

环境 pH 对微生物生物膜吸附重金属的影响研究进展

江娜^{1,3}, 宁增平¹, 郭圆¹, 郝立凯^{1,2,*}

(1.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550081;

2.中国科学院 第四纪科学与全球变化卓越创新中心,西安 710061; 3.中国科学院大学 北京 100049)

摘要: 重金属污染以其强毒性、富集性和持久性成为全球性的环境难题。在现有的重金属污染治理技术中,基于微生物生物膜的修复技术因其高效、低成本、可持续等优势,在预防、控制和修复重金属污染等方面被广泛应用,成为了新兴研究热点技术。为了进一步揭示微生物生物膜与重金属之间的内在关系。本文通过对最近二十年微生物生物膜吸附重金属等方面的文献进行系统整理和总结,详细阐述了微生物生物膜吸附重金属的吸附机理、吸附数学模型和 pH 对微生物生物膜的影响,特别对影响该技术的重要参数 pH 进行了系统阐述并总结了 pH 影响微生物生物膜修复技术的原理及规律,以期为未来研发和改进微生物生物膜去除重金属污染的生产应用工艺提出科学性的指导意见与建议。

关键词: 重金属; 微生物生物膜; pH

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)02-0216-11 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.105

一直以来,重金属污染都是备受关注的环境问题。全球有大量的重金属(如>3万吨铬和80万吨铅)被释放到环境中^[1]。从1972年到2017年,全球范围内河流与湖泊水体中浓度超过世界卫生组织(WHO)以及美国环保署(USEPA)相应标准阈值的重金属污染种类从两种(铁、锰)增加到十种(镉、铅、铬、汞、锌、镍、铝、锰、铁、砷)^[2],更为重要的是,重金属协同毒性极可能比单一种类重金属的毒性更强、危害性更大^[3-4]。

吸附方法被认为是当前去除重金属离子最经济高效的处理方法,该工艺在操作和设计上具有灵活性,可高效回收废水中的重金属。工业上常利用农业工业废弃物(木质素、粉煤灰、污泥、高炉渣和赤泥等)等数量巨大且可再生的材料进行重金属吸附^[5]。虽然这些吸附材料本身成本低、效果好,但这些吸附剂往往被消耗后需要人工再次处理,导致人工成本较高^[6]。而微生物生物膜因其不需人工二次处理,且成本低、效果好、操作时间短、可重复使用、特异性强以及不形成二次污染物等众多优点,成为了近些年来重金属污染净化技术经济高效

可行的新方向^[7],具有广阔的应用前景和开发价值^[8]。

虽然近年来利用细菌、真菌、藻类等微生物进行重金属污染治理已经得到了广泛应用^[7],同时微生物吸附重金属的机理前人也开展了卓有成效的研究^[9]。但由于微生物生物膜胞外聚合物的结构复杂性和化学组成异质性,微生物生物膜的吸附机理目前尚未形成系统的基础理论体系。更为重要的是,对于重要环境因子—pH^[10],如何影响和控制微生物生物膜吸附重金属的机理和过程方面的研究十分有限,大部分仅停留在通过调节 pH 改变重金属溶解度和宏观尺度 pH 对改性后的死亡微生物生物膜去除重金属的影响效果等方面的研究,缺乏关于 pH 对生物膜去除重金属的内在驱动机制,特别是微观尺度的机制和过程方面的深入探索,如 pH 对活微生物生物膜生长的影响, pH 梯度在微生物膜表面微观环境上的控制机制、微生物生物膜活性以及重金属行为与 pH 梯度之间的作用机制。

本文基于大量前人文献调研,对近二十年来关于微生物生物膜去除水体中重金属的研究进行了

收稿日期: 2020-07-03; 改回日期: 2020-10-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877400); 国家重点研发计划课题(2018YFC1802601); 中国科学院启动经费; 中国科学院 B 类战略性先导科技专项(XDB40020300); 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室开放课题(SKLEGG2018911); 山东大学微生物技术国家重点实验室开放课题(M2017-01)。

第一作者简介: 江娜(1996-),女,硕士研究生,研究方向为环境地球化学梯度对微生物铁氧化的影响。E-mail: jiangna@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 郝立凯(1980-),男,博士,研究员,研究方向为重金属微生物地球化学原位微观过程和机制。E-mail: haolikai@mail.gyig.ac.cn.

系统梳理和详细总结,并重点从微观尺度阐述了pH环境梯度对微生物生物膜吸附重金属的内在影响机理,探讨了pH对整个重金属吸附过程的正负反馈。这将有助于揭示微生物生物膜吸附重金属的过程中pH与生物膜及重金属三者之间的作用关系,对重金属污染环境的微生物生物膜修复技术研发应用推广提供基础理论依据。

1 微生物生物膜

几乎所有的微生物都能自行生长或依附在物体表面生长成多细胞群落,即微生物生物膜^[11]。其最大的特点是以胞外聚合物(EPS)作为基质,将所有的细菌联合在一起^[12-13],形成一个有组织的、结构复杂的动态环境^[14-15]。作为高度密集水和细菌的聚合体^[12],生物膜能够将水中的微量元素通过物理、化学或者生物过程吸附在膜上,驱动着水、土壤、沉积物等环境介质中大多数元素的生物地球化学循环^[16],对自然中各种无机和有机污染物的迁移转化有着重要影响。

由于生物膜基质富含阴离子化学基团^[9,17],因此在吸附金属阳离子的过程中起着重要的作用。同时生物膜基质也是处理高体积低浓度复杂废水

中重金属的理想选择,其优点在于化学和生物污泥少、金属去除率高^[18]、可再生、回收金属的可能性提升以及低成本等^[19-21]。然而由于当前研究技术限制,对微生物生物膜的研究仍主要局限在两个方向:其一是单一微生物生物膜或两至三种混合的微生物生物膜的吸附研究;另一方向是种类结构组成复杂的环境微生物生物膜的吸附研究(表1为单一类和复杂类微生物生物膜在实际研究中的应用案例)。前者的研究对象易于培养,但生物膜组成过于单一;后者的研究对象往往来自于自然环境,成分复杂且难以进行实验室模拟分析。总体而言,两种研究对象均难以满足应用简单、效果显著的技术和工程需求。

2 微生物生物膜对重金属的吸附机理

微生物与重金属的相互作用依赖于主动吸附和被动吸附两个过程。主动吸附与细胞代谢相关,消耗微生物自身能量^[39];被动吸收则独立于微生物细胞代谢过程^[40-41]。根据重金属被吸附的区域不同,微生物生物膜吸附重金属作用机理可被分为:细胞外的积累/沉淀、细胞壁表面的吸附/沉淀和细胞内的积累^[9](图1)。

