

活性污泥胞外聚合物(EPS)对 Pb^{2+} 吸附性能的研究

陶玉贵, 倪 正, 王文强, 秦昌云, 徐艳秋

(安徽工程大学生物与化学工程学院, 安徽 芜湖 241000)

摘 要:以活性污泥中提取的胞外聚合物(EPS)作为吸附剂,考察了 pH、EPS 投加量及温度对 Pb^{2+} 吸附效果的影响,通过响应面法对其吸附条件进行优化,并对其热力学吸附特征和吸附动力学进行了探讨。研究表明,EPS 对 Pb^{2+} 的最佳吸附条件组合为:温度 35 °C, pH4.2, $m(\text{EPS}):m(\text{Pb}^{2+})=2.5:1$,在此条件下 Pb^{2+} 实际去除率达到 89.16%。EPS 对 Pb^{2+} 的吸附等温线能较好地用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来描述,但更适合用 Langmuir 方程拟合,3 种不同温度下(20、30、40 °C)最大单分子层吸附量分别为 0.922 9、1.012 9、1.119 1 $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。EPS 对 Pb^{2+} 的吸附过程可以用准二级动力学方程描述,并在 240 min 达到吸附平衡,平衡时理论最大吸附量为 0.45 $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

关键词:活性污泥;胞外聚合物(EPS);吸附;重金属;响应面

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)05-1021-07

The Characteristics Study on Adsorption of Pb^{2+} by Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge

TAO Yu-gui, NI Zheng, WANG Wen-qiang, QIN Chang-yun, XU Yan-qiu

(Department of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: The adsorption property on lead ions was studied using extracellular polymeric substances(EPS) as adsorbent, which was extracted from activated sludge. The parameters affected the adsorption rate were investigated and optimized via a response surface method, such as solution pH, dosage of EPS and temperature. The thermodynamic and kinetic adsorption characteristics of EPS for lead ions were also discussed. Results showed that the optimal adsorption condition was at 35 °C, pH4.2 and $m(\text{EPS}):m(\text{Pb}^{2+})$ was 2.5:1. Under the optimum condition, the actual adsorption efficiency of lead ions by EPS could reach 89.16%. The adsorption isotherm of lead ions by EPS could be described by both Langmuir and Freundlich model. But the Langmuir model was more accurate than the Freundlich model. According to the Langmuir equation, the maximum adsorption amount at the temperature of 20, 30 and 40 °C can be expected to reach 0.922 9, 1.012 9, 1.119 1 $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ when adsorption equilibrium, respectively. The adsorption amount increased with the rise of temperature showed that temperature was beneficial to the adsorption process and the process of adsorption of lead ion by EPS was an endothermic process. In addition, the adsorption process fitted well with pseudo-second order equations. The adsorption equilibrium could be reached at the time of 240 min with the maximum theoretical adsorption amount of 0.45 $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$.

Keywords: activated sludge; extracellular polymeric substances; adsorption; heavy metal; response surface methodology

电镀、冶金、采矿等工业废水中含有的大量重金属直接排放到水体中,导致水体污染日益严重^[1]。这些重金属不能被降解,能够在水体中持久稳定的存在,因而对水生生物构成严重的威胁,并可通过食物链直接进入人体进而对人类健康产生严重的危害^[2]。因此,研究如何去除废水中重金属的难题,降低重金属在环境中的残留量,具有重要的理论和现实意义。

目前处理重金属废水的方法众多^[3-5],其中生物吸

附法具有去除率高、成本低、易于降解、无毒等优点而备受关注^[6]。大量研究表明,胞外聚合物(Extracellular polymeric substances, EPS)作为一种新型生物吸附剂对重金属离子具有很好的吸附性能^[7-9],这种 EPS 是由微生物细胞在一定的环境条件下产生的粘性物质,它主要包含蛋白质、多糖、腐植酸类物质、核酸和脂类等成分^[10]。EPS 成分中含有的羟基、羧基、磷酸基团和氨基等多种功能基团,可与金属离子相互作用而进行吸附^[11],因此可利用 EPS 吸附废水中的重金属以及进行贵重金属的回收。另外,污水生物处理过程中产生的剩余活性污泥含有大量的 EPS,可作为 EPS 的提取源,这样不仅可以解决剩余活性污泥处理难问题,还可以对其进行资源化利用,因此从活性污泥中提取

收稿日期:2011-12-29

基金项目:安徽省科技攻关计划面上项目(08010302169);安徽省高校省级自然科学研究重点项目(KJ2012A034)

