

大型海藻对重金属富集作用、影响因素及应用

黄宏, 王霄, 罗予杉, 赵旭, 程晓鹏, 章守宇

Enrichment, influencing factors and applications of heavy metals by macroalgae

HUANG Hong, WANG Xiao, LUO Yushan, ZHAO Xu, CHENG Xiaopeng, ZHANG Shouyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12024/jsou.20210403406>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

人工湿地不同植物根系及基质重金属富集特征及其与环境因子相关性

Heavy metal accumulation in roots and substrates of different plants in constructed wetlands and their correlations with environmental factors

上海海洋大学学报. 2018, 27(4): 531 <https://doi.org/10.12024/jsou.20171002156>

长江口中华鲟保护区附近海域重金属分布特征及生态风险评价

Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the adjacent sea area of *Acipenser sinensis* reserve in the Yangtze River Estuary

上海海洋大学学报. 2020, 29(5): 720 <https://doi.org/10.12024/jsou.20200202937>

钱塘江杭州段表层沉积物中重金属的生态风险及其生物累积

Ecological risk and bioaccumulation of heavy metals in the surface sediments in Qiantang River

上海海洋大学学报. 2018, 27(5): 710 <https://doi.org/10.12024/jsou.20171102176>

长江口口门海域水体重金属时间变化趋势及预测

Research on the temporal variation trend and prediction of heavy metals in the Yangtze River Estuary

上海海洋大学学报. 2020, 29(5): 685 <https://doi.org/10.12024/jsou.20200503063>

沉水植物对养殖池塘底泥中重金属的生物有效性

Bioavailability of heavy metals in aquaculture pond sediments with submerged plants

上海海洋大学学报. 2019, 28(5): 651 <https://doi.org/10.12024/jsou.20181002426>

文章编号: 1674-5566(2022)05-1158-10

DOI:10.12024/jsou.20210403406

大型海藻对重金属富集作用、影响因素及应用

黄 宏^{1,2}, 王 霄¹, 罗予杉¹, 赵 旭^{1,2}, 程晓鹏¹, 章守宇^{1,2}

(1. 上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 上海海洋大学 海洋牧场工程技术研究中心, 上海 201306)

摘 要: 海洋大型海藻对重金属具有富集作用, 大型海藻通过浓度差异驱动、海藻细胞表面与重金属的结合以及海藻对重金属的主动吸收而富集重金属, 而海藻对重金属的富集受到多种环境因子包括 pH, 温度, 盐度等影响, 此外还与重金属的种类、浓度和海藻的种类有关。基于国内外学者对海藻中重金属含量的调查, 对海藻富集重金属的环境影响进行了总结。一方面, 重金属沿食物链的生物放大作用可能会造成生态危害和人体健康威胁; 另一方面, 利用海藻对重金属的富集作用差异, 将大型海藻作为海水重金属污染指示生物或水体重金属污染生物修复材料得到了越来越广泛的关注。

关键词: 大型海藻; 重金属; 生物富集; 指示生物; 生物修复

中图分类号: X 171.1; X 55 **文献标志码:** A

1 海洋大型海藻与海水重金属污染

1.1 近岸海域重金属污染现状

近岸海域衔接陆地和海洋, 同时受到了海陆相互作用及人类活动的影响, 由于陆源径流^[1]、工业废水^[2]、船舶事故^[3]及浅海热液喷发^[4]等原因, 各种污染物尤其是重金属在近岸海域的海水、沉积物和生物中累积。张建坤等^[3]对长江口近海表层海水中 Hg、As、Cu、Pb、Cd、Cr 和 Zn 这 7 种重金属的含量进行了分析调查, 发现重金属潜在生态风险指数处于强风险水平。裘奕斐等^[2]调查了江苏省滨海地区海水中 Cd、As、Hg、Pb、Cu 和 Zn 的含量, 发现由于滨海沿海工业园排放的废水和船舶通航, 在个别监测点位 Cu、Pb 和 Hg 的含量都超过了 I 类海水水质标准。过去几十年里, 印度东南沿海工业向海洋输入了大量重金属, 严重破坏了海岸生态系统^[5], KUMARS 等^[6]对印度东南海岸海水中 Fe、Zn、Cu、Ni、Mn、U、Pb、Cr、Cd 和 Co 的浓度水平进行了生态和健康风险评估, 结果表明大多数点位中 Cu 的浓度超过了美国环保局规定的急性最大浓度和慢性连续浓度标准, 其他重金属的海水污染指数符合 I 类海

水水质标准。太平洋西南部城市 Suva 沿海长期暴露于海运、渔业和石油开采等各种来源的高浓度重金属, ARIKIBE 等^[7]为了评估该海域重金属污染程度, 测定了 Suva 沿海 10 个点位收集的海水中 Cd、Zn、Pb、Cu 和 Ni 的浓度, 其中 Cd 和 Pb 浓度都不符合世界卫生组织制定的标准限值^[7]; Kueishantao 是中国台湾东北部近海的火山岛, CHEN 等^[4]对比了该火山岛附近的浅海热液喷口处与表层海水中 Fe、Mn、As、Cd、Ba 和 Pb 等重金属含量, 由于热液携带了大量重金属, 排放热液中重金属浓度明显高于周围海水。

海洋水体中存在的重金属与海水中的悬浮颗粒物聚合后汇入水体沉积物^[3,8], 当水体的环境条件发生改变, 沉积物中的重金属又可能重新释放到水体中, 因此, 海洋沉积物被认为是海水中重金属“源”和“汇”的重要场所。张建坤等^[3]使用单因子指数法对长江口近海沉积物中重金属的污染水平进行了评估, 结果表明沉积物中 Hg 处于中等污染水平, 其他重金属元素污染水平较低。杨文超等^[9]就大亚湾表层沉积杂质中 Hg 和 As 含量进行了污染评价, 生态风险评价表明, 该地沉积物中 Hg 呈现出较强的潜在生态风险, As

收稿日期: 2021-04-21 修回日期: 2022-01-14

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFD0901302, 2018YFD0900704); 现代农业产业技术体系专项(CARS-50); 国家自然科学基金(41876191)

作者简介: 黄 宏(1974—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为海洋环境及生态修复。E-mail: hhuang@shou.edu.cn

