

微囊藻水华的资源化利用: 吸附重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的实验研究*

吴文娟, 李建宏**, 刘畅, 张琪, 郭康宁
(南京师范大学生命科学学院, 南京 210023)

摘要: 为将捞取的微囊藻水华资源化, 用作重金属生物吸附剂, 本文研究了在不同金属离子浓度和不同 pH 条件下微囊藻水华对重金属 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附效果. 研究结果显示, 重金属离子浓度分别为 20.00、60.00、100.00 和 140.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 150 mg 干重微囊藻水华对 Cu^{2+} 的去除率分别为 67.79%、37.47%、35.93% 和 34.70%, 对 Cd^{2+} 的去除率分别为 73.31%、65.87%、60.09% 和 42.37%, 对 Ni^{2+} 的去除率分别为 47.89%、31.87%、28.46% 和 21.61%. 在较低的重金属浓度 (20.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 下, 微囊藻对 3 种重金属的去除率最高. 但从单位微囊藻生物量吸附重金属量来看, 金属离子初始浓度越高, 吸附重金属的总量越高; 在相同金属浓度下, 微囊藻水华对 3 种金属的吸附效率: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. 微囊藻吸附 Cu^{2+} 的最适 pH 为 5.0, Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 均为 6.0, 20.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 浓度时去除率分别达到了 71.90%、85.67% 和 55.43%. 微囊藻裂解释放的可溶性物质对重金属吸附影响不大. 研究结果显示微囊藻水华可作为重金属吸附剂有效地运用于重金属污水处理.

关键词: 微囊藻水华; 重金属; 吸附; Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{2+}

Reuse of *Microcystis* bloom: an experimental study on the adsorption of heavy metals Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by bloom biomass

WU Wenjuan, LI Jianhong, LIU Chang, ZHANG Qi & GUO Kangning
(Life Science College of Nanjing Normal University, Nanjing 210023, P. R. China)

Abstract: In this study, we investigated the adsorption of heavy metals Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by natural *Microcystis* bloom biomass in different concentrations and different pH levels. The results showed that when the heavy metal concentrations were 20.00, 60.00, 100.00 and 140.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$, the removal efficiencies (REs) of Cu^{2+} were 67.79%, 37.47%, 35.93% and 34.70%, respectively, adsorbed by 150 mg dry weight *Microcystis* bloom. REs of Cd^{2+} were 73.31%, 65.87%, 60.09% and 42.37%, and REs of Ni^{2+} were 47.89%, 31.87%, 28.46% and 21.61%, respectively. At the lower metal concentration level of 20.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$, REs of three heavy metals were the highest. A higher initial metal ion concentration resulted in a higher adsorption capability based on per gram biomass. REs of three metals was $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ at the same metal concentration level. The optimum pH level for the adsorptions of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} were 5.0, 6.0 and 6.0, respectively. The highest REs at the optimal pH level reached 71.90%, 85.67% and 55.43% for Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} in 20.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ metals, respectively. The soluble substances released from *Microcystis* cells had little influence on the REs. Our results showed that the *Microcystis* bloom could be used as an effective adsorbent material to remove toxic heavy metals from wastewater.

Keywords: *Microcystis* bloom; heavy metals; adsorption; Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{2+}

重金属是常见的环境污染物, 含重金属的废水排入水体中会引起严重的环境危害^[1]. 从 1950s 末我国就开始对含重金属废水进行处理, 传统的处理方法多采用化学和物理方法^[2]. 传统方法虽然效果显著, 但是对

* 国家自然科学基金项目(31370217)、国家基础科学人才培养基金项目(J1103507)和江苏高校优势学科建设工程项目联合资助. 2013-06-13 收稿; 2013-11-06 收修改稿. 吴文娟(1989~), 女, 硕士研究生; E-mail: wuwenjuan@126.com.