作者简介:陶玉贵(1965—),男,安徽无为,人,教授,硕士研究生导师。

E-mail:taoyugui888@yahoo.com.cn

EPS 作为重金属的吸附剂是一个很有前景的技术。

响应面法(RSM)是一种对试验条件进行优化的方法,可精确地确定各因素及交互作用对试验结果(响应值)的影响,从而求出最优的响应值及对应的试验条件^[12],响应面法已广泛应用于多因素试验的条件优化中^[13-15],但在 EPS 吸附重金属方面鲜有报道。本文以活性污泥中提取的 EPS 作为吸附剂,对影响 EPS 吸附 Pb²⁺的因素进行了探讨,利用响应面法确定最优吸附条件,并对其吸附行为进行了描述,为进一步研究 EPS 吸附 Pb²⁺的机理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 EPS 提取方法

本试验所采用的活性污泥取自青岛雪花啤酒厂(芜湖)污水处理中心。取一定体积的活性污泥混合液,在 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,倾去上清液,完成污泥的清洗,补充 pH 平衡下的二次蒸馏水至初始体积,并搅拌均匀,放置于高压灭菌锅内,在 80 ℃、100 kPa 条件下蒸 10 min,之后在 4 ℃、6 000 r·min⁻¹ 离心 15 min,所得的上清液即为粗 EPS^[16]。把所得的粗 EPS 经 0.45 μm 微孔滤膜真空抽滤,然后注入透析袋中在 4 ℃下透析 24 h(截留分子量为 8 000~14 400),以去除小分子物质的影响^[17],将透析袋内的物质用真空冷冻干燥机进行干燥,即为试验所用的 EPS。

1.2 吸附试验方法

移取一定体积的 Pb²⁺溶液于 250 mL 三角烧瓶中,加入 EPS,调节混合液的 pH,将烧瓶置于摇床中以 120 r·min⁻¹ 振荡吸附 6 h,然后将混合液注入透析袋中,于一定体积的去离子水中透析 12 h,测定去离子水中的 Pb²⁺浓度,由此可计算得出其吸附量和去除率,其表达式如下:

$$\text{去除率} = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \times 100\%$$

$$\text{吸附量} = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{M}$$

其中: C_1 表示 Pb²⁺溶液初始浓度,mg·L⁻¹; V_1 表示 Pb²⁺溶液初始体积,L; C_2 表示透析后去离子水中 Pb²⁺浓度,mg·L⁻¹; V_2 表示去离子水体积,L; M 表示吸附剂 EPS 的量,mg。

1.3 响应面法优化吸附条件

采用 Box-Behnken 试验设计方法,以 EPS 对 Pb²⁺的吸附率作为指标,即响应值(Y)对影响去除率的 3 个因素(温度、pH 和 EPS 的投加量)进行研究,并通过 Design-expert 7.1.6 对试验数据进行回归分析,确

定 EPS 对 Pb²⁺的最优吸附条件,各因素水平及代码见表 1。

表 1 响应面分析试验的因素和水平

Table 1 Factors and level value in the response surface design

因素	单位	水平		
		-1	0	1
温度(X_1)	℃	20	30	40
pH(X_2)	—	3	4	5
EPS 投加量(X_3)	mg	0.3	0.4	0.5

1.4 分析方法

1.4.1 EPS 分析方法

本试验中 EPS 的投加量用多糖和蛋白质两者之和来表征。其中多糖和蛋白质分别采用蒽酮法和改进的 Lowry 法进行测定^[18]。

1.4.2 Pb²⁺浓度测定方法

用 Perkin-Elmer AAnalyst 700 原子吸收光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)测定溶液中 Pb²⁺浓度。仪器工作条件为:波长 283.3 nm,灯电流 10 mA,狭缝 0.7 nm,燃烧器高度 8 mm,空气流量 19 L·min⁻¹,乙炔气流量 2 L·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 对吸附效果的影响

本试验选择在 pH<6 的环境下进行吸附试验,以防止水溶液中的 Pb²⁺在 pH>6 的环境下形成 Pb₂(OH)³⁺和 Pb₃(OH)₄²⁺,从而对吸附效果产生影响。按照 $m(\text{EPS}):m(\text{Pb}^{2+})=2:1$ 的比例向 Pb²⁺溶液中添加吸附剂 EPS,用硝酸和氨水调 pH 至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0,然后进行吸附试验,所得结果如图 1 所示。可以看出,在 pH=1~4 的范围内,EPS 对 Pb²⁺的去除率随着 pH 的上升而逐渐提高,并且在 pH=4 时去除率达到最大值,当溶液 pH>4 以后,其去除率并没有继续提高,反而呈下降趋势。

