

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015050703

邹志辉, 郑凯, 谭志钊, 等. 胞外多聚物在氧化亚铁硫杆菌吸附 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 中的作用[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2263-2267
ZOU Zhihui, ZHENG Kai, TAN Zhizhao, et al. The role of extracellular polymeric substances of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on the adsorption of Mn^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2263-2267

胞外多聚物在氧化亚铁硫杆菌吸附
 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 中的作用*

邹志辉¹ 郑 凯¹ 谭志钊¹ 陈佩芸¹ 杨春梅¹ 王智美^{1**} 陈炳辉²

(1. 广东药学院公共卫生学院, 广州, 510310; 2. 中山大学地球科学与地质工程学院, 广州, 510275)

摘 要 利用从粤北大宝山酸性矿山废水 (AMD) 分离的氧化亚铁硫杆菌 (*A.f* 菌), 采用原子吸收分光光度技术和荧光分光光度技术, 研究其胞外多聚物 (EPS) 对水中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率及二者间的相互作用方式. 结果表明, *A.f* 菌对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较强的耐受性; *A.f* 菌的 EPS 对 3 种金属离子吸附率随时间的延长而升高, 当 EPS 吸附 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 后, 类蛋白复合物荧光强度增强且最大发射峰位蓝移; *A.f* 菌对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的耐受性与其胞外有机多聚物特别是类蛋白物质的生物吸附密切相关. *A.f* 菌的 EPS 的生物吸附在水中重金属的去除中可发挥重要作用.

关键词 *Acidithiobacillus ferrooxidans*, 锰, 镍, 铅, 胞外多聚物.

The role of extracellular polymeric substances of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on the adsorption of Mn^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+}

ZOU Zhihui¹ ZHENG Kai¹ TAN Zhizhao¹ CHEN Peiyun¹ YANG Chunmei¹
WANG Zhimei^{1**} CHEN Binghui²

(1. School of Public Health, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou, 510310, China;

2. School of Earth Science and Geological Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, China)

Abstract: A strain of *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A.f*) isolated from the acid mine drainage (AMD) of Dabaoshan Mine in North Guangdong was used to evaluate the adsorption rate of the extracellular polymeric substances (EPS) produced by the strain with Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and the interaction between EPS and Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} using atomic absorption spectrophotometry and fluorescence spectrophotometry. The results indicated that the *A. f* showed a high resistance to Mn^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} . The adsorption rate of Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} with EPS increased in a time-dependent way. The fluorescence intensity of the complex between of EPS and Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} increased and the λ_{max} had a blue-shift. The resistance of *A.f* to Mn^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} is closely related with the biological adsorption of EPS, especially the extracellular proteoid. The biological adsorption of the metals by EPS might play an important role in the removal of heavy metals from water environments.

Keywords: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Mn, Ni, Pb, extracellular polymeric substances.

嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 *A.f*) 作为酸性矿山废水 (AMD) 中重要的活性物质, 在次生重金属矿物的形成以及 AMD 中重金属固液相的分配中发挥了重要作用^[1]. *A.f* 菌生长过

2015 年 5 月 7 日收稿.

* 国家自然科学基金 (41373079); 2013 年广东省 (国家级) 大学生创新训练计划资助.

** 通讯联系人, E-mail: wangzhm@senu.edu.cn

程中可分泌胞外多聚物(EPS)和代谢产生大量含铁羟基次生矿物,EPS是附着于 *A.f* 菌细胞壁外面的一层松散黏液状或胶质状物质,其化学组成包括多糖、蛋白质、酶以及脂多糖、脂蛋白等复合物,具有较强的胶体负电性^[2]; *A.f* 菌代谢生成的含铁羟基矿物主要包括黄钾铁矾类矿(含黄钾铁矾、黄铵铁矾和黄钠铁矾)和施威特曼矿,矿物纳米颗粒含 K^+ 、 Fe^{3+} 、 NH_4^+ 、 OH^- 和 SO_4^{2-} 等多晶体化学位置,具有高表面反应活性^[3].

