

光谱法研究胞外聚合物与四溴双酚 A 的相互作用

包宜俊,杨存满,李颖*,陆光华 (河海大学环境学院,浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏南京 210098)

摘要: 利用三维荧光光谱和红外光谱研究污水处理厂活性污泥中萃取的胞外聚合物与四溴双酚 A 之间的相互作用.结果显示,活性污泥胞外聚合物中存在 3 个明显的荧光峰,分别为 $E_x/E_m=230/300\text{nm}$ (峰 A)、 $E_x/E_m=240/350\text{nm}$ (峰 B)和 $E_x/E_m=270/370\text{nm}$ (峰 C).荧光滴定结果表明,3 个荧光峰随着四溴双酚 A 的加入均发生不同程度的猝灭.修正的 Stern-Volmer 模型和 Ryan-Weber 非线性模型计算胞外聚合物与四溴双酚 A 之间的结合常数,二者间的结合常数($\lg K$)在 4.23~6.27 之间.红外光谱和同步荧光结果显示,胞外聚合物与四溴双酚 A 结合导致胞外聚合物原有的蛋白质结构发生变化.同时,考察了不同环境条件(pH 值、电导率以及离子)对两者作用的影响.结果表明:pH 值和离子变化对胞外聚合物与四溴双酚 A 结合强度有影响,但电导率的变化影响并不显著.

关键词: 胞外聚合物; 四溴双酚 A; 三维荧光光谱; 结合作用

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)06-1773-07

Spectroscopic methods study of the interaction of extracellular polymeric substance and tetrabromobisphenol A.

BAO Yi-jun, YANG Cun-man, LI Ying*, LU Guang-hua (Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, College of Environment, HoHai University, Nanjing 210098, China). *China Environmental Science*, 2016,36(6): 1773~1779

Abstract: Three-dimensional fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy were used to investigate the interaction between tetrabromobisphenol A (TBBA) and extracellular polymeric substance (EPS) from sludge. There were three particular fluorescence peaks in spectra of EPS, $E_x/E_m=230/300\text{nm}$ (peak A), $E_x/E_m=240/350\text{nm}$ (peak B) and $E_x/E_m=270/370\text{nm}$ (peak C), respectively. The results of fluorescence titration revealed that the three fluorescence peaks of EPS could be quenched by TBBA. The binding constants ($\lg K$) were calculated by the modified Stern-Volmer model and the Ryan-Weber model, ranged from 4.23 to 6.27. Infrared spectroscopy and synchronous fluorescence spectroscopy indicated the combination of EPS with TBBA has led to a change in EPS structure. The effect of environmental condition (i.e. pH, ions, and conductivity) on TBBA binding with EPS were evaluated. The results show that pH and ions affected binding affinity, but the effect of conductivity was minor.

Key words: EPS; TBBA; three-dimensional fluorescence spectrum; binding

四溴双酚 A (TBBA) 是一种在世界范围内被广泛应用的溴代阻燃剂.它是一种类似于持久性有机污染物的潜在环境内分泌干扰物,能在环境和生物体内累积,对环境和生物产生严重的影响,如干扰生物的激素系统,影响骨骼和大脑发育等^[1-3].污水处理作为 TBBA 进入环境前的重要消减环节尤为关键,若有大量的 TBBA 随出水排放进入周围环境,将对水生生物和人体健康造成潜在的危害.

活性污泥是应用最广泛的废水处理方法之一.活性污泥分泌的胞外聚合物 (EPS) 是微生物在生长和代谢过程中产生的一类高分子物质,主

要由腐殖质、多聚糖类、蛋白类和核酸类组成^[4-5].EPS 覆盖在微生物细胞表面及填充在污泥絮体内部空隙中,维持着污泥的结构和功能的完整性,在活性污泥系统中起着极其重要的作用^[6].由于 EPS 表面存在大量的活性官能团和疏水区域,因此具有极大的吸附和络合能力,能够与废水中存在的污染物结合,从而将污染物从水体中去

收稿日期: 2015-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51209068,51479067);江苏高校优势学科建设工程资助项目

