石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体对铜离子的吸附特性及机理研究

杨玉双,王小雨* (东北师范大学环境学院,吉林长春 130117)

摘要 [目的] 研究 pH、初始铜离子浓度和吸附时间对石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体吸附铜离子的影响。[方法]利用等温吸附模型和动力学模型拟合试验数据,通过测定复合体吸附铜离子前后的 Zeta 电位、扫描电子显微镜 – 能谱(SEM – EDS)和傅里叶红外光谱(FTIR),研究吸附剂对铜离子的吸附特性及机理。[结果] pH 是影响吸附能力的主要因素,静电作用可使复合体表面负电荷增多,提高吸附量。在最适 pH(5.0)下,复合体对铜离子的最大吸附量为 13.08 mg/g。复合体对铜离子的吸附过程符合化学单分子吸附的 Langmuir 模型和二级动力学模型。[结论]该研究认为静电作用和单分子化学吸附是石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体吸附铜离子的主要机制。

关键词 吸附剂;吸附;动力学模型;等温吸附模型;铜离子
中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 0517 – 6611(2017)09 – 0062 – 05

Study on Characteristics and Mechanism of Copper Ions by Quartz Sand-humic Acid-*Cupriavidus gilardii* CR3

YANG Yu-shuang, WANG Xiao-yu* (School of Environment, Northeast Normal University, Changchun, Jilin 130117)

Abstract [Objective]To study the effect of pH, initial copper ions concentration and contact time on composites of sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3. [Methods]Experimental data were simulated by adsorption isotherms and kinetics. Adsorption characteristics and mechanism of copper ions by adsorbents was studied by determining the Zeta potential before and after adsorption of copper ions, and scanning SEM-EDS and FTIR. [Results]The results showed that pH was important parameters for the adsorption capacity of composites for copper ions. Electrostatic effect increased the negative charge on the surface of composite, and increased adsorption capacity. At the optimum pH (5.0), the maximum adsorption capacity of the complex was 13.08 mg/g. The adsorption process of copper ions by composites of sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3 was in according with Langmuir model and two order kinetic model. [Conclusion]The study considered that electrostatic interaction and single molecule chemical adsorption were the main mechanisms of adsorption of copper ions by composites of sand-humic acid-bcateria.

Key words Adsorbent; Adsorption; Kinetic modeling; Adsorption isotherms; Copper ion

铜虽然是生物体必需的微量元素,但是大量铜离子会对环境和人体健康构成威胁。铜离子进入地下水环境,先通过包气带的土壤水带层,再进入地下水[1]。土壤水带层不仅存在大量的矿物和有机质,是微生物生存的区域,也是污染物包括重金属离子进入地下水的第一道天然屏障[2-3],因此,掌握土壤矿物质、有机质和微生物对重金属的作用机制至关重要。目前有关重金属在土壤水带层的研究多集中于土壤矿物、有机质和微生物的单一体系和彼此作用的二元体系对重金属的吸附,而对三者复合的三元吸附体系的研究却鲜见报道。研究表明,矿物质、有机质和细菌的一元体系对重金属都具有一定的吸附作用[4-8]。针对二元吸附体系,Zhu 等[9]对比分析了针铁矿和针铁矿 – 细菌复合体吸附铜和铬,发现复合体的吸附能力大于单一体系;Arias 等[10]研究发现,腐殖酸可促进高岭石对铜的吸附;Fang 等[11]研究发现,蒙脱石 – 细菌复合体可以比蒙脱石提供更多的吸附位点,对铜的吸附效率达 42.5%。相对于三元复杂体系,Du 等[12]通过静态吸附试验和仪器表征,证明蒙脱石 – 腐殖酸 – 细菌复合体对镉的吸附行为是细菌表面的吸附位点起主要作用;Du 等[13]还确定了不同类型有机和无机配体对矿物 – 细菌复合体吸附镉的影响不同。

