

非活性马尾藻对水中 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的生物吸附及脱附研究*

Biosorption and Desorption of Cd^{2+} and Ni^{2+} Ions by Dead *Sargassum* sp.

王一兵,柯珂,雷富,许铭本

WANG Yi-bing, KE Ke, LEI Fu, XU Ming-ben

(广西科学院 广西近海海洋环境科学重点实验室,广西南宁 530007)

(Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Science, Guangxi Academy of Sciences Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:【目的】以马尾藻粉为生物吸附剂,研究其在静态实验中对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附及脱附能力,并对吸附速度、动力学、重金属选择性和吸附剂再生等问题进行探讨。【方法】采用单因素法分析 pH 值、初始浓度、平衡离子类型等条件因素对重金属吸附容量的影响,采用准一级和准二级动力学模型对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附数据进行拟合。【结果】 Cd^{2+} 的最佳吸附条件为 pH 值 4.5、初始浓度 500mg/L、平衡离子为 NO_3^- , Ni^{2+} 的最佳吸附条件为 pH 值 3.0、初始浓度 900mg/L、平衡离子为 Cl^- ; Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附平衡到达时间分别为 50min 和 25min; 准二级动力学模型对吸附数据的拟合效果更好,相关系数(R^2)均大于 0.99; 对混合溶液中不同重金属的选择性吸附顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$; 1.0mol/L HCl 对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的理论洗脱率均可达到 99%。【结论】马尾藻粉对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量大,吸附条件温和,重金属脱附率高,是一种性能良好的生物吸附剂。

关键词:马尾藻 重金属 生物吸附 条件优化 吸附动力学

中图分类号:X52,P745 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2014)04-0370-06

Abstract:【Objective】The abilities of dead *Sargassum* sp. biomass as a biosorbent for removing and recovering Cd^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions were studied in batch experiments. Adsorption velocity, kinetics, metal selection and adsorbent regeneration were also investigated in this work.【Methods】On the basis of single factor analysis, the effects of adsorption parameters, such as pH, initial concentration and counter ions, on uptake capacities of Cd^{2+} and Ni^{2+} were evaluated. The adsorption data were fitted by the pseudo-first and pseudo-second order kinetics.【Results】The optimal adsorption factors for Cd^{2+} were pH of 4.5, initial concentration of 500mg/L, counter ions of NO_3^- , and the optimal adsorption factors for Ni^{2+} were pH of 3.0, initial concentration of 900mg/L, counter ion of Cl^- . The equilibrium time for Cd^{2+} and Ni^{2+} was 50min and 25min, respectively. Both adsorptions of Cd^{2+} and Ni^{2+} onto *Sargassum* sp. were in good agreement with the pseudo-second order kinetic model, and the correlation coefficients

(R^2) were above 0.99. The order of selectivity for different heavy metal ions in a mixed solution was $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. The desorption rates of Cd^{2+} and Ni^{2+} reached 99% in theory by using 1.0mol/L HCl as a desorption reagent.

【Conclusion】These results illuminated that dead *Sargassum* sp. is an excellent biosorbent for removing and recovery heavy metals from aqueous

收稿日期:2013-12-17

修回日期:2014-01-10

作者简介:王一兵(1974-),女,副研究员,主要从事海洋生物资源开发及海洋天然产物方面的研究。

* 广西自然科学基金项目(2011GXNSFE018002,桂科自0991076,2012GXNSFEA053001),广西科学院基本科研业务费项目(08YJ16HY01,11YJ24HY03)资助。

solution, and it has a broad perspectives in industrial application in the future.

Key words: *Sargassum* sp., heavy metal, biosorption, optimization, adsorption kinetics

【研究意义】重金属在人体内能和蛋白质及酶等发生强烈作用而使其失活,也可在某些器官中累积而导致人体神经、消化、循环等生理系统的疾病。随着工业和城市的快速发展,我国水体重金属污染越来越严重^[1~3],但是传统的水中重金属去除方法普遍存在操作复杂、运行成本高、重金属回收困难、易产生二次污染等难以克服问题。因此,研究人员一直致力于开发出高效、经济、环保的新方法^[4~6]。生物吸附法是利用某些生物质本身的化学结构及成分特性来吸附溶于水中的金属离子,再通过固液分离来去除水溶液中金属离子的方法^[7],因其具有操作简单、运行成本低廉、重金属离子去除效率高、无二次污染、特别适合处理低浓度废水等诸多优点而成为研究热点^[8,9]。

