

不同组成活性污泥胞外聚合物吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 特征

郑蕾¹, 丁爱中^{1*}, 王金生¹, 田禹², 孙德智²

(1. 北京师范大学水科学研究院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100875; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以蛋白质和糖含量比分别为 2.5:1、7:1 和 9:1 的 3 种活性污泥胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)EPS1、EPS2、EPS3 作为吸附剂, 研究其对水中 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附效能. 结果表明, EPS 对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附与其组成有关, EPS1、EPS2 和 EPS3 对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附量分别约为 19.5、27、17 mg/g 和 40.5、47.5、37 mg/g. 3 种胞外聚合物对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附过程可在 1 h 内快速平衡. 动力学拟合结果表明, EPS1 对 2 种重金属的吸附速率最快, 而 EPS2 对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的平衡吸附容量最高. Freundlich 和 Langmuir 方程均可描述 3 种 EPS 对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附过程, 方程参数拟合结果表明 2 种金属同 EPS 之间存在多种作用方式. 3 种 EPS 的吸附热力学方程拟合系数均表明 EPS 对 Zn^{2+} 的吸附稳定性、吸附能力和亲和力均比对 Cd^{2+} 的吸附强; 当 EPS 中糖所占比例增加时, 其对重金属的吸附能力也提高, 表明糖在吸附过程中起着重要作用.

关键词: 胞外聚合物; 重金属; 吸附; 糖; 蛋白质

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2850-06

Adsorption Characteristics of Cd^{2+} and Zn^{2+} by Extracellular Polymeric Substances with Varied Constituents from Activated Sludge

ZHENG Lei¹, DING Ai-zhong¹, WANG Jin-sheng¹, TIAN Yu², SUN De-zhi²

(1. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Three types of extracellular polymeric substances (EPS), EPS1, EPS2 and EPS3, with protein/sugar content ratio of 2.5:1, 7:1 and 9:1, respectively, were investigated as sorbent for adsorbing Cd^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. The experimental results showed that the adsorption efficiency of EPS toward Cd^{2+} and Zn^{2+} were dependent on the composition of EPS. The adsorptive capacities of EPS1, EPS2, EPS3 to Cd^{2+} were 19.5 mg/g, 27 mg/g, 17 mg/g and to Zn^{2+} 40.5 mg/g, 47.5 mg/g, 37 mg/g, respectively. Kinetic study showed that EPS1 has the highest reaction rate, while EPS2 has the highest adsorption capacity. All of the adsorption processes reached equilibrium within 1 h following both the Freundlich and Langmuir isotherms. The fitted parameters indicated that varied reactions may occur in EPS-metal adsorption process and EPS as adsorbent has much higher adsorption stabilization, adsorption ability and appetency to Zn^{2+} than to Cd^{2+} . The adsorption capacity of EPS toward Cd^{2+} and Zn^{2+} increased with the sugar content, which suggests sugar is of great importance in the adsorption.

Key words: extracellular polymeric substances (EPS); heavy metal; adsorption; sugar; protein

众多研究表明, 微生物胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)对重金属具有良好的吸附效能, 这种聚合物是微生物细胞分泌的粘性物质, 主要成分包括蛋白质、多聚糖、核酸和脂类等, 这种组成使其可以通过带负电的配位基同金属离子相互作用而进行吸附^[1~4].

培养菌体提取 EPS 费用一般较高, 而作为多种微生物聚合体的污水生物处理过程中产生的大量剩余活性污泥富含 EPS. 文献[5]表明, 活性污泥可以去除废水中 50% 以上的重金属, 其中 EPS 的含量与组成对重金属去除能力起重要作用, 以剩余活性污泥作为 EPS 提取源有很好的前景. Liu 等^[6]从活性污泥中提取 EPS 对水中金属离子进行吸附, 发现 EPS 对 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的吸附容量比树脂高出

60% ~ 90%, 显现出 EPS 在重金属污染废水治理中良好前景. 鉴于废水种类多、生成污泥所提 EPS 性质差别较大^[7], 且目前对此研究较少, 因此本研究从处理含有不同 COD 与总 N 浓度的废水产生污泥中提取 EPS, 以 EPS 的主要组分多糖和蛋白质含量比例表征, 并对比分析其对重金属的吸附效能, 为选择适宜提取 EPS 的污泥来源提供支撑.

