值 24.7 ng/L, 60~1 440 min 逐渐降低, 1 440 min 时降低至 23.8 ng/L。死藻的解吸量一直增加, 5~60 min 对 Hg^{2+} 的解析速率最快, 平均为 3.94×10^{-2} ng/($L \cdot min$); 60~120 min, Hg^{2+} 的解吸量增加 0.657 ng/L; 120~1 440 min 时, Hg^{2+} 的解吸量增幅缓慢, 由 25.1 ng/L 增加至 25.4 ng/L。

随着藻丰度的增加, 水华束丝藻对 Hg^{2+} 的解吸量逐渐增加, 且死藻的解吸量随藻丰度增加的变化更明显。5 min 时, 1×10^6 cells/mL 活藻和死藻的解吸量分别为 18.1 ng/L 和 17.4 ng/L, 2×10^6 cells/mL 活藻比同丰度死藻的解吸量高 0.686 ng/L, 10×10^6

cells/mL 活藻和死藻的解吸量分别为 24.8 ng/L 和 23.4 ng/L。随着时间的增长, 活藻和死藻对 Hg^{2+} 的解吸量逐渐增加。60 min 时活藻对 Hg^{2+} 的解吸量达到最大值, 死藻的解吸量继续增加。此时, 1×10^6 、 4×10^6 、 10×10^6 cells/mL 活藻的解吸量分别为 19.6 ng/L、 24.7 ng/L、 26.9 ng/L, 分别比同丰度死藻解吸量高 0.802 ng/L、 0.300 ng/L、 1.23 ng/L。随后活藻的解吸量降低并趋于平衡, 死藻的解吸量增加并趋于平衡。1 440 min 时, 1×10^6 cells/mL 活藻的解吸量高出死藻 0.166 ng/L, 而 4×10^6 cells/mL 和 10×10^6 cells/mL 活藻的解吸量分别比同丰度死藻解吸量低 1.61 ng/L 和 1.42 ng/L。

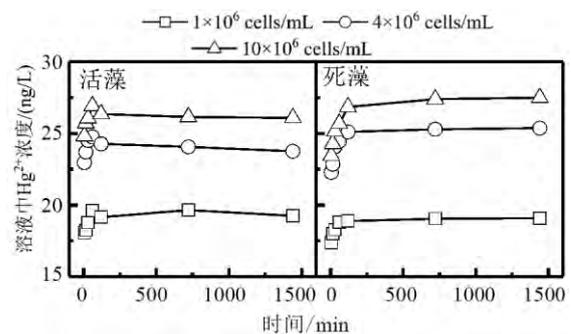


图4 水华束丝藻对 Hg^{2+} 的解吸动力学曲线

Fig.4 Curve of Hg^{2+} desorption kinetics by *Aphanizomenon flosaquae*

3 结论

水华束丝藻对 Hg^{2+} 有较好的吸附效果, 能在短时间内吸附大量 Hg^{2+} , 120 min 左右达到吸附平衡, 且活藻对 Hg^{2+} 的吸附效果比死藻好。单位吸附量随着藻丰度的增加而减少, 吸附总量随着藻丰度的增加而增加。活藻和死藻对 Hg^{2+} 的吸附过程符合准一级、准二级动力学模型。Langmuir 和 D-R 等温吸附模型分别能较好的拟合活藻和死藻对 Hg^{2+} 的吸附过程, 活藻和死藻对 Hg^{2+} 的最大吸附量分别为 2.07×10^{-2} ng/(10^6 cells) 和 3.56×10^{-2} ng/(10^6 cells)。0~60 min 水华束丝藻对 Hg^{2+} 的解吸量随时间的增加而增加, 60~1 440 min 解吸量随时间的增加变化不大。活藻和死藻对 Hg^{2+} 的解吸量随藻丰度的增加而增加, 且死藻变化更明显。

参 考 文 献

- [1] 冯新斌等著. 乌江流域水库汞的生物地球化学过程及环境效应[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 1-378.
- [2] Liu G, Cai Y, O'Driscoll N. Environmental chemistry and toxicology of mercury[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012: 1-600.