的潜在生态风险较弱。SONG 等^[10]就山东日照近岸海域沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 和 Hg 的含量进行了调查,富集因子计算结果表明,该地区沉积物对 Hg 表现出中等富集程度。

《2020 年中国海洋生态环境状况公报》^[11]指出,渤海入海断面中 As 的超标率为 2.2%,直排入海污水的主要重金属元素有 Cr、Pb、Hg 和 Cd;在近海 11 个省市中,浙江和山东排入海重金属较多;而近岸海域沉积物中重金属的污染主要集中在东海和南海^[12];中国国家海洋局组织的第 19 次海洋沉积物综合调查和评估显示,重金属 As 和 Pb 两种元素污染较为严重,尤以浙江近岸海域沉积物污染最为严重^[13]。

1.2 大型海藻中重金属含量与富集

重金属不仅大量存在于海水和海洋沉积物中,还会沿着食物链在生物体内富集,最终可能会传递给人类,从而造成严重的生态危害和人体健康威胁,研究重金属与海洋生物的相互作用对于海洋生态保护以及水产品食用安全具有重要意义^[13]。

国内外已经有很多学者就重金属在海洋生物中沿食物链的富集行为进行了研究。孙琰晴^[14]研究了无机砷在海带中的富集转化,发现由于大型藻类的生物富集效应,富集的元素砷较易通过食物链转移到人体中;齐相薇等^[15]对湛江硇洲岛沿海 12 种常见食用海藻微量元素进行了分析,发现研究的食用海藻中元素 As 含量均严重超标,Pb 在乳节藻和羽藻轻微超标,具有一定的食用风险,建议在开发时要重视海藻中有毒重金属的分离或去除。程家丽等^[16]基于 2001—2015 年发表的海产品重金属研究文献,分析了鱼类、甲壳类和双壳类可食用海洋动物中 Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 的污染特征,结果显示,3 类海产品中 Pb 和 Cd 均处于轻污染等级,部分海域的海产品存在 As 的轻度污染。赵旭等^[13]测定了嵎泗枸杞岛的养殖贻贝和野生贻贝中 7 种重金属(Cu、Zn、Cd、Cr、Pb、As 和 Hg)含量,发现生长在潮间带的野生贻贝中 Cd 的含量超出《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》,具有一定的食用风险。青蟹是我国重要的海水养殖甲壳类动物,由于其独特的栖息水层和杂食性的特点,对重金属的富集能力明显高于其他水生生物,乔艺飘^[17]对青蟹中 As 和 Cd 进行了赋存形态分析,发现 Cd 在青蟹

肝胰腺的超标率为 55%,具有食用风险。在水生监测中,珊瑚被认为是水质良好的生物指标,确定珊瑚组织和骨骼中的金属累积量有助于评估海洋水体的环境变化及污染状况^[18],JAFARABADI 等^[19]测定了采集自波斯湾 Kharg 和 Lark 的珊瑚样品中 Cu、Zn、Mn、Cd、Hg、Ni 和 V 等重金属的含量,发现所有珊瑚样品都表现出对 Ni 和 V 的高度富集,这可能是由于 Kharg 是伊朗的海上石油码头,附近炼油厂向海洋水体排放了大量含 Ni 和 V 的废水^[20]。

与其他海洋生物相比,大型海藻不仅是海洋生态系统的初级生产者,对海洋生态系统的健康稳定运行起到不可替代的作用,它们还具有重要的食用和药用价值,已经有学者将海藻用于抗氧化、抗糖尿病和抗癌的研究中^[21-22],鉴于上述近海海域水体重金属污染现状,大型海藻中重金属含量测定结果是开展食用海产品毒性风险评估的必要条件。另一方面,近年来,上海海洋大学近海栖息地团队从南向北开展了全国沿海重点海藻场资源调查^[23],对重点海藻场中优势海藻种的重金属含量调查也能够进一步补充我国沿海近岸潮下带海藻场生态学调查结果。

目前国内外针对大型海藻中重金属含量的调查十分广泛,用于分析的海藻采集自世界各地,所分析重金属有 Cu、Zn 等生物必需元素,也涉及 Cd、As、Hg 等有毒有害元素。比如,RUBIO 等^[24]就对亚洲和欧洲市场购买的紫菜、海带等食用海藻中 20 种金属含量进行了调查,结果表明,其中的有害重金属比如 Cd、Al 和 Pb 等未超过当地要求的标准限值。RUNCIE 等^[25]测定了采集自南极 Casey 地区的几种大型海藻中 Cu、Zn、Al、As、Cr、Cd 和 Fe 等金属元素含量,发现在企鹅栖息地附近采集的海藻中 Cu、Zn、Cr、Fe、Mn、Al 浓度较高;ARISEKAR 等^[26]测定了印度南部 Mannar 湾的 9 种大型海藻中 Hg、Pb、Co、Cd、Cr、Ni、Zn、Cu 等重金属的含量,发现褐藻对这些重金属元素的积累潜力最高,其次是红藻和绿藻,但 Pb 和 Hg 在红藻和绿藻中的含量相对较高;BRITO 等^[27]确定了从巴西 Todosos Santos Bay 的 6 个地点采集的 10 种大型藻类中的 12 种重金属元素的含量,结果表明,同一采样地点的不同物种之间的金属含量差异很大。

我国学者对南海,东海及黄海近岸海藻重金

属含量也进行了深入调查。刘加飞等^[28]考察了湛江海湾 7 种马尾藻中的 11 种重金属元素的含量,发现马尾藻对各重金属的综合富集能力因藻种而异。杨承虎等^[29]研究了浙江南麂列岛 13 种大型海藻对 Fe、Zn、Mn、As、Cu、Cr、Cd 和 Hg 富集能力。结合主成分分析计算结果,发现小石花菜对多种重金属表现出较高的富集能力。陈星星等^[30]就浙江沿海藻类中 Pb、Cd、As 和 Hg 的含量进行测定并评价其健康风险,发现部分藻类样品中无机砷和 Cd 的含量超过国家标准限量值,应该引起重视。张才学等^[31]测定并研究了流沙湾生长的优势种海藻中 As、Cu、Pb、Cr、Se、Fe 和 Mn 的含量,计算了各元素的富集系数,结果表明细江菖对 Fe 的富集系数最大,细江菖的综合富集能力最强。