1 材料与方法

1.1 胞外聚合物的提取

收稿日期: 2007-10-15; 修订日期: 2007-12-30

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2005038197)

作者简介: 郑蕾(1980~), 女, 博士后, 主要研究方向为水生态治理技术, E-mail: budzheng@sohu.com

* 通讯联系人, E-mail: ading@bnu.edu.cn

1.1.1 剩余活性污泥来源

本研究采用实验室培养的活性污泥.接种污泥取自哈尔滨市文昌污水处理厂 A/O 池的好氧段.污泥培养液共 3 组,通过变化培养液中葡萄糖浓度改变水中 C/N 值,具体组成如表 1 所示.反应器有效容积为 10 L.运行参数为:曝气 10 h,间歇 2 h,溶解氧量 3 mg/L,驯化时间为 20 d.

表 1 污泥培养液成分/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Composition of cultivated solution for sludge/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
名称	浓度	名称	浓度
葡萄糖	2 175(Ⅰ)/935(Ⅱ)	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	112.5
	/234(Ⅲ) ¹⁾	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.75
蛋白胨	200	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.75
K_2HPO_4	600	$\text{MnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.75
KH_2PO_4	300	CaCl_2	15
NH_4Cl	225	NaHCO_3	180

1)葡萄糖投加量为 2 175、935、234 mg/L 的 3 组培养液分别标为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ,对应培养所得活性污泥中提取的 EPS 分别为 EPS1、EPS2 和 EPS3

1.1.2 胞外聚合物提取方法

将活性污泥样品放置高压灭菌锅中,在 80℃、100 MPa 压力下蒸 10 min,然后以 6 000 r/min 离心 10 min,在离心过程中,温度降至 15℃,取出上清液,用 0.45 μm 滤膜过滤,得到粗 EPS^[8].再将 EPS 装入透析袋(截留分子量为 8 000 ~ 14 400),密闭后置于盛有去离子水的烧杯中,借助于磁力搅拌器进行透析,间隔 1 h 换水,直到检测不出葡萄糖为止,取出袋内物质,便得到实验用 EPS.

1.2 实验方法

取 40 mL 一定质量浓度的金属溶液于 150 mL 聚乙烯瓶中,调节所需的 pH 后,加入定量 EPS,置于摇床以 100 r/min 于水浴 25℃ $\pm$ 1℃ 条件下振荡,实验过程为双平行样测定.根据前期实验确定振荡时间:含 Cd^{2+} [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$] 样品振荡 90 min,含 Zn^{2+} [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$] 样品振荡 60 min,然后再用透析袋装取样品于 400 mL 去离子水中渗析 6 h,测定去离子水中金属浓度.

1.3 分析方法

EPS 分析:本实验中 EPS 量以蛋白质量和糖量之和计.蛋白质浓度采用 Folin-酚试剂法^[9]测定;糖浓度采用蒽酮比色定糖法^[10]测定.

重金属测定:采用 AAnalyst 200 型原子吸收分光光度计(美国 PE 公司)测定重金属浓度.

2 结果与讨论

2.1 EPS 性质对比

污泥培养液配比见表 1,其中葡萄糖投加量为 2 175 mg/L,使之 C/N = 40,该条件下培养的活性污泥中提取出的胞外聚合物记为 EPS1,它的蛋白质和糖之比约为 2.5:1;葡萄糖投加量为 935 mg/L,使之 C/N = 17.5,该条件下培养的活性污泥中提取出的胞外聚合物记为 EPS2,它的蛋白质和糖之比约为 7:1;葡萄糖投加量为 234 mg/L,使之 C/N = 5.该条件下培养的活性污泥中提取出的胞外聚合物记为 EPS3,它的蛋白质和糖之比约为 9:1.

2.2 胞外聚合物投加量对吸附效果的影响

Cd^{2+} 或 Zn^{2+} 溶液初始 pH 值均用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 HNO_3 调节至 6.0 ± 0.1 ,EPS 投加量分别为 125、250、375、500、625 mg/L,装有 Cd^{2+} 的样品振荡 120 min,装有 Zn^{2+} 的样品振荡 60 min,考察 EPS 投加量对吸附效果的影响.吸附前后溶液中金属离子浓度变化占金属离子初始浓度百分比定义为去除率,以单位质量 EPS 吸附金属量表征吸附量.