由此可知,溶液的 pH 值在 EPS 对 Pb²⁺吸附过程中扮演着一个很重要的角色,因为 pH 可以使吸附剂的表面电荷发生改变,并对吸附剂活性部位的功能基团产生破坏^[19]。溶液的 pH 影响了 EPS 中羧基、磷酸基、氨基等官能团的电离作用,当溶液 pH 很小时,这些官能团大部分发生质子化作用,阻碍了其对 Pb²⁺的吸附。由于各个官能团发生质子分离作用的 pH 不同^[20](羧基 pH2.0~6.0,磷脂 pH2.4~7.2,磷酸二酯 pH3.2~3.5,羟基 pH9.0~10.0,氨基 pH9.0~11.0),随着 pH 的逐渐升高,这些官能团开始质子分离,EPS 所带负电

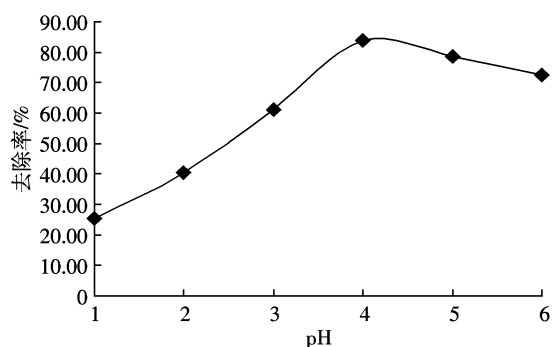
图 1 溶液 pH 对 EPS 吸附 Pb²⁺的影响

Figure 1 The influence of solution pH on the adsorption of Pb²⁺ to EPS

荷逐渐增强,因此对 Pb²⁺的去除率越来越高;而随着 pH 的进一步上升,溶液中的各种阴离子将 Pb²⁺包围,形成带负电的基团,这样就很难与带负电的吸附点结合,因而去除率开始下降。据此确定后续吸附试验的溶液 pH 应控制在 3~5 范围内。

2.2 EPS 投加量对吸附效果的影响

取一系列 Pb²⁺溶液,按照 $m(\text{EPS}):m(\text{Pb}^{2+})$ 为不同的比例向 Pb²⁺溶液中添加吸附剂 EPS,调节混合液的 pH,然后进行吸附试验,考察 EPS 的投加量对吸附效果的影响。所得结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着 EPS 投加量的增加,其对 Pb²⁺的去除率越来越高,而对应的吸附量越来越小。当 EPS 的投加量在 0.08~0.24 mg 时,其对 Pb²⁺的吸附率增加最快,从 38.7% 上升到 69.4%,之后吸附率增加缓慢,当 EPS 投加量增加为 0.4 mg 时,吸附率达到 82.7%,此时继续添加 EPS 并不能使去除率得到明显提高,基本维持在同一水平。为了不浪费 EPS,同时保证 EPS 对 Pb²⁺的吸附率维持在高水平,在本试验条件下选择 EPS 的投加量为 0.4 mg 左右,即 EPS 的投加量与 Pb²⁺的量的比例为 2:1 左右。

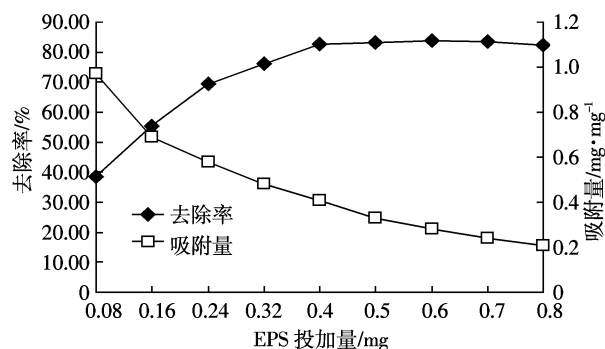
图 2 EPS 投加量对 Pb²⁺吸附效果的影响

Figure 2 The influence of the dosage of EPS on the adsorption of Pb²⁺ to EPS

2.3 吸附等温线

配制浓度为 10、20、30、40、50、60 mg·L⁻¹ 的 Pb²⁺溶液, EPS 的投加量为 0.4 mg, 调节溶液的 pH 为 4, 分别研究在 20、30、40 °C 下 EPS 对 Pb²⁺的吸附情况, 所得结果如图 3 所示。吸附等温线可以直观反应 EPS 在特定温度下对 Pb²⁺的吸附能力与 Pb²⁺初始浓度之间的关系, 可以看出, 随着初始 Pb²⁺浓度的上升, EPS 对 Pb²⁺的吸附量也在增加, 并且当 Pb²⁺浓度小于 30 mg·L⁻¹ 时, 吸附量增加得较快。另外, 从图 3 可以看出, 吸附量随着温度的上升也有所增加。