【研究进展】很多种生物质都被作为重金属生物吸附剂进行了研究,包括细菌、真菌、海藻、工业废料、农业废料和一些聚糖类材料^[10~12]。研究发现,海藻(尤其是褐藻)是一种高质量的重金属生物吸附剂^[13~15]。马尾藻(*Sargassum* sp.)是褐藻的一属,广泛分布于暖水和温水海域的浅水区,生长快速、易于采收,是一种性能较好的生物吸附剂,国内外都有相关的研究报道^[15~17]。**【本研究切入点】**目前,这些研究仍然停留在实验室阶段,远不能满足进行扩大化试验的需求,主要是缺少具有实际物理意义的热力学、动力学数据和模型,以及吸附剂再生方面的研究工作^[18]。虽然广西海域主要污染物是化学需氧量(占污染物总排量的60%以上)^[19],但随着广西海洋产业的快速增长,重金属污染对生态环境造成的压力会显著增加。而广西沿海有大量的野生马尾藻资源,只有很小一部分被作为饲料或工业褐藻胶原料来使用,大部分都未被利用。因此,在广西开展马尾藻重金属吸附研究有得天独厚的资源优势和现实意义。**【拟解决的关键问题】**探讨pH值、初始浓度、吸附温度、平衡离子类型等条件因素对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 离子吸附容量的影响,以及吸附速度、吸附剂对重金属的选择性和吸附剂再生方法等问题,为实现马尾藻去除和回收重金属的扩大化研究和产业化应用提供了基础数据和研究方法。

1 材料与方法

1.1 原料采集及预处理

马尾藻采自广西钦州湾和涠洲岛附近海域。新鲜的马尾藻先用自来水洗去泥沙等杂质,再用去离子水反复冲洗。将洗净的马尾藻置于电热干燥箱中于

50~60℃烘干,待其彻底干燥后粉碎、过100目筛,装入样品瓶并置于玻璃干燥器中保存待用。

1.2 主要试剂及仪器

去离子水、高纯水均为实验室自制;重金属盐(分析纯,国药集团);镉、镍单元素标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,中国计量科学院)。

原子吸收光谱仪(AA800,美国Perking Elmer公司);电感耦合等离子发射光谱仪(JY-70P II,法国Jobin Yvon公司);超纯水机(Milli-Q Academic A10,美国Milli Pore公司);电子天平(XS105DU,瑞士Mettler Toledo公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140,上海精密实验设备有限公司);双层恒温培养振荡器(ZHWY-2112C,上海智城分析仪器制造有限公司);酸度计(PHSJ-4ApH,上海精密科学仪器有限公司)。

1.3 吸附实验

准确称取0.150g左右的马尾藻粉置于250mL具塞三角瓶中,加入100.0mL预先配置好的重金属溶液。将三角瓶置于摇床上,以130r/min的转速恒温振荡。除吸附速度实验外,其余实验振荡时间均为24h。除特别标明温度的实验外,其余实验振荡温度均为25℃。吸附完成后,将混合液进行真空过滤,取滤液测重金属浓度,滤渣烘干后置于干燥器中保存。每组实验都以0.150g藻粉加入100.0mL高纯水在相同条件下振荡做空白。每个吸附和空白实验都做3个平行样,取3个平行样的平均吸附量为最终结果。

吸附容量计算公式为

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}, \quad (1)$$

式中: q 是重金属的吸附容量(mg/g); C_0 是吸附前溶液中重金属浓度(mg/L); C_e 是达到吸附平衡时溶液中重金属浓度(mg/L); V 是重金属溶液体积(L); m 是吸附剂质量(g)。

1.4 脱附实验

准确称取饱和吸附过 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的马尾藻粉0.150g置于250mL三角瓶中,加入100.0mL不同脱附剂,以25.0℃、130r/min振荡24h进行重金属脱附实验。每组实验都以0.150g藻粉加入100.0mL不同脱附剂在相同条件下振荡做空白。完成后将混合液进行真空过滤,取滤液测重金属浓度,滤渣回收待用。

重金属洗脱率计算公式为

$$f = \left(\frac{C_i \times V_i}{q \times m} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中： f 是重金属洗脱率(%)， q 是重金属的吸附量(mg/g)， C_i 是脱附后溶液中重金属浓度(mg/L)， V_i 是脱附剂体积(L)， m 是脱附前藻粉质量(g)。