EPS 投加量对胞外聚合物吸附 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响如图 1 所示.3 种 EPS 对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附率均随 EPS 投加量的增加而上升,同时单位质量 EPS 对金属的吸附量则呈下降趋势.EPS1、EPS2 和 EPS3 投加量 125 mg/L 时对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附率分别约为 25%、30%、20% 和 40%、45%、30%,投加量为 625 mg/L 时对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附率分别约为 40%、60%、40% 和 60%、70%、60%;同时吸附量从约 40、50、30 mg/g 和 65、75、50 mg/g 下降为 13、20、12 mg/g 和 19、23、18 mg/g,下降率为 60% ~ 70%.

对比 3 种 EPS 对金属离子的吸附结果发现,EPS2 对 2 种金属离子的吸附量高出 EPS1 和 EPS3 10% ~ 20%,由于各 EPS 所含糖和蛋白质比值的大小顺序为 EPS1 > EPS2 > EPS3,上述趋势表明 EPS 对 2 种金属离子的吸附量不严格随糖或蛋白质的浓度上升或下降,结合 Ruud 等^[11]、Sarret 等^[12]、Schlekat^[13] 等的研究成果,认为这一趋势与糖和蛋白质中对金属离子的活性吸附点数量和吸附点位活性大小有关,金属离子可能首先占据多糖中活性吸附点,饱和后再与蛋白质中活性吸附点位结合.另外,EPS 对 2 种金属离子的吸附率随着投加量的增加而增加,而吸附量却随之减少的趋势.这可能是由于 EPS 量的增加,造成体系总质量增加,从而降低了

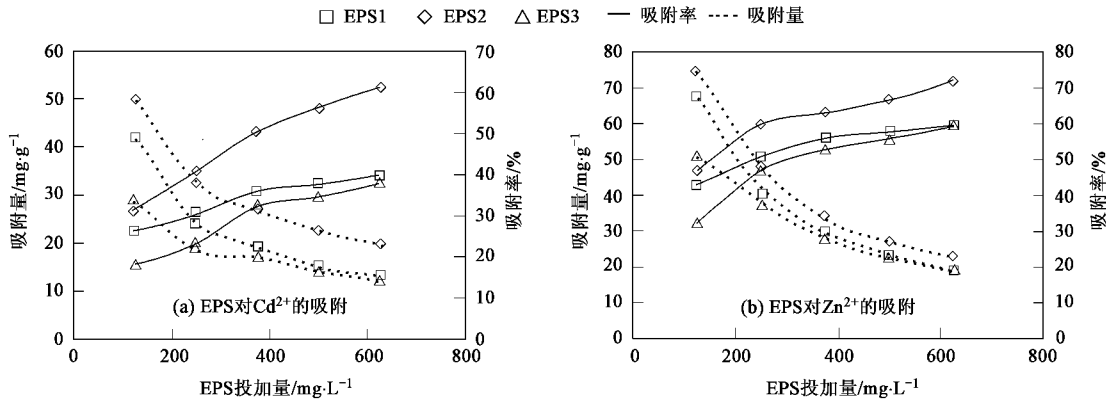


图 1 EPS 投加量对吸附 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的影响

Fig.1 Effect of EPS dosage on Cd²⁺ and Zn²⁺ adsorption

EPS 活性点位在溶液中的比表面积和参与反应的官能团浓度造成,此外 EPS 中各静电相互作用及反应基团间的相互干扰等也促成了这一趋势.

2.3 初始 pH 对吸附效果的影响

pH 值是影响生物吸附剂吸附重金属的重要因素之一^[14],考虑到碱性条件下金属离子易生成氢氧化物沉淀,干扰吸附效果,本试验在 pH < 7.0 条件下进行.Cd²⁺ 或 Zn²⁺ 溶液初始 pH 值均用 NH₃·H₂O 和 HNO₃ 调节至 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0, EPS 投加量

分别为 375 mg/L 和 250 mg/L,装有 Cd²⁺ 的样品振荡 120 min,装有 Zn²⁺ 的样品振荡 60 min.考察 pH 值改变对吸附效果的影响.

