

斜生栅藻对镉、锌吸附性能研究

李小峰, 刘少敏*, 张永凤, 蒋梦雨

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2025年7月4日; 录用日期: 2025年8月3日; 发布日期: 2025年8月12日

摘要

鉴于水域中重金属污染的日益严重, 开发有效的修复技术变得尤为紧迫。本研究调查了斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附行为, 重点关注其生物吸附机制及潜在的解毒途径。实验在不同的初始金属浓度 (1~16 mg/L) 和 pH 条件 (3~7) 下进行, 以评估微藻对这两种金属离子的去除效率。结果显示, Cd^{2+} 在 pH 值为 7 和初始浓度为 12 mg/L 时表现出最高的吸附效率, 达到 58%; 而 Zn^{2+} 在 pH 值为 6 和 1 mg/L 浓度下的去除效果最佳。这些结果表明, 斜生栅藻对两种金属离子具有一定程度的选择性吸附行为。通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 进一步分析, 揭示了吸附机制。FTIR 光谱显示, 羟基基、羧基和氨基是主要的金属结合功能基团。SEM 图像表明, 重金属暴露后藻细胞结构受损, Zn^{2+} 由于其作为微量元素的必需性, 造成的损伤较小。XRD 结果表明, Cd^{2+} 可以通过生物矿化形成稳定的 CdS 沉淀, 而 Zn^{2+} 则主要通过羟基结合形成络合物。综合这些结果, 揭示了斜生栅藻对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的不同反应, 为未来基于藻类的水体重金属修复策略提供了理论依据和实践参考。

关键词

吸附机理, 光谱表征, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附

Study on the Adsorption Performance of Cadmium and Zinc by *Scenedesmus obliquus*

Xiaofeng Li, Shaomin Liu*, Yongfeng Zhang, Mengyu Jiang

School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Jul. 4th, 2025; accepted: Aug. 3rd, 2025; published: Aug. 12th, 2025

Abstract

Given the increasing severity of heavy metal contamination in aquatic environments, developing effective remediation technologies has become particularly urgent. This study investigates the

*通讯作者。

文章引用: 李小峰, 刘少敏, 张永凤, 蒋梦雨. 斜生栅藻对镉、锌吸附性能研究[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(8): 1062-1068. DOI: 10.12677/aep.2025.158119

adsorption behavior of *Scenedesmus obliquus* toward Cd^{2+} and Zn^{2+} , with a focus on biosorption mechanisms and potential detoxification pathways. Experiments were conducted under varying initial metal concentrations (1~16 mg/L) and pH conditions (3~7) to evaluate the microalga's removal efficiency for both metal ions. The results showed that Cd^{2+} exhibited the highest adsorption efficiency of 58% at pH = 7 and an initial concentration of 12 mg/L, while Zn^{2+} achieved optimal removal at pH = 6 with a concentration of 1 mg/L. These findings indicated a degree of selective adsorption behavior by *S. obliquus* toward the two metal ions. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD) was conducted to elucidate the underlying adsorption mechanisms. FTIR spectra revealed that hydroxyl, carboxyl, and amino groups served as the primary functional groups responsible for metal binding. SEM images indicated structural damage to the algal cells after exposure to heavy metals, with Zn^{2+} causing less disruption due to its essential role as a trace element. XRD results indicated that Cd^{2+} can undergo biomineralization to form stable CdS precipitates, while Zn^{2+} primarily forms coordination complexes by binding with hydroxyl groups. Collectively, these results highlight the differential response of *S. obliquus* to Cd^{2+} and Zn^{2+} , providing both theoretical insight and practical reference for future algal-based bioremediation strategies in contaminated water bodies.