2 结果与分析

2.1 吸附条件对吸附容量的影响

吸附容量是衡量吸附剂性能的重要指标之一，优化各项参数以获得最大吸附容量是重金属生物吸附研究的主要内容。

2.1.1 pH 值对吸附容量的影响

在静态吸附模式下，pH 值对重金属的吸附容量影响很大^[20,21]。为了得到马尾藻粉吸附 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的最佳 pH 条件，考察了重金属溶液 pH 值从 1.0~7.5 的吸附情况。2 种重金属初始浓度均为 500mg/L。如图 1 所示， Cd^{2+} 吸附容量先随 pH 值的增大而增加，在 pH 值为 4.5 时达到最大，而后随着 pH 值的增加吸附容量略有下降后趋于平稳； Ni^{2+} 的吸附容量随 pH 值变化的趋势则是在 pH 值为 2.5 之前略有上升，pH 值从 2.5~3.0 时迅速增加至最大，pH 值从 3.0~5.0 时吸附容量逐渐下降，然后趋于稳定。由此可见，无论是用马尾藻吸附 Cd^{2+} 还是 Ni^{2+} ，对溶液 pH 值条件要求都不严苛，在微酸性到中性情况下都可以得到较高的吸附容量。

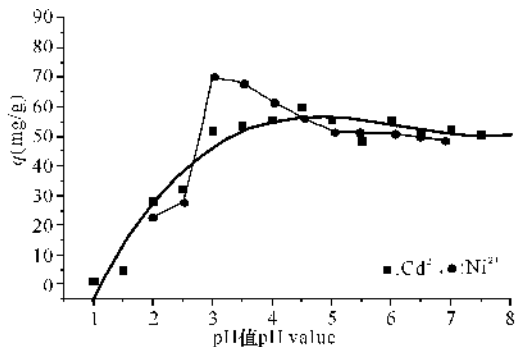


图 1 马尾藻对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量随 pH 值变化 (q -pH) 曲线。

Fig. 1 Effect of pH on Cd^{2+} and Ni^{2+} uptakes by *Sargassum* sp.

2.1.2 初始浓度对吸附容量的影响

重金属溶液的初始浓度是影响吸附容量的另一重要因素，在很多文献中都有相关内容的报道^[22,23]。为了更加深入的了解初始浓度对 2 种重金属离子吸附容量的影响，分别配置了从 100~1600mg/L 的 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液进行静态吸附实验， Cd^{2+} 溶液 pH 值为 4.5， Ni^{2+} 溶液 pH 值为 3.0。从图 2 中可以看出，

Cd^{2+} 初始浓度在 100~500mg/L 时，吸附容量随着浓度的增加而逐渐增大，而在 500mg/L 之后吸附容量不再有明显上升趋势； Ni^{2+} 的吸附容量在初始浓度 550mg/L 之前缓慢增加，在 550~900mg/L 快速增大，此后开始趋于平衡。从吸附曲线中得到 Cd^{2+} 的最大吸附容量为 74.08mg/g(0.66mmol/g)， Ni^{2+} 的最大吸附容量为 90.48mg/g(1.54mmol/g)，说明在溶液中只存在单一重金属离子时，马尾藻对 Ni^{2+} 的吸附能力要优于对 Cd^{2+} 的吸附能力。

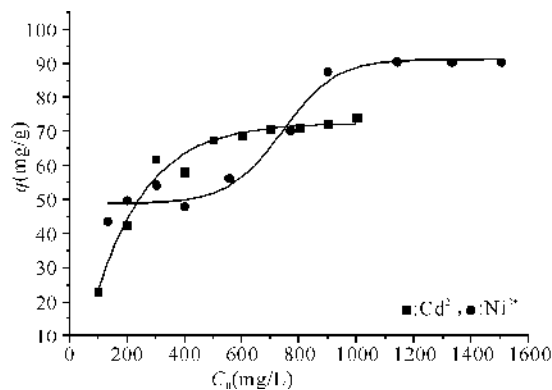


图 2 马尾藻对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量随溶液初始浓度变化 (q - C_0) 曲线。

Fig. 2 Effect of initial concentration on Cd^{2+} and Ni^{2+} uptakes by *Sargassum* sp.

