

Cd(II)胁迫下 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 变化特性及其吸附性能研究

严晓红^{1,2*}, 王丽³, 石益广³, 叶红¹, 陈明月³, 何伟³, 梅嘉鑫³

(1. 武汉交通职业学院, 湖北 武汉 430065; 2. 武汉理工大学土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430070;
3. 中国建筑第四工程局有限公司, 广东 广州 510665)

摘要:采用不同浓度 CdSO₄ 胁迫培养铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*), 探究其对胞外聚合物(EPS)吸附特性的影响及在 Cd(II) 去除中的应用潜力。结果显示, 50 mg/g CdSO₄ 胁迫效果最佳, EPS 产量达 136.23 mg/g, 蛋白质含量增至 104.67 mg/g (提升 125.29%), 吸附量升至 212.81 mg/g (增长 25.52%)。胁迫后 EPS 中色氨酸、酪氨酸类荧光物质增加, 苯丙氨酸等氨基酸含量显著上升, C—O/C—N 与 C=O 比例提高, 共同促进吸附性能。EPS 的吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 模型, 理论最大吸附量达 666.67 mg/g, 且对 Cd(II) 亲和性优于 Zn(II)。研究表明, 胁迫后 EPS 吸附性能显著增强, 在重金属治理中具有应用潜力。

关键词: *Pseudomonas aeruginosa*; EPS; CdSO₄; 胁迫

中图分类号: X172; X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0141-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.024

Characteristics of *Pseudomonas aeruginosa* EPS under Cd(II) stress and the mechanism of adsorption performance

YAN Xiao-hong^{1,2*}, WANG Li³, SHI Yi-guang³, YE Hong¹, CHEN Ming-yue³,
HE Wei³, MEI Jia-xin³

(1. Wuhan Technical College of Communication, Wuhan 430065, China;

2. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

3. China Construction Fourth Engineering Division Co., Ltd., Guangzhou 510665, China)

Abstract: *Pseudomonas aeruginosa* was cultured under stress with different concentrations of CdSO₄ to investigate the effects on the adsorption characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) and its application potential in Cd(II) removal. The results demonstrated that the optimal stress effect was achieved at the CdSO₄ concentration of 50 mg/g. Correspondingly, the yield of EPS reached 136.23 mg/g, the protein content increased to 104.67 mg/g (an increase of 125.29%), and the adsorption capacity rose to 212.81 mg/g (an increase of 25.52%). After stress induction, the contents of tryptophan and tyrosine-like fluorescent substances, as well as multiple amino acids including phenylalanine in EPS were significantly elevated. Meanwhile, the proportions of C—O/C—N and C=O functional groups increased, which jointly facilitated the improvement of adsorption performance. The adsorption process conformed to the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model, with a theoretical maximum adsorption capacity of 666.67 mg/g. Additionally, EPS exhibited higher affinity for Cd(II) than for Zn(II). This study verified that the adsorption performance of EPS was remarkably enhanced after CdSO₄ stress, enabling it to possess promising application prospects in heavy metal pollution remediation.

Key words: *Pseudomonas aeruginosa*; EPS; CdSO₄; stress

胞外聚合物(EPS)是微生物分泌的生化大分子聚合物,由蛋白质、多糖、DNA组成,含有一COOH、—OH等官能团,对重金属具有优异的吸附性能^[1]。近年来,EPS作为新兴吸附剂受到学者关注。微生物分泌EPS受营养元素、温度、金属离子等条件影响。这些条件均可视为胁迫因素。Krishnamurthy等^[2]发现在5g/L蔗糖和30g/L酵母提取物的培养条件下,*Bacillus cereus* KMS3-1可以分泌大量

EPS,其产量高达8.9g/L。此外,也有研究发现,温度的升高可以提高 *Ochrobactrum* sp. EPS的产量^[3]。在所有影响因素中,重金属离子是一个特殊的胁迫因素,它不仅影响EPS的特性,也是EPS吸附的对象,因此受到广泛关注。Zeng等^[4]采用0~16mg/L Cd(II)胁迫 *Bacillus* sp.S3,其EPS产量呈现先增后减的趋势,并在8mg/L胁迫浓度下达到最大值(60.67mg/g),较未胁迫时提高了67.60%。

收稿日期:2025-08-05;修回日期:2026-04-03

基金项目:湖北省人力资源和社会保障厅项目(ZJH202201);湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目(B2021520)

作者简介:严晓红(1972-),女,硕士,副教授,研究方向为绿色建筑与环保,通讯联系人,113087110@qq.com。

当前关于革兰氏阳性菌在重金属胁迫下产生 EPS 的研究较为广泛,而针对革兰氏阴性菌的研究相对较少。*Pseudomonas aeruginosa* 是一种革兰氏阴性菌,常见于污水处理系统中,以其丰富的 EPS 分泌能力著称。目前对 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 的研究主要集中在探讨不同胁迫因素对 EPS 产量的影响,以及 EPS 对重金属吸附性能。例如,Chug 等^[5]研究了不同 pH 和温度对 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 产量和吸附性能的影响;Vimalnath 等^[6]研究了不同 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 成分对 Pb(II) 的吸附性能。但是关于定向调控 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 的产量及其吸附特性,以及采用 HPLC 进一步分析 EPS 蛋白质中氨基酸,并将其与 EPS 吸附量相联系的研究还鲜见报道。