在众多用来研究吸附的抗性细菌中,贪铜菌属细菌是比较特殊的一类,其最显著的特征是对铜离子具有较高抗性和吸附能力[14-15]。已报道的贪铜菌属细菌重金属抗性基因都是由质粒控制,如 *Cupriavidus taiwanensis* 的抗性基因位于质粒 pRALTA 上,*Cupriavidus metallidurans* CH34 抗性基因位于 PMO128 和 PMO130 质粒上。有学者从沥青土壤中筛选到了 1 株新颖的重金属抗性细菌 *Cupriavidus gilardii* CR3,该菌对包括铜在内的 9 种重金属具有抗性。该菌株的特殊之处在于不具备质粒,其功能基因均定位于 2 个环状染色体上[16]。然而,这种特殊的细菌与矿物质、腐殖酸复合体对铜离子的吸附特性和机理还鲜见报道。笔者为模拟真实的土壤 – 地下环境,选取石英砂、腐殖酸和特殊的抗性细菌 *Cupriavidus gilardii* CR3 制备三元复合吸附剂,采用静态吸附试验,研究三元复合体吸附铜离子的特性,运用等温吸附模型和动力学模型拟合试验结果,探讨该复合体对铜离子的吸附机理,旨在为今后研究重金属对自然环境的影响奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体和铜离子母液的制备 石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体:称取 0.01 g 石英砂(1 g/L)、5 mg/L 腐殖酸和 1 mL *Cupriavidus gilardii* CR3 1 g/L 于 50 mL 离心管中,用 0.01 mol/L KNO_3 定容至 10 mL,于 28 ℃ 180 r/min 振荡 48 h 达吸附平衡。10 000 r/min 离心 10 min,收集沉淀物得石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体悬液[12]。

铜离子母液:精确称取 17.048 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 粉末,用

基金项目 国家自然科学基金项目(31170476,51678122);吉林省科学技术厅项目(20150414046GH)。
作者简介 杨玉双(1992—),女,吉林四平人,硕士研究生,研究方向:水污染控制工程。*通讯作者,教授,博士,硕士生导师,从事水污染生物处理研究。
收稿日期 2017 – 02 – 24

去离子水溶解并定容至 100 mL 容量瓶,得到 1 mol/L 铜离子贮备液;用无菌水稀释铜离子贮备液,得到 5 mmol/L 铜离子母液,避光保存,备用。

1.2　石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体对铜离子的吸附特性试验

1.2.1　pH 对复合体吸附铜离子的影响。在 50 mL 离心管中加入 1 mL 复合体悬液和 2 mL 铜离子母液,pH 分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0 的 0.01 mol/L KNO_3 作为电解液,铜离子的最终浓度为 64 mg/L,反应体系为 10 mL,振荡反应 24 h 达吸附平衡。采用原子吸收法测定溶液中铜离子浓度。根据式(1)、(2)计算吸附量和吸附效率:

$$q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m} \tag{1}$$

$$A_d(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \tag{2}$$

式中,q_e 为平衡吸附量(mg/g);v 为反应液体积(L);C_0 为铜离子起始浓度;C_e 为铜离子平衡浓度;m 为吸附剂质量(g);A_d 为吸附效率(%)。

1.2.2　初始铜离子浓度对复合体吸附铜离子的影响。加不同体积铜离子母液于 50 mL 离心管中,使初始铜离子浓度为 6.4、19.2、32.0、44.8、64.0、83.2、96.0、108.8 和 128.0 mg/L;加 1 mL 复合体菌悬液和 pH 5.0 的 0.01 mol/L KNO_3 作为电解液定容至 10 mL。吸附平衡后离心测定溶液中铜离子浓度。

用 2 种等温吸附模型模拟初始铜离子浓度对吸附的影响,分别是假定化学单分子吸附的 Langmuir 模型和基于异构面的经验公式 Freundlich 模型,直线方程如下式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \tag{3}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e \tag{4}$$

式中,q_m 为最大吸附量(mg/g);n 和 K_F 为 Freundlich 模型吸附常数;b 为 Langmuir 模型吸附常数。

1.2.3　吸附时间对复合体吸附铜离子的影响。在 50 mL 离心管中加入 1 mL 复合体悬液和 2 mL 铜离子母液,再用 pH 为 5.0 的 0.01 mol/L KNO_3 定容至 10 mL(体系中的铜离子浓度为 64 mg/L),于 28 ℃ 180 r/min 振荡培养,分别在吸附前 60 min 每 5 min 测 1 次样,前 60 ~ 200 min 每 10 min 测 1 次样,之后每 60 min 测 1 次,直到吸附平衡。

运用二级动力学方程和颗粒内扩散方程,对复合体吸附铜离子的动力学数据进行拟合:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{5}$$