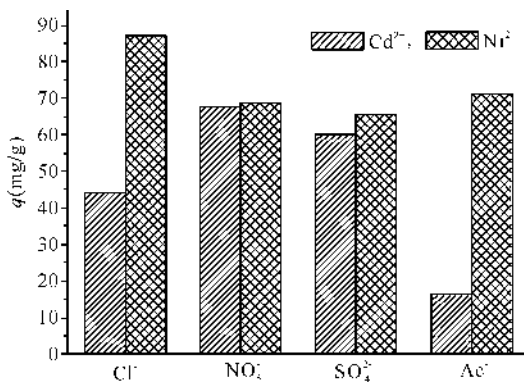


图 3 马尾藻对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量随平衡离子变化柱形图。

Fig. 3 Effect of counter ions on Cd^{2+} and Ni^{2+} uptakes by *Sargassum* sp.

2.1.3 平衡离子对吸附性能的影响

在生物吸附研究中经常会选用硝酸盐来配制重金属溶液，这主要是因为硝酸盐的溶解性好，而且重金属离子在 NO_3^- 溶液中不容易形成配合物，都是以自由离子形式存在。但是，在工业废水中经常会存在 NO_3^- 以外的阴离子，这些平衡离子对重金属离子的吸附容量会产生非常重要的影响^[16]。如图 3 所示，在其他吸附条件相同时，平衡离子类型对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量都有所影响。 Cd^{2+} 的吸附容量由大到小的顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Ac}^-$ ，最大和最

小吸附容量差为 51.32mg/g。Ni²⁺ 的吸附量由大到小的顺序为 Cl⁻ > Ac⁻ > NO₃⁻ > SO₄⁻, 最大和最小吸附容量差为 21.32mg/g。由此可见, 阴离子类型会对重金属的吸附容量产生影响, 而且这种影响也会因阳离子的不同而变化, 与 Ni²⁺ 相比 Cd²⁺ 更容易受到平衡离子的影响。

2.2 重金属的吸附速度

吸附速度较快是生物吸附的优点之一, 大多数种类的海藻吸附剂对重金属的吸附都能在 60min 内达到其最大吸附容量的 70% 以上^[17,24], 普遍快于传统的离子交换树脂。为了更好的了解马尾藻对 2 种重金属的吸附速度, 采用了不同的时间间隔进行吸附实验。前 10min 内每个样品间隔 2min, 10~30min 样品间隔 5min, 30~60min 样品间隔 10min, 60~120min 样品间隔 15min, 120~180min 样品间隔 30min。由图 4 可以明显看出, Ni²⁺ 的吸附曲线更加陡峭, 25min 之内已基本达到吸附平衡, 而 Cd²⁺ 的吸附曲线比较平缓, 50min 左右才达到吸附平衡。

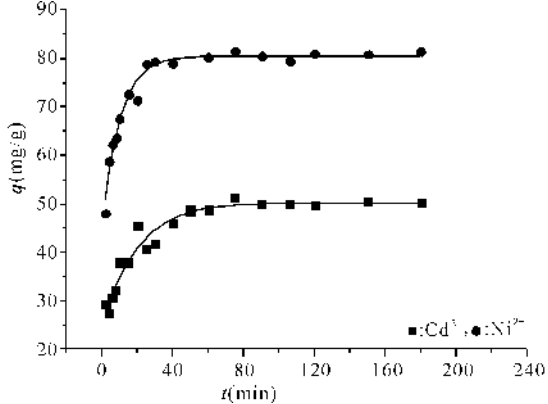


图 4 马尾藻对 Cd²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附容量随时间变化 (q-t) 曲线

Fig. 4 Effect of time on Cd²⁺ and Ni²⁺ uptakes by *Sargassum* sp.