目前,有关 EPS、次生含铁矿物和 AMD 中重金属离子的两两相互作用的研究获得了一些新的认识和成果:(1) *A.f* 菌次生代谢含铁矿物被 EPS 包裹,形成了类似 Crudwell 所描述的生物膜,缩短细菌对环境的适应期,减小了环境中不利因素的影响^[4];(2) 次生含铁矿物可通过吸附和类质同象替换使 Cr、Cd、Cu、Hg、Pb、As 等元素稳定地掺入矿物颗粒的晶格中,对水中重金属离子存在着普遍的化学吸附现象^[5];(3) 随着 *A.f* 菌分泌 EPS 的不断增多,EPS 疏松胶状结构使得次生含铁矿物纳米颗粒更容易集聚,进而形成更大的、可络合和吸附金属离子的胶体从液相中沉淀出来,实现环境有毒有害金属的自然钝化和清除,但 *A.f* 菌 EPS 与重金属离子间是否存在相互作用尚不明确,因此,探索和阐明二者相互作用机制,对丰富 *A.f* 菌介导 AMD 中重金属元素沉淀和赋存形式改变的机制至关重要.

本研究以广东韶关大宝山多金属矿 AMD 分离纯化的 *A.f* 菌为研究对象,观察 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 抑制 *A.f* 菌增殖活性并研究 EPS 在吸附 3 种金属离子中的作用,为 *A.f* 菌处理含重金属废水提供参考.

1 材料与方法

1.1 菌株与培养基

实验用 *A.f* 菌株分离自广东省韶关曲江大宝山槽对坑尾砂库 AMD,采用 9K 液体培养基分离和培养,1 L 9K 液体培养基含 $(NH_4)_2SO_4$ 3.00 g, KCl 0.10 g, K_2HPO_4 0.10 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.50 g, $Ca(NO_3)_2$ 0.01 g, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 44.30 g, pH 值为 2.00, $150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡培养.

1.2 试剂与仪器

四水合氯化锰、六水氯化镍、硝酸铅、重铬酸钾、二苯胺磺酸钠、硝酸、磷酸等试剂均为分析纯,购自广州化学试剂厂; Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 标准溶液购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院.

22R 型台式冷冻离心机(德国 Hettich Mikro 公司),磁力搅拌器(其林贝尔仪器公司),PHS-3C 型 pH 计(上海伟业仪器厂),HZQ-C 型空气浴恒温振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司),SHZ-82A 型水浴恒温振荡器(金坛市医疗仪器厂),F-2500 型荧光分光光度计(日本日立高新技术株式会社),THZ-300 型恒温摇床(上海一恒科技有限公司),AA-6200 型火焰原子吸收分光光度计(日本岛津公司).

1.3 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 对 *A.f* 菌活性的影响

取对数生长期 *A.f* 菌以 2% 的接种量分别接种到 Mn^{2+} 浓度为 0.01、0.02、0.03 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ni^{2+} 浓度为 0.004、0.005、0.006、0.007 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb^{2+} 浓度为 0.001、0.005、0.0075、0.01、0.015 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 9K 液体培养基中,用硫酸调节培养基 pH 值至 2.0 后置于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温摇床中 $150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下培养,每 12 h 利用重铬酸钾滴定法测定培养基中 Fe^{2+} 氧化率间接反映氧化亚铁硫杆菌的增殖活性,培养期间采用称重法补充蒸发的水分,同时设空白对照组^[6].

1.4 *A.f* 菌吸附模拟水样中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+}

将对数生长期的 *A.f* 菌以 2% 的接种量分别接种到 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度依次为 0.005、0.004、0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 9K 培养基中, $150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡培养 7 d,静置 30 min 后火焰原子吸收法测定上清液中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率.

1.5 *A.f* 菌 EPS 的提取

$150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡培养 *A.f* 菌至对数生长期后,取 50 mL 培养液离心($4000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min),经 PBS 洗涤后,沉淀加入 1 mL $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 振荡 3 h,然后 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 离心($20000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min),取上清液经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后即可为可溶性 EPS 溶液^[7].