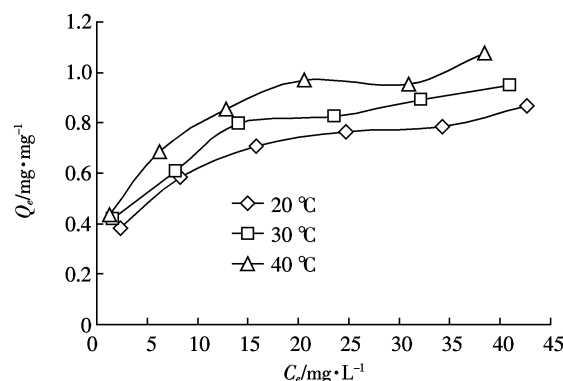
图 3 不同温度下 EPS 对 Pb²⁺的吸附等温线

Figure 3 The isotherm curve of the adsorption of Pb²⁺ to EPS under different temperatures

EPS 对 Pb²⁺的吸附过程可以用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型进行拟合。

$$\text{Langmuir 方程的表达式为 } \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

$$\text{Freundlich 方程的表达式为 } \lg Q_e = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_e,$$

式中 C_e 表示吸附平衡时的 Pb²⁺浓度, mg·L⁻¹; Q_e 表示吸附平衡时的吸附量, mg·mg⁻¹; q_m 表示最大吸附量, mg·mg⁻¹; K 、 b 、 n 表示吸附常数。拟合曲线如图 4 和图 5 所示, 表 2 列出了吸附等温常数。

由图 4、图 5 以及表 2 可知, 在 3 种不同温度条件下, EPS 对 Pb²⁺的吸附均可用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程来模拟, 但用 Langmuir 方程拟合效果更好一些。从 Langmuir 常数来看, 随着温度的上升, 溶液中分子布朗运动加快, 使得 Pb²⁺更容易和 EPS 接触, 从而使吸附量有所增加, 但增加缓慢, 可见温度对其吸附 Pb²⁺影响并不太明显。

2.4 响应面法优化吸附条件

采用 Box-Behnken 的中心组合试验设计方案, 对影响 EPS 吸附 Pb²⁺的 3 个因素 (温度、pH、EPS 投加量) 进行优化, 共有 15 组实验, 其中前 12 次是析因试

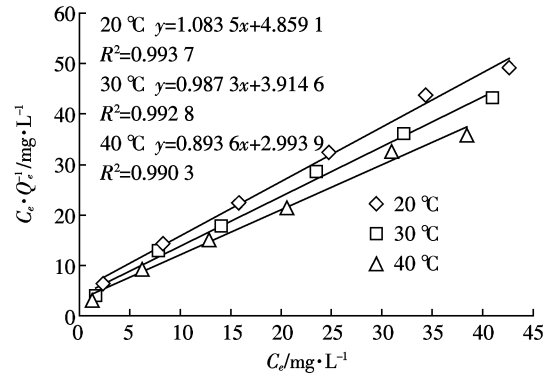


图 4 不同温度下 Langmuir 方程拟合吸附等温线的结果
Figure 4 The results of Langmuir adsorption isotherm under different temperatures

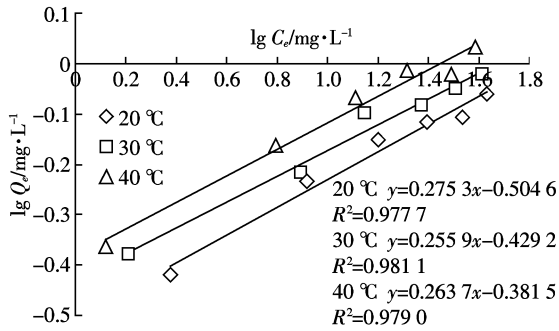


图 5 不同温度下 Freundlich 方程拟合吸附等温线的结果
Figure 5 The results of Freundlich adsorption isotherm under different temperatures

表 2 不同温度下 EPS 吸附 Pb²⁺的 Langmuir 和 Freundlich 方程常数

Table 2 Related coefficients for Langmuir and Freundlich equations under different temperatures