** 通信作者; E-mail: lijianhong@njnu.edu.cn.

污水处理的设施和技术要求高, 能量消耗大, 经济投入大, 对污水处理过程中添加的处理剂会造成二次污染. 近年来, 国内外对利用微生物处理重金属污水的研究颇多, 利用细菌、真菌和藻类将重金属从水体中分离或降低重金属毒性, 效率高, 适用性广, 特别适用于金属含量较低、含有机物的污水^[3-5]. 其中藻类作为一种新型、廉价的生物处理剂, 得到国内外学者的关注, 在藻类去除重金属的吸附机制、影响因素、动力学分析等方面都已有诸多理论成果^[6-8].

蓝藻细胞壁含有大量的多糖及一些负电荷基团^[9], 具有很强的吸附重金属的能力: Kumar 的研究中用藻类处理水体中重金属 Zn、Pb, 去除率分别可达到 70%、66.3%^[10]; 王坎等用干藻粉吸附重金属 Cu^{2+} 、 Cr^{2+} , 实验结果表明单位藻粉生物量对 Cu^{2+} 、 Cr^{2+} 的吸附量最高分别可达到 8.31、7.21 mg/g^[11]; 宋京津也在絮凝剂的研究中指出, 藻类是一种有效的生物絮凝剂, 广泛存在于自然环境中, 对重金属的吸附具有低成本、高效率的特点^[12], 因此可作为生物吸附剂开发利用. 但蓝藻培养的高成本限制了其实际的运用, 虽然目前的研究已有一定成果, 但是与运用到实际生产中还有一定的距离. 近年来我国太湖、巢湖、滇池等水体已暴发了大量的蓝藻水华, 为消除水华污染, 仅太湖每年捞取的蓝藻水华多达十万吨, 目前这些捞取的水华尚未有效地资源化利用. 如能将其运用于重金属废水的净化, 这些廉价易得的蓝藻无疑是巨大的生物资源. 因此本文主要探索微囊藻水华吸附 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 3 种重金属的最适条件, 为探索利用微囊藻水华制备重金属生物净水剂的运用提供依据.

1 材料和方法

1.1 实验材料

微囊藻水华于 2012 年 8 月捞取自安徽巢湖, 经滤布过滤脱水, 获得含水量约 95% 的藻泥. Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 3 种重金属离子溶液分别用分析纯 CuSO_4 、 NiSO_4 和 CdSO_4 溶解于去离子水配制成浓度为 1.00 mg/ml 的母液备用.

1.2 重金属浓度的测定

重金属浓度的测定参照正交回归多元标准加入法^[13]. 取已配好的 3 种重金属离子母液, 分别稀释成离子质量浓度为 5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的工作液, 准确吸取 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 ml 工作液加入试管中, 向各个试管中依次加入 0.1% 的二甲酚橙溶液 2.0 ml, 2.0% 的 CTMAB 溶液 3.0 ml, pH 为 9.2 的硼砂缓冲液, 用去离子水定容至 25.0 ml, 混匀 15 min 后检测. 在二甲酚橙-CTMAB-硼砂体系中, 重金属离子最大吸收峰依次为 590 (Cu^{2+})、595 (Cd^{2+})、614 (Ni^{2+}) nm^[13]. 分别以最大吸收峰处的波长测定不同重金属离子溶液光吸收值 (OD), 绘制浓度与 OD 关系的工作曲线.

1.3 不同条件下微囊藻水华吸附重金属的测定

在不同初始金属浓度下吸附效果的测定: 根据已研究的一些藻类对重金属的吸附能力, 配制的金属溶液浓度为 20.00、60.00、100.00 和 140.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ^[14]. 9.0 ml 的重金属溶液中分别加入藻泥 3.0 ml (生物量为 150 mg (DW)), 在漩涡振荡器上混匀后, 放入 25°C、150 转/min 的摇床上混匀吸附 30 min, 然后 10000 转/min 离心 10 min, 取 1.0 ml 上清液测定残余重金属离子浓度.

不同 pH 条件下吸附效果的测定: 配制各重金属溶液浓度为 20.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 用 0.50 mol/L HCl 和 0.10 mol/L NaOH 调节 pH 为 3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0, 加入藻泥吸附后检测重金属离子浓度 (方法同上).