表1 环境pH影响的微生物生物膜吸附剂

Table 1 Environmental pH-affected microbial biofilm adsorbents

编号	生物膜吸附剂	生物膜研究类型	吸附重金属离子	pH范围	pH吸附顶点	析出pH值	文献
1	生物滴滤池生物膜	复杂环境生物膜类	Cd(II)	2~7	6	7	[22]
2	废弃生物膜	复杂环境生物膜类	Pb(II)	1.5~5	5	—	[23]
3	厌氧污泥生物膜	复杂环境生物膜类	Cd(II), Cu(II)	0~12	9	10, 7	[24]
4	干燥活性污泥	复杂环境生物膜类	Zn(II)	2~5	5	—	[25]
5	海藻生物吸附剂	单一生物膜类	Pb	3~8	6	8	[26]
6	交替单胞菌 JL2810	单一生物膜类	Cu(II), Ni(II), Cr(VI)	4.5~7	5.6	7	[27]
7	固氮菌 XU1	单一生物膜类	Pb, Hg	4~7	5	7	[28]
8	纤维素微环菌 AR8	单一生物膜类	Cr(VI)	6~9	7	—	[29]
9	地衣	单一生物膜类	Pb(II), Ni(II)	2~8	5~6	8	[30]
10	枯草芽孢杆菌 P.putida	单一生物膜类	Cd	2~8	—	—	[31]
11	分枝杆菌 Spyr1	单一生物膜类	Cr(III)	1~7	5	7	[32]
12	分枝杆菌 Spyr1	单一生物膜类	Cr(VI)	1~7	2	7	[32]
13	多肉芽孢杆菌 EPS	单一生物膜类	Pb	1~5	5	—	[33]
14	铜绿假单胞菌 B237	单一生物膜类	Zn(II), Cd(II)	3~9	6	—	[34]
15	芽孢杆菌 PZ-1	单一生物膜类	Pb(II)	3~7	5	7	[35]
16	大肠杆菌 表皮葡萄球菌 RP62 A	单一生物膜类	Cu(II), Ni(II)	4~8	5	Cu为6 Ni为8	[36]
17	假单胞菌 I3	单一生物膜类	Pb(II)	1~5.5	5	5.5	[20]
18	褐藻	单一生物膜类	Cu(II), Ni(II)	2~6	4.5	6	[37]
19	假单胞菌 357	单一生物膜类	Cd	4~8	7	8	[3]
20	丙酸梭菌 CH34 苍白杆菌 LBr	单一生物膜类	Cu(II), Cr(VI)	3~8	6	8	[38]

注:—表示无数据

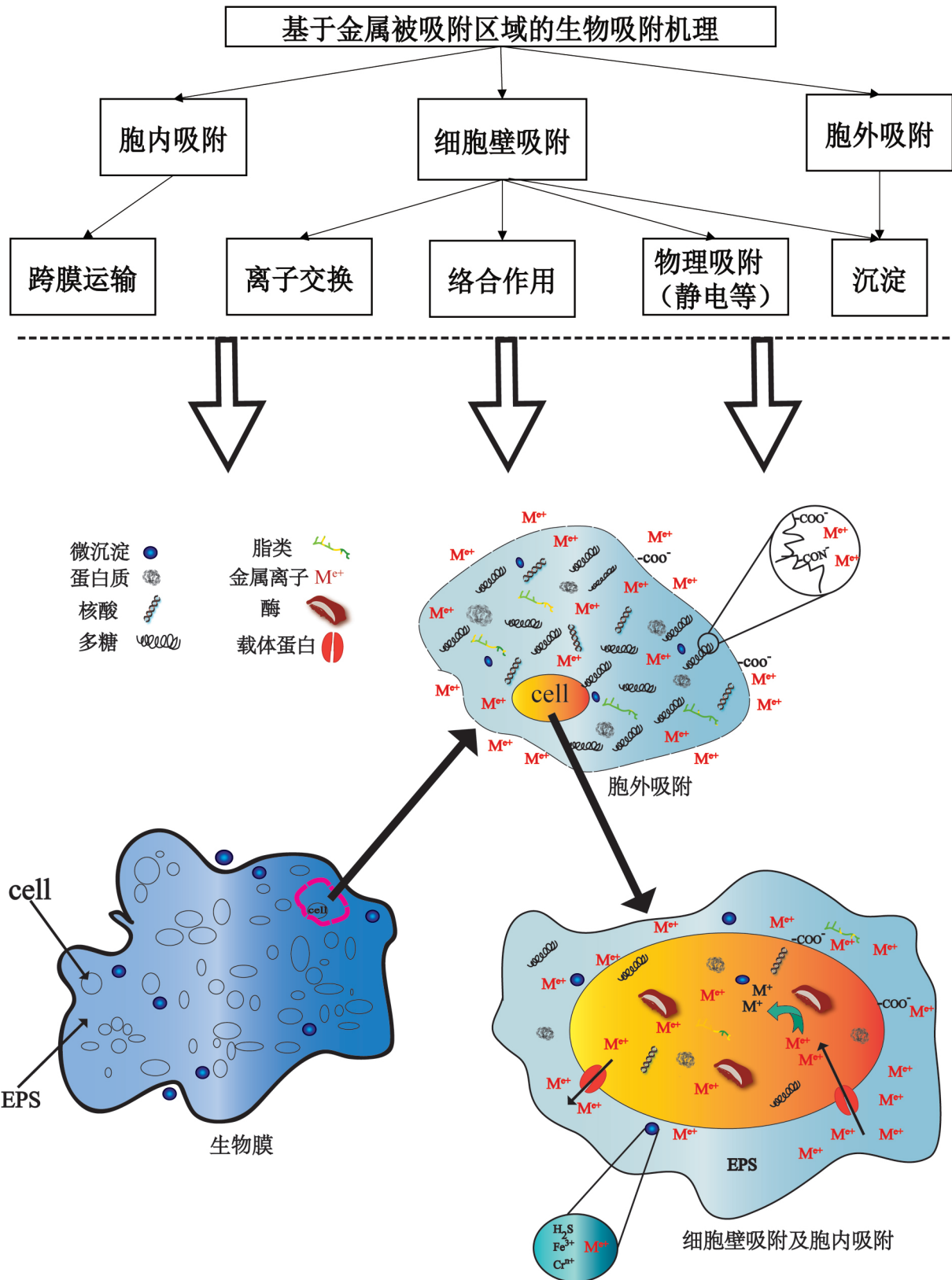


图 1 基于金属被吸附区域的生物吸附机理图 (文献 [42-44])

Fig. 1 Adsorption mechanism diagram based on the adsorption region of heavy metals (from ref. [42-44])

2.1 细胞外的重金属吸附

细胞外吸附主要是指微生物胞外聚合物(EPS)