1.3 大型海藻对重金属的富集作用

1.3.1 大型海藻对重金属的富集作用机理

一般认为,海藻对重金属的富集作用分为两阶段进行。第一阶段主要是由溶液和细胞表面的浓度差异所驱动的,无需消耗能量,溶液中的阳离子自由扩散到海藻细胞表面的结合点位相互作用;第二阶段相对于第一阶段的速率较慢,在海藻细胞表面与溶液中重金属浓度达到平衡后,消耗能量,依靠载体蛋白将细胞表面的重金属运输至细胞内或依靠防御蛋白使重金属在液泡内累积或隔离^[32]。

海藻细胞表面结合点位与金属之间的作用机理主要包括静电或共价作用、络合作用以及离子交换作用^[33]。藻类细胞壁为重金属提供了结合位点,如羟基(R-OH)、羧基(R-COOH)和磺酸基(R-S(=O)₂-OH),这些结合位点决定了藻类对不同金属离子富集作用的选择性。根据溶液的酸碱度,不同的官能团根据每个基团的解离常数(pKa)参与金属离子结合,从而在藻类表面产生负电荷,与金属离子通过静电作用结合^[34]。在自然环境下,海藻细胞壁中的基团还会与 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等海水中高浓度的阳离子结合。一些学者报道,在对重金属的生物富集过程中,轻金属阳离子会与存在于水相中的重金属阳离子交换。比如,MATA 的研究显示结合生物细胞中的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的数量与 *Pelvetia canaliculata* 释放的轻金属的数量相似^[35],这证明离子交换在海藻对重金属的累积中也起到了重要作用。

1.3.2 影响大型海藻对重金属富集的因素

pH 是藻类吸收金属离子能力的重要决定参数之一。HAN 等^[36]研究了 pH 对 *Chlorella miniata* 吸收 Cr(Ⅲ)的影响,发现在 pH 分别为 3、4、5 时,海藻富集的重金属含量分别为 14.17、28.72 和 41.12 mg/g;GUPTA 等^[37]研究了 *Fucus spiralis* 对 Pb(Ⅱ)的吸收,结果表明,在 pH < 3 时,该海藻中铅的含量很低,当 pH 在 3~5 时,随着 pH 的增加铅离子吸收量有所增加,pH 为 5 时,吸收离子量达到最大,为 140 mg/g。因为海藻表面结合位点的解离常数不同,所以不同 pH 下,能够有效解离并和重金属结合的基团有所差异。在褐藻中检测到的褐藻素(fucoidan)中,磺酸基的 pKa 在 1.0 和 2.5 之间,因此它们在低 pH 下与阳离子的结合中发挥重要作用。藻酸盐(alginate)中羧基的 pKa 在 3.0 和 5.0 之间,羟基的 pKa 接近 10.0,因此高 pH 条件下羟基和羧基在重金属结合中起主导作用^[38]。另外,重金属离子在溶液中的存在形式及价态也与 pH 密切相关,MAZUR 等研究显示,在 pH 为 6~12 时,除了 Cr⁶⁺ 外,所有研究的金属离子 Cr³⁺、Cu²⁺、Cd²⁺ 和 Fe²⁺ 都以氢氧化物的形式形成沉淀,相比自由金属离子,结合态的重金属离子与海藻细胞表面官能团的结合能力大幅降低甚至消失^[39]。

不同的海藻吸附重金属的表现对温度变化的响应也不相同。GUPTA 等^[40]研究了 *Oedogonium hatei* 在 25、35 和 45 °C 条件下对 Ni(Ⅱ)吸附量,发现随着温度的升高,吸附量出现明显下降。AKSU^[41]为了探究温度对 *C. vulgaris* 吸附 Cd(Ⅱ)的影响,分别测定了 20、30、40 和 50 °C 下的吸收量,发现当温度从 20~50 °C 增加时,吸收效率从 61.0% 降低到了 34.9%;LODEIRO 等^[42]使用伪二阶动力学模型模拟了 *Cystoseira baccata* 对 Cd(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)的吸附行为,发现吸附动力学常数和吸附平衡时的重金属吸附量并不随时间而变化,因此认为温度对藻类细胞富集重金属离子表现并没有显著影响。AKSU^[41]同样发现 *C. vulgaris* 吸附 Cd(Ⅱ)的过程符合二阶动力学模型,但是随着温度升高,二阶动力学常数却下降,说明海藻富集重金属的表现受到了温度影响。已经有研究显示,海藻对重金属离子的吸收吸附过程是一个放热过程,随着温度升高,这一过程会受到抑制,所以海藻对重金属的生物富

集量会随温度的升高而降低等^[43]。ZERAATKAR 等^[43]认为,造成海藻对温度变化的响应差异是由于在活藻内,各种生物反映进行的最适温度范围较窄,而且大多数学者都忽视了重金属与细胞表面基团的形成常数也会随温度而变化。

海水具有高盐度特点,近岸海域生长的海藻耐盐性较强^[44],COSTA 研究表明低盐度条件并没有对藻类的生理功能造成损伤,而且还发现 6 种海藻对 Cd、Cu、Cr、Pb、Ni 和 Hg 的吸附表现与盐度有关,当盐度从 30 降到 10 时,*U. lactuca* 对 Cd 的吸附量增加(24% ~ 72%),而 *F. spiralis* 对 Cu 的吸附量却有所下降(52% ~ 34%),因此 COSTA 等认为海藻在不同盐度下对重金属的富集能力差异可能是由于溶液化学组成的变化^[45],所以确定海水盐度对海藻富集重金属的影响可以通过确定溶液中离子组成变化的影响来确定。比如,为了探究盐度对 *Cystoseira baccata* 富集 Cd(II)和 Pb(II)的影响,LODEIRO 设计实验研究了 Na⁺、Ca²⁺和 NO₃⁻离子对海藻吸附效果的影响,发现相比于对照组,添加 Na⁺和 Ca²⁺后 *Cystoseira baccata* 对目标重金属离子的吸附量有所下降,这是因为 Na⁺和 Ca²⁺对结合点位的竞争以及对结合强度的负面影响,而海藻对 Pb(II)吸附表现的受影响程度相对较小,这是由于海藻细胞表面基团与 Pb(II)的共价结合能力更强, Ca²⁺对海藻吸附重金属的负面影响作用更显著,因为 Ca²⁺和细胞表面基团的静电结合能力更强,而 NO₃⁻不会产生影响,LODEIRO 研究表明, Cd(II)和 Pb(II)分别只有 1%和 5%与 NO₃⁻结合生成 MnO₃⁺^[42];尽管 NO₃⁻对重金属离子的存在形态影响很小,但是 MAZUR 指出, Cl⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻会显著影响重金属离子在溶液中的存在形态,重金属离子与之结合而导致电位变化,进而降低了其与海藻细胞表面官能团的结合强度^[39]。