温度/ ℃	Langmuir 常数			Freundlich 常数		
	q_m	b	R^2	k	n	R^2
20	0.922 9	0.222 8	0.993 7	0.312 9	3.632 4	0.977 7
30	1.012 9	0.252 2	0.992 8	0.372 2	3.907 8	0.981 1
40	1.119 1	0.298 5	0.990 3	0.415 4	3.792 2	0.979 0

验,后 3 次是零点试验,主要用于检验试验误差。所得试验结果如表 3。

采用 Design-expert 7.1.6 软件对所得到的试验数据进行方差分析,分析结果见表 4。对响应值与各因素进行多元回归拟合,得到温度(X_1)、pH(X_2)、EPS 投加量(X_3)与 Pb²⁺去除率(Y)的二次多项回归方程为:

$$Y=7.8X_1+6.34X_2+14.51X_3+5.73X_1X_2+2.81X_1X_3-3.94X_2X_3-12.37X_1^2-14.68X_2^2-8.47X_3^2+83.19$$

该方程的决定系数 $R^2=0.998\ 8$,校正决定系数 $R_{adj}^2=0.996\ 8$,说明该模型能够很好地对试验数据进行拟合。从表 4 可以看出,整体模型达到极显著水平($P<0.000\ 1$),说明通过不同方式的处理导致 Pb²⁺去除率

表 3 试验设计方案和结果

Table 3 The design and results of the experimental

试验序号	各因素编码水平			去除率/%
	温度(X_1)	pH 值(X_2)	EPS 投加量(X_3)	
1	-1	-1	0	47.38
2	1	-1	0	52.75
3	-1	1	0	48.07
4	1	1	0	76.35
5	-1	0	-1	43.18
6	1	0	-1	51.92
7	-1	0	1	67.15
8	1	0	1	87.14
9	0	-1	-1	35.26
10	0	1	-1	56.37
11	0	-1	1	71.59
12	0	1	1	76.93
13	0	0	0	82.65
14	0	0	0	83.24
15	0	0	0	83.67

表 4 方差分析结果

Table 4 Results of the variance analysis

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	$P>F$
模型	9	4 142.08	460.23	479.94	<0.000 1
X_1	1	486.41	486.41	507.23	<0.000 1
X_2	1	321.82	321.82	335.60	<0.000 1
X_3	1	1 684.32	1 684.32	1 756.43	<0.000 1
X_1X_1	1	564.95	564.95	589.14	<0.000 1
X_1X_2	1	131.22	131.22	136.84	<0.000 1
X_1X_3	1	31.64	31.64	33.00	0.002 2
X_2X_2	1	795.66	795.66	829.72	<0.000 1
X_2X_3	1	62.17	62.17	64.84	0.000 5
X_3X_3	1	264.86	264.86	276.20	<0.000 1
失拟项	3	4.27	1.42	5.43	0.159 5
残差	5	4.79	0.96		
纯误差	2	0.52	0.26		
总误差	14	4 146.87			

差异很显著。模型的失拟项不显著($P>0.1$),表明该模型选择合适。另外,该模型的变异系数在可以接受的范围之内($CV=1.52\%$)。因而该方程能够准确地反应出 Pb²⁺去除率与温度、pH、EPS 投加量之间的关系,可以对不同条件下的试验结果即 Pb²⁺去除率作出正确的预测。

对二次多项回归方程中的 X_1 、 X_2 、 X_3 求偏导,可得到以下 3 个公式:

$$-24.74X_1+5.73X_2+2.81X_3+7.8=0 \tag{1}$$

$$5.73X_1-29.36X_2-3.94X_3+6.34=0 \tag{2}$$

$$2.81X_1-3.94X_2-16.94X_3+14.51=0 \tag{3}$$

对方程组求解,得出 $X_1=0.459\ 4$, $X_2=0.186\ 2$, $X_3=$

0.889 4。得到对应的温度为 35 ℃, pH 为 4.2, EPS 投加量为 0.5 mg, 即 $m(\text{EPS}):m(\text{Pb}^{2+})=2.5:1$ 。在此条件下 Pb^{2+} 实际去除率为 89.16%, 通过回归方程预测的 Pb^{2+} 去除率为 92.03%, 实际去除率只比理论预测去除率低 3.1%, 这说明该二次多项回归方程能够很好地