Keywords

Adsorption Mechanism, Spectral Characterization, Cd^{2+} and Zn^{2+} Adsorption

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

微藻类因其独特的界面化学特性,在修复水生环境中的重金属污染方面具有巨大潜力。广泛的研究证实,藻类细胞表面通过一系列螯合机制有效地封存金属污染物[1]。细胞表面的生物膜具有多功能基团,如胺基、羧酰胺基、羰基和羟基,可促进金属配位[2]。此外,生物膜系统的选择渗透性还能调节金属离子吸附过程中的选择渗透性。金属元素是重要的环境污染物,具有巨大的生态风险[3]。这些污染物大致可分为两类。第一类由急性毒性元素组成,如汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)和砷(As),它们具有显著的生态毒性。第二类是过渡金属,包括锰(Mn)、钼(Mo)、镍(Ni)、铜(Cu)、钴(Co)和锡(Sn)等。这些元素在特定的暴露情况下也可能构成风险[4]。人类通过饮食摄入、水摄入或吸入接触这些污染物,会导致多系统病理生理紊乱[5]。值得注意的是,某些金属的生物累积效应在临床症状出现前可能会有10~20年的潜伏期。镉(Cd)是一种非基本重金属,通常以化学反应形式存在于环境基质中,具有明显的生物毒性[6]。人类和生态通过多种途径接触镉及其衍生物,主要是由工业活动(如矿物冶炼、电镀、染料制造)和农业实践(使用含镉磷肥、汽车尾气排放)造成的[7]。镉(Cd)是一种非基本重金属,通常以化学反应形式存在于环境基质中,具有明显的生物毒性。镉(Cd)是一种具有高生物毒性的重金属,能够通过食物链的生物放大作用在生物体内积累,对生态系统造成长期而深远的影响[8]。Cd通过采矿、金属冶炼和电镀等工业活动排放到环境中,易进入食物链并最终在人体内积累,严重威胁环境与人类健康[9]。

研究表明,微量元素锌(Zn)与人体健康至关重要,在维持细胞正常的生理功能方面发挥重要作用[10]。然而,过量摄入锌会导致中毒。

藻类生物是公认的天然高效生物吸附剂,在处理受金属离子污染的废水方面潜力巨大,藻类分泌的EPS在藻类絮凝中起着关键作用,它可以通过改变藻类细胞表面的电荷分布和提供吸附位点来促进颗粒聚集[11]。本研究通过斜生栅藻吸附重金属Cd和Zn,深入了解去除机制,研究结果为去除水体重金属提

供理论机制。

2. 材料和方法

2.1. 栅藻培养

本实验中使用的斜生栅藻购自中国科学院水生生物研究所淡水藻类培养库。初步培养是在无菌 BG11 培养基中在恒温光照培养箱中进行的，温度保持在 30℃ (12:12 明暗循环)。培养栅藻直至它们进入对数生长期。在栅藻达到稳定的生长期后进行后续实验。

2.2. 方法

在 pH 梯度 3~7，镉锌离子浓度梯度为 1~16 mg/L，取处于对数生长期的斜生栅藻置于恒温光照培养箱培养。吸附 24 h 后使用 ICP-OES 测量金属离子浓度。同时取吸附镉锌离子前后的斜生栅藻进行表征分析，明确其机理。

2.3. pH 和浓度的设计

本实验把初始 pH 值分别设置为、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0。将不同浓度的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 加入小球藻溶液中，将不同初始浓度 Cd^{2+} : 4.0、8.0、12.0、16.0 mg/L; Zn^{2+} : 1.0、2.0、4.0、8.0、16.0 mg/L 置于 30℃ 的恒温光照培养箱中培养。培养 24 h 后，收集上清液，4000 rpm 离心 15 min。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定上清液中重金属的浓度。每个浓度梯度处理进行两次平行实验。

3. 分析与结果

3.1. pH 和浓度的影响

如图 1(a)所示，随着溶液 pH 值的升高， Cd^{2+} 的吸附效率逐渐提高，并在 pH 值 6~7 区间达到最大值。在较低 pH 值(3~4)条件下，吸附率仍处于较低水平，这可能归因于 H^+ 与 Cd^{2+} 在藻类表面官能团上的竞争性结合，抑制了金属离子的吸附。如图 1(b)所示， Zn^{2+} 的吸附行为呈现出类似趋势：在 pH 值 3~4 时吸附率较低，在 pH 值 5~6 时显著上升。然而，当 pH 值超过 6 后， Zn^{2+} 的吸附效率出现下降。造成这一现象的可能原因是，在高碱性条件下，金属离子倾向以氢氧化物形式沉淀，从而降低了其在溶液中的生物可利用性，减少了有效吸附[12]。