本研究以 *Pseudomonas aeruginosa* 为实验对象,探究 CdSO₄ 对 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 产量、吸附性能及其化学特性的影响。采用高效液相色谱(HPLC)、三维荧光光谱(3D-EEM)等表征手段对 EPS 进一步分析,阐明 EPS 蛋白质中的官能团对吸附性能的影响。此外,本研究还探索了不同条件下 EPS 的吸附性能,为 CdSO₄ 胁迫下革兰氏阴性菌产生 EPS 及其在重金属吸附和废水处理中的应用提供了实验数据支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

本实验菌种为铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*),购自广东省微生物菌种保藏中心,经活化后用甘油保存在-20℃环境中。

本实验使用的试剂均为分析纯。

LB 培养基:取氯化钠、蛋白胨和酵母粉,溶于超纯水中,调节 pH 至 7.2 后,分装到锥形瓶中,经高压灭菌后冷却备用。

模拟废水:15 mg/L Cd(II) 溶液

1.2 培养

将解冻后的 *Pseudomonas aeruginosa* 转移至 LB 培养基中,在 37℃ 下培养 24 h 活化。将活化后的菌液接种至含有 0~100 mg/L CdSO₄ 的 LB 培养基中,于 37℃ 下胁迫培养 24 h。

1.3 EPS 提取和测定

本论文采用加热法提取菌株 EPS^[7],得到的 EPS 保存在-18℃环境中。

采用考马斯亮蓝^[8]、硫酸蒽酮法^[9]和二苯胺法^[10]测定 EPS 蛋白质、多糖和核酸将离心后得到的

沉淀置于烘箱,在 60℃ 的环境中烘干 12 h 后置于天平,得到菌体的干重。

1.4 表征分析

采用 FLS1000 型荧光分光光度计分析 EPS 的主要成分;采用安捷伦 1260 HPLC 仪分析 EPS 蛋白质中的氨基酸;采用 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)仪分析 EPS 官能团;采用 ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪分析 EPS 元素化学形态。

1.5 吸附实验及分析

1.5.1 吸附实验

将 EPS 置于 Cd(II) 溶液吸附 2 h 后,转移至透析袋,置于超纯水中透析,用火焰原子吸收分光光度计测定透析液中的重金属。

吸附公式如式(1)所示。

$$Q = (CV - C'V')/m \quad (1)$$

式中, Q 为 EPS 吸附量,mg/g EPS; C 为重金属离子浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; C' 为透析液重金属离子浓度,mg/L; V' 为透析液体积,L; m 为 EPS 质量,g。

1.5.2 常规因素对 EPS 吸附能力影响

在其他条件不变下,EPS 分别在溶液 pH 为 3.0~8.0 中吸附 2 h,研究 pH 对 EPS 吸附能力的影响。

在其他条件不变下,EPS 分别在 10、20、30、40、50℃ 环境中吸附 2 h,研究温度对 EPS 吸附能力的影响。

以 15 mg/L Zn(II) 的干扰因素,在其他条件不变下,EPS 分别吸附 1、2、4、6、10、15、20、30、50、80、120、180、240 min,探究 Zn(II) 对 EPS 吸附能力的影响。

1.5.3 吸附动力学

EPS 分别吸附 1、2、4、6、10、15、20、30、50、80、120、180 和 240 min,并用动力学模型拟合,准一级动力学和准二级动力学公式如式(2)、式(3)所示。

$$1/Q_t = k_1/(Q_e t) + 1/Q_e \quad (2)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (3)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量,mg/g; Q_t 为 t 时吸附量,mg/g; t 为时间,min; k_1 为准一级反应动力学速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级反应动力学速率常数,g/(mg·min)。

1.5.4 吸附等温模型

EPS 在 10、15、20、30、50、70、100 mg/L 的 Cd(II) 溶液分别吸附 2 h,并用吸附等温模型拟合,Langmuir 吸附等温式如式(4)所示。

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m K_L) + C_e/Q_m \quad (4)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时 Cd(II) 浓度, mg/L; Q_m 为最大吸附量, mg/g; K_L 为平衡常数, L/mg; k_f 、 n 为 Freundlich 常数。

Freundlich 吸附等温式如式(5)所示。

$$Q_e = kC_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, Q_e 为吸附量, mg/g; k 为常数, g/L; C_e 为重金属离子浓度, mg/L; $1/n$ 为吸附指数。

2 结果与讨论

采用 CdSO_4 作为胁迫剂, 在 0~100 mg/L 浓度下对 *Pseudomonas aeruginosa* 进行胁迫培养。50 mg/L Cd(II) 胁迫后得到的 EPS 记为 Cd-EPS, 空白样记为 Control-EPS。

2.1 CdSO_4 胁迫对 *Pseudomonas aeruginosa* 生长情况的影响

不同浓度 CdSO_4 胁迫对 *Pseudomonas aeruginosa* 生长的影响见图 1。当菌株未经 CdSO_4 胁迫时, 干重为 0.99 g/L。随着 CdSO_4 胁迫浓度的增加, 菌株的干重逐渐降低。当胁迫浓度为 100 mg/L 时, 菌株干重降至 0.55 g/L, 较未胁迫时降低了 44.44%, 表明 CdSO_4 对 *Pseudomonas aeruginosa* 的生长具有显著的抑制效应。因此本实验采用 0~100 mg/L 的胁迫浓度进行探究。