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + d \tag{6}$$

式中,t 为反应液体积(L);q_t 为 t 时刻铜离子吸附量(mg/g);k 为反应速率常数(min^{-1});k_d 为扩散速率常数;d 为颗粒内扩散方程常数。

1.3　石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体吸附铜离子的机理试验

1.3.1　Zeta 电位。分别在 pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 的条件下测定复合体吸附 64 mg/L 铜离子 24 h 后的 Zeta 电位。

1.3.2　扫描电子显微镜 – 能谱(SEM – EDS)。pH 为 5.0 时复合体吸附 64 mg/L 铜离子 24 h 前后样品经一系列处理并喷金镀膜,进行 SEM – EDS 分析。

1.3.3　傅里叶红外光谱(FTIR)。复合体吸附 64 mg/L 铜离子(pH = 5.0,吸附 24 h)前后的样品离心冷冻干燥,按 3∶100 制样,与 KBr 混合研磨,进行 FTIR 分析。

2　结果与分析

2.1　石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体对铜离子的吸附特性

2.1.1　pH 对复合体吸附铜离子的影响。pH 是影响吸附重金属离子的重要参数,它不仅影响吸附剂表面的性质,而且影响溶液中重金属离子的存在形态。溶液中铜离子通常以 Cu^{2+}、$CuOH^+$ 和 $Cu(OH)_2$ 3 种类型存在[17]。从图 1 可见,铜在复合体表面的吸附量和吸附效率随 pH 的升高而增大。当溶液 pH 在 2.0 ~ 4.0 时,铜离子的吸附量由 6.50 mg/g 增加到 13.08 mg/g,吸附效率从 9.68% 上升到 19.48%;当 pH 为 6.0 时,吸附量降低,pH 为 7.0 时,吸附量增大。

吸附量随 pH 变化关系是溶液中的质子与铜离子竞争吸附复合体表面结合位点的结果。该试验中,强酸性溶液中(pH 为 2.0),H_3O^+ 占据复合体表面的吸附位点,减少了金属离子与复合体结合的机会,降低了吸附量;随着 pH 的升高(pH 2.0 ~ 5.0),由于复合体表面发生去质子化,吸附剂受负电荷控制,吸引带正电荷的金属离子,使吸附量增加,这是 Cu^{2+} 和 $CuOH^+$ 共同作用的结果;pH ≥ 5.3 时,发现 Chen 等[18]和 Xie 等[19]的研究也有类似现象,铜离子发生沉淀,产生 $Cu(OH)_2$,这种现象使吸附量偏大,但不是复合体吸附铜离子的结果,因此后续试验选择 pH 5.0。

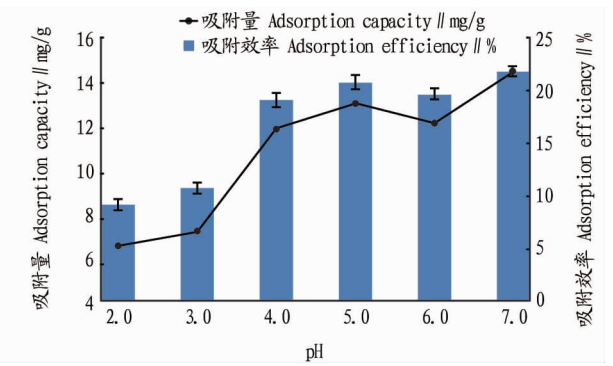
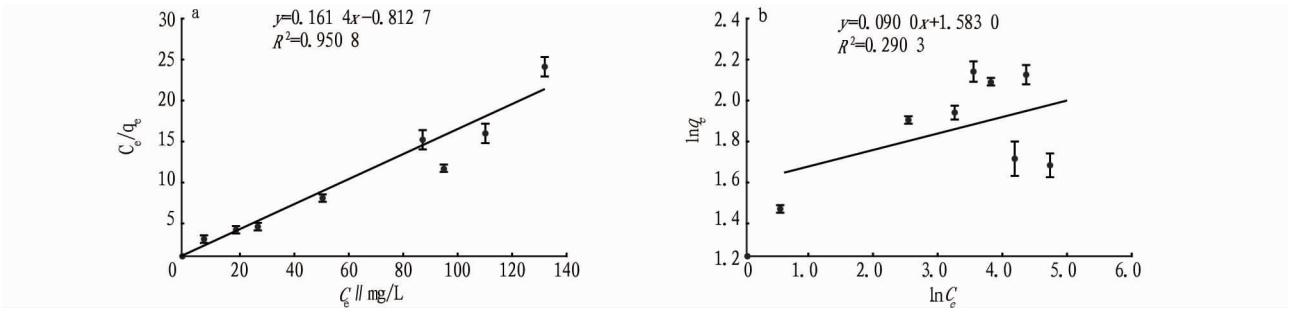


