

藻类对微量元素的生物富集及其应用

李志勇 郭礼远 李琳 蔡妙颜

(华南理工大学轻化所 广州 510641)

生物富集(bioenrichment)又叫生物浓缩(bioconcentration)或生物积聚(bioaccumulation),是指生物体从周围环境中蓄积某种元素或难分解的化合物,从而使该物质浓度超过环境中其浓度的现象,富集的程度可以用富集系数即生物体中某富集物浓度与环境中该物质浓度之比来表示^[1]。

藻类对许多微量元素具有较强的生物富集能力,可作为生物吸附剂广泛应用于污水处理、水质净化^[2,3];稀有、贵金属和放射性物质的回收^[4];痕量、超痕量元素分析^[5,6];高附加值生物的培养等方面^[7~9]。利用藻类富集微量元素具有经济、高效、选择性好的特点,很有应用价值。

1 藻类生物富集的特点

藻类的细胞壁主要由多糖、蛋白质和脂类组成,具有粘性,带一定的负电荷,可提供许多能与离子结合的官能团。细胞膜是具有高度选择性的半透性膜,这些特点决定了藻类可以富集许多离子^[10]。藻类细胞壁结构及离子种类的不同,决定了富集的选择性。藻类对常见离子的亲和性一般具有下列顺序: $Pb > Fe > Cu > Zn > Mn > Mo > Sr > Ni > V > Se > As > Co$ ^[6]。不同的金属离子与藻类结合的倾向性也不同,大致可分为三类^[11]:

(1)碱性和碱土金属倾向与和氧络合生成不太稳定的络合物,离子间的交换速度快;(2)过渡金属倾向与氧、氮、硫络合生成稳定的络合物,具有中等的交换速度;(3)贵金属对氮和硫有强烈的亲和性,交换速度慢,可能会出现氧化还原反应。藻类富集的效率相当高,如对一些金属 Zn 、 Hg 、 Cd 、 Cu 、 U 、 Pb 的富集可达几十倍以上^[12]。富集过程一般可分为胞外结合与沉积、胞内吸收与转化两个主要步骤。具体的富集途径有:物理吸附、生物吸附、表面沉积、主动运输与被动扩散等。其中生物吸附为富集的主要途径,速度快,约占总富集量的 80%,而且是一个可逆的吸附-解吸的动态平衡,被富集的离子可被其它离子、螯合剂或酸解吸下来。主动运输的速度较慢,占总富集量的近 20%,而且这一途径要求藻类是有生命的,与代谢过程有关,需消耗能量^[13],而其余几种途径只占了极少一部分。影响藻类生物富集的因素主要有 pH、藻种及培养时间、离子种类及浓度、藻类与离子接触的时间、竞争

离子、培养基组成等^[3]。对于那些与代谢有关的途径还受温度、光、代谢分泌物等的影响。

2 藻类生物富集的机理

藻类生物富集不同于一般的吸附与沉淀,而是一个复杂的物化与生化过程。下面重点介绍一下作为主要途径的生物吸附的两种机理:络合与离子交换^[14]。

2.1 络合机理 络合物是由正离子与细胞里的蛋白质、多糖和脂类中带负电的官能团如氨基、酰氨基、羧基、羰基、醛基、羟基、硫酸酯、硫醇、咪唑、磷酸盐和硫酸盐等络合而形成的^[15~17]。络合的方式可以是离子键或共价键。Gardea 的研究发现当把藻类细胞中的羧基酯化后, Cu 与 Al 的富集能力显著下降^[18]。若以下式表示形成络合物的动态平衡^[19]:



则平衡常数:

$$K_s = \frac{\{RMe^{(2-n)}\} [H^+]^n}{\{RHn\} [Me^{2+}]} \quad (2)$$

当忽略络合物的电荷且 pH 值一定时:

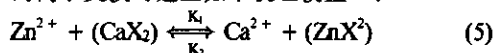
$$K_H = \frac{\{RMe\}}{\{RHn\} [Me^{2+}]} \quad (3)$$

式中 $\{RMe\}$ 、 $\{RHn\}$ 分别表示与细胞表面结合的金属离子与氢离子的浓度 $[mol \cdot g^{-1}]$ (干重)由此经推导可得:

$$\lg K_H = \lg K_{H \text{ 本征}} - a \{RMe\} \quad (4)$$

式中本征常数 a 可由 $\lg K_H - \{RMe\}$ 作图得到。

2.2 离子交换机理 藻类对离子吸附的同时会伴随着其它离子的释放, Crist R.H 发现其中释放出的离子的总电荷近似等于被吸附的离子的总电荷^[20]。对于 Zn^{2+} 与 Ca^{2+} 的离子交换可建立如下机理模型^[17]:



$$R_i = K_i [Zn^{2+}] f_{Ca} \quad (6a)$$

$$R_r = K_r [Ca^{2+}] f_{Zn} \quad (6b)$$

这里:

$$f_{Ca} = \frac{(CaX_2)}{(CaX_2) + (ZnX_2) + (HX)} \quad (7a)$$

$$f_{Zn} = \frac{(ZnX_2)}{(CaX_2) + (ZnX_2) + (HX)} \quad (7b)$$

$$K_{ex} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[Ca^{2+}](ZnX_2)}{[Zn^{2+}](CaX_2)} \quad (8)$$