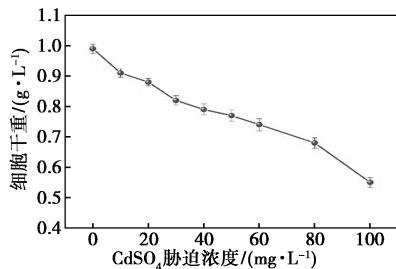
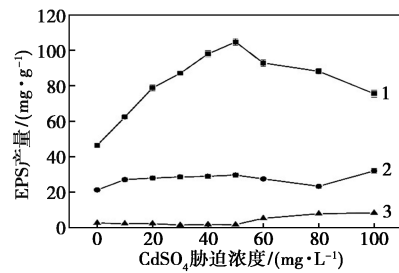


图 1 CdSO_4 胁迫下 *Pseudomonas aeruginosa* 的干重

2.2 CdSO_4 胁迫对 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 组分的影响

图 2 为不同浓度 CdSO_4 胁迫下, EPS 组分与含量的变化。在 CdSO_4 浓度为 0 mg/L 时, 菌株 EPS 产量为 70.52 mg/g。经 CdSO_4 胁迫后, EPS 产量呈先增后减的趋势。当 CdSO_4 浓度为 50 mg/L 时, EPS 的产量达到峰值, 为 136.23 mg/g, 较胁迫前增加了 93.18%。此时蛋白质增幅最显著, 从胁迫前的 46.46 mg/g 增加到 104.67 mg/g, 增幅达 125.29%。

EPS 是微生物产生的用于抵御外界不利环境的



1—蛋白质; 2—多糖; 3—核酸

图 2 CdSO_4 胁迫下 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 组分含量的变化

保护性物质^[11]。 CdSO_4 对 *Pseudomonas aeruginosa* 而言是有害的, 因此菌株会分泌更多的 EPS 保护细胞。当 CdSO_4 浓度超过一定阈值, 其毒性效应可能会超过 EPS 的抵御性能, 干扰微生物的物质转运与生物合成过程, 导致 EPS 产量下降。

2.3 EPS 吸附性能分析

图 3 为不同胁迫条件下得到的 EPS 对 Cd(II) 的吸附能力。随 CdSO_4 浓度增加, EPS 的吸附量先增后减。当胁迫浓度为 50 mg/L 时, EPS 的吸附量达到 212.81 mg/g, 较胁迫前增加了 25.52%。当胁迫浓度为 100 mg/L 时, EPS 吸附量为 163.97 mg/g, 较胁迫前降低了 3.29%, 其原因是高浓度胁迫后得到的 EPS, 金属离子可以通过静电相互作用与蛋白质的氨基酸侧链相互作用, 可能会改变蛋白质的构象, 并随后通过引起蛋白质的变性、聚集或沉淀来改变其活性位点的方向, 从而影响其吸附能力。结合 2.2 的实验结果, CdSO_4 胁迫后的蛋白质变化最大, 因此猜测蛋白质是决定 EPS 吸附能力的因素。

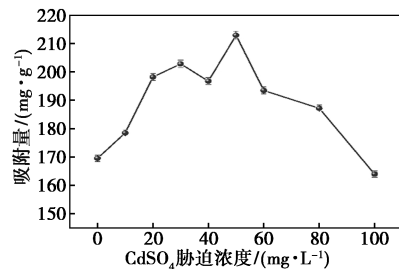
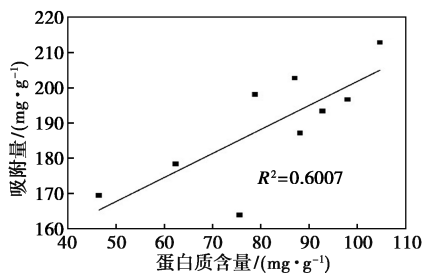


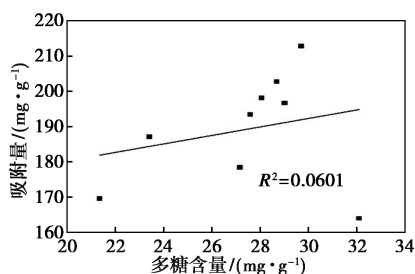
图 3 CdSO_4 胁迫下 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 的吸附能力

图 4 为 EPS 蛋白质和多糖与吸附量的相关性分析结果, 可以得出 EPS 的吸附量和蛋白质含量成明显的线性关系, 说明在吸附过程中, EPS 中的蛋白质起到主导作用。原因可能是 CdSO_4 的胁迫促使蛋白质中的官能团浓度上升, 进而 EPS 吸附点位增