1.6 *A.f* 菌 EPS 吸附模拟水样中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+}

分别取 50 mL 浓度为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 水溶液置于聚四氟乙烯塑料瓶中.取 5 mL EPS 提

取液于透析袋(截留分子量为 6000 Da)内,扎紧后分别置于含 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶液中,在 4 ℃、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下分别搅拌 15 min、30 min、1 h、3 h、6 h、12 h、24 h,然后取 2 mL 透析袋外的溶液稀释 5 倍,用火焰原子吸收分光光度计分别测定各金属离子的含量。

1.7 *A.f* 菌 EPS 与 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的相互作用

取 5 mL EPS 提取液于截留分子量为 6000 Da 的透析袋中,分别悬浮于含 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 溶液中,于 4 ℃ 搅拌 24 h 后,取透析袋内 EPS 溶液进行荧光光谱分析,荧光测量带通:Ex 和 Em 均为 10 nm,扫描速度为 $1200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, λ_{EX} 范围为 200—400 nm, λ_{EM} 范围为 250—550 nm,记录荧光光谱中 $\lambda_{\text{EM max}}$ 及荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 *A.f* 菌对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的耐受

A.f 菌是依赖 Fe^{2+} 氧化获得能量的专性化能自养菌,因此, Fe^{2+} 氧化率可以间接反映其增殖活性, Fe^{2+} 氧化率越高,*A.f* 菌活力越强.AMD 富含多种有毒(类)重金属,在极端 AMD 环境选择压力下,*A.f* 菌虽然可对重金属产生耐受性,但金属离子的含量过高也会导致 *A.f* 菌活力降低.由图 1 可看出,随着培养基中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度的增加,*A.f* 菌对数生长期出现延迟;当培养 9 d 时, Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度分别超过 0.03 、 0.007 、 $0.015\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,*A.f* 菌无法正常生长.由此提示,*A.f* 菌对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的最大耐受浓度分别介于 0.02 — 0.03 、 0.006 — 0.007 、 0.01 — $0.015\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 本文研究结果显示,粤北大宝山 AMD 分离的 *A.f* 菌对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 具有一定的耐受。