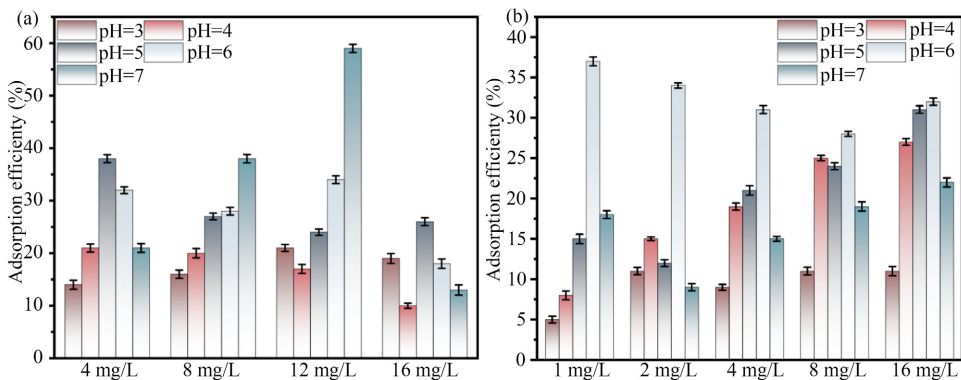


Figure 1. Adsorption efficiency of Cd^{2+} and Zn^{2+} at varying pH values (3.0~7.0) and initial concentrations (Cd^{2+} : 4.0~16 mg/L; Zn^{2+} : 1~16 mg/L)

图 1. 不同 pH 值(3.0~7.0)和初始浓度(Cd^{2+} : 4.0~16 mg/L; Zn^{2+} : 1~16 mg/L)下 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附效率

如图 1(b)所示， Zn^{2+} 的吸附率在 pH 值 3~4 范围内仍处于较低水平，但在 pH 值 5~6 条件下迅速上

升, 并达到最大值。已有研究表明, 与含胞外聚合物(EPS)的微生物细胞相比, 去除 EPS 后的细胞表现出更高的对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子的吸附效率[13]。该现象可能归因于胞外聚合物在重金属结合位点上的屏蔽作用, 从而影响金属离子与细胞壁表面官能团之间的结合。综上结果, 调控溶液的 pH 值和初始金属离子浓度可显著影响微藻对重金属的吸附性能。

3.2. SEM-EDS

扫描电子显微镜(SEM)可用于观察微生物细胞的表面微观结构, 并分析重金属吸附前后细胞形貌的变化。本研究采用 SEM 对吸附 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 后藻类生物吸附剂的表面形态进行了表征, 其代表性图像如图 2 所示。由于藻类细胞壁表面富含带负电荷的官能团, 如羧基($-\text{COOH}$)和氨基($-\text{NH}_2$) [14], 这些基团通过静电作用促进金属离子的结合。如图 2(b)所示, 吸附前藻细胞形态完整, 表面平整光滑, 细胞间界限清晰; 而在吸附 Cd^{2+} 后, 细胞表面形貌发生显著变化, 表现为表面粗糙化并出现局部凹陷, 反映出金属离子吸附对细胞结构造成了一定程度的扰动。相比之下, 如图 2(c)所示, 吸附 Zn^{2+} 后的细胞表面仅表现出轻微的粗糙, 无明显变形, 说明 Zn^{2+} 对藻细胞的结构影响相对较小。

研究表明, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 在微藻表面的吸附可通过多种机制实现, 包括阳离子交换、与细胞壁多糖或蛋白质中的官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$) 发生络合作用, 以及在细胞壁微孔结构中的物理吸附作用[15]。然而, Cd^{2+} 的吸附过程往往伴随着更严重的细胞损伤, 如细胞变形甚至破裂; 相比之下, Zn^{2+} 的吸附则通常不破坏细胞结构, 藻体形态得以保持。锌在低浓度下作为必需微量元素参与多种生理代谢过程, 但当浓度过高时则表现出一定的毒性抑制作用, 其对藻类生理活动的双重影响已在多个研究中得到验证[16]。