1.4 微囊藻细胞可溶物对重金属结合的测定

为确定微囊藻细胞裂解溶出的蛋白等物质是否和显色剂竞争结合重金属离子, 影响实验结果, 对微囊藻裂解液中可溶成分对重金属吸附效果进行了测定. 反复冻融 3 次裂解藻细胞, 10000 转/min 离心去除细胞沉淀, 获得裂解上清液. 重金属溶液浓度为 20.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 在不同重金属的最适吸附 pH 条件下, 设置 3 组实验: (1) 19.0 ml 去离子水中加入 6.0 ml 藻裂解上清液; (2) 0.5 ml 重金属溶液 (1 mg/ml) 中加入 24.5 ml 去离子水; (3) 0.5 ml 重金属溶液 (1 mg/ml) 中加入 18.5 ml 去离子水和 6.0 ml 藻裂解上清液. 吸附处理条件同上, 吸附完成后取 1.0 ml 上清液检测重金属离子浓度.

1.5 金属去除率及吸附量的计算

金属去除率 ($P, \%$) 的计算公式为:

$$P = (C_0 - C_1) \times 100\% / C_0 \quad (1)$$

式中, C_0 为初始重金属离子浓度, C_1 为吸附后重金属离子浓度.

藻体金属吸附量 ($B, \mu\text{g}/\text{mg}(\text{DW})$) 的计算公式为:

$$B = V(C_0 - C_1) / m \quad (2)$$

式中, V 为金属溶液体积, m 为微囊藻水华干重.

1.6 重金属离子吸附动力曲线及拟合方程

采用 Excel 软件对数据点作图, 通过调整拟合阶数求得 R^2 大于 0.9 的方程, 选择最佳的拟合曲线.

2 结果

2.1 微囊藻水华对不同重金属离子浓度的吸附效果

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 20.00、60.00、100.00 和 140.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 4 种浓度的溶液, 吸附后测得的溶液中残留的重金属浓度、单位藻生物量吸附的重金属量以及重金属去除率见表 1. 重金属浓度为 20.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 微囊藻水华对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率最大, 分别达到 67.79%、73.31% 和 47.89%, 随着重金属浓度增大, 去除率逐渐降低. 但从藻细胞的吸附量来看, 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, 重金属浓度为 140.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 单位藻生物量对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附量达到最大, 分别为 0.33、0.41 和 0.20 $\mu\text{g}/\text{mg}(\text{DW})$. 在同等重金属离子浓度的情况下, 微囊藻对 3 种重金属的吸附能力为 $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

表 1 不同金属离子浓度对微囊藻水华去除重金属效率的影响

Tab. 1 Influence of different initial concentrations of metal ions on removal efficiencies of heavy metals by *Microcystis* bloom biomass

金属离子 初始浓度/ ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	吸附后的金属浓度/ ($\mu\text{g}/\text{ml}$)			藻体金属吸附量/ ($\mu\text{g}/\text{mg}(\text{DW})$)			重金属去除率/ %		
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
20.00	6.85 ± 0.42	5.34 ± 0.63	10.42 ± 0.79	0.09	0.10	0.06	67.79	73.31	47.89
60.00	37.52 ± 0.90	20.55 ± 2.83	40.88 ± 0.46	0.15	0.26	0.13	37.47	65.87	31.87
100.00	64.07 ± 0.95	39.91 ± 0.77	71.54 ± 1.11	0.24	0.40	0.19	35.93	60.09	28.46
140.00	90.10 ± 0.92	80.23 ± 2.48	109.75 ± 0.62	0.33	0.41	0.20	34.70	42.37	21.61