海藻富集重金属的能力也表现出一定的种间差异。海藻可以分为褐藻门(phylum Heterokontophyta-Phaeophyceae)、红藻门(phylum Rhodophyta)和绿藻门(phylum Chlorophyta)。不同门海藻主要区别在于细胞壁的组成不同,而生物吸附就发生于细胞壁^[46]。相同环境下,一般绝大多数褐藻对重金属的生物吸附量最大。比如,ARISEKAR 等^[26]测定了印度南部 Mannar 湾采集

的 9 种大型海藻中 Hg、Pb、Co、Cd、Cr、Ni 和 Zn 等元素的含量,发现褐藻对这些重金属元素的富集能力最强;ROMERA 等比较了 6 种不同藻类(两种绿藻、两种红藻和两种褐藻)对 5 种有毒金属(Cr、Ni、Zn、Cu 和 Pb)的生物吸附能力。他们发现,褐藻比绿藻和红藻表现出了更高的生物吸附能力,当与 150 mg/L 的 Cr、Ni、Zn、Cu 和 Pb 接触时,褐藻所积累的重金属最低也是其他藻类的两倍,作者也将这种差异归结于细胞壁的组成不同,认为褐藻细胞壁中藻酸盐的存在是其重金属去除能力相对较高的主要原因^[47];SHENG 等^[38]将采集自新加坡海岸的多种海藻干燥并制成 200 ~ 1 180 μm 的颗粒,比较他们对 Pb、Cu、Cd、Zn 和 Ni 的吸附能力,发现褐藻比红藻和绿藻的吸附效果更好。褐藻细胞壁中褐藻素的含量约占了 10% ~ 40%,褐藻酸和藻酸盐上 1,4-β-D-甘露糖醛酸(Mannuronic acid, MA)及 α-L 古罗糖醛酸(Guluronic acid, GA)单元的独特性使得褐藻吸附重金属能力优于其他藻类,所以褐藻相比于绿藻和红藻,其对重金属良好富集能力得益于褐藻素和藻酸盐的存在,这一观点已被广泛接受^[39,46,48]。

藻类对重金属离子的去除很大程度上取决于溶液相中金属离子的初始浓度。SINGH 等^[49]研究了生物吸附效果与金属离子浓度的关系,发现最初随着金属离子初始浓度的增加而增加,然后由于细胞表面活性点位达到饱和,金属离子浓度增加,金属吸附量并未显著增加,可以根据这种现象来提高藻类的生物吸附效率。有研究显示海藻在低金属离子浓度下的去除效果要比高金属离子浓度下要好。也就是说金属离子浓度越高,海藻对金属的吸附效率和去除率越低,海藻对较低金属离子浓度的去除率高于较高离子浓度。比如 MEHTA 和 GAUR 报告称,当重金属浓度为 2.5×10^{-6} 时, *Chlorella vulgaris* 能够分别去除 69%和 80%的 Ni(II)和 Cu(II)阳离子。但是当 Ni(II)和 Cu(II)的初始浓度增加到 10×10^{-6} 时,金属去除率分别降低到 37%和 42%^[50];MONTEIRO 等^[51]研究 Zn(II)的初始浓度增加到 5 倍时(从 10×10^{-6} 到 50×10^{-6}),每克 *Scenedesmus obliquus* 对 Zn(II)的吸附量从 19 mg 增加到了 209.6 mg。

2 大型海藻在水体重金属污染修复中的应用

2.1 水体重金属污染指示生物

指示生物是通过对其组织的化学分析,能够提供自然或人为造成的环境变化的定量信息的生物^[52]。与其他类型的重金属含量分析(如水和沉积物)相比,藻类是简单、经济、有效的生物工具,适合监测水质,也可以用来评估环境管理措施的有效性^[53]。比如,HO 等^[54]通过对中国香港岛屿岛内潮间带 24 个藻种中 Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 含量的测定,评价了石莼作为金属污染指示物种的应用价值。GIUSTI^[55]通过评估沉积物和褐藻悬钩藻中重金属的含量,来判断经济发展状况和清理措施对海洋环境的影响或改善作用。BRITO 等^[27]研究发现 Todosos Santos Bay 海藻体内 Mn 和 Co 浓度较高,表明海藻对其有一定的积累效应,可以作为指示生物。AL-HOMAIDAN 等^[56]测定了伊朗 Hormuz 海峡生长的多种海藻中重金属的含量,发现 *Padina pavonica* 和 *Ulva compressa* 不仅在时间和空间上分布较广,而且其中 Fe、Zn、Pb、Ni、Cu 和 Cd 与该海域沉积物中的重金属含量表现出高度正相关性,因此适合作为该海域的重金属污染指示生物。BIBAK 等^[57]确定了 Persian 海湾的 *Padina gymnospora* 可以用来监测 Mn、Fe、Al、Pb、Ni、Co 和 Cd,而且 *Padina gymnospora* 在该海域为优势种大量存在,可以作为该海域的污染生物指示剂。

2.2 水体重金属污染生物修复

目前已经有针对水体重金属污染的物理化学处理方法,如化学沉淀、凝聚絮凝、电化学、膜过滤、离子交换和吸附等。然而,这些技术在重金属浓度较低时效果并不理想,而且物理化学方法投资运营成本巨大、化学试剂和能源要求高,污泥处置成本昂贵,处理成本较高^[58-59]。基于生物吸附的生物修复技术弥补了物理化学方法的不足,应用生物吸附技术去除水溶液中的有毒金属离子是一种经济的、生态友好的技术^[60]。海藻作为一种天然离子交换剂和吸附剂,近年来使用海藻进行水体重金属污染生物修复已经引起了国内外学者的关注。比如,LUO 等^[60]发现广东南澳岛养殖的海藻 *Gracilaria* 可以富集海水中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 等重金属,具有生物修复沿海