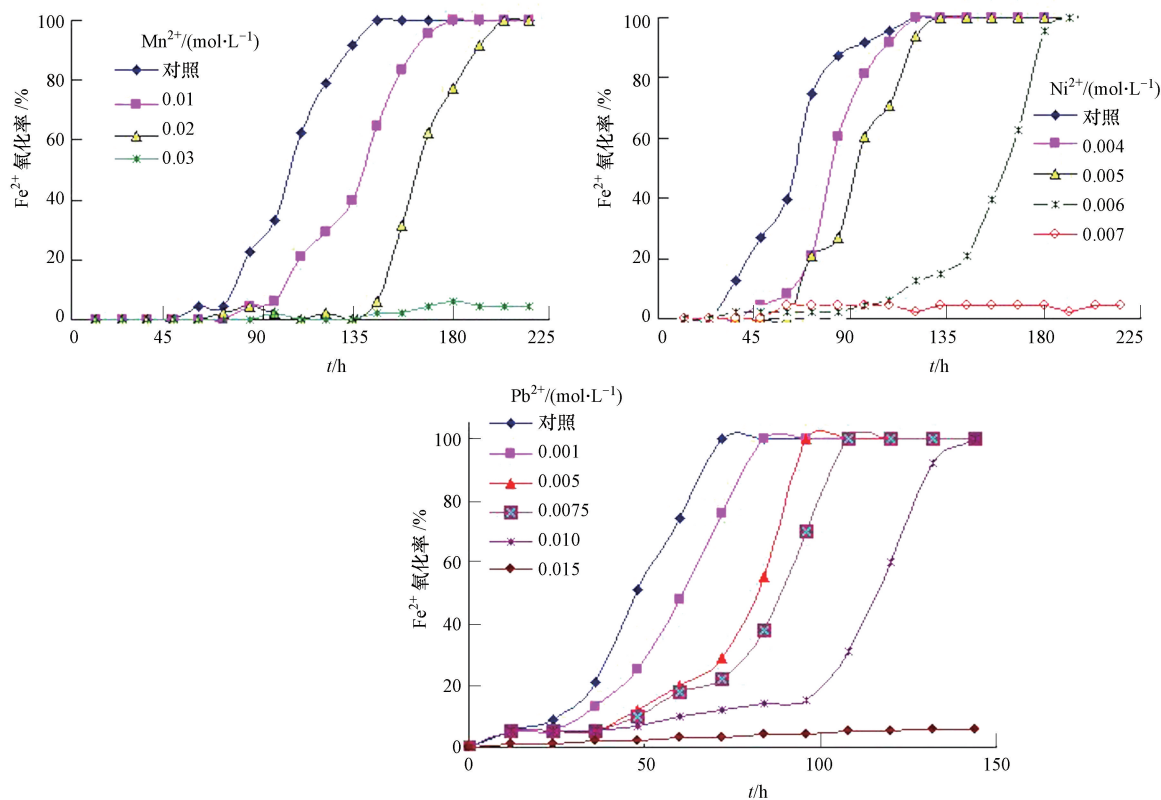


图 1 不同浓度 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 对 *A.f* 菌氧化 Fe^{2+} 的影响

Fig.1 The effect of Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} in different dose on the Fe^{2+} oxidation rate by *A.f*

2.2 *A.f* 菌吸附模拟水样中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+}

考察了 *A.f* 菌对模拟水样中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附情况(表 1),研究证实,*A.f* 菌次生代谢生成的含铁羟基矿物主要包括黄钾铁矾类矿(含黄钾铁矾、黄铵铁矾和黄钠铁矾)和施威特曼矿,具有均匀、细小、密集、平滑和高表面反应活性的特点,可通过吸附和共沉淀作用稳定地掺入高铁矿物,实现环境中

毒有害金属的自然钝化和清除.培养液经充分静置后,上清液中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的含量比对照组分别减少 33.86%、35.41%、14.89%,表明 *A.f* 菌及其次生高铁矿物对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较好的去除效果.

表 1 *A.f* 菌对模拟水样中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率(%)
Table 1 The adsorption rate of *A.f* for Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} in the water sample (%)

吸附时间/d	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	吸附时间/d	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}
0.5	1.02±0.23	0.83±0.29	0.26±0.03	4	24.06±0.57	26.33±0.83	6.57±0.19
1	9.01±0.63	9.51±0.20	0.59±0.08	5	30.53±0.30	32.26±0.47	9.13±0.06
2	11.03±0.50	18.25±0.74	1.21±0.18	6	33.66±0.21	35.24±0.35	10.55±0.40
3	13.53±0.35	21.21±0.79	2.51±0.10	7	33.86±1.04	35.41±0.60	14.89±0.74

2.3 *A.f* 菌 EPS 吸附模拟水样中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+}

由于 EPS 独特的空间结构和化学性质,EPS 可以吸附和钝化水环境中的重金属离子,降低其生物有效性.由表 2 和图 2 看出,*A.f* 菌 EPS 对 3 种金属离子吸附率与吸附反应时间呈非线性关系,吸附反应过程可分为两个阶段:第一阶段为快速吸附反应阶段,随着吸附反应时间延长,吸附率增加量的变化较大;第二个阶段为吸附反应平衡阶段,随着吸附反应时间延长,吸附率增加量的变化趋于稳定.

本文 EPS 快速吸附反应阶段主要发生在吸附反应前 6 h,此阶段中,EPS 对 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附能力依次降低.目前普遍认为,天然生物大分子吸附金属离子能力与金属离子电负性和电荷/半径比密切相关:①电负性愈大,金属元素与生物大分子表面或内部带负电的吸附位点间的共价作用就愈强,从 3 种二价重金属离子的电负性大小顺序 $X_{\text{Ni}}>X_{\text{Mn}}>X_{\text{Pb}}$ 来看,符合本文实验结果^[8];②按照静电学原理,金属离子电荷/半径比越大,其形成的键强就越高.在 3 种二价金属离子电荷相同的条件下,按照金属离子半径大小 $r_{\text{Ni}}<r_{\text{Mn}}<r_{\text{Pb}}$ 来计算,EPS 的吸附能力应为 $\text{Ni}^{2+}>\text{Mn}^{2+}>\text{Pb}^{2+}$,与实验结果一致^[9].