* 责任作者, 副教授, hj6688@hhu.edu.cn

除^[7-9]. Xu 等^[10]研究表明, EPS 能够通过蛋白组分的疏水作用结合磺胺甲噁唑, 且 EPS 蛋白组分二级结构发生显著变化, 肽链伸展导致的结构膨胀, 更加有利于污染物的俘获; 郑蕾等^[11]研究结果表明, pH 值可改变活性污泥 EPS 组分、浓度以及基团组成, 从而改变 EPS 表面特性, 最终导致污泥状态改变. 但是他们只是研究了污染物对 EPS 吸附能力以及 pH 值对 EPS 本身的影响, 没有考虑污染物与 EPS 的作用机制和水环境条件对反应体系的影响. 本研究利用三维激发发射矩阵荧光(EEM)、同步荧光及傅里叶红外光谱方法研究活性污泥 EPS 与 TBBA 的相互作用机制以及不同水环境条件对两者相互作用的影响, 为强化 TBBA 在活性污泥系统中的去除机理提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

四溴双酚 A(纯度大于 99%)购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司. 腐殖酸购自于 Sigma 公司. 蒽酮试剂, 酒石酸钠溶液, Fulin 酚试剂, 甲醇, 盐酸, 氢氧化钠, 氯化钾, 硝酸铝, 硝酸钙, 硝酸铁, 离子交换树脂(Cation exchange resin, CER)均为分析纯, 购于南京荣华科学器材有限公司.

电导率仪(雷磁, DSJ-308A, 上海), 高速冷冻离心机(湘智, TGL-16M, 长沙), 三维荧光光谱仪(Hitachi, F7000, 日本), 紫外可见分光光度计(Hach, Alpha-1506, 美国), 傅里叶红外光谱仪(Bruker, Tensor27, 德国).

1.2 实验方法

1.2.1 EPS 提取与测定 采自南京市江宁城市污水处理厂二沉池的活性污泥用离子交换树脂法提取活性污泥胞外聚合物. 将 50mL 活性污泥悬浮液以 5000r/min 离心 15min, 离心后舍弃上清液, 用 50mL NaCl 溶液(0.1mol/L)洗涤 2 次. 将洗涤过的污泥悬浮液置于 50mL 的磷酸缓冲溶液(pH 7.0)中. 处理的污泥混合液转移至提取容器中, 同时加入一定量的离子交换树脂(60g/g), 在 4℃下连续搅拌 6h 提取 EPS. 提取结束后将离子交换树脂/污泥的混合液静置 3min, 保证离子交换树脂完全沉淀. 将上层提取液在

4℃下 10000r/min 离心 30min, 得到的上清液用 0.45μm 醋酸纤维素膜过滤, 滤液即为 EPS 溶液. 最后将该溶液在 60℃干燥箱中烘干得到 EPS 固体. EPS 中多糖采用蒽酮比色法测定^[12], 用葡萄糖作为标准. 蛋白质和腐殖酸采用改进 Lowry 法测定^[13], 分别用牛蛋白血清与腐殖酸作为标准.

1.2.2 荧光光谱实验 将从活性污泥中提取的 EPS 固体用磷酸缓冲溶液配制成浓度为 200mg/L 的储备液. 移取 5mL EPS 溶液加入到一系列 10mL 比色管中, 同时在每个比色管中加入不同体积 TBBA 溶液(1.0g/L), 用磷酸缓冲液定容至 10mL, 得到 TBBA 浓度分别为 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 22.5, 25mg/L 的混合溶液. 为了保证 EPS 与 TBBA 充分结合, 溶液振荡 2h 后进行三维荧光以及同步荧光测定. 设置对照实验和平行实验, 测试结果取平均值. 三维荧光光谱激发波长和发射波长范围均为 200~500nm; 激发和发射狭缝设为 2.5nm; 扫描速度为 12000nm/min. 同步荧光光谱采集采用同步扫描波长从 270~400nm; 激发和发射间隔波长 60nm; 扫描速度为 12000nm/min.

1.2.3 红外光谱实验 采用红外光谱方法对 EPS 与 TBBA 结合前后构型变化进行分析. 在配有 DTGS KBr 检测器和衰减全反射(ATR)附件的 FT-IR 光谱仪进行红外光谱测定, 所测样品与上述三维荧光光谱分析所用溶液相同. 利用 ATR 方法记录所有光谱, 在分辨率 4.0cm⁻¹ 条件下扫描 6 次收集红外光谱. 仪器自带软件采集数据, Origin8.0 对数据进行分析.

