

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.05.009

李杨, 周丽, 杜辉辉, 等. Cd(II)与As(V)在一株土壤细菌 *Delftia* sp.上的共吸附研究. 土壤, 2020, 52(5): 935–940.

Cd(II)与As(V)在一株土壤细菌 *Delftia* sp.上的共吸附研究^①

李 杨^{1,2}, 周 丽^{1,2}, 杜辉辉^{1,2*}, 刘玉玲^{1,2}, 杨蕊嘉^{1,2}, 雷 鸣^{1,2}, 铁柏清^{1,2}

(1 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2 湖南省灌溉水源水质污染净化工程技术研究中心, 长沙 410128)

摘 要: 本研究利用宏观批吸附试验、电位滴定及光谱学手段探讨 Cd(II) 与 As(V)在一株土壤细菌(*Delftia* sp.)表面的共吸附特点和机制。结果表明: *Delftia* sp. 细菌表面富含羧基、磷酸基、氨基和羟基等官能团, 解离常数(pK_a)分别为 4.57、7.04、8.22 和 10.45; 当 $pH < 5$ 时, Cd(II) 在复合体系的吸附量大于单一体系, $pH > 5$ 时, Cd(II) 在复合和单一体系吸附量差异不大; 在 $pH 2 \sim 9$ 范围内, As(V) 在复合体系的吸附量都小于单一体系; 细菌表面的羧基和少量氨基参与了 Cd、As 在细菌表面的络合反应, 且 Cd、As 会在这些位点发生竞争作用。本研究证实, 土壤 pH 是影响 Cd、As 在微生物表面共吸附的重要因素。

关键词: 土壤细菌; 镉; 砷; 复合污染; 共吸附

中图分类号: S153.3 **文献标志码:** A

Co-adsorption of Cd(II) and As(V) to Soil Bacterium *Delftia* Sp.

LI Yang^{1,2}, ZHOU Li^{1,2}, DU Huihui^{1,2*}, LIU Yuling^{1,2}, YANG Ruijia^{1,2}, LEI Ming^{1,2}, TIE Boqing^{1,2}

(1 College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2 Hunan Engineering & Technology Research Center for Irrigation Water Purification, Changsha 410128, China)

Abstract: In this study, batch adsorption experiment coupled with potentiometric titration and spectroscopy techniques were applied to investigate the co-adsorption mechanisms of Cd(II) and As(V) to a soil bacterium *Delftia* sp. The results showed that carboxyl, phosphoryl, amino and hydroxyl groups abound in bacterial surfaces, with dissociation constant (pK_a) of 4.57, 7.04, 8.22 and 10.45, respectively; Batch results showed that the adsorption of Cd in binary system was larger than that in single system at $pH < 5$, whereas no significant difference was found at $pH > 5$; For As(V), the presence of Cd inhibited as adsorption over the whole pH ranges (2–9). XPS results demonstrated that carboxyl and amine groups participated in the complexation of heavy metals on bacterial surfaces, and Cd and As may compete with each other on the adsorption sites. This study confirmed that soil pH is an important factor affecting the co-adsorption of Cd and As on microbial surface.

Key words: Soil bacteria; Cadmium; Arsenic; Combined pollution; Co-adsorption

细菌是土壤中数量最多、分布最广泛的微生物种群, 可占土壤微生物总量的 70% ~ 90%^[1–2]。细菌及其胞外分泌物(extracellular polymeric substances, EPS)包括糖类、蛋白质、核酸和脂类等组分, 富含大量官能团^[3], 因此对微量金属元素有很强的吸附能力, 并能进一步调控其生物地球化学循环过程^[4]。近年来, 土壤重金属污染问题日益突出, 而微生物在污染土壤修复领域具有很大的潜力和应用前景^[5–6]。为进一步制定合理的微生物修复策略, 必须深入理解重金属元素在细菌表面的吸附和固定机制^[7]。

