

盐单胞菌合成纳米钯催化污染物的还原

汪文静^{1,2}, 丁诗婷³, 张玲^{1,2}, 程园园^{3*}

(1. 安徽大学资源与环境工程学院, 合肥 230601; 2. 湿地生态保护与修复安徽省重点实验室(安徽大学), 合肥 230601;
3. 安徽大学生命科学学院, 合肥 230601)

摘要: 从浙江舟山盐场筛选出一株盐单胞菌 *Halomonas salina* JX-1, 能够合成金属钯纳米颗粒, 并应用于催化六价铬 Cr(VI) 的还原及有机偶氮染料甲基橙 (MO) 的脱色。通过透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 等分析证实合成了零价纳米钯颗粒。对钯纳米颗粒合成条件的优化实验的结果表明, 在菌量 $OD_{600}=1.0$ 、无氯化钠、以甲酸为电子供体时, 细菌还原钯的速率最快。电子穿梭体核黄素可加快钯离子还原成钯纳米颗粒。纳米钯颗粒在 24 h 内对 Cr(VI) 的还原率高达 99%, 在 1.5 h 内对甲基橙的降解率也几乎达到 100%。综上, *Halomonas salina* JX-1 合成的纳米钯颗粒对 Cr(VI) 及甲基橙都有很高的催化活性。

关键词: 盐单胞菌; 纳米钯; Cr(VI) 还原; 甲基橙降解

中图分类号: X172

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2020)04-0559-06

Biosynthesis of nano-palladium by *Halomonas salina* JX-1 for catalytic reduction of pollutants

WANG Wenjing^{1,2}, DING Shiting³, ZHANG Ling^{1,2}, CHENG Yuanyuan³

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601;

2. Anhui Province Key Laboratory of Wetland Ecosystem Protection and Restoration, Anhui University, Hefei 230601;

3. School of Life Sciences, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract: A bacterial strain *Halomonas salina* JX-1 was isolated and screened from a salina of Zhoushan Shuangfeng saltern as a synthesizer of palladium nanoparticles that were further used to reduce chromium (VI) and decolor azo dye methyl orange (MO). Transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the synthesis of zero-valent palladium nanoparticles by *Halomonas salina* JX-1. The synthesis parameters were optimized at the same time. Results showed that the highest reduction rate of palladium was achieved when the biomass was 1.0 of OD_{600} . The synthesis medium contained formic acid as an electron donor and NaCl was omitted. Addition of riboflavin speeded up the reduction rate of palladium. The synthesized palladium nanoparticles reduced 99% of dosed Cr(VI) in 24 h, and removed 100% of methyl orange in 1.5 h. Collectively, these results showed that the palladium nanoparticles synthesized by *Halomonas salina* JX-1 can effectively reduce Cr (VI) and methyl orange.

Key words: *Halomonas salina* JX-1; nano-palladium particles; Cr(VI) reduction; methyl orange degradation

科学技术的发展引起了人们对环境污染特别是水污染的高度关注。大量污染物正通过各种工业来源如纺织、印刷、油漆、皮革、杀虫剂等流入环境。这些污染物进入环境并对人、动物、微生物和水生生物造成危害^[1-2]。在这些污染源中, 六价铬 Cr(VI) 在电镀、皮革鞣制等许多行业中已有 100 多年的使用历史^[3], 而且 Cr(VI) 是人类已知的致癌物和诱变

剂^[4]; 在纺织等行业中, 大量使用有机染料, 其中偶氮染料是一大类着色剂, 约占纺织工业所用染料的一半^[5]。甲基橙 (MO) 是重要的偶氮染料之一, 甲基橙也同样具有毒性、致突变性和致癌性质, 在水中加入甲基橙会破坏水质平衡, 对水生生物造成极大地损害^[6]。