1.2.4 环境条件实验 移取 5mL EPS 储备液到一系列 10mL 比色管中, 同时在每个比色管中加入 250μL TBBA 溶液(1.0g/L), 用磷酸缓冲液定容至 10mL, 得到待测溶液. 使用 1.0mol/L 盐酸和 1.0mol/L 氢氧化钠溶液调节待测溶液 pH 值分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0, 进行 pH 值条件的实验. 使用 3.0mol/L KCl 溶液调节待测溶液电导率分别为 1800, 2000, 2200, 2400, 2600, 2800, 3000μS/cm, 进行电导率条件的实验. 在待测溶液中分别加入 50μL 0.01mol/L 的 Ca²⁺、Al³⁺、Fe³⁺ 离子进行不同离子条件的实验. 将上述混合溶液振荡 2h 后进行三维荧光测定. 设置对照实验

和平行实验,测试结果取平均值。

1.3 数学模型分析

使用 Stern-Volme 方程^[14]、修正的 Stern-Volme 方程^[15]和 Ryan-Weber 非线性模型^[16]分析 EPS 与 TBBA 的荧光猝灭机制,并计算其作用强度(即结合常数)。

Stern-Volme 方程如下:

$$\frac{F_0}{F} = K_{SV}c + 1 = \tau k_q + 1 \quad (1)$$

式中: F_0 和 F 分别为 TBBA 加入前后 EPS 所测得的荧光强度; K_{SV} 为猝灭常数; k_q 为生物分子猝灭速率常数; τ 为分子的荧光寿命,通常对于生物大分子 τ 值为 1.0×10^{-8} s; c 为加入 TBBA 浓度。

修正的 Stern-Volmer 方程如下:

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = \frac{1}{fKc} + \frac{1}{f} \quad (2)$$

式中: f 是滴定前后荧光的变化值占初始荧光强度的比例; K 为结合常数。

Ryan-Weber 非线性模型如下:

$$F = \frac{F_{\text{end}} - 100}{2Kc_L} [(Kc_L + Kc + 1) - \sqrt{(Kc_L + Kc + 1)^2 - 4K^2c_Lc}] + 100 \quad (3)$$

式中:假设未加入 TBBA 时 EPS 的荧光强度为 100。 F 是 EPS 与对应浓度 TBBA 结合后的荧光强度相对初始荧光强度的百分值; F_{end} 为滴定达到理论终点时的荧光强度相对初始荧光强度的百分值。 K 为结合常数; c 为加入 TBBA 浓度; c_L 为

EPS 中配体 L 的总浓度。

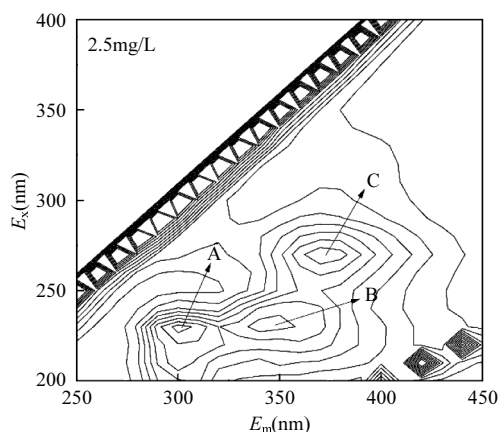
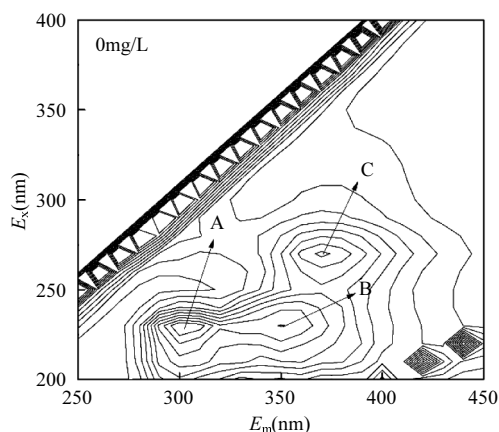
2 结果与讨论