关于细菌对阳离子如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附

研究已有很多报道。学者普遍认为, 细胞壁和 EPS 表面的羧基、磷酸基、胺基、巯基和羟基等含氧官能团是最主要的吸附位点^[8–10]。这些官能团的解离常数(pK_a)不同, 因此在不同 pH 下对重金属的吸附贡献有较大差异, 如 Boyanov 等^[11]报道在 $pH < 4.4$ 时, 磷酸基发挥主导作用, 随着 pH 升高, 羧基的作用更大。此外, 重金属浓度也影响吸附过程, 在低浓度时 Cd 优先结合在巯基上, 在中高浓度时 Cd 主要结合在羧基和磷酸基上^[12]。

相较于研究较多的金属阳离子, 关于 As、Sb 等类金属元素在细菌表面吸附的研究还很缺乏。这主要

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41907015)和中国博士后科学基金面上项目(2019M662782)资助。

* 通讯作者(duhuihui@hunau.edu.cn)

作者简介: 李杨(1998—), 女, 湖南沅陵人, 本科生, 主要从事土壤污染化学研究。E-mail: 1974389767@qq.com

是因为 As、Sb 在环境中多以含氧酸根形式存在,与细菌存在静电斥力,因此吸附量少,机理表征难度大。但少数研究发现 As(III, V)可与红球菌(*Rhodococcus* sp.)和节杆菌(*Arthrobacter* sp.)的羧基、羟基和氨基发生部分络合反应^[13-14]。

重金属往往以复合污染形式存在^[15],由于元素特性截然相反,重金属和类金属的复合污染原理非常复杂,治理难度更大。在我国南方污染区, Cd、As 复合污染最为典型^[16-18],因此有必要理清 Cd、As 在土壤胶体界面的共吸附特点和机制。但近年来研究多关注纯矿物体系^[19-21],缺乏 Cd、As 在微生物体系共吸附行为的认识。

本研究选取一株土壤细菌 *Delftia* sp.^[22],该细菌筛选自 Cd、As 复合污染土壤,通过批吸附试验、电位滴定及 X-射线光电子能谱探讨 Cd(II)、As(V)在细菌表面的共吸附特点和机制,探究是否存在协同或竞争作用,明确 Cd、As 结合官能团。本研究结果对于预测 Cd、As 在土壤微界面的化学行为有一定指导意义,为污染土壤的生物修复提供一定理论支撑。

1 材料与方法

1.1 土壤细菌

本研究所用细菌为一株革兰氏阴性土壤细菌 *Delftia* sp.^[22],分离自湖南省株洲市霞湾地区某冶炼厂周边表层土壤(0~20 cm, pH 约为 6.5)。该土壤为多金属复合污染, Cd、As 浓度高达 253 和 147 mg/kg。细菌采用 Luria-Bertani 培养基(酵母粉 5 g/L, 蛋白胨 10 g/L, 氯化钠 10 g/L, pH 约为 7)进行扩大培养至指数后期,离心(4 000 g)收集菌体,并用 0.01 mol/L NaCl 电解质洗涤 3 次后悬浮。取 1 ml 细菌悬液,在 60 °C 烘箱中烘干直至恒重,计算细菌悬液的浓度(mg/L)。

1.2 批吸附试验

Cd、As 母液分别由 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_3AsO_4 (分析纯)配置。批吸附试验在一系列 50 ml 塑料离心管中进行:依次加入一定体积的细菌、重(类)金属和电解质(0.01 mol/L NaCl)溶液,控制总体积为 30 ml,最终细菌浓度为 0.1 g/L,金属浓度为 0.2 mmol/L。设置 3 个体系:单一 Cd、单一 As 以及 Cd-As 复合(摩尔比为 1)。将悬液 pH 调节为 2~9,并放置于震荡摇床中反应 12 h,吸附设置 3 个平行。吸附反应结束后,将悬液离心,上清液过 0.2 μm 滤膜后,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定 Cd、As 浓