加,提高 EPS 的吸附能力。



(a) 蛋白质含量与吸附量

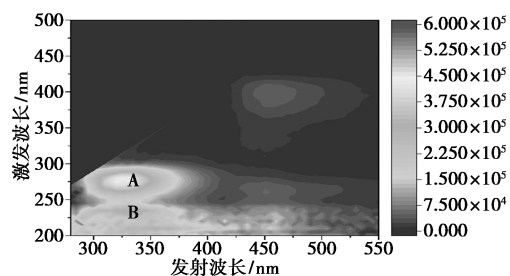


(b) 多糖含量与吸附量

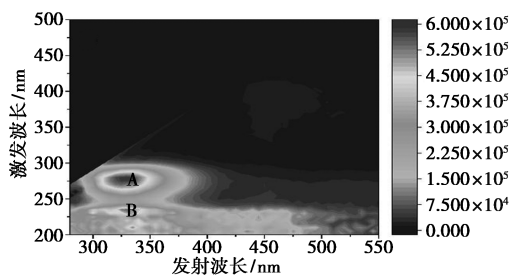
图 4 相关性分析

2.4 荧光物质分析

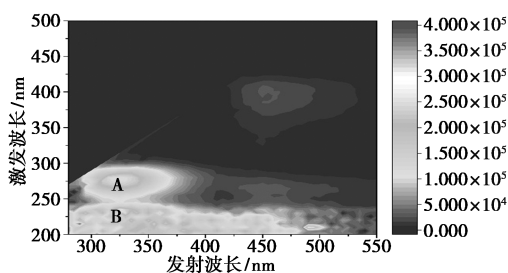
图 5 和表 1 为胁迫前后 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 的 3D-EEM 分析结果。由图表可知, EPS 存在 2 个峰:位于激发波长(E_x)和发射波长(E_m)分别为 275 nm 和 335 nm 处的色氨酸荧光物质(A 峰)以及位于 E_x 和 E_m 分别为 235 nm 和 335 nm 处的酪氨酸类荧光物质(B 峰)^[12]。EPS 含量与荧光强度成正比。胁迫后 A 峰和 B 峰的强度增强,说明羧基、氨基等负电子官能团增加。因此, CdSO_4 胁迫后可以有效改变 EPS 的组分,提供更多吸附位点。



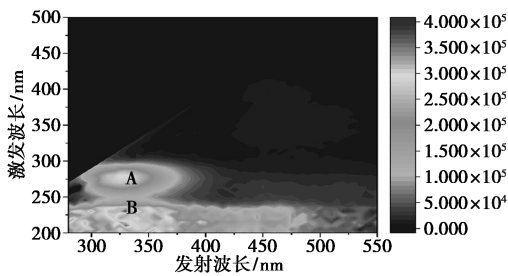
(a) Control-EPS



(b) Cd-EPS



(c) 吸附后 Control-EPS



(d) 吸附后 Cd-EPS

图 5 EPS 的 3D-EEM 谱图

表 1 EPS 荧光强度

峰	峰信息				物质
	Control-EPS	Cd-EPS	吸附后 Control-EPS	吸附后 Cd-EPS	
A	275/335, 4.1×10^5	275/335, 5.5×10^5	280/330, 2.9×10^5	280/325, 3.1×10^5	色氨酸荧 光物质
B	235/335, 3.5×10^5	235/335, 5.0×10^5	230/325, 3.2×10^5	230/330, 3.4×10^5	酪氨酸类 荧光物质

EPS 吸附 Cd(II) 后,峰 A 的强度比峰 B 下降幅度更大,说明色氨酸荧光物质在吸附过程中发挥更重要作用。有研究表明,光谱的红移与羰基、羟基等物质有关,而蓝移是由于耦合的芳香族部分分解造成^[13]。吸附重金属后,峰 A 分别沿 E_x 轴红移,沿 E_m 轴蓝移,峰 B 沿 E_x 和 E_m 轴蓝移,表明 EPS 在吸附过程中的各组分发挥不同的作用。

2.5 氨基酸分析

图 6 为胁迫前后 EPS 氨基酸的比较。经胁迫

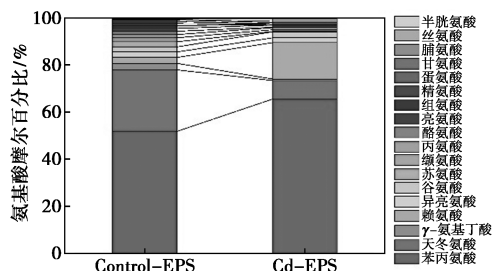


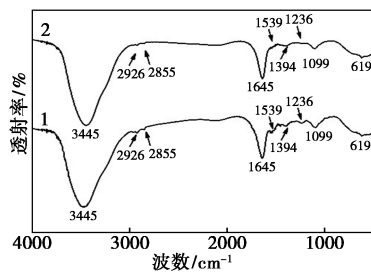
图 6 胁迫前后 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 氨基酸组成

后,天冬氨酸和精氨酸占比下降,而丝氨酸、谷氨酸、脯氨酸、赖氨酸和苯丙氨酸占比提高。从组成成分看,苯丙氨酸是组成 EPS 的主要成分,占 50% 以上,其次是天冬氨酸, γ -氨基丁酸,赖氨酸,异亮氨酸和谷氨酸。

先前研究表明,氮胁迫后,苯丙氨酸含量增加,可提高小球藻对 Cd(II) 的吸附能力^[14];赖氨酸可通过 α -氨基实现与 Co(I) 配位^[15];脯氨酸可作为金属螯合剂保护小球藻抵御重金属^[16]。谷氨酸和丝氨酸可通过自身侧链与其他原子结合,且与 Cu(II) 具有较高稳定常数^[17]。因此,上述氨基酸含量的提高,或构成 EPS 吸附效能提升的根本驱动。