如图 2 所示,3 种 EPS 对 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附量均随 pH 值升高而上升, pH 7 时 EPS1、EPS2 和 EPS3 对 Cd²⁺ 的吸附量分别为 20、28 和 20 mg/g,比 pH 3 时高出了 34%、33%和 53%;对 Zn²⁺ 的吸附量分别为 50、55 和 47 mg/g,比 pH 3 高出了 48%、39%和 69%.

分析认为,EPS 含有大量羧基、羟基等活性官能

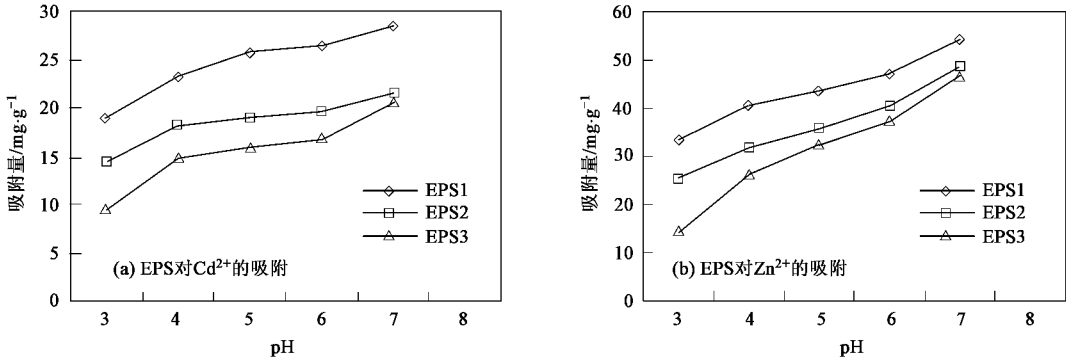


图 2 pH 对 EPS 吸附 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的影响

Fig.2 Effect of initial pH on Cd²⁺ and Zn²⁺ adsorption

团,pH 值控制过低,溶液中的 H⁺ 会占据大量这样的活性吸附点位^[15],阻止阳离子与吸附活性点之间的接触,H⁺ 与被吸附阳离子之间的竞争吸附作用导致吸附效果不佳.相对于 Cd²⁺ 的吸附,pH 对 Zn²⁺ 的吸附影响更大.这可能是 EPS 吸附 Cd²⁺、Zn²⁺ 的主要官能团不同造成的,其中吸附 Zn²⁺ 的官能团受 H⁺ 的影响较大.此外,对同一种金属的吸附中,EPS3 受 pH 影响曲线较另 2 种 EPS 变化大,说明 EPS 中蛋白

质吸附重金属受 pH 的影响干扰较大,与蛋白质中富含的氨基等基团随 pH 的理论变化趋势一致.

2.4 吸附时间影响

Cd²⁺ 或 Zn²⁺ 溶液初始 pH 值调节至 6.0 ± 0.1, EPS 投加量分别为 375 mg/L 和 250 mg/L,于 10、20、30、40、60、90、120、180、240、360、480 min 时取样,考察吸附时间对吸附效果的影响.

EPS 吸附 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 过程中,吸附效率随时间

的变化如图 3 所示.3 种 EPS 对 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附均在 0~30 min 阶段吸附很快,在 30 min 处,Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 吸附量占其总吸附量的 80% 以上,此后经历慢速吸附过程,并于 60 min 时达到吸附平衡.

分析认为,胞外聚合物是一种非活性体,它对金属离子的吸附主要通过络合、螯合、离子交换等物理-化学作用,官能团通过这种方式同重金属结合不需

要耗费大量的能量,反应进行得很快.已有一些报道说明生物吸附有一个快速吸附阶段.苏春彦等^[16]研究发现胞外多糖和胞外蛋白质对镉的吸附在前 30 min 内进行很快.吕英等^[17]研究胞外聚合物吸附水中 Cu²⁺ 也发现存在一个 8 min 的快速吸附阶段.Blackwell 等^[18]研究 *Saccharomyces cerevisiae* 吸附镉离子时也发现一个快速吸附阶段.