度,初始浓度与平衡浓度的差值计算 Cd、As 吸附量。收集离心管底部胶状物,冷冻干燥后,进行 X-射线光电子能谱表征。

1.3 表征分析

将新鲜培养的细菌用 25 ml/dm² 戊二醛原位固定,并用乙醇多级脱水,在扫描电子显微镜(SEM, Quanta F250, Germany)上观察其形貌。

为获取细菌表面位点种类和浓度,进行自动电位滴定表征。滴定试验在 Metrohm titrator 836 自动电位滴定仪上进行,滴定前通入氮气排除滴定杯中的 CO₂,随后先用 0.1 mol/L HNO₃ 滴定体系 pH 至 3,稳定 30 min 后,再用 0.1 mol/L NaOH 滴定体系至 pH 10 左右。利用 FITEQL4.0 软件中的非静电模型(non-electrostatic model)拟合滴定数据,获得官能团种类和浓度。

X-射线光电子能谱(XPS)测定在 Thermo ESCA-LAB 250XI 电子光谱仪进行。采集 C 1s 和 N 1s 高分辨图谱,用 XPSPEAK41 软件拟合 XPS 光谱, C 1s(标准峰位约 284.8 eV)用来校正峰位。

2 结果与讨论

2.1 细菌形貌和表面位点

图 1 为 *Delftia* sp. 细菌的电镜图谱,该细菌为杆状,长度约为 2~3 μm 。细菌完整、表面光滑,且没有明显的疏松结合态胞外分泌物(LB-EPS),因此重金属的吸附可能主要发生在细菌细胞壁表面。

为了获得细菌表面位点种类和浓度,开展了电位滴定试验。结果如图 2 所示,横坐标为 pH,纵坐标为质子消耗量(total H⁺, mol/L),可间接代表细菌的总位点浓度。细菌在 pH 3~10 范围内的缓冲性较强,不同 pH 点斜率不同,代表细菌表面不同位点(官能团)的质子化。我们通过非静电模型拟合滴定数据可知,细菌表面主要有 4 种位点,分别是羧基、磷酸基、氨基和羟基,其对应的 pK_a 分别为 4.57、7.04、8.22 和 10.45(图 2),相似的官能团种类也在其他细菌种类中发现^[8, 23]。对比 4 个官能团浓度发现,羟基浓度最高为 6.08 mmol/g,氨基最低为 0.87 mmol/g,羧基(2.05 mmol/g)和磷酸基(2.52 mmol/g)浓度介于两者之间。必须指出的是:由于不同位点的解离常数(pK_a)不同,因此 pH 会影响金属离子与官能团的结合顺序,例如在较低 pH 时,易解离的羧基可能发挥主导作用。此外我们发现,在 pH 3 时细菌表面电荷量约为 -0.001 5 mmol/g,表明细菌的等电点应该在 pH 3 以下。

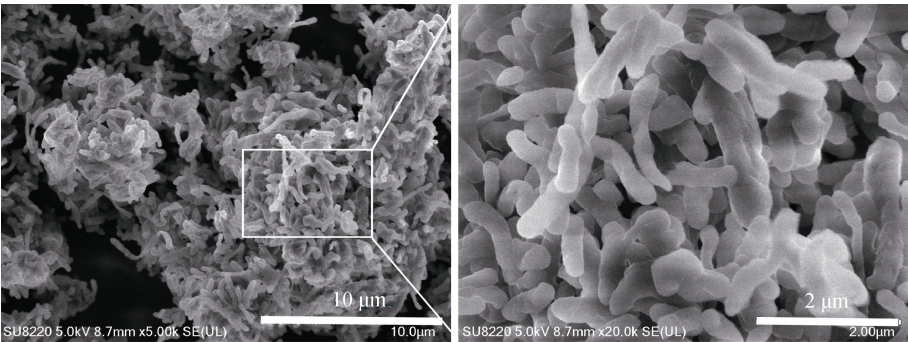


图 1 *Delftia* sp. 细菌的扫描电镜图谱
Fig. 1 SEM image of *Delftia* sp.