钯 (Pd) 属于铂族金属之一, 并具有许多物理

收稿日期: 2019-12-03

基金项目: 国家自然科学基金 (31770139) 和安徽省高校优秀青年人才支持计划项目 (Y04041820) 共同资助。

作者简介: 汪文静, 硕士研究生。E-mail: 1037408664@qq.com

* 通信作者: 程园园, 博士, 副教授。E-mail: chengyy@ahu.edu.cn

化学特性,如小尺寸(<100 nm),表面反应性,熔点,高纯度等^[7]。基于这些特性,Pd 纳米颗粒(Pd-NPs)已广泛用于生物医学,化学药品,催化剂,传感器等各个领域^[8]。以往,纳米材料的形成一般都需要需要高成本、大量的能量输入及可能产生严重的环境污染,如真空环境,压力和有毒的化学物质^[9]。尽管通过物理化学方法合成纳米材料的技术日趋完善,但是在倡导绿色合成的背景下,纳米材料高效低成本的生物合成技术已经受到极大关注。利用细菌还原 Pd(II)合成 Pd-NPs 这一生物还原过程在 Pd 的回收再利用和纳米催化剂的合成两个方面,具有越来越显著的应用价值。

无论是 Cr(VI)还是偶氮染料甲基橙,都可以通过化学或生物等方法进行还原降解。传统的化学还原过程由于成本较高,可能产生二次污染等问题,近些年来,低成本生物合成纳米催化剂由于其能高效催化还原污染物而受到越来越多的关注。本研究从舟山盐场筛选出一株能生物合成 Pd-NPs 的盐单胞菌 *Halomonas salina* JX-1,首次提出该种细菌在合成纳米材料方面的应用。并优化了菌合成 Pd-NPs 的条件,合成的生物钯在还原 Cr(VI)和甲基橙方面都有很好的表现,为之后微生物合成纳米材料降解污染物提供了一种新的借鉴。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 菌种来源 菌株来源于浙江舟山盐场盐田底泥。

1.1.2 培养基 ATCC 培养基: 10 g·L⁻¹ yeast extract, 2.5 g·L⁻¹ tryptone, 5 g·L⁻¹ KCl, 10 g·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O, 0.2 g·L⁻¹ CaCl₂·2H₂O, 50 g·L⁻¹ NaCl, 在 121℃ 条件下灭菌 20 min。

矿物盐培养基: 0.225 g·L⁻¹ K₂HPO₄, 0.225 g·L⁻¹ KH₂PO₄, 0.46 g·L⁻¹ NaCl, 0.255 g·L⁻¹ (NH₄)₂SO₄, 0.024 g·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O, 4.766 g·L⁻¹ HEPES, 微量元素 5 mL·L⁻¹, 培养基 pH 为 7.5, 在 121℃ 条件下灭菌 20 min。

1.1.3 试剂 四氯钯酸钠 (Na₂PdCl₄), 铬酸钾 (K₂Cr₂O₄), 甲基橙 (MO, 分子式 C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) (麦克林试剂公司); tryptone, yeast extract (OXOID 公司); 其他试剂均为国产分析纯。

1.1.4 仪器 高速冷冻离心机, 美国 SCILOGEX 公司; 恒温气浴振荡培养箱, 常州国华仪器公司; X 射线光电子能谱仪, 美国 ESCALAB 250Xi; X-射线衍射仪, 日本 SmartLab 9 KW; 透射电子显微镜, 日

本电子 JEM-2 010; 液相色谱-质谱联用仪, 美国 LTQ Orbitrap XL; 紫外-可见光谱仪, 美谱达 UV-1 100。

1.2 方法

1.2.1 菌株的分离与鉴定 将适量底泥接种于含有 Na₂PdCl₄ 的 ATCC 培养基中, 35℃, 150 r·min⁻¹ 振荡培养。24 h 后选取培养基颜色明显变黑的菌液进行梯度稀释, 之后涂布于含 Na₂PdCl₄ 的固体培养皿上, 于 35℃ 恒温培养箱中培养 24 h, 挑选黑色单克隆进一步分离纯化。

抽提细菌基因组, 并进行 16S rDNA 扩增, 测序结果在 NCBI 上通过 BLAST 工具与 GenBank 数据库中的其他 16S rDNA 序列进行比对分析, 确认菌株菌种属性, 之后构建系统进化树。