与实际情况拟合, 进一步验证了所建数学模型的可靠性, 表明 RSM 法适用于对 EPS 吸附 Pb^{2+} 条件进行回归分析和参数优化。

通过 Design-expert 7.1.6 软件绘制的 3D 响应曲面图及等高线图如图 6 所示。从图 6 可知, 温度、pH、

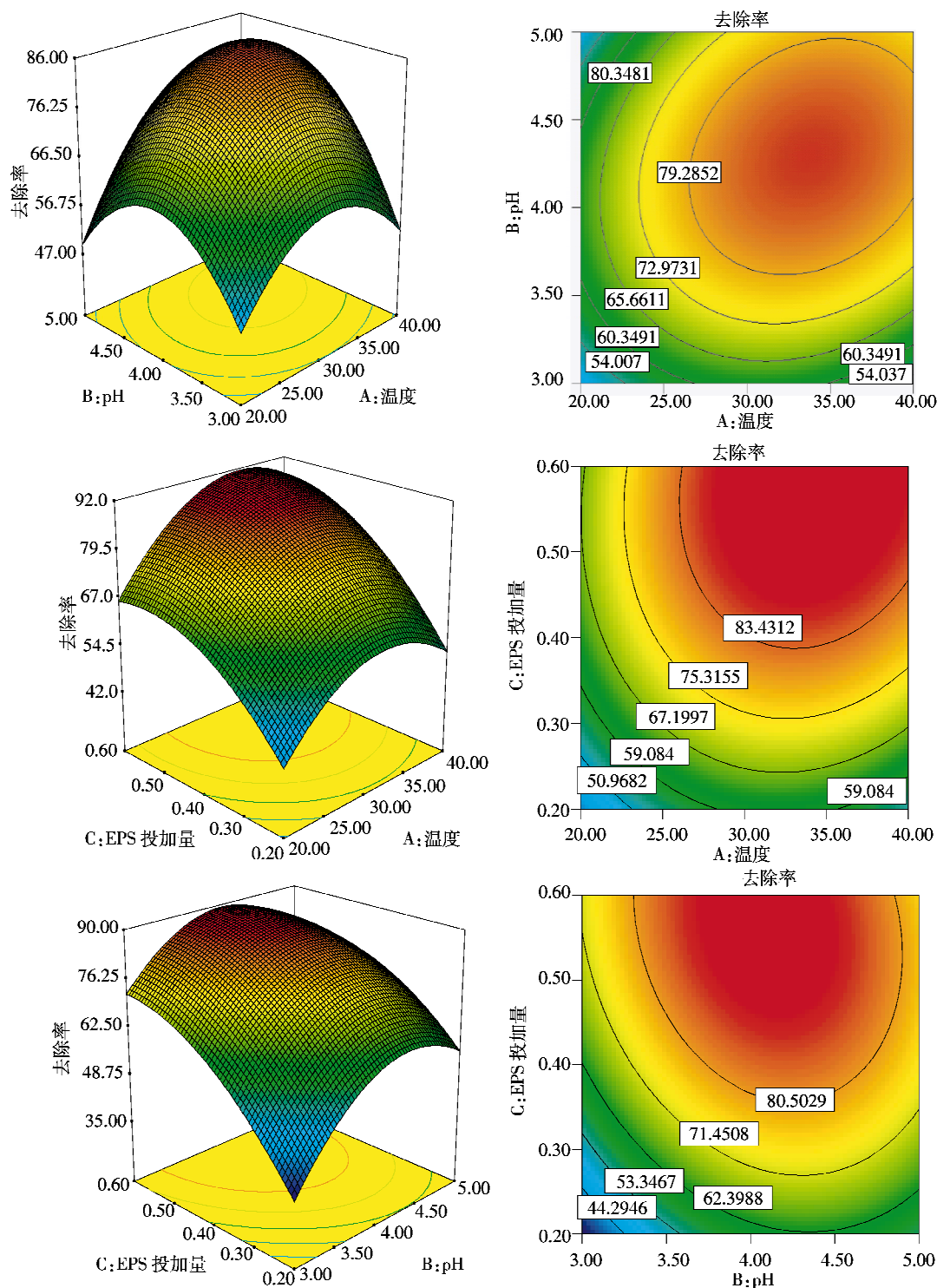


图 6 各因素交互作用对影响 EPS 吸附 Pb^{2+} 的响应面图和等高线图

Figure 6 Response surface plots and contour plots showing the effect of interaction of different factors on the adsorption of Pb^{2+} to EPS

EPS 投加量及交互作用对 Pb^{2+} 去除率都有着显著的影响,对响应值(Pb^{2+} 去除率)的影响并不是简单的线性关系,另外可以看出,pH 是影响 EPS 吸附 Pb^{2+} 的主要因素,其次是 EPS 投加量和温度。