2.1 EPS 的荧光特性研究

从图 1 可以看出,活性污泥 EPS 有 3 个荧光吸收峰,分别为峰 A($E_x/E_m=230/300\text{nm}$)、峰 B($E_x/E_m=240/350\text{nm}$)和峰 C($E_x/E_m=270/370\text{nm}$)。峰 A 位于 I 区(含芳环基团的类蛋白质 I),峰 B 位于 II 区(含芳环基团的蛋白质 II 区)。峰 C 位于 IV 区(溶解性微生物副产物)^[17-18]。峰 A、峰 B 和峰 C 都属于类蛋白峰,与 EPS 中的芳环氨基酸结构有关^[19-20]。随着 TBBA 浓度的增加,EPS 峰 A 和峰 B 的荧光强度不断降低,但峰 C 的荧光强度降低并不明显,这主要是由于峰 C 为溶解性的微生物副产物,而 TBBA 与 EPS 的结合主要发生在类蛋白质上的基团。EPS 荧光峰的变化表明活性污泥 EPS 和 TBBA 发生了相互作用,导致 EPS 本身结构发生了变化。

2.2 EPS 与 TBBA 作用机制研究

从图 2 可以看出,随着 TBBA 浓度的逐渐增大,3 个荧光峰的 $\frac{F_0}{F}$ 值也逐渐增大, $\frac{F_0}{F}$ 和 TBBA 浓度之间呈线性关系。峰 A、峰 B 和峰 C 的猝灭速率常数 k_q 值是生物大分子与猝灭剂相互作用最大 k_q 值($2.0 \times 10^{10} \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$)的 100~1980 倍,说明 TBBA 对 EPS 的荧光猝灭不是由动态碰撞引起的,而是属于静态猝灭过程,即 TBBA 与 EPS 中的荧光基团生成不发荧光的络合物。



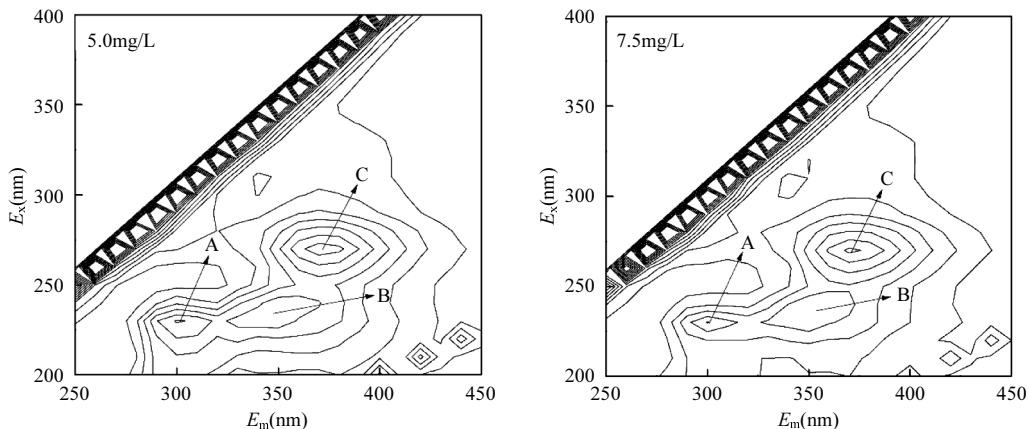


图 1 EPS-TBBA 体系的三维荧光光谱图

Fig.1 EEM fluorescence spectra of EPS-TBBA system

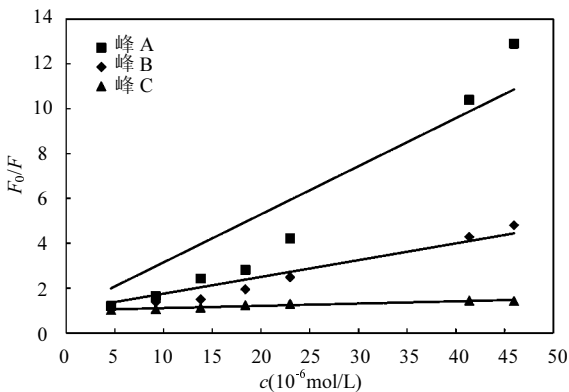


图 2 EPS-TBBA 体系的 Stern-Volmer 曲线

Fig.2 Stern-Volmer plots of EPS-TBBA system

表 1 表明:EPS 与 TBBA 有较大的结合常数,并生成稳定的 EPS-TBBA 络合物.其中类酪氨酸(峰 A)的结合强度要大于其它 2 类蛋白峰,与苯、菲等有机污染物的结合常数相近^[13].说明活性污泥中的 EPS 能够对污水生物处理过程中 TBBA 的迁移和归趋产生影响.