2.6 官能团分析

图 7 为胁迫前后 EPS 官能团的变化,可以看出胁迫前后的 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 存在以下官能团:3445 cm^{-1} 处是蛋白质 N—H 键^[13],2926 cm^{-1} 处是 C—H 基团^[18],2855 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2$ 脂肪基不对称拉伸振动的吸收峰^[19],1645 cm^{-1} 处是 C=O/C—N 键^[20],1539 cm^{-1} 处是 N—H 弯曲和 C—N 拉伸^[21],1394 cm^{-1} 处是酰胺 II 的 C=O 对称拉伸^[22],1236 cm^{-1} 处是与酰胺 III 的 C—N 有关^[22],1099 cm^{-1} 是 C—OH 和 C—O 键^[22],619 cm^{-1} 处为不饱和键^[23]。



1—Control-EPS; 2—Cd-EPS

图 7 EPS 红外光谱图

红外光谱强度反映官能团浓度。Cd-EPS 的谱峰强度变强,说明官能团数量增加。尤其是 1645 cm^{-1} 和 1394~1406 cm^{-1} 的峰增强最显著,说明经胁迫后, EPS 中 C=O 的数量增加。因此,经 CdSO₄ 胁迫后, EPS 蛋白质的增加,能提供更多官能团与重金属螯合,提高 EPS 的吸附性能。

2.7 元素结构形态分析

2.7.1 C 谱分析

图 8 与表 2 为胁迫前后 EPS 的 C 元素化学形态和含量变化。

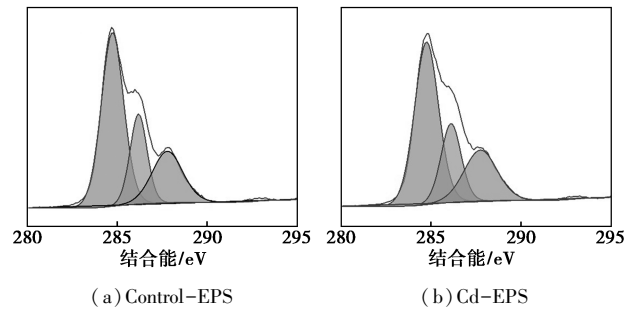


图 8 EPS C 1s 谱分析

表 2 EPS C 1s 谱分析

谱峰	Control-EPS		Cd-EPS		官能团	文献
	结合能/eV	比例/%	结合能/eV	比例/%		
1	284.73	55.87	284.75	54.35	C—C/C—H	[24]
2	286.18	21.79	286.11	22.28	C—N/C—O	[24]
3	287.78	22.34	287.75	23.37	C=O	[25]

作为构成 EPS 的主要元素, C 元素的化学状态主要有以下 3 种:位于 284.73~284.75 eV 的 C—C/C—H 键,286.11~286.18 eV 的 C—O/C—N 键以及 287.75~287.78 eV 的 C=O 键^[24-25]。谱峰面积可反映 EPS 中官能团的含量。根据表 2, 经胁迫后, EPS 中的 C—C/C—H 键减少,说明 C 元素存在 C—C/C—H 键断裂,形成常见于蛋白质中的 C—O/C—N 键和 C=O 键,其与重金属有较好结合能力。表明经胁迫后,菌株可以产生含有更多蛋白质的 EPS。

2.7.2 O 谱分析

图 9 和表 3 为胁迫前后 EPS O 元素的化学形态和含量变化。

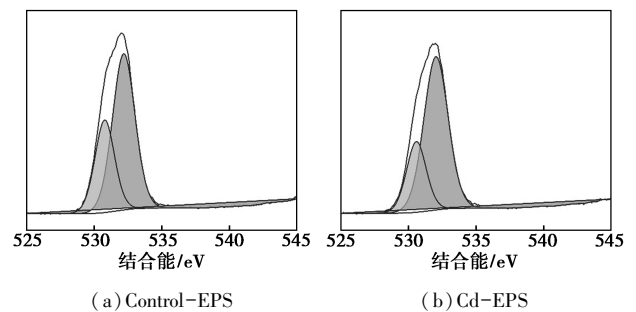


图 9 EPS O 1s 谱分析

表 3 EPS O 1s 谱分析

谱峰	Control-EPS		Cd-EPS		官能团	文献
	结合能/eV	比例/%	结合能/eV	比例/%		
1	530.78	34.21	530.58	27.29	C—O—C/C—OH	[26]
2	532.10	65.79	532.04	72.71	C=O	[27]

EPS 中 O 元素的化学状态有两种^[26-27]: 位于 530.58 ~ 530.78 eV 的 C—O—C/C—OH 和位于 532.04 ~ 532.10 eV 处的 C=O。通过对比, C=O 的含量上升。说明经 CdSO₄ 胁迫后, C—O 键转化为更有利于与重金属结合的 C=O 键, 提高 EPS 吸附性能。

2.8 常规因素对 *Pseudomonas aeruginosa* EPS 吸附能力的影响

2.8.1 pH 对 EPS 的影响

不同 pH 对两种 EPS 吸附能力的影响见图 10。

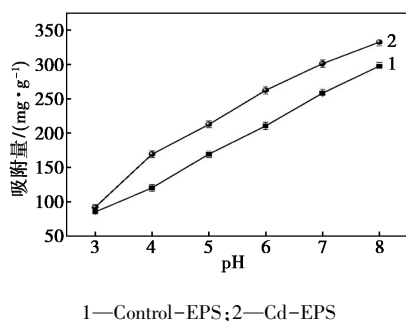


图 10 pH 对 EPS 的影响

当 pH 为 3 时, Control-EPS 和 Cd-EPS 对 Cd(II) 的吸附量最低, 分别为 85.26、92.25 mg/g EPS。当 pH 达到 8 时, Control-EPS 和 Cd-EPS 的吸附量达到 297.58、332.54 mg/g EPS, 较 pH 为 3 时提高了 212.32、240.29 mg/g EPS。同时 Cd-EPS 增幅大于 Control-EPS, 表明 Cd-EPS 受 pH 影响较大。