- [3] Harris H H, Pickering I J, George G N. The chemical form of mercury in fish[J]. Science, 2003, 301(5637): 1203.
- [4] Schartup A T, Qureshi A, Dassuncao C, et al. A model for methylmercury uptake and trophic transfer by marine plankton[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 52(2): 654-662.
- [5] Morel F M M, Kraepiel A M L, Amyot M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury[J]. Annual Review of Ecology & Systematics, 1998, 29(29): 543-566.
- [6] Mergler D, Anderson H A, Chan L H, et al. Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern[J]. Ambio, 2007, 36(1): 3-11.
- [7] Aksu Z, Egretli G, Kutsal T. A comparative study for the biosorption characteristics of chromium(VI) on ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a continuous packed bed column[J]. Environmental Letters, 1999, 34(2): 295-316.
- [8] Atkinson B W, Bux F, Kusan H C. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal contaminated industrial effluents[J]. Water South Amerca, 1998, 24(2): 129-135.
- [9] 黄慧. CPB 改性沸石对低浓度含汞废水吸附解吸特性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [10] 李攀荣, 邹长伟, 万金保, 等. 微藻在废水处理中的应用研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(5): 5-9.
- [11] 孙荣国, 范丽, 尹晓刚, 等. 香蕉皮对汞的吸附特征研究[J]. 地球与环境, 2018, 46(5): 498-504.
- [12] 胡琴, 曹艳, 张喆倩, 等. 不同微藻吸附重金属离子 Cd^{2+} 的实验研究[J]. 上海环境科学, 2017(4): 179-184.
- [13] 陆开彤, 唐建军, 蒋德安. 藻类富集重金属的特点及其应用展望[J]. 应用生态学报, 2006, 17(1): 118-122.
- [14] 金林, 孙荣国, 莫雅斐, 等. 椭圆小球藻对汞的吸附-解吸探究[J]. 地球与环境, 2018, 46(6): 599-605.
- [15] 申禹, 李玲. 天然水体中生物膜对磷的吸附动力学特征[J]. 环境科学学报, 2013, 33(4): 1023-1027.
- [16] US EPA. Method 1631: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry[S]. Washington, D C, 2002.
- [17] Costa M, Liss P S. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg^0 air - sea fluxes[J]. Marine Chemistry, 1999, 68(1-2): 87-95.
- [18] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [19] 阴永光, 李雁宾, 蔡勇. 汞的环境光化学[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 84-91.
- [20] Malik A. Metal bioremediation through growing cells[J]. Environment International, 2004, 30(2): 261-278.
- [21] 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.
- [22] 郑蒙蒙, 邵鲁泽, 管幼青, 等. 藻类富集水体重金属的机理及应用[J]. 环境科技, 2017(6): 66-70.

Sorption and Desorption Characteristics of Hg^{2+} by *Aphanizomenon flosaquae*

SUN Rongguo^{1,2}, MO Yafei¹, JIN Lin¹, LI Qiuhua¹

(1. School of Chemistry and Material, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Laboratory simulation experiments were conducted to investigate kinetics and isotherm patterns of sorption and desorption of Hg^{2+} by a biosorption agent, *Aphanizomenon flosaquae*, under different conditions, e.g. live or dead, and abundance. The results showed that algae, *Aphanizomenon flosaquae*, is a good sorbent for Hg^{2+} and can uptake a large amount of Hg^{2+} in a short time, sorption equilibria can be reached in about 120 minutes. The sorption ability of Hg^{2+} on live algae is much higher than that of dead algae. The sorption kinetics of Hg^{2+} by algae can be described with either quasi-first-order or quasi-second-order kinetic model. The quasi-second-order kinetic model showed a better fitting result. The sorption isotherms of Hg^{2+} by live algae and dead algae are consistent with the Langmuir model. The maximum sorption capacity of Hg^{2+} by live algae and dead algae was 2.07×10^{-2} ng/(10^6 cells) and 3.56×10^{-2} ng/(10^6 cells), respectively. The concentration of Hg^{2+} on algae decreased while the total uptake amount of Hg^{2+} on algae increased as the abundance of algae increased. Both live and dead algae sorbed Hg^{2+} quickly and effectively within 5 min through biosorption, but the sorption amount of live algae was higher than that of dead algae since live algae can transfer Hg^{2+} into algae cell. The desorption amount of Hg^{2+} from live and dead algae increased with the increase of algae abundance, and this trend was more significant for dead algae.

Key words: *Aphanizomenon flosaquae*; mercury; bio-adsorption; isotherm models