表 1 EPS-TBBA 体系的结合常数(lg K)值

Table 1 Binding constant (lg K) of EPS-TBBA system

吸收峰	修正的 Stern-Volmer 模型		Ryan-Weber 非线性模型	
	lg K(L/mol)	R ²	lg K(L/mol)	R ²
A	4.43±0.24	0.990	6.27±0.06	0.996
B	4.66±0.16	0.994	5.81±0.08	0.998
C	4.23±0.01	0.992	5.31±0.28	0.997

2.3 TBBA 对 EPS 结构变化影响

红外光谱可以作为定性工具监测污水处理厂活性污泥 EPS 化学基团,提供 EPS 结构变化相关信息.图 3 红外光谱显示,EPS 结构中存在蛋白和多糖吸收峰,较弱的羧酸类和酚类吸收峰.3800~3000cm⁻¹ 为 EPS 中蛋白和多糖的羟基伸缩振动^[21-23],2360cm⁻¹ 左右为 NH 的伸缩振动.1670,1540cm⁻¹ 的强烈吸收为蛋白中酰胺 I(主要是 C=O 伸缩振动)和酰胺 II(C—N 伸缩振动和—N—H 变形振动)^[21].与 EPS 相比,加入 TBBA 后 EPS 红外谱图发生了微弱的变化,EPS 酰胺 I 峰从 1670cm⁻¹ 移至 1645cm⁻¹,TBBA 与 EPS 中的 C=O 和 C—N 或—N—H 基团结合,导致 EPS 的结构发生变化.

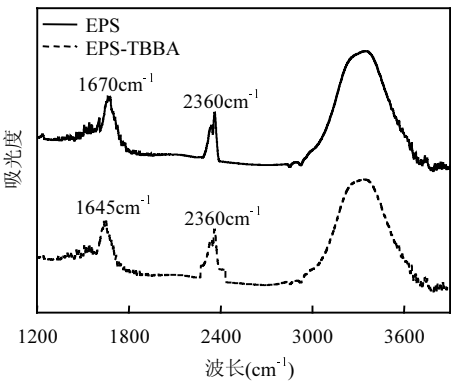


图 3 EPS-TBBA 体系的红外谱图

Fig.3 FT-IR spectra of EPS-TBBA system

在利用红外光谱研究 EPS 与 TBBA 结合前

后的结构变化的同时,同步荧光光谱也被用于EPS结构变化的研究.通过测定EPS与TBBA作用后最大发射波长的变化,研究EPS的结构变化.由于EPS主要是由类蛋白质组成,当 $\Delta\lambda$ 为60nm时,同步荧光可以得到色氨酸残基的特性.从图4可以看出,随着TBBA浓度增加,EPS同步荧光光谱强度有规律的减弱,同时在290nm处的同步荧光峰发生红移.由于TBBA进入EPS蛋白中色氨酸残基的疏水区域,导致肽链伸展,从而使色氨酸暴露在水溶液中.色氨酸残基处于相对亲水的微环境中,使得同步荧光峰发生红移^[24],表明TBBA与EPS官能团之间结合,改变了EPS蛋白质自身的结构.通过红外光谱以及同步荧光光谱的研究,可以得知污水处理厂活性污泥产生的EPS中的蛋白质能与TBBA结合,从而降低其在污水中的浓度.

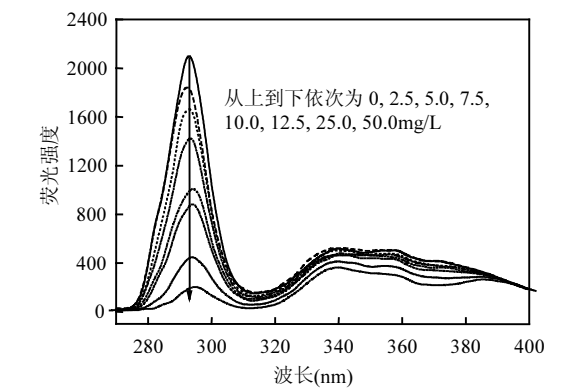


图4 EPS-TBBA体系的同步荧光光谱($\Delta\lambda=60\text{nm}$)
Fig.4 Synchronous fluorescence spectra of EPS-TBBA system ($\Delta\lambda=60\text{nm}$)