2.3 吸附动力学

在静态吸附研究中常采用准一级和准二级动力学模型来描述吸附剂对重金属的吸附动力学特征^[12,23]。准一级动力学模型公式为

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t, \quad (3)$$

准二级动力学模型公式为

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

其中: t 为吸附时间 (min), q_e 和 q_t 分别为平衡吸附容量和吸附时间为 t 时的吸附容量 (mg/g), k₁ 为准一级反应常数 (min⁻¹), k₂ 为准二级反应常数 (g/mg · min)。首先根据公式 (3) 拟合 Cd²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附数据, 但是变量 log(q_e - q_t) 和 t 之间的线性

关系并不好, 拟合直线的相关系数 (R²) 仅为 0.83 和 0.76。为了得到更好的结果, 进而采用准二级动力学模型对吸附数据进行模拟, 图 5 是 Cd²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附数据根据公式 (4) 的拟合曲线。从图中可以看出, 无论是 Cd²⁺ 还是 Ni²⁺ 的实验数据与公式 (4) 的拟合效果都很好, 相关系数 (R²) 均达到 0.99 以上。根据拟合直线的截距和斜率计算出马尾藻对 Cd²⁺ 的吸附平衡容量 q_e 为 51.78, 反应常数 k₂ 为 0.2054, Ni²⁺ 的 q_e 和 k₂ 值分别为 82.03 和 0.5521。说明马尾藻对 Cd²⁺、Ni²⁺ 的生物吸附反应遵循准二级动力学模型。

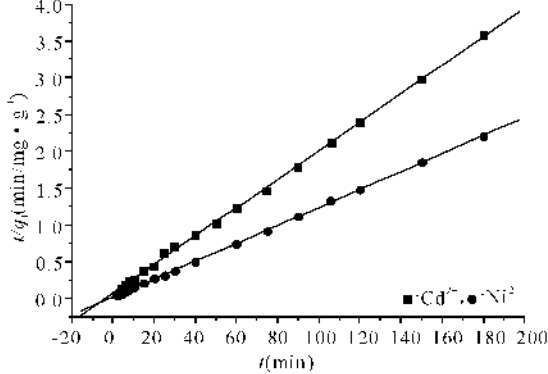


图 5 马尾藻生物吸附 Cd²⁺ 和 Ni²⁺ 的准二级动力学模型拟合曲线

Fig. 5 Pseudo-second-order kinetics plot for the biosorption of Cd²⁺ and Ni²⁺ by *Sargassum* sp.

2.4 马尾藻对重金属离子的选择性

在工业废水中经常是多种重金属离子同时存在, 一些生物吸附剂会有选择性的优先吸附某种重金属离子^[6]。因此, 对不同重金属的选择性也成为生物吸附剂研究的主要内容之一^[25,26]。将工业污水中常见的 Pb²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺ 配成混合溶液来考察马尾藻对重金属的选择性, 4 种重金属离子的初始浓度均为 500mg/L, 溶液 pH 值为 4.0。如图 6 所示, Pb²⁺ 的吸附性容量明显高于其他 3 种重金属离子, 为 88.36mg/g; 其次是 Ni²⁺ 和 Cd²⁺, 分别为 19.29mg/g 和 9.23mg/g; 吸附容量最小的是 Mn²⁺, 只有 6.43mg/g。说明本实验所用的马尾藻吸附剂对 Pb²⁺ 的选择性最高。

2.5 重金属脱附

研究重金属脱附的目的一方面是为了证明生物吸附过程的可逆性, 但更重要的原因是为了回收重金属和再生吸附剂^[27,28], 以防止产生二次污染和节约资源。为了考察马尾藻吸附剂的再生能力, 采用不同浓度的 HCl、KCl、CaCl₂ 和纯水 H₂O 进行重金属洗脱实验。图 7 是不同种类、不同浓度的脱附剂对 Cd²⁺ 和 Ni²⁺ 的洗脱效果。如图所示, 对于 Cd²⁺ 而

言,4种试剂中HCl的洗脱效果最好,其次是CaCl₂和KCl;而洗脱率又是随着HCl浓度增加而增大的,依次为0.01mol/L HCl的洗脱率为93.31%,0.1mol/L HCl的洗脱率为98.19%,1.0mol/L HCl的洗脱率为99.04%;与Cd²⁺的情况不同,1.0mol/L HCl、1.0mol/L KCl和1.0mol/L CaCl₂对Ni²⁺的洗脱效果都很理想,洗脱率分别为99.48%、98.62%和96.84%;纯水对2种重金属的洗脱率仅有1.45%和2.58%。由此可见,重金属离子与吸附剂之间并非只靠简单的分子间力作用结合在一起。在工业应用中,如果兼顾到洗脱剂的无害化排放和经济因素,应选用0.1mol/L HCl作为Cd²⁺的洗脱剂,选用1.0mol/L KCl或CaCl₂作为Ni²⁺的洗脱剂较为合适。上述数据说明马尾藻吸附剂的再生能力很强,如果采用合适的洗脱剂加以处理,完全可以恢复其吸附性能,同时也可以提高重金属的回收率。