1.2.2 细菌还原 Pd(II) 戳菌入 ATCC 培养基中在 35℃, 150 r·min⁻¹ 条件下培养 16~18 h。之后, 在 6 000 r·min⁻¹, 5 min 条件下离心收菌, 用矿物盐培养基清洗 3 次后, 重悬菌液。将菌液以初始 OD₆₀₀=0.5 的菌量接入到厌氧矿物盐培养基中, 加入 0.5 mmol·L⁻¹ 的 Na₂PdCl₄, 同时以 20 mmol·L⁻¹ 甲酸钠作为电子供体, 定点取样, 检测 Pd(II) 的还原情况。

1.2.3 Pd-NPs 催化还原 Cr(VI) 和甲基橙 在还原 Cr(VI) 时, 待 Pd(II) 完全还原后, 离心收集 Pd-NPs 后重悬于含 30 mL 超纯水的厌氧瓶中。加入 25 mmol·L⁻¹ 甲酸钠作为电子供体, 再加入 200 μmol·L⁻¹ K₂CrO₄, 定点取样, 检测溶液中 Cr(VI) 的含量。对于还原甲基橙, 厌氧条件下合成 Pd-NPs 后, 向培养基中加入 0.2 mmol·L⁻¹ 甲基橙, 在 35℃, 150 r·min⁻¹ 条件下振荡培养, 定点取样, 测定样品中甲基橙的含量。

1.3 样品分析

1.3.1 Pd(II)、Cr(VI) 和甲基橙的测定 定点从血清瓶中取出等分试样, 并以 12 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 以去除细胞。使用 4-(2-噻唑基偶氮)间苯二酚测定法对上清液进行 Pd(II) 的测定^[10], 采用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(VI)^[11]。在矿物介质中分别以 0~100 μmol·L⁻¹ 的范围制备标准曲线的 Pd(II) 和 Cr(VI) 溶液, 并同时进行分析。对于甲基橙, 在波长为 464 nm 处检测吸光度, 计算其降解率。

1.3.2 Pd-NPs 的表征 待 Pd 完全还原后, 在 12 000 r·min⁻¹, 10 min 条件下离心收样, 放入冷冻干燥机过夜干燥。将干燥后的 Pd-NPs 用研钵研磨, 然后在乙醇溶液中过夜固定, 超声后利用透射电子显微镜 (TEM) 对 Pd-NPs 的形貌进行观察分析。用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析确定合成的 Pd-NPs 的价态, X-射线衍射仪 (XRD) 测定样品的晶体合成情况。

1.3.3 紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 分析 在 Pd-NPs 降解甲基橙前后分别等分取样, 12 000 $r \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min 离心后取上清液。利用紫外-可见光谱仪在 190~900 nm 范围内进行紫外-可见扫描, 观察峰的变化。

1.3.4 液相色谱-质谱联用 (HPLC-MS) 分析 在 Pd-NPs 降解甲基橙后用 0.22 μm 的有机滤膜过滤后利用 HPLC-MS 分析还原产物。LC-MS 条件: Sepax Amethyst C₁₈-H 柱 (4.6×250 mm, 5 μm), 流动相为乙腈: 水=50: 50 (V: V); 流速为 0.6 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。电喷雾离子源; 正离子模式 (ESI⁺) 和负离子全扫描模式; 雾化气压力为 40 psi; 干燥气流速为 10 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 毛细管电压为 3 500 V。

2 结果与分析

2.1 菌株的分离与鉴定

从舟山盐场的底泥中筛选出一种能合成 Pd-NPs 的菌株。使用 BLAST 工具将该菌株扩增的 16S rDNA 基因序列与 GenBank 的所有序列进行比对, 登录号为 MN648 217。选择同源性较高的 15 种菌株构建发育树 (图 1), 最终确定该菌株为 *Halomonas salina* JX-1。