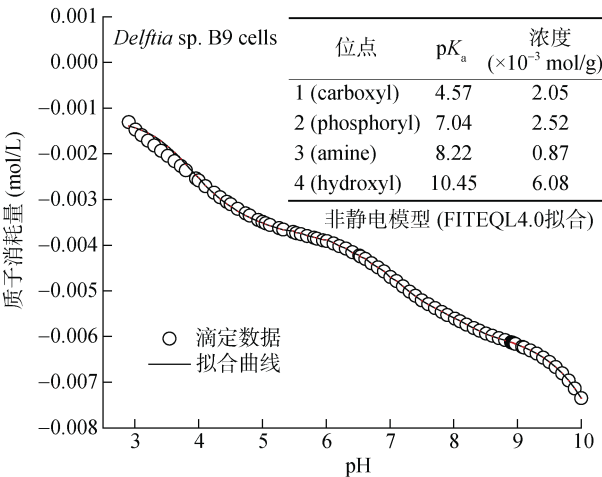


图 2 *Delftia* sp.细菌的电位滴定图谱及模型拟合
Fig. 2 Potentiometric titration curve and model fit for *Delftia* sp.

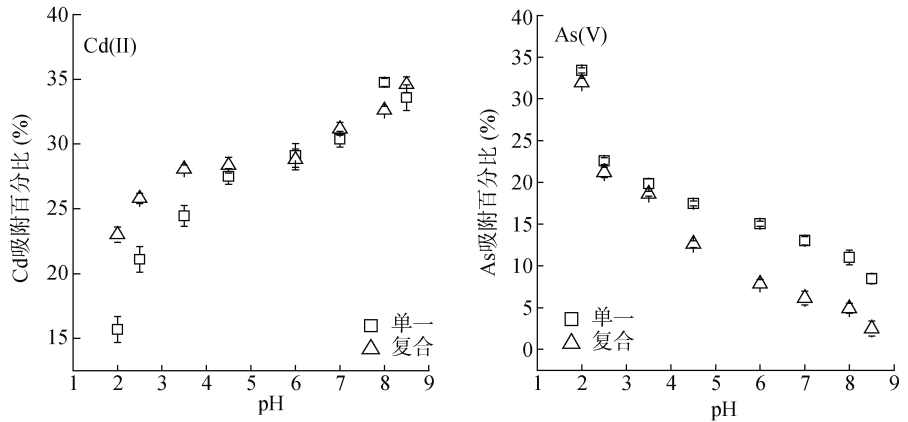
2.2 Cd、As 的宏观吸附

图 3 为 Cd(II)与 As(V)在细菌表面的吸附量随 pH 的变化。从总吸附趋势看，Cd(II) 的吸附量随 pH 升高而升高，而 As(V)的吸附量随 pH 升高而下降。这一趋势是由离子特性所决定的：在溶液中，Cd(II) 以阳离子(Cd²⁺)形式存在，而 As(V) 以砷酸根阴离子

(AsO₄³⁻)存在，随着 pH 升高，吸附体系负电性增加，两种元素吸附量随 pH 变化截然相反。

对 Cd 而言，当 pH<5 时，Cd-As 复合体系中的吸附量大于单一体系；当 pH>5 时，吸附量没有显著区别。其原因可能是：在较低 pH 时，As(V) 在细菌表面吸附量很大(图 3)，而 AsO₄³⁻ 的吸附使细菌体系的负电性增加，因此 Cd²⁺ 与细菌的静电作用力增强，促进 Cd(II) 的吸附；随着 pH 升高，Cd(II) 与细菌表面官能团的络合作用占主导，因此受静电力的影响不显著。与之相反，As(V) 在复合体系中的吸附量小于单一体系，且在较高 pH 时更显著。其原因可能是由于电荷性质相反，AsO₄³⁻ 阴离子与细菌不存在静电吸附，可能主要通过络合作用结合，虽然 Cd 的吸附使体系负电性下降，但对络合作用几乎无影响；在高 pH 时，Cd 与细菌表面位点的亲和力可能强于 As，从而抑制 As 吸附。

因此，上述结果表明只有在强酸(pH<5)环境中，As(V) 促进微生物吸附 Cd(II)，在一般土壤环境中 (pH>5)，As 对 Cd 的吸附几乎无影响；而 Cd 抑制 As 在微生物上的固定。



(试验条件：细菌浓度 0.1 g/L，金属浓度为 0.2 mmol/L，背景电解质为 0.01 mol/L NaCl)

图 3 Cd、As 在 *Delftia* sp.细菌上的吸附结果
Fig. 3 Adsorption of Cd(II) and As(V) to *Delftia* sp.