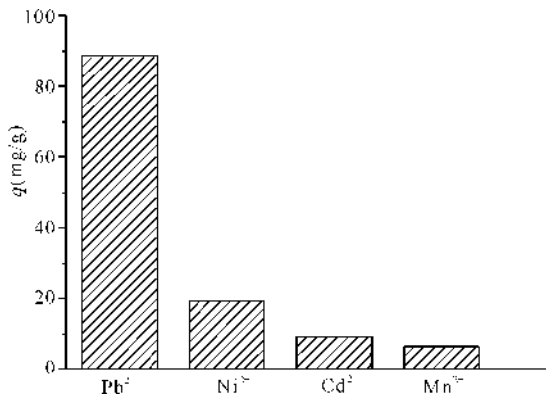


图6 马尾藻对混合溶液中不同重金属离子的吸附容量柱形图

Fig. 6 The uptakes for different heavy metals in mixed solution by *Sargassum* sp.

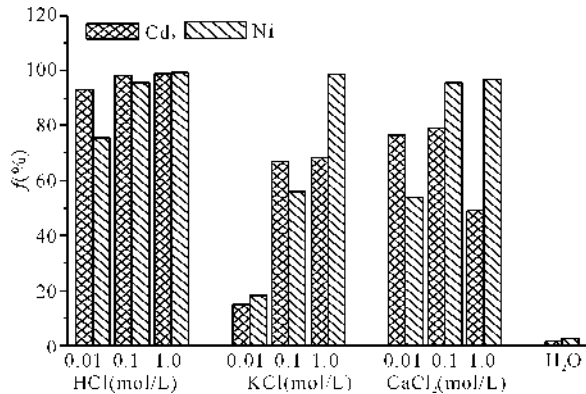


图7 使用不同试剂时Cd²⁺和Ni²⁺的洗脱率

Fig. 7 Desorption of Cd²⁺ and Ni²⁺ using different agents

3 结论

根据以上分析和讨论可以得出: Cd²⁺溶液的pH

值在3.0~6.0、初始浓度在500mg/L以上, Ni²⁺溶液pH值3.0~3.5、初始浓度在900mg/L以上吸附效果较好;平衡离子对Cd²⁺吸附容量的影响由大到小的顺序为: NO₃⁻ > SO₄⁻ > Cl⁻ > Ac⁻,而对Ni²⁺的吸附容量影响由大到小的顺序为 Cl⁻ > Ac⁻ > NO₃⁻ > SO₄⁻; Ni²⁺的平衡吸附时间仅为25min,而Cd²⁺要50min左右才达到吸附平衡; Cd²⁺和Ni²⁺的吸附数据遵循准二级动力学模型,拟合曲线的相关系数R²均大于0.99;马尾藻粉对混合溶液中不同重金属选择性吸附顺序为 Pb²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > Mn²⁺; 0.1mol/L和1.0mol/L HCl对Cd²⁺、1.0mol/L HCl和KCl对Ni²⁺的洗脱率均可达到98%以上。以上结论说明,实验所用的马尾藻对重金属吸附条件温和、吸附容量大、吸附速度快,而且易于再生,是一种性能良好的去除和回收水中重金属的生物吸附剂,具有广泛的工业应用前景。

参考文献:

[1] 曹斌,何松洁,夏建新. 重金属污染现状分析及其对策研究[J]. 中央民族大学学报:自然科学版,2009,18(1):29-33.
Cao B, He S J, Xia J X. The actuality analysis of pollution for heavy metal and its counter measure research [J]. Journal of the Central University for Nationalities: Natural Sciences Edition, 2009, 18(1): 29-33.

[2] 黄奎贤,覃柳妹,吴少珍,等. 广西河池市重金属污染现状分析与治理对策[J]. 广西科学院学报,2012,28(4):320-324,329.
Huang K X, Qin L M, Wu S Z, et al. Situation and remedial measures for heavy metals pollution in Hechi City of Guangxi [J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2012, 28(4): 320-324, 329.