2.5 吸附动力学研究

根据响应面法得到的最优吸附条件,向 Pb^{2+} 溶液中投加 EPS,调节溶液的 pH,考察吸附时间对 Pb^{2+} 吸附效果的影响。分别于 10、20、30、60、90、120、180、240、300、360 min 时取样,测溶液中剩余 Pb^{2+} 的浓度,得到 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附平衡曲线,如图 7 所示。可以看出,在 0~60 min 内,EPS 对 Pb^{2+} 吸附速率较大,特别是 Pb^{2+} 浓度较高时更为突出。EPS 对 Pb^{2+} 的吸附能力随着时间的延长而减弱,最后在 240 min 左右时达到吸附平衡。因此,EPS 对 Pb^{2+} 的吸附过程可分为 3 个阶段:0~60 min 为快速吸附阶段,60~240 min 为慢速吸附阶段,240 min 以后为吸附平衡阶段。

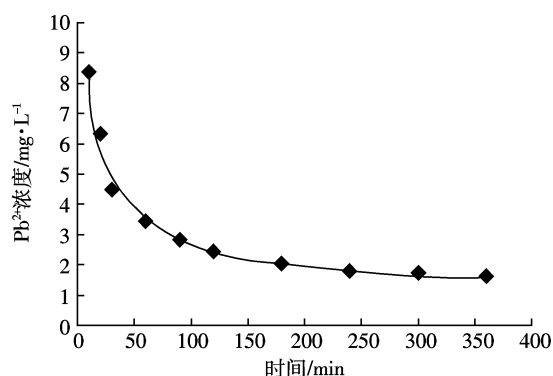


图 7 溶液中 Pb^{2+} 浓度随吸附时间的变化

Figure 7 The relation curve between the concentration of Pb^{2+} and adsorption time

EPS 对 Pb^{2+} 的吸附过程可以用方程 $\frac{dq_t}{dt} = k(Q_e - q_t)^2$ 来表示,对该方程求积分,可得到准二阶速率线性方程: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{t}{Q_e}$, 式中 t 表示吸附时间, min; q_t 表示 t 时刻的吸附量, $mg \cdot mg^{-1}$; Q_e 表示吸附平衡时的吸附量, $mg \cdot mg^{-1}$; k 是吸附速率常数, $g \cdot min \cdot mg^{-1}$ 。

以 t 为横坐标, $t \cdot q_t^{-1}$ 为纵坐标作图,得到准二阶速率线性方程如图 8 所示,得到线性方程 $y = 2.201 2x + 61.116$ ($R^2 = 0.996 8$),说明 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附动力学与准二阶速率线性方程拟合较好。根据线性方程求得 EPS 对 Pb^{2+} 平衡吸附量 $Q_e = 0.45 mg \cdot mg^{-1}$ 。

3 结论

(1)通过响应面法分析得出 pH 是影响 EPS 吸附

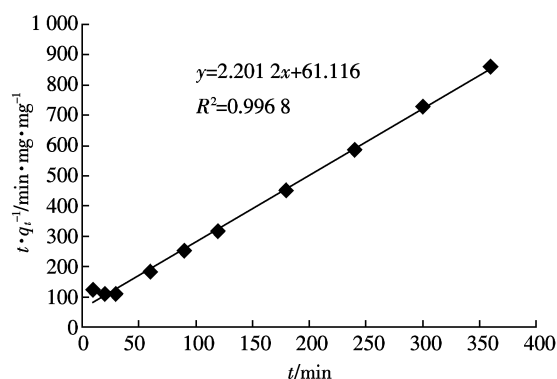


图 8 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线

Figure 8 The kinetic curve of the adsorption of Pb^{2+} to EPS

Pb^{2+} 的主要因素,其次是 EPS 投加量和温度;优化得到 EPS 对 Pb^{2+} 最佳吸附条件为: 温度 $35^\circ C$, pH 4.2, $m(EPS):m(Pb^{2+}) = 2.5:1$, 在此条件下 EPS 对 Pb^{2+} 实际去除率为 89.16%,表明 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附能力很强。

(2)Langmuir 方程和 Freundlich 方程均可用于描述 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附热力学过程,但用 Langmuir 方程拟合效果更好一些,Langmuir 方程参数拟合结果表明温度的升高有助于提高 EPS 对 Pb^{2+} 最大单分子层吸附量,可见 EPS 对吸附的影响是一个复杂的物理化学过程。