和无机矿物质和黏土等对重金属的被动吸附过程, 其中 EPS 起关键作用, 且该吸附过程与细胞自身代

谢无关^[39]。

EPS 中羧基、胺基、羟基、巯基等大量活性和可电离的化学官能团以及非碳水化合物取代基等赋予聚合物整体负电荷,这些具有络合和配位能力的化学基团与金属阳离子相互作用^[45]。例如铜、铅和铬可以通过质子的置换在氨基和羧基上累积。胺基在质子化后能带正电荷,与重金属形成带负电荷的金属络合物。一些金属离子取代质子后还会与活性基团形成不溶性的羟基金属配合物,例如 Cr、Fe 配合物^[46],细胞分泌到环境中的硫化氢也能够结合重金属离子形成沉淀^[47]。

2.2 细胞壁表面的重金属吸附

细胞壁表面的重金属吸附是指微生物细胞壁对重金属的被动吸附过程,其机理与胞外聚合物吸附基本相似,区别在于发生吸附反应的位置不同。并且细胞壁表面的重金属吸附反应速度非常迅速,重金属离子接触细胞壁后几分钟到几十分钟内即可发生^[48],例如酵母细胞吸附铅离子到细胞壁表面时仅需 3~5 分钟便达到平衡状态^[49]。

所有重金属离子在进入细胞内部之前都必须经过细胞壁,细胞壁中多种糖类与蛋白质(肽聚糖、磷脂、脂多糖以及磷壁酸等^[34])等皆能捕获重金属离子。化学官能团与重金属相互作用,最终将重金属吸附锚定到细胞壁的结合位点上^[46]。因此,微生物细胞壁生化组分是控制其对重金属吸附能力的重要控制因子,不同种类微生物的细胞壁组成的差异也会导致对不同重金属吸附能力强弱的差异^[40]。例如 Ren 的研究中芽孢杆菌 PZ-1 的主要吸附基团为羟基、羧基和羰基^[35]。

2.3 细胞内部重金属主动吸收

重金属可通过细胞壁和细胞膜转运系统通道进入细胞,进而被细胞内部各组分吸收。该过程主要依赖于微生物新陈代谢,反应速度与被动吸附相比较为缓慢^[48],为主动吸附过程^[40,50]。

基于微生物及重金属元素类型与毒性,微生物在酶促作用下摄取吸收重金属的过程可分为两类:一是微生物利用其必需的重金属离子来参与其本身的代谢获取能量的过程^[51],例如铁氧化菌与铁还原菌利用铁元素作为代谢底物来参与物质和能量代谢^[52]。二是对于微生物非必需的有毒元素,微生物通过一系列生化反应降低重金属毒性或抑制其毒害范围,主要包括:1.细胞内部的半胱氨酸蛋白结合重金属离子,形成不具有毒性的螯合物以降低重

金属离子对其的毒害程度^[53]。2.重金属离子通过酶的生物转化或化学修饰,使其从高毒态转化为低毒态从而降低对细胞的毒害作用^[44,54]。3.细胞内部生化作用可将活性重金属离子可以转化为不溶性金属沉淀存储于细胞内部结构。例如一些细菌和蓝藻可以利用胞质聚磷酸盐沉积重金属离子^[44]。

微生物生物膜与重金属吸附之间的吸附过程是受多种因素控制的动力学变化过程,因此评估这个动态变化过程还需结合相关数学模型才能更好的描述和揭示生物膜吸附重金属过程机制。

2.4 生物膜吸附重金属的等温线模型和动力学模型

微生物生物膜吸附本身是一个复杂的动态过程,受多种控制因素影响,因此寻找最合适的生物吸附等温线模型以及动力学模型是探索新型生物吸附剂和建立理想生物吸附体系的基础^[55]。

现有 Langmuir、Freundlich、Dubinin-Radushkevich、Temkin、Jovanovic、Flory-Huggins、Redlich-Peterson、Sips 和 Koble-Corrigan 等多种等温线模型,拟一阶、拟二阶、intra-particle diffusion、Elovich 和 Boyd 等动力学模型。以下将介绍三种常用等温线模型和两种动力学模型。

2.4.1 常用的三种等温线模型

生物吸附等温线描述了恒温条件下平衡溶液中生物吸附剂浓度与其单位质量金属吸附量之间的关系^[8]。

(1) Langmuir 等温线模型(公式 1)^[56]

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Langmuir 模型适用于描述单层吸附剂对重金属的吸附^[57],其中 q_e 为吸附剂上平衡金属离子浓度(mg/g), C_e 为溶液中平衡金属离子浓度(mg/L), q_m 为吸附剂的最大吸附容量(mg/g), K_L 为生物吸附自由能有关的 Langmuir 生物吸附常数(L/mg)。

(2) Freundlich 等温线模型(公式 2)^[18,33]

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

K_f 为与生物吸附能力相关的附着力, C_e 为溶液中平衡金属离子浓度(mg/L), n 表示 Freundlich 指数。

Freundlich 模型是另一种用于非晶表面生物吸附的 Langmuir 模型^[8],常用于描述非理想状态下大范围可逆的非均匀表面的多层生物吸附^[18,27]。 $1/n$ 的数值大小能反应生物吸附过程:当 $1/n$ 值大于 1

时说明该吸附过程为协同生物吸附过程,小于等于1则说明该过程为化学吸附过程^[8]。

(3) Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温线模型(公式3)^[33]

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3)$$

平均生物吸附能(公式4) (E : kJ/mol)

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (4)$$

其中 q_e 为单位质量生物质的金属离子吸附量 (mol/L) q_m 为最大生物吸附能力 (mol/g) β 为细菌生物吸附能相关的活性系数 (mol²/J²) ε 为 Polanyi 势。

该模型主要用于验证生物吸附过程的物理或化学性质:当 E 在 8~16 kJ/mol 之间时,说明该生物吸附过程遵循化学离子交换,化学吸附和离子交换机制占主导地位;当 E 小于 8 kJ/mol 时,说明该生物吸附过程中以物理吸附为主^[33]。

2.4.2 常见动力学模型

动力学模型有助于从速率常数的角度去理解吸附剂去除金属离子的过程^[3]。

Lagergren 拟一阶速率方程(公式5)^[8]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

拟一阶模型是第一个基于固体容量的液体/固体系统的吸附的动力学模型,只适用于吸附过程的初始阶段。其中 q_e 和 q_t 分别是平衡态和平衡时间的生物吸附金属离子的量, k_1 是方程的速率常数,可通过绘制 $\ln(q_e - q_t)$ 和 t 的关系图来进行实验测定。