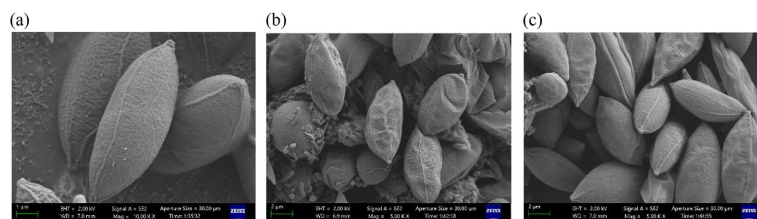


Figure 2. (a)~(c) SEM images of *Scenedesmus obliquus* before adsorption (a), after Cd^{2+} adsorption (b), and after Zn^{2+} adsorption (c)

图 2. (a)~(c)分别代表吸附前、吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 栅藻 SEM 扫描电镜图

3.3. FTIR

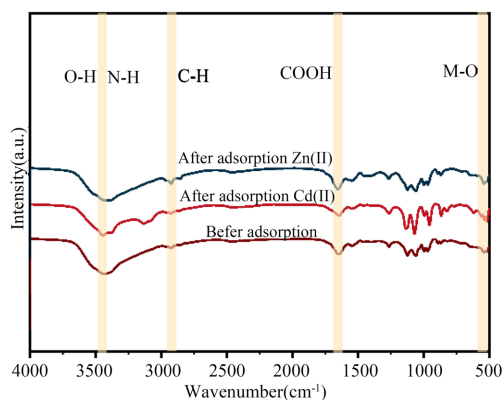


Figure 3. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of *Scenedesmus obliquus* before and after adsorption of 12 mg/L Cd^{2+} and 12 mg/L Zn^{2+} under controlled conditions (pH 7.0, 30°C)

图 3. 在受控条件下(pH 值为 7.0, 温度为 30°C), 藻类吸附 12 mg/L Cd^{2+} 和 12 mg/L Zn^{2+} 前后的傅立叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析结果如图3所示。吸附 Cd^{2+} 后的 *Scenedesmus obliquus* 红外光谱中, 在 1645 cm^{-1} 处出现较强吸收峰, 表明羧基($-\text{COOH}$)参与了 Cd^{2+} 的配位过程[17]。此外, 在 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附后, 1656 cm^{-1} 和 1542 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应酰胺 I 和酰胺 II 的振动带, 反映了与细胞表面肽链相关的 C-N 基团的变化。 COOH 、 P=O 及 O-H 等官能团可能通过离子交换机制与金属离子结合[18]。图谱进一步显示, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附后, 1656 、 1542 、 1244 、 1157 及 1075 cm^{-1} 处的吸收峰发生明显位移或强度变化, 对应的化学键包括 C-N、 P=O 、C-O-C 和 C-OH。这些变化表明, 栅藻细胞表面多种含氧及含氮官能团在金属离子吸附过程中发挥了重要作用, 从而实现对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的有效去除。

3.4. XRD

为探究重金属吸附前后栅藻表面晶体形貌及其物相变化, 本文采用 X 射线衍射(XRD)对吸附 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 前后的斜生栅藻细胞表面进行了分析。结果如图4所示, 可清晰观察到吸附处理前后晶体组成的差异。图4(a)中出现大量 NaCl 特征峰, 该峰来源于 BG11 培养基残留物, XRD 结果进一步揭示了金属离子与细胞表面官能团之间可能存在的不同相互作用机制。在吸附 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的过程中, 并未观察到价态转变。通过 XRD 分析, 图4(b)和图4(c)显示 CdS 和 ZnO 的存在, 表明 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 在栅藻细胞表面以硫化物和氧化物的形式存在[19], 图4(c)显示 Zn^{2+} 与羟基(3400 cm^{-1})之间的结合更为显著, 表明羟基在 Zn^{2+} 吸附过程中发挥了主导作用。该结果与 FTIR 中观测到的振动吸收峰变化一致, 进一步验证了官能团在吸附过程中的关键作用。