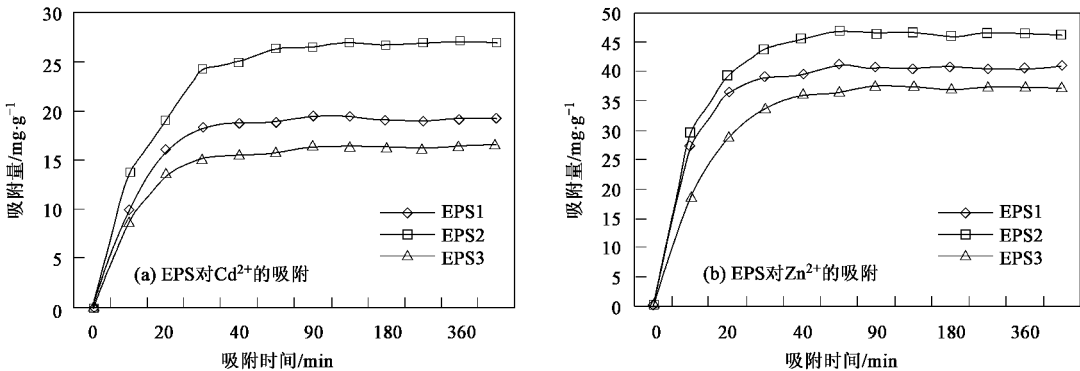


图 3 吸附时间对 EPS 吸附 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的影响
Fig.3 Effect of time on Cd²⁺ and Zn²⁺ adsorption

2.5 吸附动力学分析

根据 Anoop 等^[19]和 Gulay 等^[20]的研究,上述吸附容量随时间的变化可用拟二阶线性方程进行拟合,其形式为:

t / (Q_t - Q) = 1 / (kQ^2) + t / Q

式中,t:吸附时间, min; Q_t: t 时刻 EPS 对重金属的吸附量, mg/g; k:吸附速率, g/(mg•min); Q:平衡吸附容量, mg/g.

拟合参数求解结果如表 2.从中可以看出,3 种

EPS 对 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附随时间的变化可很好地用拟二阶线性方程来描述,以 EPS2 对金属的平衡吸附容量为最高,EPS1 对 2 种重金属的吸附速率最快,考虑 EPS1 含糖量最高,这一趋势意味着 EPS 中多糖对重金属的吸附速度较蛋白质快,而 EPS2 对 Cd²⁺、Zn²⁺ 的平衡吸附容量最高,可能是由于多糖对重金属的吸附属于可逆反应,当 EPS 中糖和蛋白质在一定范围时才能获得最大重金属吸附容量,关于 EPS 吸附重金属的机制尚需进一步研究.

2.6 吸附等温线分析

表 2 不同 EPS 作用下重金属吸附动力学参数对比

Table 2 Compare of kinetic parameters for heavy metal adsorption by varied EPS

重金属	EPS1			EPS2			EPS3		
	Q	k	R ²	Q	k	R ²	Q	k	R ²
Cd ²⁺	19.3	0.022 5	0.999 7	27.3	0.009 00	0.999 6	16.6	0.018 12	0.999 8
Zn ²⁺	40.8	0.015 7	0.999 9	46.5	0.015 16	0.999 8	37.6	0.008 87	0.999 7

取 40 mL 质量浓度为 5、10、20、30、40、50 mg/L Cd²⁺ 或 Zn²⁺ 于一系列 150 mL 聚乙烯瓶中,调节溶液初始 pH 值为 6.0±0.1,EPS 投加量均为 375 mg/L.装有 Cd²⁺ 的样品振荡 120 min,装有 Zn²⁺ 的样品振荡 60 min.考察 EPS 对 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 吸附的热力学特征.

吸附等温线见图 4.分别用 Freundlich 和

Langmuir 方程进行拟合分析,结果列于表 3.拟合结果表明,在本实验研究范围内,Freundlich 和 Langmuir 方程均可很好地描述 3 种 EPS 对 Cd²⁺、Zn²⁺ 的吸附过程.Freundlich 方程为经验公式,其中 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的特征常数 N>1,属于 Giles 分类的 L-型曲线,说明 2 种金属同 EPS 之间存在多种作用方式.方程中的 K 表示吸附剂对吸附质的吸附强度,EPS 对 Zn²⁺ 的