图 1　pH 对石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体吸附铜离子的影响

Fig. 1　Effect of pH on adsorption of copper ious by quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3

2.1.2　吸附等温模型。由图 2 可知,Langmuir 模型描述复合体对铜离子吸附等温线具有更好的相关性,其相关系数 R^2 = 0.950 8,尽管 Freundlich 方程也可以用来描述吸附剂的吸附行为,但相关性没有 Langmuir 模型拟合的效果好(R^2 = 0.290 3)。研究者发现很多吸附剂吸附重金属的过程符合 Langmuir 模型,Du 等[12]研究发现,蒙脱石 – 腐殖酸 – 细菌多组分三元复合体吸附镉的过程符合 Langmuir 模型;吴平霄

等[20]研究高岭土－胡敏酸二元复合体对铜、镉和铬离子吸附解吸试验,发现复合体对3种金属离子的吸附都符合以化学吸附为主的Langmuir模型;Zhu等[9]对比研究针铁矿和针铁矿－细菌复合体吸附铜和铬的效果,结果显示,单一体系和二元体系吸附过程都符合Langmuir模型。Bayramoğlu等[21]和Veit等[22]假设Langmuir模型的吸附过程是单分子化学吸附,复合体对铜的吸附过程符合Langmuir模型,说明该吸附是化学单分子吸附。



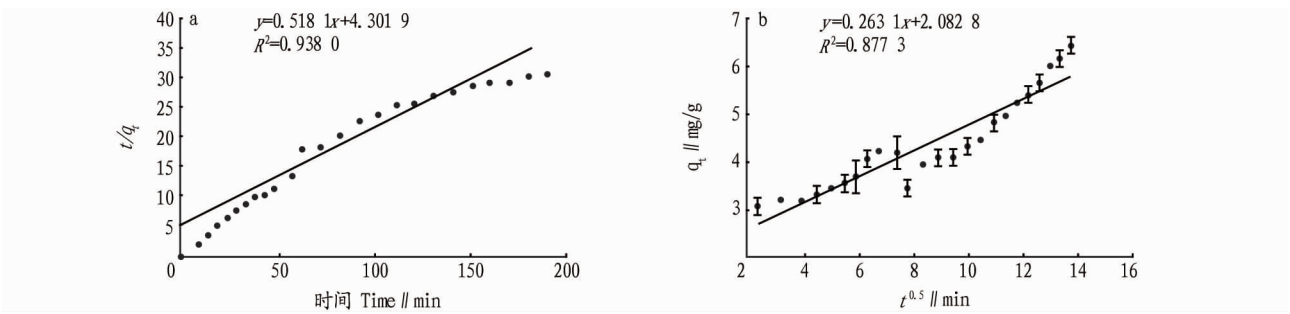
注:a. Langmuir 等温线;b. Freundlich 等温线

Note:a. Langmuir isotherm;b. Freundlich isotherm

图2 石英砂－腐殖酸－*Cupriavidus gilardii* CR3复合体对铜离子吸附的等温曲线

Fig. 2 Isotherms cure of adsorption of copper ions by quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3

2.1.3 动力学模型。为了研究吸附过程中的具体步骤,将试验数据用二级动力学和颗粒内扩散模型拟合,拟合结果见图3。由图3可知,二级动力学方程可以较好地拟合吸附的试验结果,相关系数R^2为0.938 0,进一步证明该吸附是化学吸附,涉及金属离子与表面质子的交换吸附,吸附速率与其表面未结合的位点数目成正比,这与Zhu等[9]和Du等[12]



注:a. 二级动力学方程;b. 颗粒内扩散方程

Note:a. The second order kinetic equation;b. The intraparticle diffusion equation

图3 石英砂－腐殖酸－*Cupriavidus gilardii* CR3复合体对吸附铜离子的拟合动力学方程

Fig. 3 The kinetic equation of adsorption of copper ions by quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3