沉积物中重金属的能力,通过将海藻与河豚、鲍鱼等经济动物共养可以明显改善环境,大大提高了生态价值。目前,海藻应用于水体重金属污染的生物修复过程大都仅在实验室下进行分析,并没有得到大规模的工业应用。主要有两方面原因,一是目前对海藻与重金属结合的机理认识尚浅,二是大多数的研究都是在只含有目标重金属的纯溶液中进行,并没有考虑或未充分考虑环境因子的影响^[39]。

2.3 海藻富集重金属的生态效应

海水中海藻对重金属的富集所产生的环境效应主要表现在两方面,一是能够降低环境中重金属离子的浓度,从而改善近海环境,比如 LUO 等^[60]研究了南澳岛近海养殖区江蓠属 (*Gracilaria*) 对重金属的富集效应,发现相比鱼类和贝类养殖区,*Gracilaria* 养殖区的海水和沉积物中重金属含量水平明显降低;另一方面,海藻对重金属的富集效应还能改变环境中重金属形态,孙琰晴等^[14]研究发现 As 暴露下,海带能够对海水中砷形态产生一定影响,海水中 As(III) 会向 As(V) 转化,降低 As 的生态毒性。另外,海藻对维持海洋生态系统物种多样性、缓解海洋水体富营养化^[61]和改变海区悬浮泥沙运移路径和空间分布^[62]等方面都具有重要影响。

2.4 大型海藻对重金属的吸附技术

近几年来,基于海藻对重金属的富集机理以及影响海藻富集重金属的因素,学者对活性藻类与非活性海藻、预处理或改性海藻、固定化海藻等的生物吸附能力进行了研究与对比,以期能够找到并设计出对重金属吸附具有特异性和高效性的海藻或海藻材料。

通过物理/化学处理可以改变藻类细胞的表面性质,提供额外的结合位点,增加藻类对重金属离子吸收。物理处理方式,如加热、冷冻、粉碎和干燥,通常能够提高藻类对金属离子的生物吸附水平。比如,ARICA 等^[63]研究了热处理和酸处理对 *Chlamydomonas reinhardtii* 吸收 Cr(VI) 的影响,发现热处理和酸处理后对 Cr(VI) 的吸附量分别为 25.6 和 21.2 mg/g,明显高于未处理的实验组(18.2 mg/g);为了提高生物对 Cu(II) 和 Ni(II) 的吸附,MEHTA 等^[64]用盐酸、硝酸和氢氧化钠处理 *Chlorella vulgaris*,观察到 Cu(II) 和 Ni(II) 的生物去除率高于对照组。还有研究表

明氯化钙可以有效增加藻类对金属离子吸附能力,比如为了增加对 Pb(II)的生物吸附,RINCÓN 等^[65]用氯化钙、盐酸和甲醛处理 *Fucus vesiculosus*,观察到氯化钙处理的藻类对铅的吸附能力高于对照组。

金属离子在活藻细胞的富集和非活藻细胞中的吸附机理存在明显差异,但活藻和死藻对重金属离子生物吸附过程主要是离子交换过程^[66]。已有研究表明,死藻比活藻对重金属的生物吸附量大了几倍^[67-69]。此外,回收非活性藻类具有处理非活性物质的独特特征^[70]。例如,可以通过用去离子水和解吸剂(盐酸、氢氧化钠、氯化钙)洗涤去除附着在藻类细胞壁上的金属离子以回收,而活藻对物理和化学处理手段的机械和化学抗性较低^[71],因此很难进行活藻中重金属的回收。

目前还有研究通过大型藻类固定化技术来提高海藻对重金属的生物吸附能力。生物的固定化技术有:絮凝、表面吸附、共价结合、藻类细胞交联和藻类在聚合物基质中的截留等技术^[72-73]。固定化藻类相对于游离藻类细胞,生物吸附能力得到了提高,而且降低了生物损失^[74]。生物固定化也增强了光合作用能力^[75]。在从水溶液中去除金属离子的连续吸附与解吸中,固定化技术还促进了藻类细胞的循环使用。与游离的无生命普通藻细胞相比,固定化粉末状藻细胞中表面吸附得到增强,Ni 去除率增加了 2 倍^[76]。MASHITAH 等^[77]研究了固定化 *Spirulina platensis* 藻细胞吸附 Cd 离子的能力,也得出相同的结论。虽然藻类固定化在去除工业废水有毒金属离子方面具有很高的潜力,但这种方法成本较高,还需要降低成本才能得到实际应用。

3 结论与展望

海藻作为海洋生态系统中重要组成部分,大型海藻通过浓度差异驱动、细胞表面点位结合以及载体蛋白转运等作用对重金属表现出富集作用。尤其是海藻中 Hg、As、Cd 等有害重金属含量超过当地标准限值,存在一定生态风险,而必需重金属元素如 Cu 也有超标报道,因此海藻对重金属的富集可能会对海洋生态系统的健康发展产生较大影响。本综述还概括了影响海藻对重金属富集效果的环境因子包括 pH、温度、盐度等,此外还与重金属的种类、浓度和海藻的种类

有关。

基于大型海藻对海水重金属的富集作用,海藻作为海水重金属污染指示生物具有简单、高效和便捷等特点,目前已经将很多海藻作为海洋水体重金属污染指示生物的案例。而在水体重金属污染治理方面,传统物理化学方法对低浓度重金属的治理效果不佳,而海藻对低浓度的重金属污染治理效果较好,目前也有将海藻应用于工业废水重金属污染修复的实例。为了提高海藻对重金属的生物吸附能力,学者通过使用物理化学方法进行预处理、改性、固定化等技术手段,为海藻生物修复理论应用于实践提供了指导和建议。

海藻对重金属的富集能力受到多种生态因子的影响,一些学者采用控制变量法实验室模拟探索了海水中重金属浓度、pH、温度等生态因子对海藻富集重金属能力影响。但天然海域中生态环境因子较多,变化也较大,存在很大不确定性,需要长期的观察研究才能得出较为可靠的结论,有关生态因子对海藻富集重金属的影响有待进一步探索。