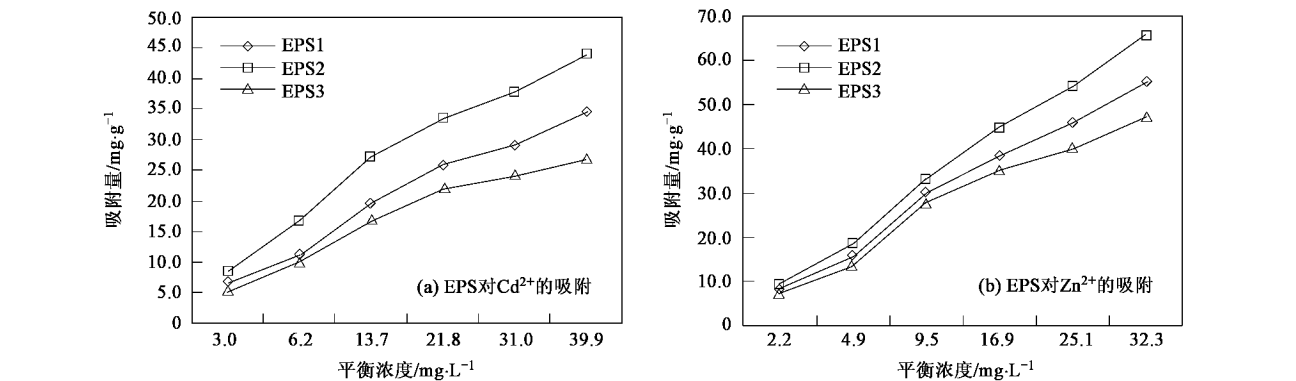


图 4 不同来源 EPS 吸附 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 热力学特征分析

Fig.4 Adsorption isotherm of Cd²⁺ and Zn²⁺ by EPS from different sources

EPS		Freundlich 方程			Langmuir 方程		
		ln Q = ln K + (1/N) lnc			1/Q = 1/Q _{max} + 1/(KQ _{max}) • 1/c		
		K	N	R ²	Q _{max}	K	R ²
EPS1	Cd	7.220 3	1.888 9	0.964 7	55.56	0.062 15	0.981 9
	Zn	8.088 1	1.922 3	0.982 3	99.01	0.069 61	0.991 7
EPS2	Cd	3.582 3	1.564 9	0.991 3	46.17	0.059 44	0.996 7
	Zn	5.754 6	1.663 7	0.986 4	81.97	0.059 02	0.998
EPS3	Cd	2.947 3	1.596 4	0.973 3	43.48	0.045 68	0.997 3
	Zn	4.840 4	1.622 1	0.969 1	73.53	0.052 29	0.990 8

吸附强度大于 Cd²⁺ .

在 Langmuir 方程中,吸附常数 $Q_{\max}$ 和 K 反映了吸附剂的吸附能力、吸附剂与金属离子结合的稳定性、吸附受溶液金属离子浓度影响程度以及与吸附剂的亲和力.3 种 EPS 的吸附热力学方程拟合系数均表明 EPS 对 Zn²⁺ 的吸附稳定性、吸附能力和亲和力均比对 Cd²⁺ 的吸附强.EPS 对 Cd²⁺、Zn²⁺ 最大吸附量 $Q_{\max}$ 和 K 的大小顺序为 EPS1 > EPS2 > EPS3. EPS1 吸附稳定性、吸附能力和亲和力最强,EPS3 最差.通过 3 种 EPS 成分的分析可知,单位量 EPS 内的糖含量大小为:EPS1 > EPS2 > EPS3,这就表明 EPS 吸附 Cd²⁺、Zn²⁺ 过程中糖的作用要大于蛋白质,糖所含的官能团易于同金属离子结合.

3 结论

(1)3 种活性污泥胞外聚合物对 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 吸附特性良好,在初始质量浓度为 20 mg/L 条件下,最佳 pH 值均为 6,EPS 最佳投加量分别为 375 mg/L 和 250 mg/L,此时,EPS1 对 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 吸附量分别约为 19.5 mg/g 和 40.5 mg/g,EPS2 吸附率约为 27 mg/g 和 47.5 mg/g,EPS3 吸附率约为 17 mg/g 和 37 mg/g.

(2)3 种 EPS 对 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附过程可分为 2 个阶段:快速吸附和吸附平衡阶段,其中快速吸附阶段的吸附量均占其总吸附量的 80% 以上,并都在较短的时间内达到吸附平衡;动力学拟合结果表明,EPS1 对 2 种重金属的吸附速率最快,而 EPS2 对 Cd²⁺、Zn²⁺ 的平衡吸附容量最高.