拟二阶动力学模型(公式6)^[58]:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (6)$$

拟二阶动力学模型与拟一阶动力学模型相比,能够预测生物吸附行为的整个过程^[8]。Xu 等^[3]通过对活细胞和死细胞吸附铬离子的动力模型进行计算,发现拟二阶动力学模型比拟一阶动力学模型更符合数据。并且结果显示死细胞的速率参数高于活细胞的速率参数,说明在该实验下死细胞对铬离子的吸附速率更快。

3 环境 pH 对微生物生物膜吸附重金属的多种影响

微生物生物膜去除重金属的能力不仅受微生物生长阶段的影响,还受环境 pH、温度等环境参数的影响^[38]。环境中的 pH 被认为是控制金属离子吸附到表面上的重要变量,即使细小的 pH 变化都会引起对金属吸附量的巨大变化^[10]。其影响主要表现在以下四个方面:(1) 环境 pH 控制生物膜生长;(2) 氢离子本身与金属离子强烈竞争吸附点位;(3) 环境 pH 影响化学官能团活性;(4) 环境 pH 影响金属离子的重金属形态及水解过程等多个方面。以下将从上述四个方面重点评述环境 pH 对微生物生物膜吸附重金属的作用机理、研究进展、影响规律及未来可能的研究方向等。

3.1 环境 pH 影响微生物生物膜的生长

在微生物生物膜的形成过程中,环境 pH 值是影响所有微生物生长的主要控制因素^[7](表2)。每种菌都有适宜自身生长的 pH 范围,环境的 pH 值越远离菌源的最适 pH,微生物生物膜的电催化活性及效率越低,微生物生物膜的性能下降越显著^[59]。而微生物生物膜性能的下降会影响细胞营养物质的吸收,就会影响微生物生物膜生长速率^[60]。Hostack 等研究发现铜绿假单胞菌、肺炎链球菌以及霍乱弧菌在 pH 为 5.5~8.5 范围内,环境 pH 越高微生物生物膜的产量越高,最高能达到原先产量的 329%^[61]。Fan 等研究发现在酸性废水微生物培养中发现钩端螺旋菌在 pH 为 1.8 时生长状态最好,该环境 pH 下对亚铁离子的氧化速率最快^[62]。Pathak 等人发现德里市污水处理厂的污泥中,铁氧化微生物在环境 pH 为 2 时最易富集^[63]。

环境 pH 对生物膜上的胞外聚合物等生化组分特性也有很大影响。菌株 SEMIA816 在环境 pH 为 7.0 时蔗糖培养基和葡萄糖培养基生成的 EPS 量高于环境 pH 为 5.5 时生成的 EPS 量^[64]。

环境 pH 会影响微生物中酶的形成速率,改变溶液 pH 值会影响酶的电离率、酶活性和蛋白质构

表 2 环境 pH 影响生物膜生长

Table 2 Environmental pH affects the growth of biofilm

生物膜名称	具体原因	pH 范围	现象	文献
环境废水生物膜	影响生物膜电流密度	7.9	随着 pH 升高生物膜电流密度从 82% 下降到了 39%。	[59]
根瘤菌 SEMIA816	影响 EPS 组分	5.5~7.0	pH 7.0 时生成的 EPS 量高于 pH 5.5 时生成的 EPS 量	[64]
芽孢杆菌 CBS9	影响铬酸还原酶合成	>7	酶在溶液 pH 值为 7 时达到产量的最大值	[65]
纤维素菌 AR8	影响酶活性	>7	pH 为 7 时酶活性最高,菌生物量最大	[29]

象。在较高的 pH 值下,细菌细胞壁外膜的孔蛋白可以促进微生物对碳的积累从而促进生物膜的生长^[61]。Rath 等人研究发现芽孢杆菌 CBS9 产生铬酸还原酶在溶液 pH 值为 7 时达到产量的最大值,能够最大促进细胞对铬的吸收^[66]。

环境 pH 与微生物生物膜之间的正负反馈主要取决于微生物生物膜本身的性质,包括生物膜的电催化活性、胞外聚合物的含量以及酶的形成速率及活性等。同一环境 pH 对不同微生物生物膜之间的影响效果不同。因此在应用生物膜吸附处理重金属时,首先需要确定微生物的最适生长环境 pH 值。

3.2 环境 pH 影响氢离子与重金属离子之间的竞争

溶液中的氢离子会与金属离子竞争生物膜上的吸附位点从而影响微生物生物膜重金属吸附量。从表 3 中可看出,氢离子与重金属离子之间的竞争是低 pH 时抑制生物膜吸附重金属的主因。由于低 pH 时氢离子大量存在,氢离子与其他阳离子竞争结合位点成功,占据了大量潜在的阳离子结合位点,导致微生物生物膜吸附重金属的效果较差,因此酸性条件下生物膜吸附重金属的量会比中性条件下低^[51]。而高 pH 时由于氢离子含量较少对重金属离子的抑制力弱,所以高 pH 时生物膜的吸附量高于低 pH 时的吸附量。Demey 研究发现环境 pH < 2.0 时,生物吸附剂对 Zn、Ni 和 Cd 的吸附效率可以忽略不计,随着环境 pH 逐渐升高后,氢离子的量减小,重金属离子的竞争力逐渐增强,吸附剂的吸附效率也逐渐增强^[65]。酿酒酵母对铀的吸附也是如此,当 pH 为 2.4 时,对铀的吸附仅为 32.6%,而 pH 在 2.4~5.5 之间,随着 pH 的升高,酒酿酵母对铀的生物吸附率逐渐增高达到了 63%^[67]。

3.3 环境 pH 影响官能团活性

环境 pH 能改变微生物官能团的离子状态,进而改变这些官能团的电化学性质^[70],从而影响微生物

与金属离子的结合^[69]。低环境 pH 时,由于细胞壁的结合位点被氢离子所占据,从而阻碍了表面官能团与金属离子的结合^[70];随着环境 pH 逐渐增高,细胞表面的总负电荷也逐渐增加,相关的官能团逐渐去质子化并带负电荷^[7,71],从而吸引更多带正电的金属离子^[68]。

溶液 pH 决定了不同官能团在金属离子结合过程中的参与程度^[8]。从表 4 中可看出不同环境 pH 下起主要吸附作用的官能团是不相同的。并且官能团与环境 pH 之间的关系与微生物生物膜种类并无太大联系,因为不同微生物生物膜中相同的官能团对环境 pH 的反馈作用是基本一致的。在微生物生物膜吸附重金属的过程中主要起吸附作用的化学官能团为羧基、磷酸基、羟基、胺基和硫醇。一般来讲,环境 pH 为 3 时,主要吸附的活性基团为羧基;环境 pH 为 7 左右时,主要的吸附官能团为硫醇或磷酸基团;环境 pH 高于 9 时,主要起吸附作用的官能团为胺基或羟基^[8,72]。