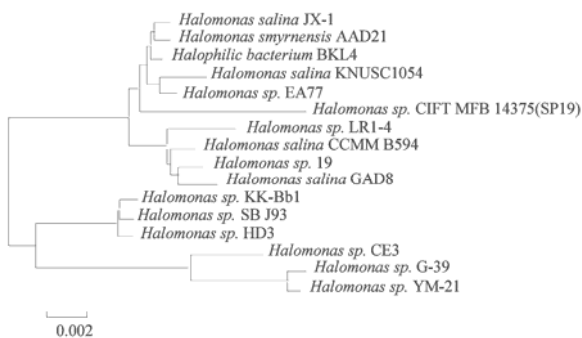


图 1 盐单胞菌系统发育树

Figure 1 Phylogenetic tree of *Halomonas salina* JX-1

2.2 *Halomonas salina* JX-1 合成 Pd-NPs

在厌氧条件下, *Halomonas salina* JX-1 以甲酸钠为电子供体, 加入 Na_2PdCl_4 在 150 $r \cdot \text{min}^{-1}$, 35°C 条件下培养 24 h 后, 溶液由微黄变为黑色 (图 2A), 表示纳米钯的生成。对样品进行 TEM 表征, 从图中可看出生物合成的纳米钯颗粒分布在细菌的外表面 (图 2B), 并通过电子能谱仪 (EDS) 证实钯为该黑色颗粒的组成成分 (图 2C)。

2.3 XRD 和 XPS 分析

为进一步证实合成的为零价纳米钯颗粒, 分别对样品进行了 XRD 和 XPS 表征。XRD 分析 (图 3A) 表明, 负载在盐单胞菌细胞上的 Pd-NPs 在 2 θ =

40.1、46.7、68.1、82.1 和 84.1°处具有 5 个特征衍射峰, 根据标准卡 (JCPDS 46-1 043), 分别对应于晶体 Pd 颗粒的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面, 这也与其他微生物合成 Pd-NPs 类似^[12]。且图中并无明显的杂峰, 表明纳米粒子的结晶程度较好。对于 XPS 分析, 图 3B 显示出了 Pd 3d 的电子峰。Pd 3d 核心能级谱的曲线拟合是由两个自旋轨道分裂的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 组成的^[13]。5/2 和 3/2 自旋轨道分量分别位于 341.71 eV, 336.37 eV, 对应于零价纳米钯, 故进一步说明合成的为零价 Pd-NPs。

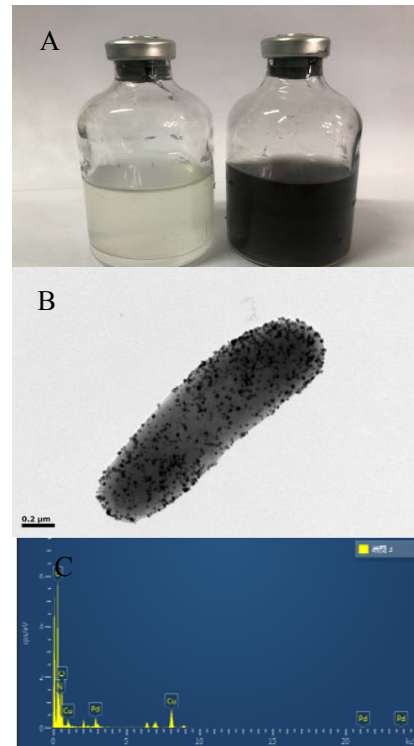


图 2 (A) 合成 Pd-NPs 前后颜色对比; (B) Pd-NPs 的透射电子显微镜图; (C) Pd-NPs 的能谱图

Figure 2 Contrast before and after Pd-NPs in serum bottles (A); TEM images (B) and Energy dispersive spectra (EDS)(C) of Bio-Pd NPs