的研究结论一致。

2.2 石英砂－腐殖酸－*Cupriavidus gilardii* CR3复合体吸附铜离子的机理

2.2.1 Zeta电位。Zeta电位是通过测定吸附剂的电渗流速,反映吸附剂表面电化性质。为研究复合体的表面电荷对吸附的影响,笔者对复合体及复合体吸附铜离子后的Zeta电位进行测定,结果见图4。由图4可知,溶液的pH对复合体电位的影响较大,在等电点3.2左右(即在Zeta电位等于0时的pH),复合体表面质子达到平衡。在pH≤3.2时,复合体表面带正电荷,pH > 3.2时,复合体表面带负电荷。复合体吸附铜离子后,随着pH的升高,电位从+3 mV降低到−11 mV,复合体表面的负电荷增多,吸引带正电荷的铜离子,使吸附量增大,说明静电作用参与吸附过程。Wang等[23]运用Zeta电位测定了不同pH下蒙脱石、枯草芽孢杆菌及其复合体的电位变化,发现在较低pH下,3种吸附剂都受正电荷控制,吸附量较少,且随着pH的升高,吸附剂表面的负电荷增多,吸附量随之增大;Walker等[24]研究了*Escherichia coli*和*Bacillus subtilis*分别与黏土矿物复合对重金属的吸附作用,结果表明,静电作用改变复合体表面的吸附位点,使负电荷增大,这与该研究的结论一致。

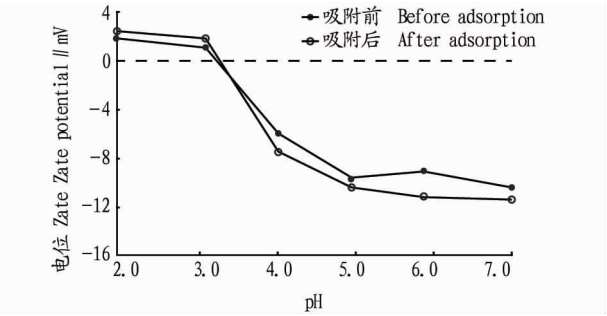
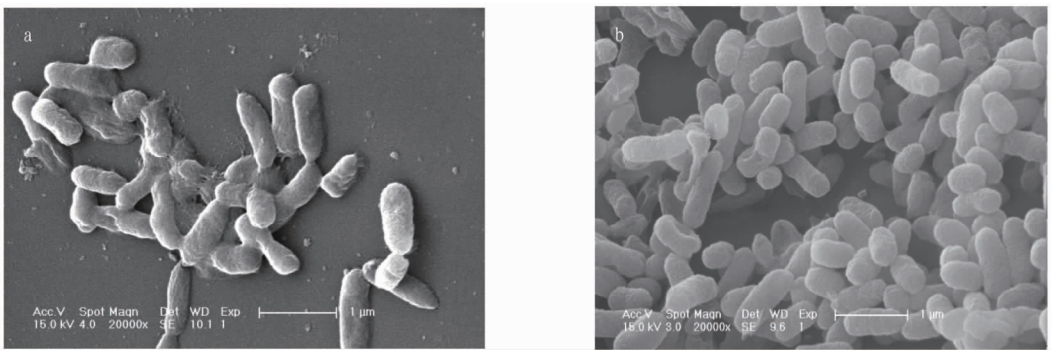


图4 不同pH下石英砂－腐殖酸－*Cupriavidus gilardii* CR3复合体吸附铜前后的Zeta电位

Fig. 4 Zeta potential before and after adsorption of quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3 under different pH

2.2.2 SEM－EDS。对比观察图5,可以看出*Cupriavidus gilardii* CR3的变化导致复合体的变化。吸附铜离子前复合体

中的细胞完整,且被腐殖酸包裹,带有黏稠性;吸附铜离子后,复合体相对于未负载铜的细菌表面变得不再粘稠,出现坑洞和凹陷变形。Huang 等[25] 和 Lu 等[26] 也证明了重金属使细菌表面破损,改变其表面形貌。从图 6 可以发现,吸附后出现 2 个铜离子吸收峰位,是铜离子覆盖在复合体表面,证明复合体确实对铜离子发生吸附作用。