未来的研究应当结合微观机制解析与宏观动态模型, 全面评估重金属沉淀物的长期环境行为, 从而为生物修复技术的实际应用提供科学依据。

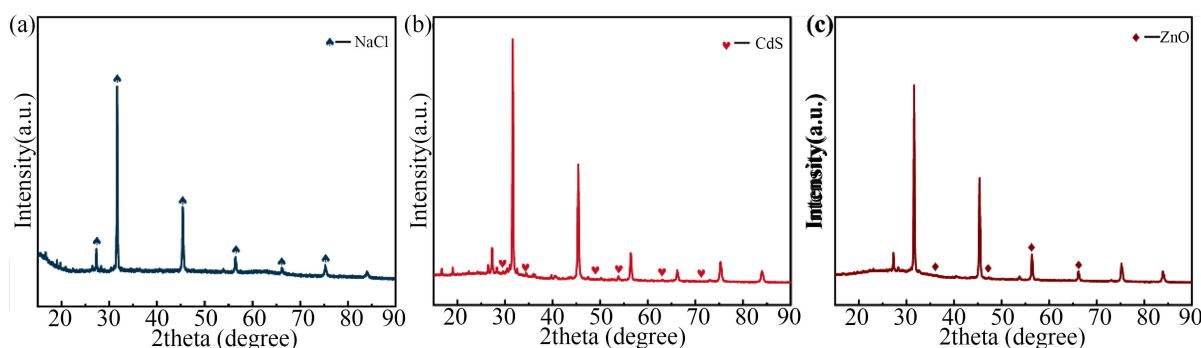


Figure 4. XRD patterns of *Scenedesmus obliquus* biomass before and after metal ion adsorption. (a) Untreated biomass; (b) biomass exposed to 12 mg/L Cd^{2+} ; (c) biomass exposed to 8 mg/L Zn^{2+}

图4. 吸附金属前后 *Scenedesmus* 的 XRD 图谱。(a)、(b)和(c)分别描述未经处理的生物质、暴露于 12 mg/L Cd^{2+} 的生物质和暴露于 8 mg/L Zn^{2+} 的生物质的 XRD 图谱

4. 讨论

金属离子的初始浓度与溶液的 pH 值是影响微藻吸附性能的关键环境因子。随着重金属浓度和 pH 值的升高, 栅藻对金属离子的去除效率发生显著变化。此外, 斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)可通过其表面富含的官能团(如羟基、羧基和氨基)与金属离子发生络合作用, 从而实现水体中重金属的有效去除。

5. 结论

研究表明, 在适宜的环境条件下, 斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)能够对重金属离子表现出一定的选择性吸附能力。傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析显示, 藻类细胞表面的羟基、羧基和氨基在金属离子

的配位过程中起到了关键作用。在生物诱导矿化过程中,大部分 Cd^{2+} 被转化为稳定的 CdS 沉淀,而 Zn^{2+} 则仅生成少量 ZnO 晶体,表明该微藻对不同重金属具有差异化的转化机制。进一步研究了 pH 值与初始浓度对吸附效率的影响。结果显示,在 Cd^{2+} 浓度为 12 mg/L、pH 值为 7 的条件下,吸附效率可达 58%;而 Zn^{2+} 在 1 mg/L、pH 值为 6 的条件下去除率最高。这一现象反映出斜生栅藻在面对不同类型离子时,其吸附行为存在显著差异。此外,当金属离子浓度过高($\text{Cd}^{2+} > 20 \text{ mg/L}$, $\text{Zn}^{2+} > 16 \text{ mg/L}$)时,藻细胞会受到不可逆的结构损伤,提示其生理耐受限度对于重金属浓度具有敏感性。