表 4 微生物生物膜吸附过程中各官能团的适宜 pH

Table 4 Appropriate pH of functional groups during the adsorption process of microbial biofilm

生物膜名称	主要作用官能团	适宜 pH	文献
废水生物膜 EPS	羧基	<3.5	[72]
	硫醇或磷酸基	≈6.4	
	胺基或羟基	≈9	
藻类	羧基	2~5	[8]
	磷酸基	5~9	
	胺基或羟基	9~12	
交替单胞菌 JL2810	磷酸基	≈7	[27]

3.4 环境 pH 影响重金属离子的重金属形态及水解过程

环境 pH 决定了重金属离子的溶解-沉淀过程^[68],并且是影响金属化学形态的主要参数之一^[24,73]。重金属的离子形态和溶解度受环境 pH 影响发生改变后从而影响到生物膜吸附重金属量的大小(表 5)。

表 3 环境 pH 影响氢离子与重金属离子竞争

Table 3 Environmental pH influences hydrogen ion competition with heavy metal ion

生物膜名称	与氢离子相竞争离子	pH 影响范围	现象	文献
大肠杆菌	Cd(II)	<6		[68]
丙酸梭菌 CH34	Cr(II)	<4		[38]
芽孢杆菌	Pb(II)	<5	pH 越低吸附量越低,随着 pH 的逐渐增高,生物膜吸附重金属的量逐渐增加。	[33]
芽孢杆菌(PZ-1)	Pb(II)	<4		[35]
假单胞菌 375	Cd(II)	4~6		[3]
交替单胞菌 JL2810	Cu(II), Ni(II), Cr(VI)	4.5~5		[27]
马尾藻	Ni(II), Cu(II)	2~4		[37]

表5 环境 pH 对重金属形态及沉淀影响

Table 5 Effects of environmental pH on the morphology and precipitation of heavy metal

生物膜名称	影响原因	pH 主要影响范围	现象	文献
分枝杆菌 <i>spyr1</i>	重金属形态变化	1~5	Cr^{3+} 变成 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 后, 重金属吸附量增大。	[32]
分枝杆菌 <i>spyr1</i>	重金属形态变化	2~7	HCrO_4^- 变成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 后重金属吸附量减小	[32]
<i>T. paurometabola</i> A155 <i>P. aeruginosa</i> B237 <i>C. taiwanensis</i> E324—	Cd(II) 和 Zn(II) 碱性条件下形成氢氧络合物	>7	沉淀增加导致重金属吸附效率下降	[34]
酿酒酵母	Pb(II) 和 Cu(II) 形成沉淀	>6		[74]
大肠杆菌和表面葡萄球菌	Cu(II) , Ni(II) 形成沉淀	Cu(II) >5.5 Ni(II) >8		[36]
厌氧污泥生物膜	Cd(II) , Cu(II)	Cd(II) >10 Cu(II) >7		[24]

环境 pH 能够通过影响重金属离子的重金属形态来影响微生物生物膜的吸附量。例如三价铬离子随着环境 pH 的升高, 离子形态从 Cr^{3+} 变成 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, 分枝杆菌 *spyr1* 对铬离子的吸附量随着重金属形态的改变而逐渐增加^[32]; 而六价铬离子与此相反, 它随着环境 pH 升高, 离子形态从 HCrO_4^- 变成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 后, 生物膜吸附重金属的量逐渐下降^[32]。

溶液中的金属离子随着环境 pH 的增加, 与溶液中水电离出来的 OH^- 结合成氢氧化物^[7], 从而降低了微生物生物膜对重金属的吸附量。当环境 pH 超过金属离子沉淀上限时, 重金属水解成为不溶性化合物沉淀, 使得微生物生物膜难以吸附重金属离子。例如铜离子在环境 pH 大于 5.5 以上时, 会以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式析出^[22, 24], 镍离子在环境 pH 大于 8 时以氢氧化镍的形式析出^[36]。 Fe^{3+} 在中性条件下会以铁氧化物的形式析出^[75]。

4 环境 pH 影响微生物生物膜吸附重金属的规律总结

前人研究结果表明^[7, 22], 相同环境 pH 对不同微生物生物膜、不同重金属离子以及微生物生物膜吸附重金属过程的作用是有差别的, 但是在微生物生物膜吸附重金属的研究过程中, 即使针对不同生物膜以及不同重金属, 环境 pH 都表现出对此过程相似的影响规律(图 2)。

A 阶段: 在较低环境 pH 时, 微生物生物膜对重金属的吸附主要被氢离子和金属阳离子的激烈竞争所抑制^[7], 氢离子的大量存在会减少重金属离子与生物膜结合位点的结合, 从而导致生物膜对重金属的吸附能力相对较低^[51]; B 阶段: 介于强酸与中性环境 pH 的范围内, 微生物生物膜对重金属的吸

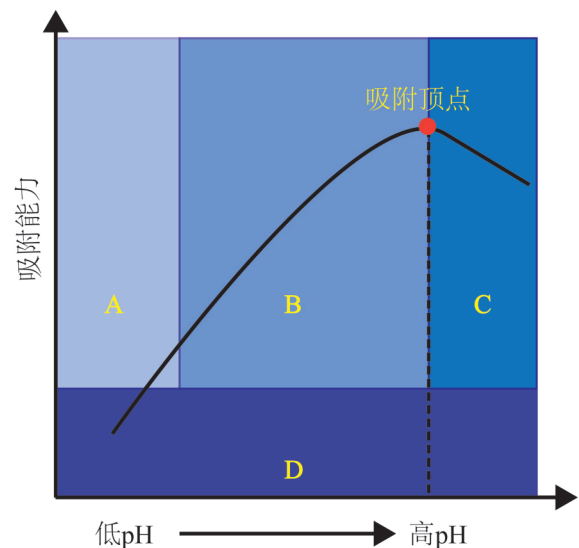


图2 环境 pH 影响微生物生物膜吸附重金属变化趋势图
(据文献 [7, 22, 26, 51])

Fig.2 Trend of adsorption of heavy metals by microbial biofilms influenced by environmental pH (from ref. [7, 22, 26, 51])

附能力会随着环境 pH 值增加而增加, 这是由于随着环境 pH 的增加, 微生物生物膜的生物量增加、生物膜上官能团的活性增强以及氢离子竞争活性位点的能力减弱等原因所致; C 阶段: 当生物膜的吸附能力在 B 阶段攀升到吸附顶点后, 随着环境 pH 的逐渐增高, 重金属离子逐渐水解而导致生物膜吸附能力逐渐下降, 金属不溶物逐渐析出^[22]。环境 pH 影响生物膜生长对吸附重金属的影响则是全局性的(图 2D), 是最基本且最为重要的, pH 值直接影响细菌的生长^[76-77] 并且细菌的群落结构多样性显著地受 pH 影响^[69, 78], 因此只有适宜环境 pH 条件下生长群落结构良好的生物膜, 对重金属的吸附效果才会越理想。