[3] 雷富,陈宪云,陈默,等. 广西茅尾海夏季海水和表层沉积物中重金属污染现状及评价[J]. 广西科学,2013,20(3):205-209.
Lei F, Chen X Y, Chen M, et al. Pollution evaluation of heavy metals in the sea water and surface sediments of Maowei Sea in summer [J]. Guangxi Sciences, 2013, 20(3): 205-209.

[4] 韩玲玲,曹惠昌,代淑娟,等. 重金属污染现状及治理技术研究进展[J]. 有色矿冶,2011,27(3):94-97.
Han L L, Cao H C, Dai S J, et al. Heavy metal pollution and development of treatment technology research [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2011, 27(3): 94-97.

[5] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.

- [6] Kobyas M, Demirbas E, Senturk E, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(13): 1518-1521.
- [7] Volesky B. Biosorption and me[J]. *Water Research*, 2007, 41: 4017-4029.
- [8] 邓莉萍, 苏莹莹, 苏华, 等. 大型海藻吸附水中重金属的机理及影响因素[J]. *海洋科学*, 2008, 32(8): 91-97.
Deng L P, Su Y Y, Su H, et al. Mechanism and influence factors of biosorption heavy metal ions by macroalgae [J]. *Marine Sciences*, 2008, 32(8): 91-97.
- [9] Wang J L, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future [J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(2): 195-226.
- [10] Singha B, Das S K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 84: 221-232.
- [11] Chao H P, Chang C C. Adsorption of copper(II), cadmium(II), nickel(II) and lead(II) from aqueous solution using biosorbents [J]. *Adsorption*, 2012, 18: 395-401.
- [12] Kumar P S, Gayathri R, Senthamarai C, et al. Kinetics, mechanism, isotherm and thermodynamic analysis of adsorption of cadmium ions by surface - modified *Strychnos potatorum* seeds [J]. *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, 29(12): 1752-1760.
- [13] Davis T, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae [J]. *Water Research*, 2003, 37(18): 4311-4330.
- [14] Jalali R, Ghafourian H, Asef Y, et al. Removal and recovery of lead using non living biomass of marine algae [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2002, 92(3): 253-262.
- [15] Liu H J, Yang F, Zheng Y M, et al. Improvement of metal adsorption onto chitosan/ *Sargassum* sp. composite sorbent by an innovative ion-imprint technology [J]. *Water Research*, 2011, 45(1): 145-154.
- [16] Diniz V, Volesky B. Effect of counter ions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum* [J]. *Water Research*, 2005, 39(11): 2229-2236.
- [17] Kleinubing S J, Silva E A, Silva M G C, et al. Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system; Competitiveness and selectivity [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 4610-4617.
- [18] Lesmana S O, Febriana N, Soetaredjoa F E, et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, (44): 19-41.
- [19] 陆海生, 陈波. 海洋产业发展对广西近海水质环境的影响 [J]. *南方农业学报*, 2014, 45(7): 1322-1326.
Lu H S, Chen B. Effects of the development of marine industry on offshore environment in Guangxi [J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2014, 45(7): 1322-1326.
- [20] Fourest E, Canal C, Roux J C. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation [J]. *FEMS Microbiology Review*, 1994, 14: 325-332.
- [21] Pennesi C, Vegliò F, Totti C, et al. Nonliving biomass of marine macrophytes as arsenic(V) biosorbents [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2012, 24: 1495-1502.
- [22] Jacinto M L, David C P, Perez T R, et al. Comparative efficiency of algal biofilters in the removal of chromium and copper from wastewater [J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35: 856-860.
- [23] Montazer-Rahmati M M, Rabbani P, Abdolali A, et al. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185: 401-407.
- [24] Mata Y N, Blázquez M L, Ballester A, et al. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163: 555-562.
- [25] Naddafi K, Nabizadeh R, Saeedi R, et al. Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 785-791.
- [26] Vijayaraghavan K, Joshi U M, Kamala-Kannan S. An attempt to develop seaweed-based treatment technology for the remediation of complex metal-bearing laboratory wastewaters [J]. *Ecological Engineering*, 2012, 47: 278-283.
- [27] Diniz V, Volesky B. Desorption of lanthanum, europium and ytterbium from *Sargassum* [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 50(1): 71-76.
- [28] Shukla P M, Shukla S R. Biosorption of Cu(II), Pb(II), Ni(II), and Fe(II) on alkali treated coir fibers [J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48: 421.

(责任编辑: 陆雁)