2.4 影响 *Halomonas salina* JX-1 合成 Pd-NPs 的因素

分析在不同菌量条件下 *Halomonas salina* JX-1 还原 Pd(II) 的速率差异 (图 4A)。发现随着菌量的增加, 细菌还原 Pd(II) 的速率逐渐加快。对于 OD_{600} 为 1.0 时, 在 24 h 后钯的还原率达到 94.7%±1.5%, 而对于 OD_{600} 分别为 0.2、0.5、0.8 时, 其还原率分别只有 68.1%±1.7%、73.8%±2.4%、76.5%±0.5%。细菌通过在细胞表面提供成核位点来促进 Pd-NPs 的形成, 且菌量增大时, 可提供更多的活性酶来参与钯还原的过程^[12]。通过增加生物量, 可以提供更多的活性酶以及更大的表面积和更多的成核位点来还原 Pd(II), 故能明显加快菌对钯的还原速率^[14]。

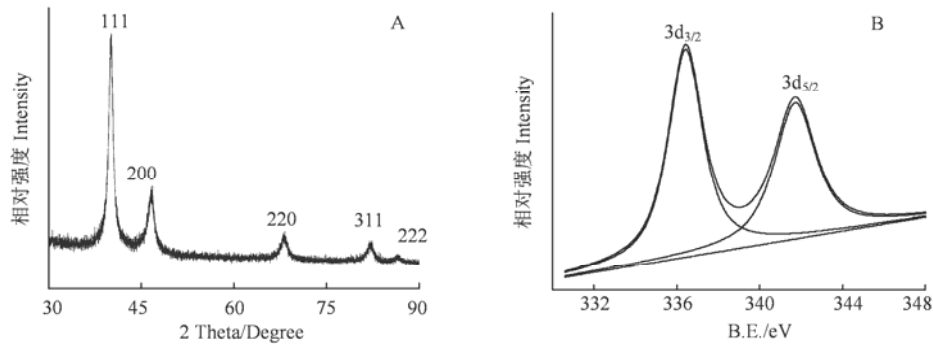


图3 合成的Pd-NPs的XRD(A)和XPS(B)分析图
Figure 3 The XPS spectra(A) and the XRD spectra(B) of Pd-NPs

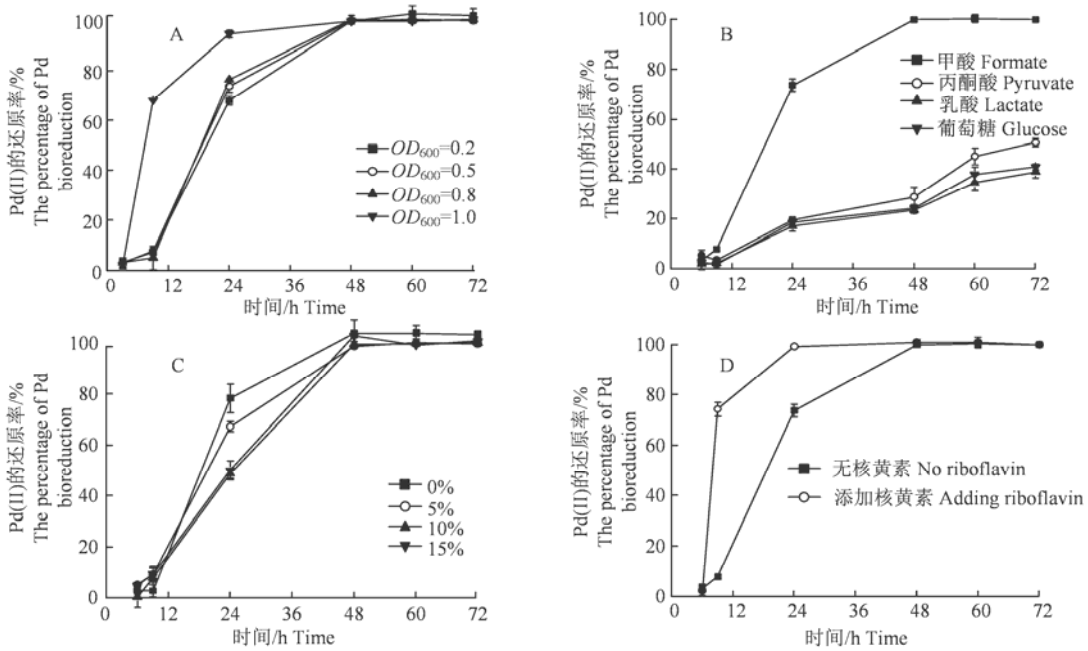


图4 不同菌量(A)、碳源(B)、NaCl浓度(C)及核黄素(D)对细菌合成Pd-NPs的影响

Figure 4 The effects of different biomass(A), carbon source (B), NaCl concentration (C) and riboflavin (D) on on the biosynthesis of Pd-NPs by JX-1