环境 pH 值的变化还会打破重金属离子在不同

相间的平衡态,导致重金属的再迁移。例如环境pH降低后,生物膜吸附的Cd会释放到水中,环境pH升高后,Cd又会重新累积在生物膜和沉积物上^[79],这对工业上调节环境pH来促进重金属回收提供了理论支撑^[80]。

5 研究展望

环境pH是控制金属离子吸附到微生物生物膜上的重要变量^[10],主要影响机制表现在环境pH影响生物膜生长、氢离子本身强烈与金属离子竞争吸附点位、环境pH影响官能团活性以及环境pH决定金属离子的重金属形态及水解过程等多个方面,多种因素的综合影响使得微生物生物膜的吸附曲线呈现随环境pH由低到高,吸附量呈现先增高后降低的趋势。通过研究发现,大多微生物生物膜对Pb(II)、Cu(II)、Ni(II)、Zn(II)、Cd(II)和Cr(III)等重金属离子的最佳吸附pH范围为5~6。

生物膜工程现已成为土壤修复和废水处理中生物修复的主力军,pH作为影响微生物吸附重金属

的最显著参数之一,也是生物膜应用上一大限制因素。在实际应用中,可以考虑根据不同的需求来调节环境pH以达到目的,包括吸附、解吸附以及再利用等等。但考虑到微生物生物膜的活性,pH所能够被调节的范围是有限且要求精准的,因此可以考虑在实际应用前对生物膜进行小规模pH调试。另外,现阶段对于活性微生物生物膜重金属污染治理的工艺应用还存在着很多难点,首先微生物生物膜在生长的过程中需要足够的生长所需营养物质。其次,由于环境条件相当复杂,修复重金属离子的微生物生物膜需要面对不同重金属离子的协同毒性,难以维持活细胞在较高金属或毒物浓度下的活力,这需要通过微生物驯化、基因工程、遗传改造等实现重金属耐性和抗性菌株的培育来解决。因此实现重金属离子的原位生物修复是一个很大的挑战。如何将该技术从实验室规模转化为商业规模应用于生产生活中,需要环境科学、微生物学、地球化学等多学科、多个领域协同配合与共同发展。

参 考 文 献

- [1] Yang Q, Li Z, Lu X, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642(15): 690-700.
- [2] Zhou Q, Yang N, Li Y, et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017 [J]. *Global Ecology and Conservation*, 2020, 22: 1-11.
- [3] Xu S, Xing Y, Liu S, et al. Characterization of Cd²⁺ biosorption by *Pseudomonas sp.* strain 375, a novel biosorbent isolated from soil polluted with heavy metals in Southern China [J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 1-7.
- [4] Zheng S, Wang Q, Yuan Y, et al. Human health risk assessment of heavy metals in soil and food crops in the Pearl River Delta urban agglomeration of China [J]. *Food Chemistry*, 2020, 316(30): 1-9.
- [5] Vardhan K H, Ponnusamy S K, Panda R. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290(15): 1-22.
- [6] Valente A J M. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246(15): 101-108.
- [7] Ghosh A, Ghosh D M, Sreekrishnan T R. Recent advances in bioremediation of heavy metals and metal complex dyes: Review [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142(9): 1-14.
- [8] Rangabhashiyam S, Balasubramanian P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 5: 261-279.
- [9] Ojuederie O B, Babalola O O. Microbial and plant-assisted bioremediation of heavy metal polluted environments: A review [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(12): 1-26.
- [10] Guibaud G, Van H E, Bordas F. Lead and cadmium biosorption by extracellular polymeric substances (EPS) extracted from activated sludges: pH-sorption edge tests and mathematical equilibrium modelling [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(11): 1955-1962.
- [11] Zhang R, Neu T R, Blanchard V, et al. Biofilm dynamics and EPS production of a thermoacidophilic bioleaching archaeon [J]. *New Biotechnology*, 2019, 51: 21-30.
- [12] Ma L, Conover M, Lu H, et al. Assembly and development of the *pseudomonas aeruginosa* biofilm matrix [J]. *PLOS Pathogens*, 2009, 5(3): 1-11. (C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
- [13] Stewart P S, Franklin M J. Physiological heterogeneity in biofilms [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6: 199-210.
- [14] Aguilera A, Souza-egipsy V, San M N P, et al. Extracellular matrix assembly in extreme acidic eukaryotic biofilms and their possible implications in heavy metal adsorption [J]. *Aquatic Toxicology*, 2008, 88(4): 257-266.