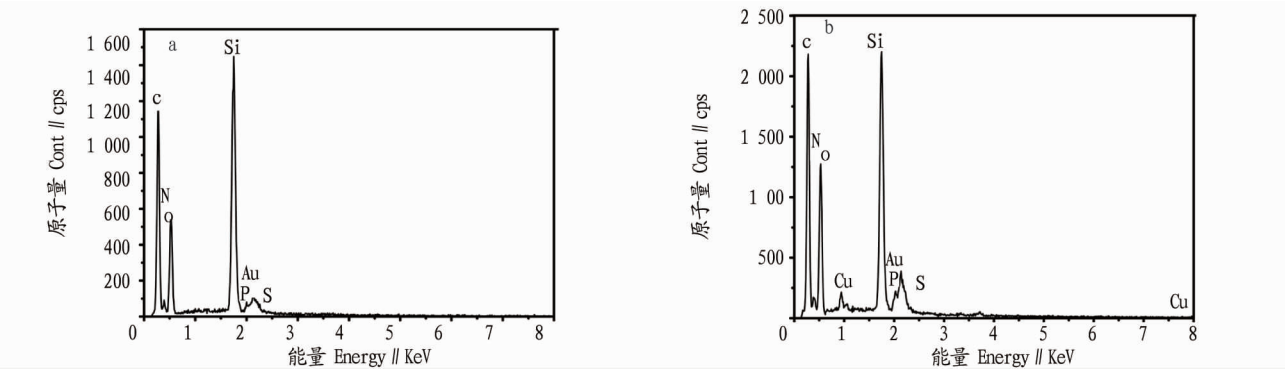


注:a. 复合体的扫描电镜;b. 吸附铜离子后复合体的扫描电镜

Note:a. SEM of quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3;b. SEM of quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3 after adsorption of copper ions

图 5　石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体吸附铜前后的扫描电镜

Fig. 5　Scanning electron microscopy before and after adsorption of copper ions by quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3



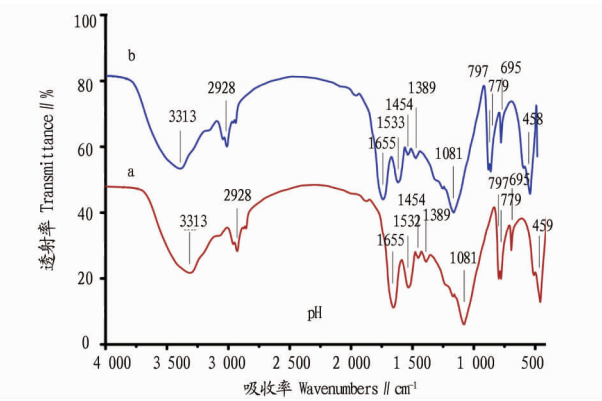
注:a. 吸附铜离子前;b. 吸附铜离子后

Note:a. Before adsorping cooper ions;b. After adsorping copper ions

图 6　石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体吸附铜离子前后的能谱

Fig. 6　Spectrum before and after adsorption of copper ions by quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3

2.2.3　FTIR。FTIR 是研究吸附剂表面官能团的有效手段。复合体吸附铜离子前后官能团的特征峰变化情况见图 7。在 3 313 cm^{-1}对应蛋白的 – OH 和 – NH;2 928 cm^{-1}对应 CH_2 对称或不对称拉伸;1 655、1 532 和 1 454 cm^{-1}分别对应 C = O 酰基 I 拉伸、C – N/N – H 酰基 II 拉伸和 – CH_3/CH_2 蛋白吸收峰;1 389 cm^{-1}对应 C = O 拉伸;1 081 cm^{-1}对应 C – OH/C – O – C/C – C/P = O;余下的吸收峰对应石英砂中的二氧化硅峰位[27 – 30](图 7a)。这其中主要含有的官能团是羟基、羧基、氨基和磷酸基等。复合体吸附铜离子后,上述吸收峰的位置几乎没有发生偏移(< 15 cm^{-1})。



注:a. 吸附铜离子前;b. 吸附铜离子后

Note:a. Before adsorping cooper ions;b. After adsorping copper ions

图 7　石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体吸附铜离子前后的傅里叶红外图谱

Fig. 7　FTIR spectra before and after adsorption of copper ions by quartz sand-humic acid-*Cupriavidus gilardii* CR3

3　结论

(1)pH 是影响吸附铜离子的主要因素,最适的 pH 为 5.0,静电作用改变石英砂 – 腐殖酸 – *Cupriavidus gilardii* CR3 复合体的吸附位点,使吸附量随着 pH 的升高而增大。