2.4 离子对EPS-TBBA体系结合强度的影响

由于污水中会同时存在多种物质,可能和TBBA发生竞争作用,降低EPS与TBBA的结合强度.选取城市污水中检出率较高的3种金属离子 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ,研究其对EPS-TBBA体系结合强度的影响.从表2中可知, Ca^{2+} 的存在使EPS-TBBA体系的结合增强,说明 Ca^{2+} 的存在能够促进EPS与TBBA的结合.而 Al^{3+} 的存在则导致结合常数的减低,说明 Al^{3+} 能够和TBBA产生竞争作用,降低EPS与TBBA的结合.2种模型计

算 Fe^{3+} 的存在下对EPS-TBBA体系的结合强度的变化稍有差异性,修正的Stern-Volmer模型显示 Fe^{3+} 的存在在一定程度上增强了体系的结合.

表2 不同离子对EPS-TBBA体系结合常数影响
Table 2 Binding constant (lg K) of EPS-TBBA system at different ions

离子	浓度 (mmol/L)	修正的 Stern-Volmer 模型			Ryan-Weber 模型		
		lg K(L/mol)			lg K(L/mol)		
		峰 A	峰 B	峰 C	峰 A	峰 B	峰 C
Ca^{2+}	50	4.76	4.73	4.01	5.96	5.66	5.14
Al^{3+}	50	4.56	4.82	4.84	6.30	5.79	4.97
Fe^{3+}	50	5.48	5.31	5.52	4.71	5.82	4.49

2.5 离子强度对EPS-TBBA体系结合强度的影响

从图5可以看出,在不同电导率情况下,体系的荧光强度并没有明显变化.计算不同电导率条件下EPS-TBBA体系的结合常数,并采用SPSS软件对实验数据进行统计分析,客观地反映离子强度对结合常数的影响程度,皮尔逊系数(r_p)是一个介于-1.0到1.0之间的无量纲指数,反映了2个参数之间的相关性方向与强度,其中-1.0表示完美负相关,1.0表示完美正相关,0表示无相关性.统计结果见表3,2种模型下的 r_p 值均小于0.75,且P值均大于0.05,即电导率的变化对体系结合强度没有显著影响(表3).说明离子强度的变化对体系的结合强度影响相对较小.

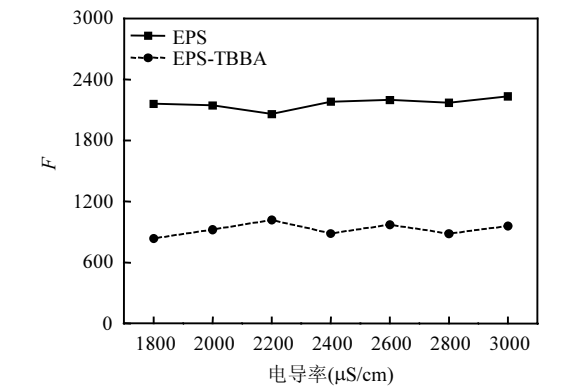


图5 电导率对EPS和EPS-TBBA体系荧光强度的影响
Fig.5 Fluorescence emission intensity of EPS and EPS-TBBA system at different conductivity

表 3 电导率与 EPS-TBBA 体系结合常数线性相关的统计结果

Table 3 Statistical results of linear correlations between conductivity and binding constant			
模型	吸收峰	r_p	P
修正的 Stern-Volmer	A	-0.561	0.190
	B	-0.641	0.121
	C	-0.726	0.065
Ryan-Weber	A	+0.063	0.893
	B	-0.441	0.322
	C	+0.089	0.850

2.6 pH 值对 EPS-TBBA 体系结合强度的影响

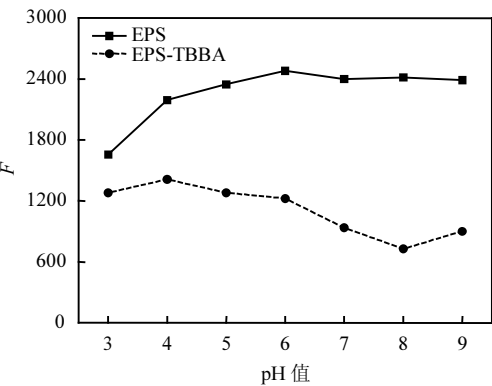


图 6 pH 值对 EPS 和 EPS-TBBA 体系荧光强度的影响
Fig.6 Fluorescence emission intensity of EPS and EPS-TBBA system at different pH