- [15] Fulaz S , Vitale S , Quinn L , et al. Nanoparticle – biofilm interactions: The role of the EPS matrix [J]. *Trends in Microbiology* , 2019 , 27(11) : 915–926.
- [16] Flemming H C , Wingender J , Szewzyk U , et al. Biofilms: An emergent form of bacterial life [J]. *Nature Reviews Microbiology* , 2016 , 14(9) : 563–575.
- [17] D'acunto B , Esposito G , frunzo L , et al. Mathematical modeling of heavy metal biosorption in multispecies biofilms [J]. *Journal of Environmental Engineering* , 2016 , 142(9) : 1–14.
- [18] Yi Y J , Lim J M , Gu S , et al. Potential use of lactic acid bacteria *Leuconostoc mesenteroides* as a probiotic for the removal of Pb(II) toxicity [J]. *Journal of Microbiology* , 2017 , 55(4) : 296–303.
- [19] Mosbah R , Sahmoune M N. Biosorption of heavy metals by streptomyces species — An overview [J]. *Central European Journal of Chemistry* , 2013 , 11(9) : 1412–1422.
- [20] Li D , Xu X , Yu H , et al. Characterization of Pb²⁺ biosorption by psychrotrophic strain *Pseudomonas* sp. I3 isolated from permafrost soil of Mohe wetland in Northeast China [J]. *Journal of Environmental Management* , 2017 , 196(1) : 8–15.
- [21] Barquilha C E R , Cossich E S , Tavares C R G , et al. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp [J]. *Journal of Cleaner Production* , 2017 , 150(1) : 58–64.
- [22] He H J , Xiang Z H , Chen X J , et al. Biosorption of Cd(II) from synthetic wastewater using dry biofilms from biotrickling filters [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology* , 2018 , 15(7) : 1491–1500.
- [23] Cheng Y , Yang C , He H , et al. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by waste biomass from biotrickling filters: Kinetics , isotherms , and thermodynamics [J]. *Journal of Environmental Engineering* , 2016 , 142(9) : 1–7.
- [24] Guibaud G , Bhatia D , D'abzac P , et al. Cd(II) and Pb(II) sorption by extracellular polymeric substances (EPS) extracted from anaerobic granular biofilms: Evidence of a pH sorption-edge [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* , 2012 , 43(3) : 444–449.
- [25] Yang C , Wang J , Lei M , et al. Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2010 , 22(5) : 675–680.
- [26] Kumari S , Mahapatra S , Das S. Ca-alginate as a support matrix for Pb(II) biosorption with immobilized biofilm associated extracellular polymeric substances of *Pseudomonas aeruginosa* N6P6 [J]. *Chemical Engineering Journal* , 2017 , 328(15) : 556–566.
- [27] Zhang Z , Cai R , Zhang W , et al. A Novel exopolysaccharide with metal adsorption capacity produced by a marine bacterium *Alteromonas* sp. JL2810 [J]. *Marine Drugs* , 2017 , 15(6) : 1–13.
- [28] Rasulov B A , Yili A , Aisa H. Biosorption of metal ions by exopolysaccharide produced by *Azotobacter chroococcum* XU1 [J]. *Journal of Environmental Protection* , 2013 , 4(9) : 989–993.
- [29] Karthik C , Barathi S , Pugazhendhi A , et al. Evaluation of Cr(VI) reduction mechanism and removal by *Cellulosimicrobium funkei* strain AR8 , a novel haloalkaliphilic bacterium [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2017 , 333(5) : 42–53.
- [30] Andersson S , Dalhammar G , Land C J , et al. Characterization of extracellular polymeric substances from denitrifying organism *Comamonas denitrificans* [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology* , 2009 , 82(3) : 535–543.
- [31] Wei X , Fang L , Cai P , et al. Influence of extracellular polymeric substances (EPS) on Cd adsorption by bacteria [J]. *Environmental Pollution* , 2011 , 159(5) : 1369–1374.
- [32] Aryal M , Liakopoulou-kyriakides M. Characterization of *Mycobacterium* sp. strain Spyr1 biomass and its biosorption behavior towards Cr(III) and Cr(VI) in single , binary and multi-ion aqueous systems [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* , 2014 , 89(4) : 559–568.
- [33] Mokaddem H , Azouaou N , Yahla K , et al. Study of lead adsorption from aqueous solutions on agar beads with eps produced from *paenibacillus polymyxa* [J]. *Chemical Engineering Transactions* , 2014 , 38: 31–36.
- [34] Limcharoensuk T , Sooksawat N , Sumarnrote A , et al. Bioaccumulation and biosorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ by bacteria isolated from a zinc mine in Thailand [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 2015 , 122: 322–330.
- [35] Ren G , Jin Y , Zhang C , et al. Characteristics of *Bacillus* sp. PZ-1 and its biosorption to Pb(II) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 2015 , 117: 141–148.
- [36] Evangeline Rey-Mellano M , Senoro D B , Tayo L L , et al. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) in aqueous solution using biofilm supported with kaolinite clay: 6th International Conference on Biological , Chemical & Environmental Sciences (BCES-2016) , Pattaya , August 8–9 , 2016 [C]. *International Institute of Chemical , Biological and Environmental Engineering* , 2016: 18–23.
- [37] Barquilha C E R , Cossich E S , Tavares C R G , et al. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products [J]. *Bioresource Technology Reports* , 2019 , 5: 43–50.
- [38] Fan J , Onal O T , Frich R D. The synergism of temperature , pH and growth phases on heavy metal biosorption by two environmental isolates [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2014 , 279(30) : 236–243.
- [39] Gupta P , Diwan B. Bacterial Exopolysaccharide mediated heavy metal removal: A review on biosynthesis , mechanism and remediation strategies [J]. *Biotechnology Reports* , 2017 , 13: 58–71.
- [40] Das N , Vimala R , Karthika P. Biosorption of heavy metals – An overview [J]. *Indian Journal of Biotechnology* , 2008 , 7(2) : 159–169.