(2)复合体吸附铜离子的过程符合 Langmuir 模型和二级动力学模型,为单分子化学吸附。

(3)通过 SEM – EDS 发现,复合体吸附铜离子的过程与细菌变化有关,为进一步确定细菌在复合体吸附中的作用,后续试验将进行石英砂、腐殖酸和 *Cupriavidus gilardii* CR3 单一体系和它们彼此二元体系吸附铜离子的研究。

参考文献

[1] LI Z Y,FAN X Y,QI X B,et al. The impact of renewable wastewater on the distribution of heavy metals in plants,soil and underground water[J]. China rural Water and hydropower,2012,7:5 - 8.

[2] ANAND R R,ASPANDIAR M F,NOBLE R R P. A review of metal transfer mechanisms through transported cover with emphasis on the vadose zone within the Australian regolith[J]. Ore geology reviews,2015,73:394 - 416.

[3] WEAVER L,WEBBER J B,HICKSON A C,et al. Biofilm resilience to desiccation in groundwater aquifers:A laboratory and field study[J]. Science of the total environment,2015,514:281 - 289.

[4] CELIS R,HERMOSIN M C,CORNEJO J. Heavy metal adsorption by functionalized clays[J]. Environ Sci Technol,2000,34(34):4593 - 4599.

[5] PEACOCK C L,SHERMAN D M. Surface complexation model for multisite adsorption of copper(Ⅱ) onto kaolinite[J]. Geochim Cosmochim Acta,2005,69(15):3733 - 3745.

[6] HUANG Q Y,CHEN W L,XU L H. Adsorption of copper and cadmium by Cu-and Cd-resistant bacteria and their composites with soil colloids and kaolinite[J]. Geomicrobiol J,2005,22(5):227 - 236.

[7] EL-ESWED B,KHALILI F. Adsorption of Cu(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) on solid humic acid from the Azraq area,Jordan[J]. Journal of colloid and interface science,2006,299(2):497 - 503.

[8] PADMAPRIYA G,MURUGESAN A G. Biosorption of copper ions using rhizoplane bacterial isolates isolated from *Eicchornia crassipes* ((Mart.) solms) with kinetic studies[J]. Desalination and water treatment,2015,53(13):3513 - 3520.

[9] ZHU J,HUANG Q Y,PIGNA M,et al. Competitive sorption of Cu and Cr on goethite and goethite-bacteria complex[J]. Chemical engineering journal,2012,179(1):26 - 32.

[10] ARIAS M,BARRAL M T,MEJUTO J C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids[J]. Chemosphere,2002,48(10):1081 - 1088.

[11] FANG L C,CAI P,LI P X,et al. Microcalorimetric and potentiometric titration studies on the adsorption of copper by *P. putida* and *B. thuringiensis* and their composites with minerals[J]. Journal of hazardous materials,2010,181(1/2/3):1031 - 1038.

[12] DU H H,CHEN W L,CAI P,et al. Cd(Ⅱ) sorption on montmorillonite-humic acid-bacteria composites[J]. Scientific reports,2016,6:19499.

[13] DU H H,CHEN W L,CAI P,et al. Cadmium adsorption on bacteria - mineral mixtures:Effect of naturally occurring ligands[J]. European journal of soil science,2016,67(5):641 - 649.

[14] CHEN W M,WU C H,JAMES E K,et al. Metal biosorption capability of *Cupriavidus taiwanensis* and its effects on heavy metal removal by nodulated *Mimosa pudica*[J]. Journal of hazardous materials,2008,151(2/3):364 - 371.

[15] MONSIEURS P,MOORS H,VAN H R,et al. Heavy metal resistance in *Cupriavidus metallicdurans* CH34 is governed by an intricate transcriptional network[J]. Biometals,2011,24(6):1133 - 1151.

[16] WANG X Y,CHEN M L,XIAO J F,et al. Genome sequence analysis of the naphthenic acid degarding and metal resistant bacterium *Cupriavidus gilardii* CR3[J]. Plos one,2015,10(8):132881.

[17] LI X N,LI A R,LONG M Z,et al. Equilibrium and kinetic studies of copper biosorption by dead *Ceriporia lacerata* biomass isolated from the litter of an invasive plant in China[J]. Journal of environmental health science and engineering,2015,13(1):1 - 8.