基金项目

淮沪煤电有限公司基金(DJJI2025011)、安徽理工大学高层次引进人才启动基金(2021yjrc04)。

参考文献

- [1] Michalak, I., Chojnacka, K. and Witek-Krowiak, A. (2013) State of the Art for the Biosorption Process—A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **170**, 1389-1416. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0269-0>
- [2] Wang, J. and Chen, C. (2009) Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future. *Biotechnology Advances*, **27**, 195-226. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
- [3] Nagajyoti, P.C., Lee, K.D. and Sreekanth, T.V.M. (2010) Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, **8**, 199-216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- [4] Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. and Sutton, D.J. (2012) Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: Luch, A., Ed., *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, Springer, 133-164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [5] Singh, R., Gautam, N., Mishra, A. and Gupta, R. (2011) Heavy Metals and Living Systems: An Overview. *Indian Journal of Pharmacology*, **43**, 246-253. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>
- [6] Alloway, B.J. (2012) Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway, B., Ed., *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*, Springer, 11-50. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_2
- [7] Wuana, R.A. and Okieimen, F.E. (2011) Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Notices*, **2011**, Article ID: 402647. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- [8] 刘曼雪, 师程程, 耿柠波, 等. 镉暴露诱导的斑马鱼体内金属离子稳态失调[J]. 生态毒理学报, 2025, 20(2): 337-346.
- [9] 余红雨, 孙若愚. 燃煤锅炉中金属稳定同位素分馏研究进展[J/OL]. 环境化学, 1-11. <https://link.cnki.net/urlid/11.1844.X.20250521.1647.010>, 2025-08-06.
- [10] 王琳, 方芳, 田宏远, 等. 补锌对高脂饮食诱导糖调节受损大鼠的肝脏保护作用[J]. 中国实验诊断学, 2024, 28(12): 1469-1475.
- [11] 邓智瑞, 宫鹏杰. 微藻的絮凝过程和絮凝特性——以小球藻、谷皮菱形藻为例[J/OL]. 中山大学学报(自然科学版)(中英文), 1-8. <https://doi.org/10.13471/j.cnki.acta.snus.ZR20240271>, 2025-08-06.
- [12] Van Hille, R.P., Boshoff, G.A., Rose, P.D. and Duncan, J.R. (1999) A Continuous Process for the Biological Treatment of Heavy Metal Contaminated Acid Mine Water. *Resources, Conservation and Recycling*, **27**, 157-167. [https://doi.org/10.1016/s0921-3449\(99\)00010-5](https://doi.org/10.1016/s0921-3449(99)00010-5)
- [13] Li, M., Deng, X., Sun, W., Hu, L., Zhong, H., He, Z., et al. (2022) Extracellular Polymeric Substances of Acidophilic Microorganisms Play a Crucial Role in Heavy Metal Ions Adsorption. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19**, 4857-4868. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03352-9>
- [14] Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L. and Muñoz, J.A. (2007) Comparative Study of Biosorption of Heavy Metals Using Different Types of Algae. *Bioresource Technology*, **98**, 3344-3353. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.026>
- [15] Davis, T.A., Volesky, B. and Mucci, A. (2003) A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae. *Water Research*, **37**, 4311-4330. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00293-8)
- [16] Baptista, M.S. and Vasconcelos, M.T. (2006) Cyanobacteria Metal Interactions: Requirements, Toxicity, and Ecological Implications. *Critical Reviews in Microbiology*, **32**, 127-137. <https://doi.org/10.1080/10408410600822934>
- [17] Yadav, L.D.S. (2005) Infrared (IR) Spectroscopy. In: Yadav, L.D.S., Ed., *Organic Spectroscopy*, Springer, 52-106.

- https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2575-4_3
- [18] Freitas, J.M.A.S., Netto, A.M., Corrêa, M.M., Xavier, B.T.L. and Assis, F.X.D. (2017) Potassium Adsorption in Soil Cultivated with Sugarcane. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **90**, 541-555. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201720160910>
- [19] Liu, S., Jiang, M., Wu, J., Li, X. and Zhu, J. (2024) Mechanism of Biological Transport and Transformation of Copper, Cadmium, and Zinc in Water by Chlorella. *Water*, **16**, Article 1906. <https://doi.org/10.3390/w16131906>