不同 pH 值条件下 EPS 以及 EPS-TBBA 体系荧光强度如图 6 所示.从图 6 可以看出猝灭作用的影响,当 pH 值在 3.0~6.0 时,EPS 荧光强度显著增强;当 pH 值在 6.0~9.0 时,EPS 荧光强度趋于稳定.EPS-TBBA 体系荧光强度随 pH 值的增加逐渐降低,且在 pH=8.0 时达到最小.表 4 为不同 pH 值条件下 EPS 与 TBBA 结合强度值.由表 4 可知,不同 pH 值条件下 2 种模型拟合得到的结果与之前得到的结合常数值相比均有变化,相关性分析结果显示(表 5),2 种模型下的 r_p 值均小于 0.75,且 P 值均大于 0.05.说明 pH 值与结合强度值没有显著相关性,但 pH 值的变化一定程度上也影响了 EPS 与 TBBA 的结合强度.在污水处理过程中,水体的酸碱度会影响到活性污泥分泌出

的 EPS 与 TBBA 的结合,影响 TBBA 的去除率.pH 值对 EPS-TBBA 结合的影响主要是由于 pH 值的变化会改变 TBBA 在水体中的离子状态,以及 EPS 的表面带电性和分子的构象,从而导致相互作用的变化^[25].

表 4 不同 pH 值对 EPS-TBBA 体系结合常数的影响
Table 4 Binding constant (lg K) of EPS-TBBA system at different pH

pH 值	修正的 Stern-Volmer 模型			Ryan-Weber 模型		
	lg K(L/mol)			lg K(L/mol)		
	峰 A	峰 B	峰 C	峰 A	峰 B	峰 C
3	4.63	4.32	4.33	6.14	5.14	5.61
4	4.17	4.61	4.30	5.78	5.70	5.15
5	4.75	4.65	4.05	6.37	5.49	6.12
6	4.62	4.87	4.39	5.24	5.57	4.79
7	4.43	4.66	4.23	6.27	5.81	5.31
8	4.47	4.18	4.39	6.08	5.68	4.80
9	5.25	4.99	4.23	5.41	5.80	5.26

表 5 pH 值与 EPS-TBBA 体系结合常数线性相关的统计结果

Table 5 Statistical results of linear correlations between pH and binding constant			
模型	吸收峰	r_p	P
修正的 Stern-Volmer	A	+0.492	0.262
	B	+0.315	0.492
	C	+0.039	0.934
Ryan-Weber	A	-0.299	0.514
	B	+0.749	0.053
	C	-0.424	0.343

3 结论

3.1 EPS 中荧光峰能被 TBBA 明显猝灭,修正的 Stern-Volmer 方程和 Ryan-Weber 非线性模型拟合得到的结合常数表明,EPS 与 TBBA 间存在较强的结合作用,说明 TBBA 能够被活性污泥分泌的 EPS 有效的富集.

3.2 红外光谱和同步荧光光谱分析结果表明,EPS 与 TBBA 结合后,EPS 中含有的蛋白质原有结构由于和 TBBA 作用发生了改变.

3.3 pH 值与结合强度值没有显著相关性,但 pH

值的变化一定程度上也影响了 EPS 与 TBBA 的结合强度.3 种金属离子对体系的影响各不相同, Ca^{2+} 使 EPS-TBBA 体系的结合增强, Al^{3+} 的存在则导致结合常数的减低,而 Fe^{3+} 能够显著影响体系的结合强度.电导率条件的 r_p 值均小于 0.75,且 P 值均大于 0.05,即离子强度的变化对体系结合强度没有显著影响.