pH 一定时的交换能力:

$$C_p = (CaX_2) + (ZnX_2) \quad (9)$$

3 藻类生物富集的主要应用

3.1 工业污水中金属的去除与回收

传统的工业污水中金属的处理方法有化学沉降、氧化与还原、离子交换、电化学处理、过滤、逆渗析、萃取及蒸发等,但都存在一定的不足之处,如金属去除不彻底、易形成需另外处理的有毒沉积物或其它废物、对试剂和能量要求较高等。因为藻类可在含有较高浓度的有毒金属的溶液中生长期,而且具有较强的富集能力,因此可用于含金属污水的处理,尤其适用于那些含量较低(低于 100mg/l)或传统方法不易去除的金属(如镍等)。由于死亡的藻类有更多的内部官能团暴露出来,因此具有更强的生物吸附能力^[1],且不需考虑离子的毒性因素,所以实际应用中常采用无生命的藻类作为生物吸附剂来去除与回收金属。常见的生物反应器有固定式、流动式和气升式三种,其中以后者的处理量较大,接触时间充分,从而效果最好。反应器均可平行使用,以避免过饱和,利于吸附剂再生^[2]。一种合适的生物吸附剂应具备装载能力强、效率高、选择性好、易再生、金属回收方便、经济实用、抗干扰性好以及与传统方法的等效性等优点。经常使用的藻类有绿藻 *Chlorella vulgaris*、*Chlorella salina*;褐藻 *Ascophyllum nodosum*、*Sargassum natans* 及红藻 *Porphyra tenera* 等。

3.2 痕量、超痕量元素分析

在元素分析中,由于被分析物的浓度太低或其它组分的干扰,必须对样品进行有效的分离富集,常用的方法包括离子交换、吸附、电沉积、萃取与共沉淀等,但存在费时、繁杂及选择性差等缺点,可利用藻类在多种元素或组分共存时选择性预富集某一些特定元素,然后再进行分析测定,这是一种近年来才发展起来的崭新的分析技术手段^[3]。

3.3 新型功能性保健食品

微量元素虽含量极少,但在生命中都起着非常重要的作用;藻类大多含有丰富的营养及特殊的生理活性成份,藻类对微量元素的生物富集,为研制新型富含微量活性成分的功能性保健食品提供了可能,现国内已于实验室成功培育出富硒、锗、锌、铁的螺旋藻^[7-9],富集了特殊微量元素的藻类在保持原有营养及活性成

分的基础上,更加提高了其保健价值。

4 现状及前景展望

目前国内有关微量元素的藻类生物富集的研究尚少,国外的研究也大多只集中于某些藻类及元素,因此对其机理仍缺乏一种全面的理论;另外应用上,除极个别外大多还只处于实验室阶段,没有接受具体实践的检验,所有这些问题都是今后研究、开发的关键。尽管其它一些微生物如细菌、真菌等对某些放射性元素如铀、镭等具有较强的富集能力,而且已应用于一些贵金属如金、银、铜、钨、铂等以及某些精矿的浸出,但它们大多是经过氧化还原的机制,与此相比,主要通过生物吸附途径的藻类生物富集有一定的可逆性,可再生循环使用,另外还具有廉价易得、选择性好、适于细胞固定化体系、应用范围广等优点。可以预见,随着人们研究的日益深入以及和生产实际的不断结合,藻类生物富集这一生物工程技术的远景是相当广阔的。

参考文献

- [1] 王公德, 生物学杂志, 1993, 5: 31~32.
- [2] Dennis W Damall. Environ. Sci. Technol., 1986, 20: 206~208.
- [3] Hong-Kang Wang, Environ Sci Technol, 1984, 18: 106~109.
- [4] Benjamin Greene. Environ Sci Technol., 1988, 20: 627~632.
- [5] 汤又文. 化学通报, 1994, 1, 1~4.
- [6] Cynthia A Mahan. Anal. Chem., 1989, 61: 624~627.
- [7] 温永煌, 陈丽芬. CN87 103457A. 1987.
- [8] 曹吉祥. CN 1092104A. 1994.
- [9] 谢应先, 徐晶, 陈婉华. CN 1085951A. 1994.
- [10] Ray H Crist. Environ Sci Technol, 1981, 15: 1212~1217.
- [11] Ray H Crist. Environ Sci Technol., 1988, 22: 755~760.
- [12] Aaronson S. Experientia, 1982, 38: 36~40.
- [13] Tadeusz Skowronski. Chemosphere, 1984, 13: 1385~1389.
- [14] Ray H Crist. Environ Sci Technol, 1994, 28: 1859~1866.
- [15] Holan Z R. Biotechnol Bioeng, 1994, 43: 1001~1009.
- [16] Kuyucak N. Biotechnol Bioeng, 1989, 33: 823~831.
- [17] Vahld Majidi. Environ Sci Technol, 1990, 24: 1309~1332.
- [18] Gardea-Torresdey Jorge L. Environ Sci Technol, 1990, 24: 1372~1378.
- [19] Xue Hanbin. Wat Res, 1988, 22: 917~926.
- [20] Crist R H. Environ Sci Technol, 1990, 24: 337~342.
- [21] Geoffrey Michae Gadd. Chem and Industry, 1990, 2: 421~426.