在低 pH 条件下, 由于溶液中存在大量的 H(I), 与 Cd(II) 竞争 EPS 的吸附位点, 因此 EPS 吸附量较低。随 pH 的提高, 结合点位由于官能团的去质子化而暴露出来, Cd(II) 占据更多的活性点位。因此, EPS 吸附量增大。

2.8.2 温度对 EPS 的影响

不同温度对 EPS 吸附能力的影响见图 11。

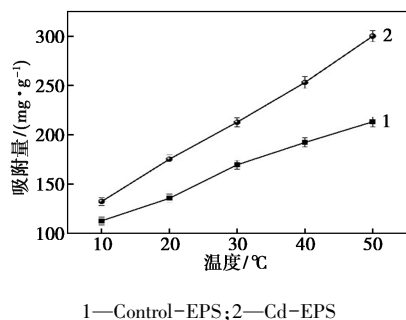


图 11 温度对 EPS 的影响

随溶液温度的升高, 两种 EPS 的吸附量增加。

当温度为 10℃ 时, 两种 EPS 对 Cd(II) 的吸附量为 112.60 mg/g EPS 和 132.26 mg/g EPS。当温度达到 50℃ 时, 两种 EPS 的吸附量达到 213.26 mg/g EPS 和 300.26 mg/g EPS。这是因为温度的升高, 粒子布朗运动加快, EPS 与 Cd(II) 的接触几率提高。在实验温度范围内, Cd-EPS 对 Cd(II) 的吸附效果均优于 Control-EPS。

2.8.3 吸附动力学

图 12 为 EPS 在不同吸附时间下吸附能力的变化。EPS 对 Cd(II) 的吸附量随接触时间的增加而增加。Control-EPS 和 Cd-EPS 在 0~20 min 快速吸附(148.60 mg/g 和 168.29 mg/g), 然后速率减慢, 并在 50 min 达到平衡。可以看出, 在任一时刻, Cd-EPS 的吸附性能优于 Control-EPS。

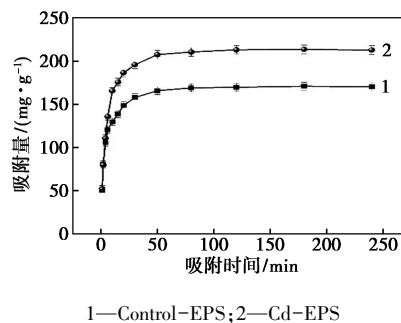


图 12 吸附时间对 EPS 的影响

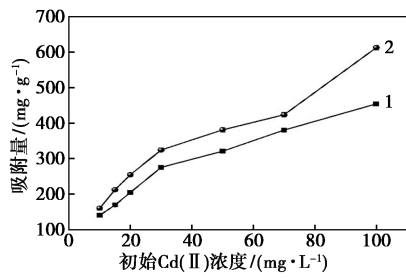
表 4 为动力学模型拟合结果, 可以得出准二级动力学模型对 EPS 有更高拟合效果, 说明 EPS 的吸附过程为化学吸附过程且得到的 Q_e 更加接近实验值。同时 Cd-EPS 的 k_2 值大于 Control-EPS, 说明 Cd-EPS 更快得到吸附平衡。

表 4 动力学速率方程参数

EPS 种类	准一级模型			准二级模型		
	$Q_e / (mg \cdot g^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$Q_e / (mg \cdot g^{-1})$	$k_2 / [(mg \cdot min)^{-1}]$	R^2
Control-EPS	169.49	2.3559	0.9964	172.41	0.0022	0.9999
Cd-EPS	212.77	3.1489	0.9959	217.39	0.0015	0.9999

2.8.4 吸附等温模型

初始浓度下 EPS 吸附量的变化见图 13。两种 EPS 的吸附量随初始浓度的增加而增加。Control-EPS 和 Cd-EPS 对 Cd(II) 的吸附量从 10 mg/L 时的 140.45、160.55 mg/g 增加到 100 mg/L 时的 454.29、612.59 mg/g。此外, Cd-EPS 的增幅都高于 Control-EPS。



1—Control-EPS; 2—Cd-EPS

图 13 初始浓度对 EPS 的影响

为进一步探究吸附剂与吸附质之间的相互作用,本论文采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对上述数据进行拟合。由表 5 可知,两种模型对 EPS 都有很好的拟合性,且 Langmuir 模型拟合度更高,说明 EPS 对 Cd(II) 的吸附是以单分子层吸附实现的,分子间的作用力忽略不计。两种 EPS 理论最大吸附量为 500 mg/g 和 666.67 mg/g EPS,说明 EPS,尤其是胁迫的 EPS,是一种优秀的重金属吸附剂。

表 5 等温线模型常数

EPS 种类	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	k	$1/n$	R^2
Control-EPS	500.00	0.6624	0.9928	188.75	0.4569	0.9872
Cd-EPS	666.67	0.5484	0.9819	230.86	0.4866	0.9668