2.2 不同 pH 对微囊藻吸附重金属的影响

由于电镀等多数含重金属废水为酸性溶液, 故本研究仅考察在偏酸性条件下 pH 对吸附的影响. Cu^{2+} 在 pH 5.0 时, 微囊藻对 Cu^{2+} 的去除率达到最大, 为 71.90%, 单位藻生物量吸附的 Cu^{2+} 为 0.10 $\mu\text{g}/\text{mg}(\text{DW})$; Cd^{2+} 在 pH 6.0 时, 微囊藻对 Cd^{2+} 的去除率达到最大, 为 85.67%, 单位藻生物量吸附的 Cd^{2+} 为 0.11 $\mu\text{g}/\text{mg}(\text{DW})$; Ni^{2+} 与 Cd^{2+} 一致, 在 pH 6.0 时, 微囊藻对 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率分别达到最大, 为 55.43%、85.67%, 单位藻生物量吸附的 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 分别为 0.07、0.11 $\mu\text{g}/\text{mg}(\text{DW})$ (表 2). 因此, 微囊藻吸附 3 种重金属离子的最适 pH 分别为: Cu^{2+} 为 5.0, Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 均为 6.0.

根据上述实验中测定的结果, 对不同条件下 3 种重金属的吸附量 (去除率) 采用拟合曲线的方法获得的拟合方程见图 1.

2.3 微囊藻细胞可溶物与重金属的结合测定

由于本研究测定溶液中残留金属离子的方法是通过离子与显色剂的结合, 当藻泥加入重金属离子溶液中时, 藻细胞中溶出的蛋白质等可溶有机物 (SS) 有可能参与结合重金属离子, 但这部分结合的重金属难以随着藻体沉淀去除. 因此需对这部分离子的结合量进行评估.

表2 不同 pH 对微囊藻水华吸附重金属离子的影响

Tab. 2 Influence of different pHs on removal efficiencies of heavy metals by *Microcystis* bloom biomass

溶液 pH	吸附后的金属浓度/ ($\mu\text{g}/\text{ml}$)			藻体金属吸附量/ ($\mu\text{g}/\text{mg}(\text{DW})$)			重金属去除率/ %		
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
3.0	12.94 \pm 0.71	18.08 \pm 1.06	16.95 \pm 0.52	0.05	0.01	0.02	35.29	9.62	15.26
4.0	10.34 \pm 0.32	14.40 \pm 0.34	15.04 \pm 0.23	0.06	0.04	0.03	48.28	28.00	24.82
5.0	5.62 \pm 0.21	7.08 \pm 0.53	11.95 \pm 1.18	0.10	0.09	0.05	71.90	64.59	40.26
6.0	7.56 \pm 0.10	2.87 \pm 0.06	8.91 \pm 0.65	0.08	0.11	0.07	62.20	85.67	55.43
7.0	10.17 \pm 0.34	4.34 \pm 0.41	11.17 \pm 1.10	0.07	0.10	0.06	49.14	78.30	44.17