2.3 XPS 分析

利用 X-射线光电子能谱(XPS)分析 Cd 与 As 在细菌表面的微观结合机制。图 4 为 *Delftia* sp. 吸附重金属前后的 C 1s 高分辨图谱, 碳分为 3 个主要组分: 能量位于约 288.0 eV 处为 C=O/O=C-O, 主要包括羧

基、酯基; 能量位于约 286.2 eV 处为 C-(O, N), 为醇、氨和酰氨; 能量位于约 284.5 eV 处为 C-(C, H), 猜测为脂质或氨基酸的侧链^[24-25]。*Delftia* sp. 吸附 Cd、As 前后不同组分的相对含量(峰面积)发生了明显变化, 意味着这些组分参与了 Cd、As 的络合反应。

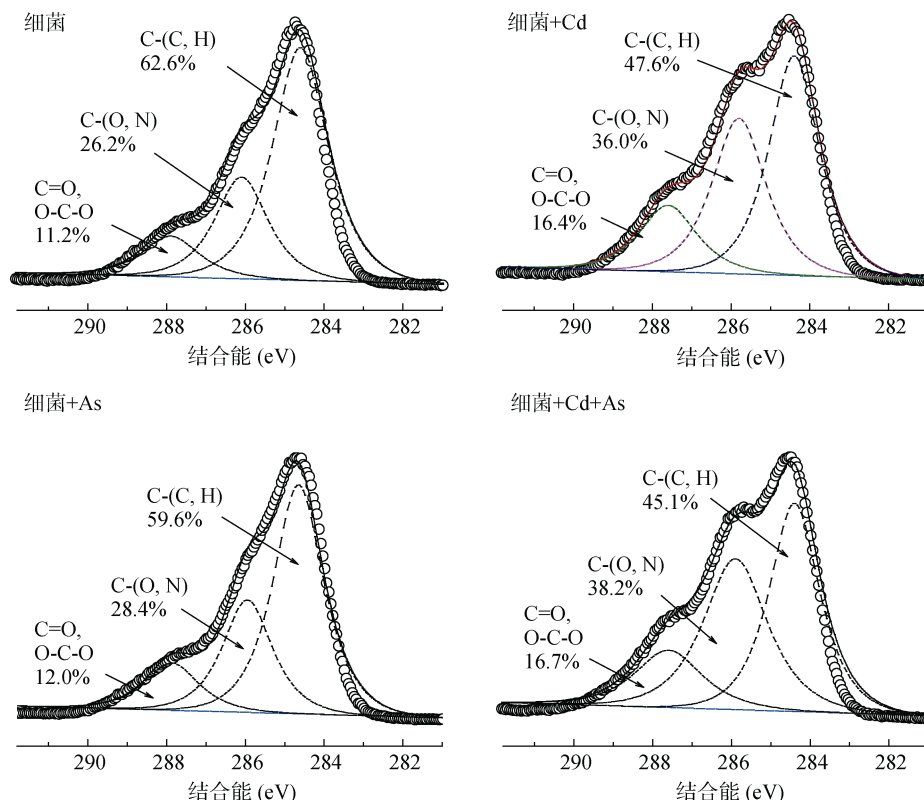


图 4 *Delftia* sp. 细菌吸附 Cd(II) 及/或 As(V) 前后的 C 1s XPS 高分辨光谱
Fig. 4 High-resolution C 1s XPS spectra of *Delftia* sp. before and after binding of Cd(II) and/or As(V)

纯细菌在能量约为 288.0、286.2 和 284.5 eV 处组分所占比例分别约为 11.2%、26.2% 和 62.6%(图 4); 当细菌吸附 Cd 后, 三者比例变为约 16.4%、36.0% 和 47.6%(图 4), 表明羧基和氨基参与了 Cd 的络合; 当细菌吸附 As 后, 羧基和氨基组分所占比例也有略微增加, 但变化不大, 可能主要因为 As 的吸附量远小于 Cd, 造成光谱变化不明显; 当细菌吸附 Cd 和 As 后, 三者比例变为约 16.7%、38.2% 和 45.1%, 羧基和氨基组分的显著增加, 意味着在 Cd、As 复合系统中, 羧基和氨基参与了重金属的吸附。