(3)EPS 对 Pb^{2+} 的吸附动力学符合准二级动力学方程,其吸附平衡时间为 240 min,平衡时理论最大吸附量为 $0.45 mg \cdot mg^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 田超,司友斌,张圆圆. 自然水体生物膜对 Pb^{2+} Zn^{2+} 的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(6): 1180-1184.
TIAN Chao, SI You-bin, ZHANG Yuan-yuan. Sorption characteristic of $Pb(II)$ and $Zn(II)$ by biofilms in natural water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(6): 1180-1184.
- [2] 王萌,雷丽萍,方敦煌,等. 巯基修饰和胡敏酸包裹纳米 Fe_3O_4 颗粒的制备及其对溶液中 Pb^{2+} Cd^{2+} Cu^{2+} 的吸附效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(8): 1669-1674.
WANG Meng, LEI Li-ping, FANG Dun-huang, et al. Adsorption studies on aqueous Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions by thiol and humic acid functionalized Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(8): 1669-1674.
- [3] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2-3): 220-229.
- [4] 林芳芳,易筱筠,党志,等. 改性花生壳对水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7): 1404-1408.
LIN Fang-fang, YI Xiao-yun, DANG Zhi, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution by modified peanut shells [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(7): 1404-1408.

- [5] Liang S, Guo X Y, Feng N C, et al. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(1):425-429.
- [6] 王远红, 张红波, 罗世田, 等. 胞外聚合物对水中 $Cd(II)$ 的吸附性能研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(10):2185-2189.
- WANG Yuan-hong, ZHANG Hong-bo, LUO Shi-tian, et al. Study on adsorption performances of $Cd(II)$ by extracellular biopolymer substances[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(10):2185-2189.
- [7] 王亮, 陈桂秋, 曾光明, 等. 白腐真菌胞外聚合物及其对菌体吸附 Pb^{2+} 的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(3):773-778.
- WANG Liang, CHEN Gui-qiu, ZENG Guang-ming, et al. Extracellular polymeric substances (EPS) of white-rot Fungus and their effects on Pb^{2+} adsorption by biomass[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3):773-778.
- [8] Wei X, Fang L C, Cai P, et al. Influence of extracellular polymeric substances (EPS) on Cd adsorption by bacteria[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(5):1369-1374.
- [9] Ha J, Gelabert A, Spormann A M, et al. Role of extracellular polymeric substances in metal ion complexation on *Shewanella oneidensis*: Batch uptake, thermodynamic modeling, ATR-FTIR, and EXAFS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(1):1-15.
- [10] Comte S, Guibaud G, Baudu M. Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) towards Cd, Cu and Pb for different pH values[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151:185-193.
- [11] 王亮, 陈桂秋, 曾光明, 等. 真菌胞外聚合物及其与重金属作用机制研究进展[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(6):74-80.
- WANG Liang, CHEN Gui-qiu, ZENG Guang-ming, et al. Fungal extracellular polymeric substances and their interaction mechanisms with heavy metals[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, 32(6):74-80.
- [12] K rbahti B K, Rauf M A. Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 136(1):25-30.
- [13] Kobayashi M, Demirbas E, Bayramoglu M, et al. Optimization of electrocoagulation process for the treatment of metal cutting wastewaters with response surface methodology[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2011, 215:399-410.
- [14] Cescut J, Severac E, Molina-Jouve C, et al. Optimizing pressurized liquid extraction of microbial lipids using the response surface method[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(3):373-379.
- [15] 杨秀荣, 王雪莲, 王敏, 等. 利用响应面分析方法优化生防细菌 B579 增殖培养基[J]. 微生物学杂志, 2010, 30(3):35-39.
- YANG Xiu-rong, WANG Xue-lian, WANG Min, et al. Optimization of fermentation medium for bio-control bacterium B579 with response surface analysis method[J]. *Journal of Microbiology*, 2010, 30(3):35-39.
- [16] Brown M J, Laser J N. Comparison of bacterial extracellular polymer extraction methods[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1980, 40(2):179-185.
- [17] 郑蕾, 丁爱中, 王金生, 等. 不同组成活性污泥胞外聚合物吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 特征[J]. 环境科学, 2008, 29(10):2850-2855.
- ZHENG Lei, DING Ai-zhong, WANG Jin-sheng, et al. Adsorption characteristics of Cd^{2+} and Zn^{2+} by extracellular polymeric substances with varied constituents from activated sludge[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(10):2850-2855.
- [18] Adav S S, Lee D J. Characterization of extracellular polymeric substances (EPS) from phenol degrading aerobic granules[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42(4):645-651.
- [19] Crini G, Badot P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(4):399-447.
- [20] Gao J F, Zhang Q, Wang J H, et al. Contributions of functional groups and extracellular polymeric substances on the biosorption of dyes by aerobic granules[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2):805-813.