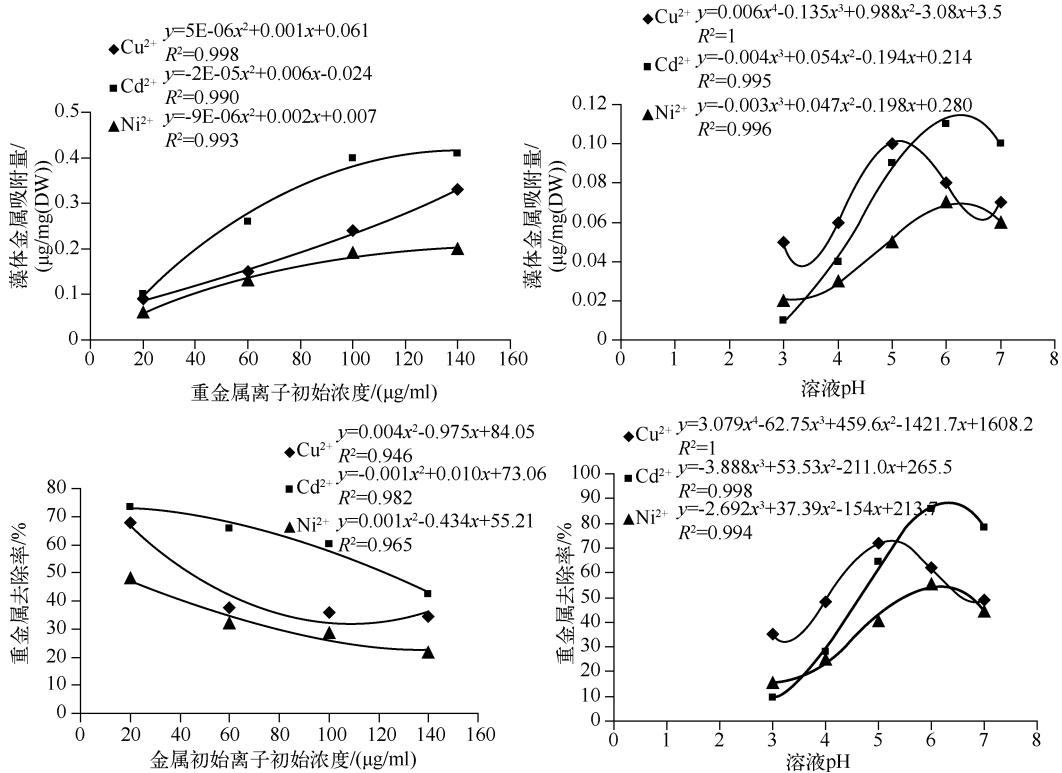


图1 不同条件下微囊藻水华吸附3种重金属离子的拟合方程

Fig. 1 Models for biosorption of three heavy metals by *Microcystis* bloom biomass in different conditions

表3 微囊藻细胞可溶物与重金属离子结合的测定结果

Tab. 3 The determination of *Microcystis* soluble substance combining heavy metal ions

实验组	OD ₅₉₅	最终金属浓度/($\mu\text{g}/\text{ml}$)
SS 空白对照	0.063 \pm 0.001	—
只有重金属	0.212 \pm 0.021	16.90 \pm 1.29
重金属 + SS	0.260 \pm 0.021	15.48 \pm 1.29

鉴于上文的实验结果,微囊藻水华对重金属 Cd^{2+} 去除率较高,故选择 Cd^{2+} 对藻裂解上清液的结合效果进行测定,实验结果显示(表3),在 Cd^{2+} 浓度为 16.90 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 条件下,含有 6.0 ml 藻裂解液的 25.0 ml 混合液中,测得 Cd^{2+} 浓度为 15.48 $\mu\text{g}/\text{ml}$,比没有藻裂解液的对照组减少了 8.40% (统计分析差异不显著),但此处的可溶物量是上述实验中同体积藻泥裂解后可溶物的 2 倍,即 3.0 ml 藻泥裂解液中可溶物对重金属的吸

附率约为 4.20%,说明微囊藻裂解液中的可溶物对重金属具有弱的吸附能力.在采用藻类吸附重金属时,由于藻细胞壁多糖等成分的竞争,这部分可溶物的吸附量理应低于自由吸附的量.由此可见,在采用微囊藻水华吸附重金属离子时,溶液中重金属离子减少量的 95% 以上都是被藻细胞吸附沉淀而去除的.

3 讨论

常见的重金属废水中主要有 Cu、Cr、Zn、Cd、Pb、Ni 等元素,不同国家和地区因工业发展种类不同,重金属污染种类也不同^[15].我国电镀废水是重金属污染源之一,其中主要含有 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子,对环境及人类危害严重,现亟待寻找一种新型的方法提高对排放污水中重金属的去除水平^[1].同时水体富营养化造成蓝藻水华也是严重的水体污染之一,本研究以期利用微囊藻生物吸附水体中的重金属,以实现“以污治污”的目的.