进一步分析 N 1s XPS 图谱, 结果如图 5 所示。N 主要分为两类组分, 分别是非质子化氨基(Nnonpr), 位于约 400 eV 处, 以及质子化氨基(Npr), 位于约 401.3 eV 处。纯细菌质子化氨基只占 2.4%, 这主要是因为氨基 pK_a 较高, 在 pH 6.5 时只有极少部分产

生质子化。当细菌吸附 Cd、As 后, 质子化氨基组分都有不同程度增加, 这意味着少部分氨基参与了 Cd、As 的络合反应, 进一步验证了上述 C 1s 结果。

2.4 环境意义

虽然土壤中细菌种类繁多, 且有革兰氏阳性和阴性, 它们在细胞壁成分如磷壁酸、肽聚糖、脂多糖组成上有显著区别。但已有研究报道, 革兰氏阳性菌和阴性菌在表面官能团组成上有非常高相似性, 都富含羧基、氨基、磷酸基、羟基和巯基^[3], 这些官能团是重金属吸附的主要位点。前人也有报道革兰氏阳性菌(枯草芽孢杆菌)和阴性菌(希瓦氏菌)对 Cd 的吸附位点相似, 都为羧基、磷酸基和巯基^[12], 因此本文 *Delftia* sp. 细菌结果可在一定程度上反映一般土壤微生物吸附规律。此外, 虽然 *Delftia* sp. 细菌与其他已报道的细菌相比, 表面 EPS 较少, 但 Cd、As 在微生物表

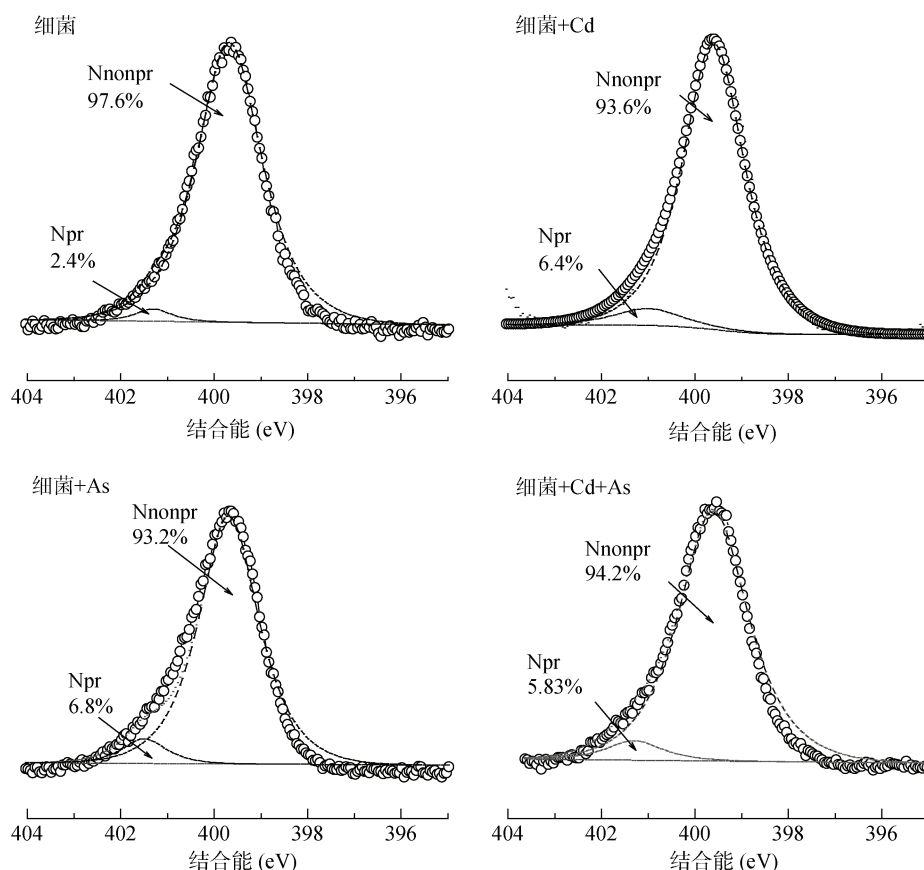


图 5 *Delftia* sp. 细菌吸附 Cd(II)及/或 As(V)前后的 N 1s XPS 高分辨光谱

Fig. 5 High-resolution N 1s and C 1s XPS spectra of *Delftia* sp. before and after binding of Cd(II) and/or As(V)