参考文献:

- [1] 彭浩,金军,王英,等.四溴双酚-A 及其环境问题 [J]. 环境与健康杂志, 2006,23(6):571-573.
- [2] 时国庆,李栋,卢晓坤,等.环境内分泌干扰物质的健康影响与作用机制 [J]. 环境化学, 2011,30:211-223.
- [3] Henley D V, Korach K S. Physiological effects and mechanisms of action of endocrine disrupting chemicals that alter estrogen signaling [J]. Hormones, 2010,9(3):191-205.
- [4] Gutierrez T, Biller D V, Shimmield T, et al. Metal binding properties of the EPS produced by *Halomonas* sp. TG39 and its potential in enhancing trace element bioavailability to eukaryotic phytoplankton [J]. Biometals, 2012,25(6):1185-1194.
- [5] 张俊珂,曾萍,宋永会,等.受四环素影响的活性污泥胞内外聚合物特征 [J]. 中国环境科学, 2016,36(3):751-758.
- [6] 简磊,李炳辉,郭训文,等.胞外聚合物对重金属离子的吸附 [J]. 广东化工, 2015,42(9):143-146.
- [7] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I, et al. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden [J]. Environmental Science & Technology, 2005,39(10):3421-3429.
- [8] Yang S-F, Lin C-F, Lin A Y-C, et al. Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions [J]. Water Research, 2011,45(11):3389-3397.
- [9] Sheng G-P, Zhang M-L, Yu H-Q. Characterization of adsorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sludge [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 62(1):83-90.
- [10] Xu J, Sheng G P, Ma Y, et al. Roles of extracellular polymeric substances (EPS) in the migration and removal of sulfamethazine in activated sludge system [J]. Water Research, 2013,47(14): 5298-5306.
- [11] 郑蕾,田禹,孙德智. pH 值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究 [J]. 环境科学, 2007,28(7):1507-1511.
- [12] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances [J]. Anal. Chem., 1956,28(3):350-6.
- [13] Lowry O C, Rosebrough N. Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. Journal of Biological Chemistry, 1951,193(1): 265-275.
- [14] Fang F, Kanan S, Patterson H H, et al. A spectrofluorimetric study of the binding of carbofuran, carbaryl, and aldicarb with dissolved organic matter [J]. Analytica Chimica Acta, 1998,373(2):139-151.
- [15] 冯启言,张彦,孟庆俊.煤矿区废水中溶解性有机质与铜的结合特性 [J]. 中国环境科学, 2013,33(8):1433-1441.
- [16] Wu F, Bai Y, Mu Y, et al. Fluorescence quenching of fulvic acids by fullerene in water [J]. Environmental Pollution, 2013,172: 100-107.
- [17] 魏群山,罗专溪,陈强,等.天然水体溶解性有机物(DOM)分级组分对典型城市源污染的荧光响应 [J]. 环境科学研究, 2010,10:1229-1235.
- [18] Baker A, Inverarity R. Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality [J]. Hydrological Processes, 2004,18(15):2927-2945.
- [19] 傅平青,刘丛强,吴丰昌.三维荧光光谱研究溶解有机质与汞的相互作用 [J]. 环境科学, 2004,25(6):140-144.
- [20] 安莹,王志伟,李彬,等.盐度冲击下 MBR 污泥 SMP 和 EPS 的三维荧光光谱解析 [J]. 中国环境科学, 2014,34(7):1754-1762.
- [21] Guibaud G, Tixier N, Bouju A, et al. Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb [J]. Chemosphere, 2003,52(10):1701-1710.
- [22] Guibaud G, Comte S, Bordes F, et al. Comparison of the complexation potential of extracellular polymeric substances (EPS), extracted from activated sludges and produced by pure bacteria strains, for cadmium, lead and nickel [J]. Chemosphere, 2005,59(5):629-638.
- [23] Al-qadiri H M, Al-holy M A, Lin M, et al. Rapid detection and identification of *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* as pure and mixed cultures in bottled drinking water using Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006,54(16):5749-5754.
- [24] Bi S, Yan L, Pang B, et al. Investigation of three flavonoids binding to bovine serum albumin using molecular fluorescence technique [J]. Journal of Luminescence, 2012,132(1):132-140.
- [25] 梅毅,吴丰昌,王立英,等.运用 3DEEMs 及荧光偏振方法研究 pH、离子强度及浓度效应对腐殖酸荧光光谱特性的影响 [J]. 地球化学, 2008,37(2):165-173.

作者简介: 包宜俊(1991-),男,江苏镇江人,河海大学硕士研究生,主要从事环境污染化学研究.发表论文 1 篇.