藻细胞的生物吸附作用主要由细胞壁和生物大分子参与完成,多糖等大分子通过离子交换、表面络合(水体中固体颗粒物与溶解物质之间在固体颗粒表面进行的一种配位作用)、氧化还原、微沉淀及物理吸附等过程实现^[16].微囊藻细胞壁上的多糖和负电荷可以吸附重金属离子,在合适的条件下,重金属离子浓度较低时,重金属离子就可以充分与微囊藻吸附位点发生吸附作用,进而达到去除效果.在水体重金属含量较低的情况下,传统物理和化学方法处理水体中重金属的效率低、成本高^[17].Rangsayatorn 等在研究中指出钝顶螺旋藻对低质量浓度中的 Cd^{2+} 具有很强的吸附能力^[18];张秀红等以螺旋藻作为生物净水剂吸附水中的 Hg^{+} ,也得出了 Hg^{+} 浓度升高,藻的吸附率下降的结论^[19];在本研究中,重金属离子初始浓度为 20.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时去除率较高,也显示出微囊藻作为生物净水剂用于处理低浓度的重金属污水时可获得更好的清除率.在同样的浓度条件下,微囊藻对 3 种重金属的去除效率为: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$,这一结果与已有的研究一致^[20-21],但其中的去除机制尚不得知.由于 3 种过渡金属有相似的电荷数和相似的配位键数,理论上与蓝藻细胞壁应该有相近的结合能力,但实际结果却出现较大的差异.推测原因可能与各种重金属的原子量不同有一定的联系,即同样为 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 质量浓度时, Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 3 种金属的摩尔浓度分别为 0.18、0.31 和 0.34 mmol/L.在相同的反应体系中, Cd^{2+} 的相对浓度最低,因此其去除率最高.另外也可能与微囊藻上的吸附位点和吸附难易程度有关,已有研究表明酰胺在吸附 Cu^{2+} 时贡献很大,而官能团羧基、羰基则分别对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附力更大^[12,14].

微囊藻细胞壁组成中含有大量的酸性多糖,可解离产生带有一定负电荷的基团,如羟基、羧基、氨基、酰胺基、磷酸根等与重金属离子结合^[22].另外环境 pH 会影响重金属离子的解离状态,影响微囊藻对重金属的吸附作用.有研究表明,不同藻类对不同重金属离子吸附时的最适 pH 也不同.Romera 等比较了 6 种不同类型的藻对 5 种重金属的吸附,结果指出 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的最适 pH 均为 6.0, Cu^{2+} 的最适 pH 范围为 4.0 ~ 5.0, Pb^{2+} 的最适 pH 范围为 3.0 ~ 5.0^[20].Vijayaraghavan 等将海洋绿藻 *Ulva reticulata* 装入填充柱中吸附流动相中的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 3 种重金属离子,研究表明 Cu^{2+} 的最适 pH 为 5.5^[23].本研究也显示,微囊藻水华去除 3 种重金属的最适 pH 也有所不同.

微囊藻胞内的蛋白质、核酸等可溶性有机物也可与重金属结合,这些成分结合了重金属后,大多不能直接形成沉淀去除.但本文的研究结果显示,这一结合过程对总体的吸附去除作用影响不大.过去的研究也已表明,无论死的还是活的极大螺旋藻对重金属都具有相似的吸附能力,吸附作用主要是通过细胞壁上的多糖实现^[24];Kratochvil 等认为藻类细胞壁上的羧基与重金属离子发生离子交换是其主要吸附机制^[25].本研究结果也显示微囊藻水华主要是通过含有细胞壁的细胞沉淀吸附去除重金属.

采用微囊藻水华作为重金属废水处理剂,具有简便、高效、经济等优点,与其他方法配合运用,可有效消除重金属的污染,特别是对一些传统方法难以处理的低浓度废水有独特的利用价值.目前利用藻类作为金属吸附剂都局限于实验室研究,难以运用的原因之一是获取大量的蓝藻生物量成本十分昂贵.目前我国每年微囊藻水华打捞数十万吨,是一个难得的巨大生物资源.同时无锡太湖等水华暴发严重的地区也是重金属环境污染较严重的地区,如何有效消除重金属污染排放也是很多企业面临的重大问题.因此运用微囊藻水华处理重金属废水,有着很大的潜在应用价值.