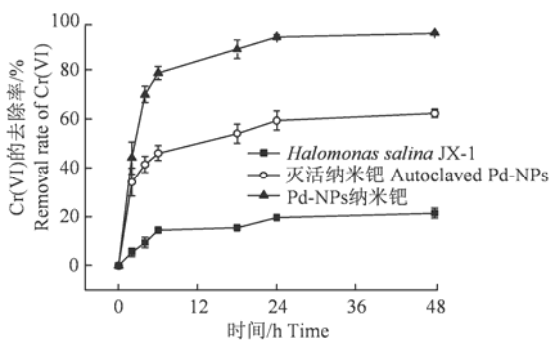


图5 Pd-NPs、经灭活的Pd-NPs以及JX-1对Cr(VI)的还原情况

Figure 5 Reduction of Cr(VI) by Pd-NPs, autoclaved Pd-NPs, and Halomonas salina JX-1 cells alone

碳源对微生物的生长代谢具有十分重要的作用，它能提供细胞生命活动所需的能量。在细菌合成纳米颗粒的应用中，碳源又充当电子供体，是细

菌还原钯中不可或缺的物质，但不同碳源作为电子供体时，细菌可利用电子还原钯的速率不一致，因此研究在甲酸、丙酮酸、乳酸及葡萄糖四种碳源条件下，Halomonas salina JX-1还原Pd(II)的情况比较(图4B)。从图中可以看出，还原Pd(II)60h以后，在以甲酸为电子供体时，其还原率达到100%，而以丙酮酸、乳酸及葡萄糖为电子供体时，其还原率分别只有45.4%±3.3%、34.4%±3.2%和37.9%±3.0%。当以甲酸为碳源时，其还原速率要远远大于其他三种碳源。因此，可推测，Halomonas salina JX-1体内相比其他的Pd(II)还原酶，其可能具有更多的甲酸脱氢酶来分解甲酸进行生物还原^[15]。

对于Halomonas salina类细菌，不同NaCl浓度会影响细菌的生长代谢及其他各种生理活动^[16]。故本研究也考查了不同NaCl浓度对Halomonas salina

JX-1 还原 Pd(II)的影响(图 4C)。在加 Pd(II)还原 24 h 后, 0%、5%、10%、15% NaCl 浓度条件下对钯的还原率分别为 $78.4\% \pm 5.5\%$ 、 $67.3\% \pm 2.0\%$ 、 $48.8\% \pm 1.7\%$ 、 $50.1\% \pm 3.8\%$ 。当 NaCl 浓度为 0% 时, 其还原钯的速率最快, 但同时, 在 10% 及 15% 的高浓度 NaCl 条件下, 在 60 h 后, 也能将 Pd(II)完全还原。说明此种菌无论是在低盐还是高盐条件下, 都能存活并进行 Pd(II)的还原等代谢活动。