(3)Freundlich 和 Langmuir 方程均可描述 3 种 EPS 对 Cd²⁺、Zn²⁺ 的吸附过程,方程参数拟合结果表明,2 种金属同 EPS 之间存在多种作用方式;3 种 EPS 对 Zn²⁺ 的吸附稳定性、吸附能力和亲和力均比对 Cd²⁺ 的吸附强;EPS1 吸附稳定性、吸附能力和亲和力最强,EPS3 最差,表明 EPS 吸附 Cd²⁺、Zn²⁺ 过程中糖的作用要大于蛋白质.

参考文献:

[1] Fukushi K, Kato S, Antsuki T, *et al.* Isolation of copper binding proteins from activated sludge culture [J]. Water Science and Technology, 2001, 44: 453-459.

[2] 董德明,康春莉,李忠华.天然水中细菌胞外聚合物对重金属的吸附规律[J].吉林大学学报(理学版),2003,41(1): 94-96.

[3] 潘响亮,王建龙,张道勇,等.硫酸盐还原菌混合菌群胞外

- 聚合物对 Zn^{2+} 的吸附和机理[J]. 环境科学研究, 2005, **18** (6): 53-55.
- [4] Zhang D Y, Wang J L, Pan X L. Cadmium sorption by EPSs produced by anaerobic sludge under sulfate-reducing conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **138**: 589-593.
- [5] Sterritt R M, Brown M J, Lester J N. Metal removal by adsorption and precipitation in the activated sludge process [J]. Environ Pollut, 1981, **24**: 313-323.
- [6] Liu Y, Lam M C, Fang H H P. Adsorption of heavy metals by EPS of activated sludge[J]. Water Science and Technology, 2001, **43** (6): 59-66.
- [7] Dumaz B, Sanin F D. Effect of carbon to nitrogen ratio on the composition of microbial extracellular polymers in activated sludge [J]. Water Science and Technology, 2001, **144**(10):221-229.
- [8] Brown M J, Laser J N. Composition of bacterial extracellular polymers extraction methods [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1980, **40**(2): 179-186.
- [9] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with folin phenol reagent[J]. J Biol Chem, 1951, **193**: 265-275.
- [10] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. Anal Chem, 1956, **28**: 350-356.
- [11] Rudd T, Sterritt R M, Lester J N. Formation and conditional stability constants of complexes formed between heavy metals and bacterial extracellular polymers[J]. Wat Res, 1984, **18**: 379-384.
- [12] Sarret G, Manceau A, Spadini L *et al.* Structural determination of Zn and Pb binding sites in *Penicillium chrysogenum* cell walls by EXAFS spectroscopy [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 1648-1655.
- [13] Schlekot C E, Decho A W, Chandler G T. Sorption of cadmium to bacterial extracellular polymeric sediment coatings under estuarine conditions[J]. Environ Tox Chem, 1998, **17**: 1867-874.
- [14] Liehr S K. Effect of pH on metals precipitation in denitrifying biofilms [J]. Water Science Technology, 1995, **32**(8): 179-183.
- [15] 郑蕾,田禹,孙德智. pH 值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(7):1507-1511.
- [16] 苏春彦,康春莉,郭平,等. 天然水优势菌胞外聚合物及主要成分对 Cd^{2+} 的吸附特征[J]. 应用化学, 2006, **23**(11): 1185-1189.
- [17] 吕英,张鋆,孙宝盛. 胞外聚合物对水中 Cu^{2+} 的吸附研究 [J]. 工业用水与废水, 2005, **36**(5): 36-38.
- [18] Blackwell K L, Tobin J M. Cadmium accumulation and its effects on intracellular ion pools in a brewing strain of *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 1999, **23**: 204-208.
- [19] Anoop K, Viraraghavan T, Cullimore D. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger* [J]. Bioresource Technology, 1999, **70**:95-104.
- [20] Gulay B, Adil D, Sema B, *et al.* Entrapment of *Lentinus sajorcaju* into ca-alginate gel beads for removal of $\text{Cd}(\text{II})$ ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis [J]. Microchemical Journal, 2002, **72**:63-76.