同时,结果表明,在 EPS 吸附 6 h 后,EPS 对 Pb^{2+} 的吸附率高于对 Mn^{2+} 的吸附率,可能是因为 EPS 对 Mn^{2+} 较 Pb^{2+} 更早趋于吸附平衡和饱和,当 *A.f* 菌 EPS 对 Mn^{2+} 达到动态最大吸附平衡时,吸附反应时间进一步延长会诱使已吸附 Mn^{2+} 发生一定程度的释放,导致 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附率高于对 Mn^{2+} 的吸附率.

表 2 EPS 对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率(%)
Table 2 The adsorption rate of EPS for Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} (%)

时间/h	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	时间/h	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}
0.25	20.15±0.80	29.57±1.69	7.05±0.55	6	47.38±1.01	58.80±1.11	44.38±1.51
0.5	35.32±1.72	42.07±1.22	11.39±0.79	12	46.06±1.03	64.96±1.15	55.02±1.08
1	36.45±0.68	49.96±1.50	25.32±1.10	24	47.42±1.26	68.28±1.04	60.82±1.02
3	40.98±1.04	53.72±1.39	34.18±0.85				

研究证实,细菌的金属耐受性与细胞壁表面属性密切相关,EPS 是 *A.f* 菌分泌到细胞壁外的有机多聚物,主要由蛋白质、多聚糖以及脂类组成,钟代立等认为 *A.f* 菌可通过分泌更多 EPS 的方式来抵抗不利环境因素的影响,是抵抗外界环境重要的保护层,同时越来越多的研究证实,EPS 对有害金属的移除具有潜在的生物吸收作用^[10].本文实验结果提示,在 *A.f* 菌 EPS 对 3 种重金属离子的吸附平衡前,EPS 对不同金属离子表现出不同的吸附效果与金属离子电负性及其电荷/半径比密切相关.

2.4 EPS 吸附 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的荧光光谱

由图 3 可看出,EPS 的激发/发射(E_x/E_m)荧光峰的位置为 $E_x/E_m=(260\text{—}290)/(300\text{—}350)\text{ nm}$,主要是类蛋白荧光峰.本文 NaOH 法提取的 EPS,在 $\lambda_{E_x\text{ max}}=290\text{ nm}$ 时,EPS 类蛋白 $\lambda_{E_m\text{ max}}=322\text{ nm}$,荧光强度为 45.65.

当吸附 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 后,各金属类蛋白复合物的最大发射波长($\lambda_{E_m\text{ max}}$)分别为 394、397、390 nm,以未吸附金属离子的 EPS 为对照,金属类蛋白复合物的荧光出峰位置发生明显变化,最大发射峰位蓝移,表明在金属离子的存在下,部分类蛋白质表面疏水性增加且出现聚合或者聚集现象^[11].

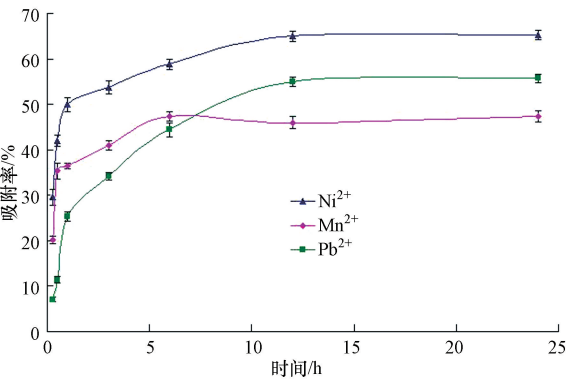


图 2 EPS 对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附曲线

Fig.2 The adsorption curve of EPS with Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}

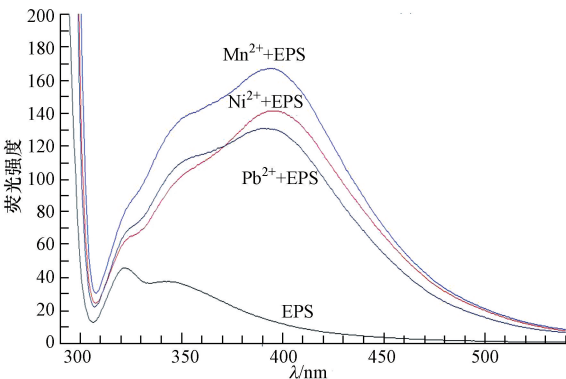


图 3 EPS 与 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附后的荧光光谱

Fig.3 The fluorescence spectrum of Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} adsorbed by EPS