目前,海藻应用于水体重金属污染的生物修复过程大都仅在实验室中进行分析,并没有得到大规模的工业应用。如 2.2 节中所述,主要有两方面原因,一是目前对海藻与重金属结合的机理认识尚浅,二是大多数的研究都是在只含有目标重金属的纯溶液中进行,并没有考虑或未充分考虑环境因子的影响。因此实验理论分析和生态因子影响机制的研究将极大地推动海藻生物修复的工程化应用。

参考文献:

- [1] 祁路杨,姜胜辉.日照近海表层沉积物中重金属分布特征及其生态风险评估[J].应用海洋学学报,2020,39(4):511-521.
QI L Y, JIANG S H. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Rizhao offshore waters[J]. Journal of Applied Oceanography, 2020, 39(4): 511-521.
- [2] 裘奕斐,王静,徐敏.江苏滨海县近岸海域海水、沉积物和生物体重金属分布及健康风险评估[J].南京师大学报(自然科学版),2021,44(1):71-78.
QIU Y F, WANG J, XU M. Distribution and health risk assessment of heavy metals in seawater, sediments and organisms in coastal areas of Binhai in Jiangsu province[J]. Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition), 2021, 44(1): 71-78.

- [3] 张建坤, 杨红, 王春峰, 等. 长江口中华鲟保护区附近海域重金属分布特征及生态风险评价[J]. 上海海洋大学学报, 2020, 29(5): 720-733.
ZHANG J K, YANG H, WANG C F, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the adjacent sea area of *Acipenser sinensis* reserve in the Yangtze River Estuary [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2020, 29(5): 720-733.
- [4] CHEN X G, LYU S S, GARBE-SCHÖNBERG D, et al. Heavy metals from Kueishantao shallow-sea hydrothermal vents, offshore northeast Taiwan [J]. Journal of Marine Systems, 2018, 180: 211-219.
- [5] THOLKAPPIAN M, RAVISANKAR R, CHANDRASEKARAN A, et al. Assessing heavy metal toxicity in sediments of Chennai Coast of Tamil Nadu using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF) with statistical approach[J]. Toxicology Reports, 2018, 5: 173-182.
- [6] KUMARS B, PADHI P K, MOHANTY A K, et al. Distribution and ecological- and health-risk assessment of heavy metals in the seawater of the southeast coast of India[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 161: 111712.
- [7] ARIKIBE J E, PRASAD S. Determination and comparison of selected heavy metal concentrations in seawater and sediment samples in the coastal area of Suva, Fiji [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 157: 111157.
- [8] 石一茜, 赵旭, 林军, 等. 基于总量和形态的表层沉积物重金属污染及来源——以马鞍列岛海域为例[J]. 中国环境科学, 2019, 39(3): 1189-1198.
SHI Y Q, ZHAO X, LIN J, et al. Contamination level and source determination of heavy metals in surface sediments from the Ma'an Archipelago based on the total content and speciation analysis [J]. China Environmental Science, 2019, 39(3): 1189-1198.
- [9] 杨文超, 黄道建, 陈继鑫, 等. 大亚湾近十年沉积物中汞、砷分布及污染评价[J]. 水产科学, 2020, 39(6): 915-921.
YANG W C, HUANG D J, CHEN J X, et al. Distribution and pollution assessment of Hg and As contents in surface sediments of Daya bay in the past ten years [J]. Fisheries Science, 2020, 39(6): 915-921.
- [10] SONG H Y, LIU J Q, YIN P, et al. Distribution, enrichment and source of heavy metals in Rizhao offshore area, southeast Shandong Province [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 119(2): 175-180.
- [11] 中华人民共和国生态环境部. 2020年中国海洋生态环境状况公报[R]. 2021.
Ministry of ecology and environment protection of the people's Republic of China. 2020 Report on the Marine Environmental Quality in China [R]. 2021.
- [12] CHEN H Z, WANG J G, CHEN J M, et al. Assessment of heavy metal contamination in the surface sediments; a reexamination into the offshore environment in China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 113(1/2): 132-140.
- [13] 赵旭. 枸杞岛海域沉积物及贝类中重金属含量与生态风险评价[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
ZHAO X. Heavy metals content and ecological risk assessment of sediment and mussels in Gouqi Islands [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015.
- [14] 孙琰晴. 无机砷在海带中的富集转化及其毒理效应[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
SUN Y Q. Bioaccumulation and transformation of inorganic arsenic in *Laminaria japonica* and toxicological effect [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [15] 齐相薇, 蔡康荣, 揭新明, 杨丰. 湛江硇洲岛沿海12种常见食用海藻微量元素分析[J]. 微量元素与健康研究, 2020, 37(3): 53-55.
QI X W, CAI K R, JIE X M, et al. Analysis of trace elements in 12 common seaweeds along the coast of Naozhou island in Zhanjiang [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2020, 37(3): 53-55.
- [16] 程家丽, 马彦宁, 刘婷婷, 等. 中国部分海产品重金属污染特征及健康风险评价[J]. 卫生研究, 2017, 46(1): 148-154.
CHENG J L, MA Y N, LIU T T, et al. Accumulation and health risks of heavy metals in the seafood from China [J]. Journal of Hygiene Research, 2017, 46(1): 148-154.
- [17] 乔艺飘. 青蟹中Cd、As的污染特征及蓄积特异性研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
QIAO Y P. A study on the pollution characteristics and accumulation specificity of Cadmium and Arsenic in *Scylla paramamosain* [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [18] JAFARABADI A R, BAKHTIARI A R, TOOSI A S. Comprehensive and comparative ecotoxicological and human risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in reef surface sediments and coastal seawaters of Iranian Coral Islands, Persian Gulf [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 145: 640-652.
- [19] JAFARABADI A R, BAKHTIARI A R, MAISANO M, et al. First record of bioaccumulation and bioconcentration of metals in Scleractinian corals and their algal symbionts from Kharg and Lark coral reefs (Persian Gulf, Iran) [J]. Science of the Total Environment, 2018, 640-641: 1500-1511.
- [20] WAKE H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2005, 62(1/2): 131-140.
- [21] NAW S W, ZAW N D K, AMINAH N S, et al. Bioactivities, heavy metal contents and toxicity effect of macroalgae from two sites in Madura, Indonesia [J]. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 2020, 19(8): 528-537.
- [22] AL-ENAZI N M, AWAAD A S, ZAIN M E, et al. Antimicrobial, antioxidant and anticancer activities of *Laurencia catarinensis*, *Laurencia majuscula* and *Padinapavonica* extracts [J]. Saudi Pharmaceutical Journal,