[18] CHEN X C,WAMG Y P,LIN Q,et al. Biosorption of copper(Ⅱ) and zinc(Ⅱ) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1[J]. Colloids Surf B:Biointerfaces,2005,46(2):101 - 107.

[19] XIE H,ZHAO Q Q,ZHOU Z R,et al. Correction:Efficient removal of Cd(Ⅱ) and Cu(Ⅱ) from aqueous solution by magnesium chloride-modified *Lentinula edodes*[J]. Rsc Adv,2015,5(42):33478 - 33488.

[20] 吴平霄,徐玉芬,朱能武,等. 高岭土/胡敏酸复合体对重金属离子吸附解吸实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,2008,27(4):356 - 362.

[21] BAYRAMOĞLU G,BEKTAS Ş,ARICA M Y. Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*[J]. Journal of hazardous materials,2003,101(3):285 - 300.

[22] VEIT M T,TAVARES C R G,GOMES-DA-COSTA S M,et al. Adsorption isotherms of copper(Ⅱ) for two species of dead fungi biomasses[J]. Process Biochem,2005,40(10):3303 - 3308.

[23] WANG N,DU H H,HUANG Q Y,et al. Surface complexation modeling of Cd(Ⅱ) sorption to montmorillonite,bacteria,and their composite[J]. Biogeosciences discussions,2016,13(19):5557 - 5566.

[24] WALKER S G,FLEMMING C A,FERRIS F G,et al. Physicochemical interaction of *Escherichia coli* cell envelopes and *Bacillus subtilis* cell walls with two clays and ability of the composite to immobilize heavy metals from solution[J]. Applied and environmental microbiology,1989,55(11):2976 - 2984.

[25] HUANG F,DANG Z,GUO C L,et al. Biosorption of Cd(Ⅱ) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC-1 isolated from cadmium-contaminated soil[J]. Colloids Surf B:Biointerfaces,2013,107(4):11 - 18.

[26] LU W B,SHI J J,WANG C H,et al. Biosorption of lead,copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance[J]. Journal of hazardous materials,2006,134(1/2/3):80 - 86.

[27] GAO X D,CHOROVER J. In-situ monitoring of *Cryptosporidium parvum* oocyst surface adhesion using ATR-FTIR spectroscopy[J]. Colloids Surf B:Biointerfaces,2009,71(2):169 - 176.

[28] OMOIKE A,CHOROVER J. Adsorption to goethite of extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis*[J]. Geochim Cosmochim Acta,2006,70(4):827 - 838.

[29] UESHIMA M,GINN B R,HAACK E A,et al. Cd adsorption onto *Pseudomonas putida* in the presence and absence of extracellular polymeric substances[J]. Geochim Cos-mochim Acta,2008,72(24):5885 - 5895.

[30] XIA L,XU X J,ZHU W, et al. A comparative study on the biosorption of Cd^{2+} onto *Paecilomyces lilacinus* XLA and *Mucoromycote* sp. XLC[J]. Int J Mol Sci,2015,16(7):15670 - 15687.

名词解释

扩展总被引频次:指该期刊自创刊以来所登载的全部论文在统计当年被引用的总次数。这是一个非常客观实际的评价指标,可以显示该期刊被使用和受重视的程度,以及在科学交流中的作用和地位。

扩展影响因子:这是一个国际上通行的期刊评价指标,是 E·加菲尔德于 1972 年提出的。由于它是一个相对统计量,所以可公平地评价和处理各类期刊。通常,期刊影响因子越大,它的学术影响力和作用也越大。具体算法为:

$$\text{扩展影响因子} = \frac{\text{该刊前两年发表论文在统计当年被引用的总次数}}{\text{该刊前两年发表论文总数}}$$

扩展即年指标:这是一个表征期刊即时反应速率的指标,主要描述期刊当年发表的论文在当年被引用的情况。具体算法为:

$$\text{扩展即年指标} = \frac{\text{该期刊当年发表论文在统计当年被引用的总次数}}{\text{该期刊当年发表论文总数}}$$

扩展他引率:指该期刊全部被引次数中,被其他刊引用次数所占的比例。具体算法为:

$$\text{扩展他引率} = \frac{\text{被其他刊引用的次数}}{\text{期刊被引用的总次数}}$$

扩展引用刊数:引用被评价期刊的期刊数,反映被评价期刊被使用的范围。