当吸附 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 后,类蛋白复合物荧光强度增强,分别为 167、141、130,呈现发光增强现象,可能与以下机制有关:(1)配位效应.金属离子与 EPS 中类蛋白质配位后破坏了分子内氢键并增强了分子刚性,从而减少非辐射跃迁,相对地提高了荧光量子产率^[12];(2)有机多聚物聚集诱导发光增强(EIAA)机制.金属离子虽然没有生色基团,但长时间金属离子的处理可导致类蛋白质分子表面疏水基团增加和疏水作用促进分子簇集,当分子堆积方式的改变一定程度上减小了分子间相互作用,就抑制了单分子的非辐射失活过程,最终导致 EPS 类蛋白在聚集状态下的荧光强度的增高^[13].

3 结论

粤北大宝山 AMD 分离的 *A.f* 菌对 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较强耐受性,这可能与其胞外有机多聚物特别是类蛋白物质的生物吸附有关.本文提取的 EPS 中包含的主要是类蛋白质, Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附和配位促进 *A.f* 菌胞外类蛋白的疏水性增加并加快了类蛋白物质的聚集.在聚合和卷积过程中,金属离子可能在 EPS 桥梁的作用下与 *A.f* 菌次生代谢的高铁矿物靠近,在次生含铁矿物化学吸附的作用下将金属离子掺入矿物纳米颗粒中.因此,本研究推断 *A.f* 菌 EPS 既为重金属活化与吸附提供空间,其胞外蛋白类物质也可能为促进 EPS-次生高铁矿物-重金属矿物的形成提供催化,由此 *A.f* 菌 EPS 的生物吸附和生物转化在水中重金属的去除和形态变化中发挥了重要作用.

参 考 文 献

[1] 王红梅,杨小芬,龚林峰,等.As(V)对嗜酸性氧化亚铁硫杆菌混合培养物氧化性能的影响[J].岩石矿物学杂志,2009,28(6): 507-512

[2] 柳建设,闫颖,王铎泰,等.氧化亚铁硫杆菌胞外多聚物的研究进展[J].金属矿山,2007,12: 14-16

[3] 李娟,陆建军,陆现彩,等.氧化亚铁硫杆菌氧化黄铜矿的实验研究[J].南京大学学报(自然科学),2009,45(2): 315-322

[4] 康福星.水环境中微生物及其胞外聚合物与重金属作用机理研究[D].贵州:贵州师范大学硕士学位论文,2009

[5] 苏贵珍,陆建军,陆现彩,等.施氏矿物吸附 Cu^{2+} 及氧化亚铁硫杆菌的实验研究[J].岩石矿物学杂志,2009,28(6): 575-580

[6] 李生琳.分析化学实验[M].天津:南开大学出版社,1987: 73-77

[7] 陈华,胡以松,王晓昌,等.复合式膜生物反应器中胞外聚合物提取方法综合评价[J].环境工程学报,2013,7(8): 2904-2908

[8] 杨培慧,张文豪,赵秋香,等.铬(VI)与谷胱甘肽作用及其中间态配合物形成的电化学表征[J].无机化学学报,2005,21(4): 495-499

[9] 李五聚.金属离子的电荷和半径对溶液中配合物稳定性的影响[J].漯河职业技术学院学报,2009,8(2): 1-4

[10] 钟代立.*A.f* 菌胞外聚合物表面性质随培养基质和时间的演变研究[D].湖南:中南大学硕士学位论文,2011

[11] 刘阳,张捍民,杨凤林.活性污泥中微生物胞外聚合物(EPS)影响膜污染机理研究[J].高校化学工程学报,2008,22(2): 332-338

[12] 杨培慧,郑志雯,刘凌波,等.金属离子协同效应对血红蛋白分子荧光光谱的影响[J].分析科学学报,2005,21(3): 268-270

[13] 钱妍,解令海,王双清,等.聚集诱导的荧光增强体系研究进展[J].南京邮电大学学报(自然科学版),2008,28(1): 1-8