面的吸附机理差异不会太大,因为 EPS 也是由多糖、蛋白质和核酸组成的大分子物质,主要官能团也为羧基、磷酸基和羟基等^[26]。因此, EPS 只会影响重金属在微生物表面的吸附量, Cd、As 在官能团上的竞争/协同规律是不变的。

Cd、As 复合污染在我国南方污染土壤中极为典型,两种元素化学特性截然不同,造成它们在土壤胶体界面的化学行为存在显著区别。微生物是土壤中典型的有机胶体体系,因此研究 Cd、As 在微生物体系的共存化学行为有极为重要的意义。本研究结果发现,在强酸性土壤中($\text{pH} < 5$), As 促进 Cd 在细菌表面的固定,因此,单一 Cd 污染条件下的预测模型可能低估了 Cd 在复合污染土壤中的固定。在我国南方污染区,特别是部分极酸性的红壤土,必须考虑这一点。在一般土壤中,特别是表层土壤, pH 多大于 5,现有的基于单一污染条件模型适用于预测 Cd 在复合污染条件下的化学行为。与之相反, Cd 的存在抑制 As 在微生物体系的固定,因此单一 As 污染条件下的预测模型可能高估了 As 在复合污染土壤中的固定。

本研究结果对土壤微生物修复也有一定的指导

意义。根据吸附试验结果,我们估计细菌对重金属 Cd 的吸附量可达 80 mg/g,要远强于土壤矿物对 Cd 的吸附能力($< 10 \text{ mg/g}$)^[27-28];在土壤根际微区,微生物占土壤固相的比例很大,因此在固定 Cd 并减少向植物体内迁移方面有重要作用。而在一般土壤中(pH 约 4~7),由于竞争作用的存在,简单利用单一微生物修复 Cd、As 复合污染土壤并不是十分奏效,对 Cd 的效果可能较好,对 As 的修复效果可能极差。因此在治理 Cd、As 复合污染时,必须考虑研发基于微生物的复合材料,如微生物-Fe/Al/Mn 氧化物复合材料,而目前关于微生物-矿物复合胶体对 Cd、As 的共吸附研究还很缺乏,这一点值得进一步关注。

3 结论

在 *Delftia* sp. 细菌表面, Cd(II)的存在显著抑制 As(V)的吸附; $\text{pH} < 5$ 时, As(V)促进 Cd(II)在细菌上的吸附,而 $\text{pH} > 5$ 时,对 Cd(II) 吸附无影响。细菌表面富含羧基、磷酸基、氨基和羟基等不同 pK_a 官能团,而其中羧基和少部分氨基参与了 Cd、As 的络合反应,且 Cd 和 As 在这些位点发生竞争作用。预测 Cd、As

在复合污染环境中的化学行为及治理修复时,必须考虑 pH 这一重要因素。

参考文献:

- [1] Rousk J, Bååth E, Brookes P C, et al. Soil bacterial and fungal communities across a pH gradient in an arable soil[J]. *The ISME Journal*, 2010, 4(10): 1340.
- [2] Paul E A. Soil microbiology, ecology and biochemistry: Third edition[EB/OL]. 2006.
- [3] Jiang W, Saxena A, Song B, et al. Elucidation of functional groups on gram-positive and gram-negative bacterial surfaces using infrared spectroscopy[J]. *Langmuir*, 2004, 20(26): 11433–11442.
- [4] Vaughan D J, Lloyd J R. Mineral-organic-microbe interactions: Environmental impacts from molecular to macroscopic scales[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2011, 343(2/3): 140–159.
- [5] 刘志培, 刘双江. 我国污染土壤生物修复技术的发展及现状[J]. *生物工程学报*, 2015, 31(6): 901–916.
- [6] 骆占斌, 马静, 杨永均, 等. 近年来土壤重金属研究知识图谱分析及关键主题述评[J]. *土壤*, 2019, 51(4): 760–768.
- [7] 杨建军, 王艺皓, Wang Jian, 等. 微尺度重金属土壤化学研究进展与展望[J]. *土壤学报*, 2020, 57(3): 530–539.
- [8] Fein J B, Daughney C J, Yee N, et al. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3319–3328.
- [9] Fein J B, Yu Q, Nam J, et al. Bacterial cell envelope and extracellular sulfhydryl binding sites: Their roles in metal binding and bioavailability[J]. *Chemical Geology*, 2019, 521: 28–38.
- [10] 燕传明, 贺卓, 葛占标, 等. 两株重金属抗性细菌对铅镉吸附特性的比较研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(9): 3597–3604.
- [11] Boyanov M I, Kelly S D, Kemner K M, et al. Adsorption of cadmium to *Bacillus subtilis* bacterial cell walls: A pH-dependent X-ray absorption fine structure spectroscopy study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): 3299–3311.
- [12] Mishra B, Boyanov M, Bunker B A, et al. High- and low-affinity binding sites for Cd on the bacterial cell walls of *Bacillus subtilis* and *Shewanella oneidensis*[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(15): 4219–4233.
- [13] Prasad K S, Srivastava P, Subramanian V, et al. Biosorption of as(III) ion on *Rhodococcus* sp. WB-12: biomass characterization and kinetic studies[J]. *Separation Science and Technology*, 2011, 46(16): 2517–2525.
- [14] Prasad K S, Ramanathan A L, Paul J, et al. Biosorption of arsenite (As+3) and arsenate (As+5) from aqueous solution by *Arthrobacter* sp. biomass[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(19): 2701–2708.
- [15] 吴宝麟. 铅镉砷复合污染土壤钝化修复研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [16] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. *土壤学报*, 2013, 50(1): 186–194.
- [17] 单天宇, 刘秋辛, 阎秀兰, 等. 镉砷复合污染条件下镉低吸收水稻品种对镉和砷的吸收和累积特征[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(10): 1938–1945.
- [18] 周莉, 郑向群, 丁永祯, 等. 农田镉砷污染防控与作物安全种植技术探讨[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(4): 613–619.
- [19] Jiang W, Lv J, Luo L, et al. Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 55–63.
- [20] Zhai H, Wang L J, Qin L H, et al. Direct observation of simultaneous immobilization of cadmium and arsenate at the brushite-fluid interface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3493–3502.
- [21] Wang H Y, Chen P, Zhu Y G, et al. Simultaneous adsorption and immobilization of As and Cd by birnessite-loaded biochar in water and soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(9): 8575–8584.
- [22] 刘玉玲, 铁柏清, 李园星露, 等. 耐镉细菌的分离及其对土壤中镉的形态影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(2): 250–258.
- [23] Delolme C, Spadini L, Muris M, et al. Comparison of the acid-base reactivity of free-living *Pseudomonas putida* cells and biofilm[J]. *Chemical Geology*, 2011, 289(1/2): 48–54.
- [24] Ahimou F, Boonaert C J P, Adriaenssens Y, et al. XPS analysis of chemical functions at the surface of *Bacillus subtilis*[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(1): 49–55.
- [25] Ojeda J J, Romero-Gonzalez M E, Bachmann R T, et al. Characterization of the cell surface and cell wall chemistry of drinking water bacteria by combining XPS, FTIR spectroscopy, modeling, and potentiometric titrations[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4032–4040.
- [26] Fang L C, Wei X, Cai P, et al. Role of extracellular polymeric substances in Cu(II) adsorption on *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas putida*[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1137–1141.
- [27] 肖蓉, 罗容珺, 付祖姣, 等. 几种矿质材料对镉吸附性能的研究[J]. *湖南农业科学*, 2016(9): 41–44.
- [28] Du H H, Chen W L, Cai P, et al. Cd(II) sorption on montmorillonite-humic acid-bacteria composites[J]. *Scientific Reports*, 6(1): 1.