- 2018, 26(1): 44-52.
- [23] 章守宇, 孙宏超. 海藻场生态系统及其工程学研究进展 [J]. 应用生态学报, 2007, 18(7): 1647-1653.
ZHANG S Y, SUN H C. Research progress on seaweed bed ecosystem and its engineering [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18(7): 1647-1653.
- [24] RUBIO C, NAPOLEONE G, LUIS-GONZÁLEZ G, et al. Metals in edible seaweed [J]. Chemosphere, 2017, 173: 572-579.
- [25] RUNCIE J W, RIDDLE M J. Metal concentrations in macroalgae from East Antarctica [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 49(11/12): 1114-1119.
- [26] ARISEKAR U, SHAKILA R J, SHALINI R, et al. Heavy metal concentrations in the macroalgae, seagrasses, mangroves, and crabs collected from the Tuticorin coast (Hare Island), Gulf of Mannar, South India [J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 163: 111971.
- [27] BRITO G B, DE SOUZA T L, BRESSY F C, et al. Levels and spatial distribution of trace elements in macroalgae species from the Todosos Santos Bay, Bahia, Brazil [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(10): 2238-2244.
- [28] 刘加飞, 谢恩义, 孙省利, 等. 湛江近岸马尾藻中重金属元素含量及富集分析 [J]. 海洋开发与管理, 2012, 29(11): 71-75.
LIU J F, XIE E Y, SUN S L, et al. Content and enrichment of heavy metal elements in *Sargassum* from Zhanjiang coastal area [J]. Ocean Development and Management, 2012, 29(11): 71-75.
- [29] 杨承虎, 蔡景波, 张鹏, 等. 南麂列岛大型海藻重金属元素含量特征分析 [J]. 海洋环境科学, 2017, 36(3): 372-378, 384.
YANG C H, CAI J B, ZHANG P, et al. Determination of heavy metal contents in macroalgae from the Nanji Islands, China [J]. Marine Environmental Science, 2017, 36(3): 372-378, 384.
- [30] 陈星星, 吴越, 周朝生, 等. 浙江沿海藻类重金属含量测定及健康风险评估 [J]. 浙江农业学报, 2018, 30(6): 1029-1034.
CHEN X X, WU Y, ZHOU C S, et al. Determination of heavy metal contents and health risk evaluation of algae in coastal region of Zhejiang Province [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2018, 30(6): 1029-1034.
- [31] 张才学, 白富进, 孙省利, 等. 流沙湾冬、春季大型海藻的微量元素分析 [J]. 海洋与湖沼, 2010, 41(1): 154-160.
ZHANG C X, BAI F J, SUN X L, et al. Trace elements of spring and winter macroalgae in liushabay [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2010, 41(1): 154-160.
- [32] FERREIRA N, FERREIRA A, VIANA T, et al. Assessment of marine macroalgae potential for gadolinium removal from contaminated aquatic systems [J]. Science of the Total Environment, 2020, 749: 141488.
- [33] SUD D, MAHAJAN G, KAUR M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6017-6027.
- [34] MURPHY V, HUGHES H, MCLOUGHLIN P. Cu (II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae [J]. Water Research, 2007, 41(4): 731-740.
- [35] MATA Y N, BLÁZQUEZ L, BALLESTER A, et al. Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(2/3): 316-323.
- [36] HAN X, WONG Y S, TAM N F Y. Surface complexation mechanism and modeling in Cr (III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata* [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 303(2): 365-371.
- [37] GUPTA V K, RASTOGI A. Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/3): 347-354.
- [38] SHENG P X, TING Y P, CHEN J P, et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275(1): 131-141.
- [39] MAZUR L P, CECHINEL M A P, DE SOUZA U, et al. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: a review [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 223: 215-253.
- [40] GUPTA V K, RASTOGI A, NAYAK A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 342(2): 533-539.
- [41] AKSU Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 21(3): 285-294.
- [42] LODEIRO P, BARRIADA J L, HERRERO R, et al. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies [J]. Environmental Pollution, 2006, 142(2): 264-273.
- [43] ZERAATKAR A K, AHMADZADEH H, TALEBI A F, et al. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 181: 817-831.
- [44] 孟范平, 刘宇, 王震宇. 海水污染植物修复的研究与应用 [J]. 海洋环境科学, 2009, 28(5): 588-593.
MENG F P, LIU Y, WANG Z Y. Research and application of phytoremediation of marine pollution [J]. Marine Environmental Science, 2009, 28(5): 588-593.
- [45] COSTA M, HENRIQUES B, PINTO J, et al. Influence of