4 参考文献

- [1] 王 磊,脱培植,时 旋等. 电镀废水深度处理实用工艺研究. 山东化工, 2011, **40**(8): 65-67.
- [2] 卫 凯,王 震. 电镀废水危害与处理. 北方环境, 2011, **23**(9): 124.
- [3] 陈尚智,胡勇有. 枯草芽孢杆菌对微污染水体的净化作用. 环境科学学报, 2011, **31**(8): 1594-1601.
- [4] Vimala R, Dilanjana D, Karthika P. Biosorption of heavy metals—An overview. *Indian Journal of Biotechnology*, 2008, **7**: 159-169.
- [5] 张玉刚,龙新究,陈雪梅. 微生物处理重金属废水的研究进展. 环境科学与技术, 2008, **31**(6): 58-63.
- [6] Karina YG, Ying ZT, Aziz MA. Derivation and application of a new model for heavy metal biosorption by algae. *Water Research*, 2002, **36**: 1313-1323.
- [7] Kumaran N, Sundaramanicam A, Bragadeeswaran S. Adsorption studies on heavy metals by isolated cyanobacterial strain (*Nostoc* sp.) from Uppanar Estuarine Water, southeast coast of India. *Journal of Applied Sciences Research*, 2011, **7**(11): 1609-1615.
- [8] Suneerat R, Amnat C, Boosya B *et al.* Lead(Pb^{2+}) removal from wastewater by the cyanobacterium *Calothrix marchica*. *Kasetsart J*, 2006, **40**: 784-794.
- [9] 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. *Microbiology*, 2011, **157**: 451-458.
- [10] Kumar R, Goyal D. Waste water treatment and metal(Pb^{2+} , Zn^{2+}) removal by microalgal based stabilization pond system. *Indian J Microbiol*, 2010, **50**(1): 34-40.
- [11] 王 坎, Colica C, 刘永定等. 水华蓝藻生物质对 Cu 和 Cr 金属离子的生物吸附. 水生生物学报, 2011, **35**(6): 1056-1059.
- [12] 宋京津,李科林. 微生物絮凝剂在重金属废水处理方面的研究进展. 精细化工中间体, 2011, **41**(2): 14-16.
- [13] 赵凯元,王玉红. 正交回归多元标准加入法同时测定干扰组分. 理化检验:化学分册, 2001, **37**(7): 305-308.
- [14] 江用彬,季红兵. 藻类对重金属污染水体的生物修复. 地理科学进展, 2007, **26**(1): 56-67.
- [15] 孙传范. 微藻水环境修复及研究进展. 中国农业科技导报, 2011, **13**(3): 92-96.
- [16] 梁 帅,颜冬云,徐绍辉. 重金属废水的生物治理技术研究进展. 环境科学与技术, 2009, **32**(11): 108-114.
- [17] Monteiro CM, Castro PML, Malcata FX. Biosorption of zinc ions from aqueous solution by the microalga *Scenedesmus obliquus*. *Environ Chem Lett*, 2011, **9**: 169-176.
- [18] Rangsayatoma N, Upathamb ES, Kruatrachuea M *et al.* Phytoremediation potential of *Spirulina* (*Arthrospira*) *platensis*: Biosorption and toxicity studies of cadmium. *Environmental Pollution*, 2002, **119**: 33-45.
- [19] 张秀红,段学伟,李 琪. 螺旋藻 FACHB-439 对重金属 Hg 吸附性能的研究. 水产学杂志, 2010, **23**(2): 21-24.
- [20] Romera E, Gonzalez F, Ballester A *et al.* Comparative study of biosorption of heavy metals using different tapes of algae. *Bioresource Technology*, 2007, **98**: 3344-3353.
- [21] 陈勇生,孙启俊,王大力. 啤酒酵母、盐泽螺旋藻对重金属离子的吸附研究. 上海环境科学, 1998, **17**(7): 14-23.
- [22] 陈思嘉,郑文杰,杨 芳. 蓝藻对重金属的生物吸附研究进展. 海洋环境科学, 2006, **25**(4): 103-106.
- [23] Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K *et al.* Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*, 2005, **60**: 419-426.
- [24] 李建宏,曾绍琪,薛宇鸣等. 极大螺旋藻富集重金属机理的研究. 海洋与湖沼, 1998, **29**(3): 274-279.
- [25] Kratochvil D, Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 1998, **16**(7): 291-300.