- [41] Hullebusch E D ,Zandvoort M H ,Lens P N L. Metal immobilisation by biofilms: Mechanisms and analytical tools [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* ,2003 ,2(1) : 9-33.
- [42] Ndeddyaka R J ,Babalola O O. Effect of bacterial inoculation of strains of *pseudomonas aeruginosa* ,*alcaligenes feacalis* and *bacillus subtilis* on germination ,growth and heavy metal (Cd ,Cr ,and Ni) uptake of *brassica juncea* [J]. *International Journal of Phytoremediation* ,2016 ,18(2) : 200-209.
- [43] Cao D Q ,Song X ,Fang X M ,et al. Membrane filtration-based recovery of extracellular polymer substances from excess sludge and analysis of their heavy metal ion adsorption properties [J]. *Chemical Engineering Journal* ,2018 ,354(15) : 866-874.
- [44] Yin K ,Wang Q ,Lv M ,et al. Microorganism remediation strategies towards heavy metals [J]. *Chemical Engineering Journal* ,2019 ,360(15) : 1553-1563.
- [45] Liu J ,Wang F ,Wu W ,et al. Biosorption of high-concentration Cu (II) by periphytic biofilms and the development of a fiber periphyton bioreactor (FPBR) [J]. *Bioresource Technology* ,2018 ,248: 127-134.
- [46] Ayangbenro A ,Babalola O. A New strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health* ,2017 ,14(1) : 1-16.
- [47] 慕亚南. 自然水体生物膜及其胞外聚合物对 Cu²⁺ 的吸附研究 [D]. 无锡: 江南大学,2016.
- [48] Ilhan S ,Nurbas M ,Kiliarslan S ,et al. Removal of chromium ,lead and copper ions from industrial waste waters by *Staphylococcus saprophyticus* [J]. *Turkish Electronic Journal of Biotechnology* ,2004 ,2: 50-57.
- [49] 王建龙,陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展 [J]. *环境科学学报* ,2010 ,30(4) : 673-701.
- [50] Malik A. Metal bioremediation through growing cells [J]. *Environment International* ,2004 ,30(2) : 261-278.
- [51] Orandi S ,Lewis D M ,Moheimani N R. Biofilm establishment and heavy metal removal capacity of an indigenous mining algal-microbial consortium in a photo-rotating biological contactor [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* ,2012 ,39(9) : 1321-1331.
- [52] Wu B ,Amelung W ,Xing Y ,et al. Iron cycling and isotope fractionation in terrestrial ecosystems [J]. *Earth-Science Reviews* ,2019 ,190: 323-352.
- [53] 朱萌,李维焕,程显好,等. 真菌对重金属生物吸附机理的研究进展 [J]. *工业用水与废水* ,2012 ,43(6) : 7-10.
- [54] Bachate S P ,Nandre V S ,Ghatpatande N S ,et al. Simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of As(III) by *Bacillus firmus* TE7 isolated from tannery effluent [J]. *Chemosphere* ,2013 ,90(8) : 2273-2278.
- [55] Rangabhashiyam S ,Jayabalan R ,Asok Rajkumar M ,et al. Elimination of toxic heavy metals from aqueous systems using potential biosorbents: A review. *Proceedings of the Green Buildings and Sustainable Engineering* ,Singapore ,July 15 ,2019 [C]. Springer Singapore ,c2019.
- [56] Sarı A ,Tuzen M ,Uluozl O D ,et al. Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass [J]. *Biochemical Engineering Journal* ,2007 ,37(2) : 151-158.
- [57] Wang C ,Boithlas L ,Ning Z ,et al. Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale [J]. *Agricultural Water Management* ,2017 ,180: 205-211.
- [58] Du H H ,Lin Y P ,Chen W L ,et al. Copper adsorption on composites of goethite ,cells of *Pseudomonas putida* and humic acid [J]. *European Journal of Soil Science* ,2017 ,68(4) : 514-523.
- [59] Patil S A ,Harnisch F ,Koch C ,et al. Electroactive mixed culture derived biofilms in microbial bioelectrochemical systems: The role of pH on biofilm formation ,performance and composition [J]. *Bioresource Technology* ,2011 ,102(20) : 9683-9690.
- [60] 沈萍,陈向冻. 微生物学 [M]. 北京: 高等教育出版社,2016: 90-95.
- [61] Hostack A ,Cizn R I ,Stefkovicov M. Temperature and pH affect the production of bacterial biofilm [J]. *Folia Microbiologica* ,2010 ,55(1) : 75-78.
- [62] Fan J H ,Liu X Y ,Gu Q Y ,et al. Effect of hydraulic retention time and pH on oxidation of ferrous iron in simulated ferruginous acid mine drainage treatment with inoculation of iron-oxidizing bacteria [J]. *Water Science and Engineering* ,2019 ,12(3) : 213-220.
- [63] Pathak A ,Dastidar M G ,Sreekrishnan T R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing microorganisms using ammonium ferrous sulfate and ferrous sulfate as energy sources: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,2009 ,171(1) : 273-278.
- [64] Roll R J ,Vieira J D ,Rosa J V S ,et al. Exopolysaccharides production by *mesorhizobium loti*: Effect of carbon source and pH [J]. *American Research Journal of Biosciences* ,2017 ,3: 1-5.
- [65] Demey H ,Vincent T ,Guibal E. A novel algal-based sorbent for heavy metal removal [J]. *Chemical Engineering Journal* ,2018 ,332(15) : 582-595.
- [66] Rath B P ,Das S ,Mohapatra P K D ,et al. Optimization of extracellular chromate reductase production by *Bacillus amyloliquefaciens* (CSB 9) isolated from chromite mine environment [J]. *Bioanalysis and Agricultural Biotechnology* ,2014 ,3(3) : 351-354.
- [67] Zheng X Y ,Shen Y H ,Wang X Y ,et al. Effect of pH on uranium(VI) biosorption and biomineralization by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Chemosphere* ,2018 ,203: 109-116.
- [68] Quintelas C ,Rocha Z ,Silva B ,et al. Removal of Cd(II) ,Cr(VI) ,Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported

- on kaolin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1): 319–324.
- [69] Kikot P, Viera M, Mignone et al. Study of the effect of pH and dissolved heavy metals on the growth of sulfate-reducing bacteria by a fractional factorial design [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 104(3): 494–500.
- [70] Aryal M, Liakopoulou-kyriakides M. Bioremoval of heavy metals by bacterial biomass [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 187(1): 1–26.
- [71] Li F, Wang W, Li C, et al. Self-mediated pH changes in culture medium affecting biosorption and biomineralization of Cd²⁺ by *Bacillus cereus* Cd01 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 15: 178–186.
- [72] Yue Z-B, Li Q, Li C-C, et al. Component analysis and heavy metal adsorption ability of extracellular polymeric substances (EPS) from sulfate reducing bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 194: 399–402.
- [73] Huang J, Yuan F, Zeng G, et al. Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration [J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 199–206.
- [74] Dutta A, Zhou L, Castillo-araiza C O, et al. Cadmium(II), Lead(II), and Copper(II) Biosorption on Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142(9): 1–7.
- [75] Stookey L L. Ferrozine—a new spectrophotometric reagent for iron [J]. *Analytical Chemistry*, 1970, 42(7): 779–781.
- [76] Han H, Wu X, Yao L, et al. Heavy metal-immobilizing bacteria combined with calcium polypeptides reduced the uptake of Cd in wheat and shifted the rhizosphere bacterial communities [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 1–13.
- [77] Tango C N, Akkermans S, Hussain, et al. Modeling the effect of pH, water activity, and ethanol concentration on biofilm formation of *Staphylococcus aureus* [J]. *Food Microbiology*, 2018, 76: 287–295.
- [78] Wan W, Tan J, Wang Y, et al. Responses of the rhizosphere bacterial community in acidic crop soil to pH: Changes in diversity, composition, interaction, and function [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 1–12.
- [79] Hua X, Huang X, Tian J, et al. Migration and distribution of cadmium in aquatic environment: The important role of natural biofilms [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670(20): 478–485.
- [80] Furuhashi Y, Honda R, Noguchi M, et al. Optimum conditions of pH, temperature and preculture for biosorption of europium by microalgae *Acetodesmus acuminatus* [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 143: 58–64.

Research Progress of the Effect of pH on the Adsorption of Heavy Metals by Microbial Biofilms

JIANG Na^{1 3}, NING Zengping¹, GUO Yuan¹, HAO Likai^{1 2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. CAS Center for Excellence in Quaternary Science and Global Change, Xi'an 710061, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Heavy metal pollution has become a global environmental problem due to the strong toxicity, high bio-enrichment and non-degradation of heavy metals. Among different heavy metal pollution treatment technologies, microbial biofilm-based remediation technology has been widely used in the prevention, control and remediation aspects due to the advantages of high efficiency, low cost and high sustainability, and this technology has become an emerging research hotspot. In order to further uncover the relationship between microbial biofilms and heavy metals, this article systematically investigated the literature on the adsorption of heavy metals by microbial biofilms in the past two decades. And the adsorption mechanism, adsorption related mathematical models and effects of pH on microbial biofilms were also elaborated. In particular, the importance of pH that is identified as a factor affecting the treatment effect of the microbial biofilm technology was highlighted and systematically elaborated. This review will provide scientific suggestions and supports for future research on microbial biofilm based heavy metal removals.

Key words: heavy metal, microbial biofilms, pH