表 6 为不同种类 EPS 对 Cd(II) 的吸附情况,可以看出,Cd-EPS 相比于其他 EPS 吸附剂具有更好的重金属吸附性能,表明 Cd-EPS 是一种潜在的优质吸附剂。

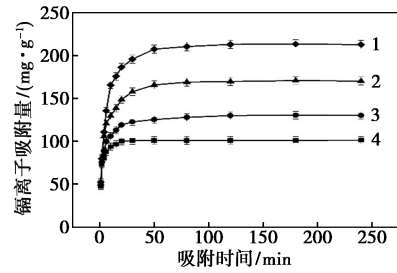
表 6 不同种类 EPS 对 Cd(II) 的吸附情况

EPS 来源	pH	温度/ ℃	最大吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	文献
<i>Azotobacter</i>	6.0	25	15.18	[28]
Activated sludge	7.0	25	2.25	[29]
<i>Aspergillus fumigatus</i>	7.0	25	85.50	[13]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	5.0	30	666.67	本论文

2.8.5 竞争吸附对 EPS 吸附性能的影响

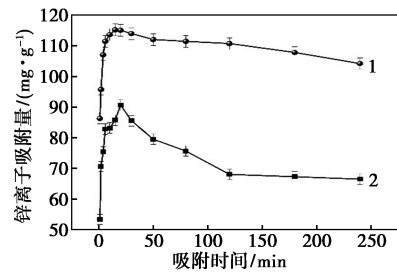
在 Zn(II) 干扰下,吸附时间对 EPS 吸附 Cd(II) 的影响见图 14。

针对 Cd(II),两种 EPS 的吸附量均随时间的推进增加,最后进入平台期,整体趋势与单金属的情况类似,吸附量较单金属略低,可以看出 Zn(II) 对 EPS 吸附能力的抑制作用。针对 Zn(II),吸附刚开始时,EPS 吸附量均随时间的推进增加,但达到最大



1—Cd-EPS(双金属); 2—Control-EPS(双金属);
3—Cd-EPS(单金属); 4—Control-EPS(单金属)

(a) 吸附时间对 EPS 吸附 Cd(II) 的影响



1—Cd-EPS; 2—Control-EPS

(b) 吸附时间对 EPS 吸附 Zn(II) 的影响

图 14 Zn(II) 干扰下,吸附时间对 EPS 吸附能力的变化

吸附量后逐渐减少,出现解吸。这是因为 EPS 对 Cd(II) 有更高的亲和性。吸附刚开始时,EPS 上的位点充足,Cd(II) 和 Zn(II) 共同吸附在 EPS 上,随着吸附的进行,EPS 位点不足,此时亲和性更高的 Cd(II) 将 Zn(II) 置换下来,出现 Zn(II) 解吸现象。这是因为金属离子的水合能和与 EPS 的官能团共同造成的结果。一方面,两种金属的结合能 Cd(II) (1807 kJ/mol) < Zn(II) (2046 kJ/mol),水合能较低的重金属更容易与结合的 H_2O 分子并转化为裸离子,然后与 EPS 的官能团结合;另一方面,EPS 富含更易于 Cd(II) 形成稳定的共价键的 $\text{C}=\text{O}$,而用于吸附 Zn(II) 的磷酸基团较少^[30]。

3 结论

(1) 随 CdSO_4 浓度增大,*Pseudomonas aeruginosa* EPS 产量呈现先增后减的趋势,蛋白质含量变化最明显。 CdSO_4 胁迫浓度为 50 mg/L 时,胁迫效果最好,EPS 产量和蛋白质含量达到 136.23 mg/g 和 104.67 mg/g ,较胁迫前增加了 93.18% 和 125.29% 。随 CdSO_4 胁迫浓度增大,EPS 对 Cd(II) 的吸附力也呈现先增后减的趋势,当 CdSO_4 为 50 mg/L 时,达到 212.81 mg/g ,较胁迫前增加了 25.52% 。

(2) 表征结果表明,胁迫后色氨酸、酪氨酸类芳

光物质和 C—O/C—N、C=O 等官能团的含量增加,是 EPS 吸附能力提高的原因。

(3) 模型拟合结果显示,2 种 EPS 吸附 Cd(II) 符合准二级模型和 Langmuir 模型,理论最大吸附量分别为 500 mg/g 和 666.67 mg/g EPS。