- salinity and rare earth elements on simultaneous removal of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni and Pb from contaminated waters by living macroalgae[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115374.
- [46] 白研, 叶子明, 林泽庆, 等. 海藻中总砷及无机砷含量的测定[J]. *食品科学*, 2009, 30(24): 344-346.
BAI Y, YE Z M, LIN Z Q, et al. Determination of total arsenic and inorganic arsenic in marine algae [J]. *Food Science*, 2009, 30(24): 344-346.
- [47] ROMERA E, GONZÁLEZ F, BALLESTER A, et al. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(17): 3344-3353.
- [48] 常秀莲, 孟辉, 冯咏梅, 等. 两种海藻吸附锌离子的比较研究[J]. *烟台大学学报(自然科学与工程版)*, 2004, 17(3): 201-204.
CHANG X L, MENG H, FENG Y M, et al. Comparative investigation of Zn²⁺ biosorption on *Undaria pinnatifida* and *Laver*[J]. *Journal of Yantai University(Natural Science and Engineering Edition)*, 2004, 17(3): 201-204.
- [49] SINGH R, CHADETRIK R, KUMAR R, et al. Biosorption optimization of lead (II), cadmium (II) and copper (II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/3): 623-634.
- [50] RAO G P, LU C, SU F S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: areview [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1): 224-231.
- [51] MONTEIRO C M, CASTRO P M L, MALCATA F X. Microalgae-mediated bioremediation of heavy metal - contaminated surface waters[M]//KHAN M S, ZAIDI A, GOEL R, et al. *Biomangement of Metal-Contaminated Soils*. Dordrecht: Springer, 2011.
- [52] CARBALLEIRA A, CARRAL E, PUENTE X, et al. Regional-scale monitoring of coastal contamination. Nutrients and heavy metals in estuarine sediments and organisms on the coast of Galicia (northwest Spain)[J]. *International Journal of Environment and Pollution*, 2000, 13(1/6): 534-572.
- [53] GARCÍA-SEOANE R, ABOAL J R, BOQUETE M T, et al. Phenotypic differences in heavy metal accumulation in populations of the brown macroalgae *Fucus vesiculosus*: a transplantation experiment[J]. *Ecological Indicators*, 2020, 111: 105978.
- [54] HO Y B. *Ulva lactuca* as bioindicator of metal contamination in intertidal waters in Hong Kong[J]. *Hydrobiologia*, 1990, 203(1/2): 73-81.
- [55] GIUSTI L. Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the UK coastline between the Wear river and the Tees river [J]. *Environment International*, 2001, 26(4): 275-286.
- [56] AL-HOMAIDAN A A, AL-GHANAYEM A A, AL-QAHTANI H S, et al. Effect of sampling time on the heavy metal concentrations of brown algae: abioindicator study on the Arabian Gulf coast[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127998.
- [57] BIBAK M, TAHMASEBI S, SATTARI M, et al. Empirical cumulative entropy as a new trace elements indicator to determine the relationship between algae-sediment pollution in the Persian Gulf, southern Iran [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(4): 4634-4644.
- [58] ABDOLALI A, NGO H H, GUO W S, et al. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 603-611.
- [59] SALAM O E A, REIAD N A, ELSHAFEI M M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents [J]. *Journal of Advanced Research*, 2011, 2(4): 297-303.
- [60] LUO H T, WANG Q, LIU Z W, et al. Potential bioremediation effects of seaweed *Gracilaria lemaneiformis* on heavy metals in coastal sediment from a typical mariculturezone [J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125636.
- [61] YANG Y F, CHAI Z Y, WANG Q, et al. Cultivation of seaweed *Gracilaria* in Chinese coastal waters and its contribution to environmental improvements [J]. *Algal Research*, 2015, 9: 236-244.
- [62] 严立文. 浅海区海带养殖的沉积环境效应及动力机制——以山东半岛黑泥湾为例[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2008.
YAN L W. Sedimentary environment evolution in representative kelp (*Laminaria Japonica*)-cultured region (Harny Bay) and inner hydrodynamic mechanism [D]. Qingdao: Institute of Ocean, Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [63] ARICA M Y, TÜZÜNİ, YALÇINE, et al. Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(7): 2351-2358.
- [64] MEHTA S K, GAUR J P. Removal of Ni and Cu from single and binary metalsolutions by free and immobilized *Chlorella vulgaris* [J]. *European Journal of Protistology*, 2001, 37(3): 261-271.
- [65] RINCÓN J, GONZÁLEZ F, BALLESTER A, et al. Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucus vesiculosus* [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, 80(12): 1403-1407.
- [66] MONTEIRO C M, CASTRO P M L, MALCATA F X. Metal uptake by microalgae: underlying mechanisms and practical applications [J]. *Biotechnology Progress*, 2012, 28(2): 299-311.
- [67] MEHTA S K, GAUR J P. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2005, 25(3): 113-152.

- [68] TAM N F Y, CHONG A M Y, WONG Y S. Removal of tributyltin (TBT) by live and dead microalgal cells [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45(1/12): 362-371.
- [69] TSANG C K, LAU P S, TAM N F Y, et al. Biodegradation capacity of tributyltin by two *Chlorella* species [J]. *Environmental Pollution*, 1999, 105(3): 289-297.
- [70] AKSU Z, DÖNMEZ G. Comparison of copper(II) biosorptive properties of live and treated *Candida* sp [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2001, 36(3): 367-381.
- [71] CHEN C Y, CHANG H W, KAO P C, et al. Biosorption of cadmium by CO₂-fixing microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 105: 74-80.
- [72] LÓPEZ A, LÁZARO N, MARQUÉS A M. The interphase technique: a simple method of cell immobilization in gel-beads [J]. *Journal of Microbiological Methods*, 1997, 30(3): 231-234.
- [73] RANGSAYATORN N, POKETHITIYOOK P, UPATHAM E S, et al. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel [J]. *Environment International*, 2004, 30(1): 57-63.
- [74] PRASSINOS N, RAPTOPOULOS D, ADAMAMA-MORAITOU K, et al. Comparison of three different techniques for subcutaneous relocation of the carotid artery in small ruminants [J]. *Journal of Veterinary Medicine Series A*, 2001, 48(1): 15-21.
- [75] BAILLIEZ C, LARGEAU C, BERKALOFF C, et al. Immobilization of *Botryococcus braunii* in alginate: influence on chlorophyll content, photosynthetic activity and degeneration during batch cultures [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1986, 23(5): 361-366.
- [76] AL-RUB F A A, EL-NAAS M H, BENYAHIA F, et al. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(11): 1767-1773.
- [77] MASHITAH M D, AZILA Y Y, BHATIA S. Biosorption of cadmium (II) ions by immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4742-4748.

Enrichment, influencing factors and applications of heavy metals by macroalgae

HUANG Hong^{1,2}, WANG Xiao¹, LUO Yushan¹, ZHAO Xu^{1,2}, CHENG Xiaopeng¹, ZHANG Shouyu^{1,2}

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Engineering Technology Research Center of Marine Ranching, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Marine macroalgae are enriched in heavy metals, and the enrichment of heavy metals by macroalgae is driven by concentration differences, binding of heavy metals to the cell surface of algae, and active uptake of heavy metals by algae. The enrichment of heavy metals by algae is affected by a variety of environmental factors including pH, temperature, salinity, etc., in addition to the type and concentration of heavy metals and the type of algae. Based on the investigation of heavy metal content in seaweeds by domestic and foreign scholars, this review summarizes the environmental effects of heavy metal-enriched seaweeds. On the one hand, the biomagnification of heavy metals along the food chain may cause ecological hazards and human health threats. On the other hand, the use of macroalgae as indicator organisms for heavy metal pollution in seawater or bioremediation materials for heavy metal pollution in water bodies has received increasingly widespread attention by taking advantage of the differences in the enrichment of heavy metals by seaweeds.

Key words: macroalgae; heavy metals; bioconcentration; indicator organisms; bioremediation