(4) 在竞争吸附中,EPS 对 Cd(II) 的亲合性高于 Zn(II)。

参考文献

- [1] Kunacheva C, Stuckey D C. Analytical methods for soluble microbial products (SMP) and extracellular polymers (ECP) in wastewater treatment systems: A review [J]. *Water Research*, 2014, 61: 1-18.
- [2] Krishnamurthy M, Uthaya C J, Thangavel M, et al. Optimization, compositional analysis, and characterization of exopolysaccharides produced by multi-metal resistant *Bacillus cereus* KMS3-1 [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 227: 115396.
- [3] Kilic N K, Doenmez G. Environmental conditions affecting exopolysaccharide production by *Pseudomonas aeruginosa*, *Micrococcus* sp., and *Ochrobactrum* sp. [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/3): 1019-1024.
- [4] Zeng W, Li F, Wu C, et al. Role of extracellular polymeric substance (EPS) in toxicity response of soil bacteria *Bacillus* sp. S3 to multiple heavy metals [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2020, 43(1): 153-167.
- [5] Chug R, Mathur S, Kothari S L, et al. Maximizing EPS production from *Pseudomonas aeruginosa* and its application in Cr and Ni sequestration [J]. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 2021, 26: 100972-100977.
- [6] Vimalnath S, Subramanian S. Studies on the biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution using extracellular polymeric substances (EPS) of *Pseudomonas aeruginosa* [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 172: 60-67.
- [7] 连泽阳, 杨佐毅, 宋卫锋, 等. 外源 Cd(II) 胁迫 *Alcaligenes faecalis* 过程中阴离子对 EPS 产量及其特性的影响 [J]. *环境科学学报*, 2022, 42(4): 81-90.
- [8] Zhang B, Sun B S, Jin M, et al. Extraction and analysis of extracellular polymeric substances in membrane fouling in submerged MBR [J]. *Desalination*, 2008, 227: 286-294.
- [9] Raunkjær K, Hvitved-Jacobsen T, Nielsen P H. Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater [J]. *Water Research*, 1994, 28(2): 251-262.
- [10] Sun Y, Clinkenbeard K D, Clarke C, et al. *Pasteurella haemolytica* leukotoxin induced apoptosis of bovine lymphocytes involves DNA fragmentation [J]. *Veterinary Microbiology*, 1999, 65: 153-166.
- [11] Harimawan A, Ting Y P. Investigation of extracellular polymeric substances (EPS) properties of *P. aeruginosa* and *B. subtilis* and their role in bacterial adhesion [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 146: 459-467.
- [12] Guo X J, He L S, Li Q, et al. Investigating the spatial variability of dissolved organic matter quantity and composition in Lake Wuliang-suhai [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 62: 93-101.
- [13] Yin Y R, Hu Y Y, Xiong F. Sorption of Cu(II) and Cd(II) by extracellular polymeric substances (EPS) from *Aspergillus fumigatus* [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2011, 65(7): 1012-1018.
- [14] Chia M A, Lombardi A T, Melão M G G, et al. Combined nitrogen limitation and cadmium stress stimulate total carbohydrates, lipids, protein and amino acid accumulation in *Chlorella vulgaris* (Trebouxiophyceae) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 160: 87-95.
- [15] Ishida N, Okubo A, Kawai H, et al. Interaction of amino acids with transition metal ions in solution (I) solution structure of L-lysine with Co(II) and Cu(II) ions as studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1980, 44(2): 263-270.
- [16] Mehta S K, Gaur J P. Heavy-metal-induced proline accumulation and its role in ameliorating metal toxicity in *Chlorella vulgaris* [J]. *New Phytologist*, 1999, 143(2): 253-259.
- [17] Murphy J M, Powell B A, Brumaghin J L. Stability constants of bio-relevant, redox-active metals with amino acids: The challenges of weakly binding ligands [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 412: 213253.
- [18] Franco F D, Tranchida G, Pupillo D, et al. Effect of *E. coli* biofilm formation and removal on passive films on AISI 316L during fermentation processes [J]. *Corrosion Science*, 2021, 185: 109430-109439.
- [19] Wei L L, Xia X H, Zhu F Y, et al. Dewatering efficiency of sewage sludge during Fe²⁺-activated persulfate oxidation: Effect of hydrophobic/hydrophilic properties of sludge EPS [J]. *Water Research*, 2020, 181: 115903-115914.
- [20] Shou W, Kang F, Lu J. Nature and value of freely dissolved EPS ecosystem services: Insight into molecular coupling mechanisms for regulating metal toxicity [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(2): 457-466.
- [21] Zhao W Q, Walker S L, Huang Q Y, et al. Contrasting effects of extracellular polymeric substances on the surface characteristics of bacterial pathogens and cell attachment to soil particles [J]. *Chemical Geology*, 2015, 410: 79-88.
- [22] Shi Y J, Liu Y. Evolution of extracellular polymeric substances (EPS) in aerobic sludge granulation: Composition, adherence and viscoelastic properties [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128033-128042.
- [23] Li K, Wei D, Yan T, et al. Responses of soluble microbial products and extracellular polymeric substances to the presence of toxic 2,6-dichlorophenol in aerobic granular sludge system [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 183: 594-600.
- [24] Xu S Q, Jiang Q. Surface modification of carbon fiber support by ferrous oxalate for biofilm wastewater treatment system [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 194: 416-424.
- [25] Yan S J, Cai Y G, Li H Q, et al. Enhancement of cadmium adsorption by EPS-montmorillonite composites [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1509-1518.
- [26] Lin D, Ma W T, Jin Z X, et al. Interactions of EPS with soil minerals: A combination study by ITC and CLSM [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 138: 10-16.
- [27] Szczeń A, Czemińska M, Jarosz-Wilkolazka A. Calcium carbonate formation on mica supported extracellular polymeric substance produced by *Rhodococcus opacus* [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 242: 212-221.
- [28] Joshi P M, Juwarkar A A. In vivo studies to elucidate the role of extracellular polymeric substances from *Azotobacter* in immobilization of heavy metals [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(15): 5884-5889.
- [29] Comte S, Guibaud G, Baudu M. Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) resulting from activated sludge according to their type: Soluble or bound [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(4): 815-823.
- [30] Liu W, Zhang J S, Jin Y J, et al. Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by extracellular polymeric substances extracted from aerobic granular sludge: Efficiency of protein [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(2): 1223-1232. ■