醌是腐殖质的氧化还原活性基团, 广泛存在于

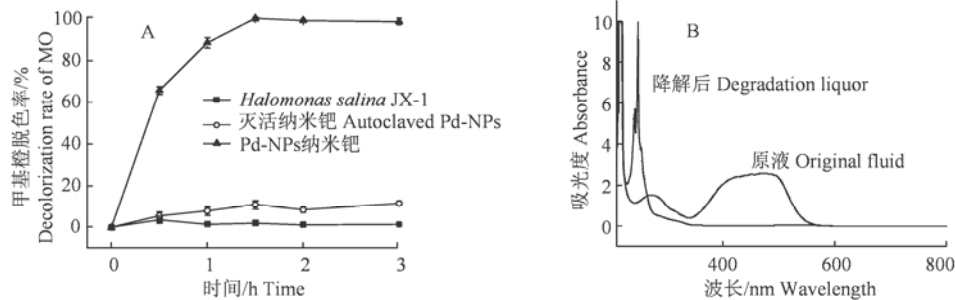


图 6 (A) Pd-NPs、经灭活的 Pd-NPs 以及 JX-1 对甲基橙的降解情况; (B) 甲基橙降解前后的 UV-vis 光谱图

Figure 6 (A) Decolorization of MO by Pd-NPs, autoclaved Pd-NPs, and *Halomonas salina* JX-1 cells alone; (B) UV-visible absorption spectra of MO before and after decolorization

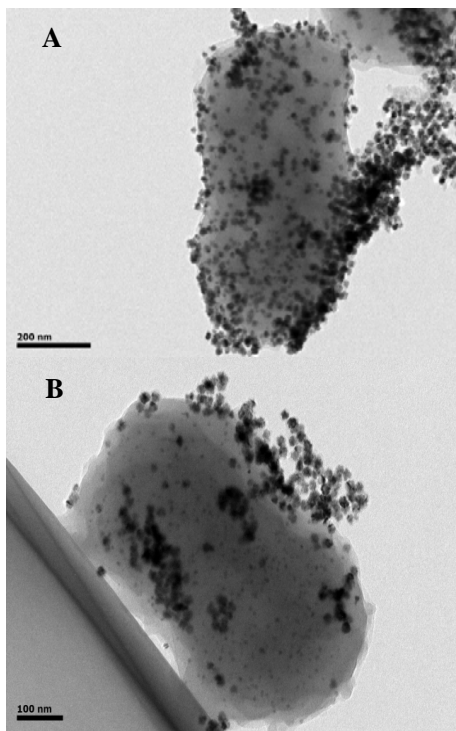


图 7 催化 Cr(VI)还原(A)和降解甲基橙(B)后的 Pd-NPs
Figure 7 TEM image of Pd-NPs after reducing Cr(VI) (A) and MO(B)

2.5 合成的 Pd-NPs 催化还原污染物

2.5.1 Pd-NPs 还原 Cr(VI) 研究了细菌合成的 Pd-NPs 还原 Cr(VI)的效果(图 5)。发现, 对于 *Halomonas salina* JX-1 本身还原钯的能力很差, 甚

土壤, 水中, 甚至是活性污泥中, 并且可以充当电子穿梭体, 促进细胞外电子受体的还原和污染物的降解^[17]。故研究了可作为电子穿梭体的醌类物质核黄素对 *Halomonas salina* JX-1 还原 Pd(II)的影响(图 4D)。从图 4 中可以看出, 当加入核黄素时, 细菌还原 Pd(II)的速率明显提高。在 24 h 时, 已基本将钯完全还原, 而未添加核黄素的对照组, 其还原率只有 75%左右。本实验也可为之后 *Halomonas salina* JX-1 快速还原 Pd(II)提供了一种新的可能性。

至不还原; 而细菌合成的 Pd-NPs 对 Cr(VI)有着很好的还原效果, 在 24 h 内基本能将钯完全还原。但将合成的生物 Pd-NPs 高压灭菌后, 其还原 Cr(VI)的能力迅速降低, 说明高温灭菌破坏了细菌及 Pd-NPs 表面的某些结构, 使其失活。结果表明, 细菌合成的 Pd-NPs 对 Cr(VI)的还原具有较好的催化活性, 且其对 Cr(VI)的还原条件并无特别要求, 在超纯水中也能直接将 Cr(VI)还原。这也为之后还原废水中的 Cr(VI)提供了一种思路。

2.5.2 Pd-NPs 降解甲基橙 *Halomonas salina* JX-1 合成的 Pd-NPs 对甲基橙有高效的降解能力(图 6A), 基本在 1.5 h 内能将其完全降解。而细菌本身对甲基橙的降解效率很低, 在 3 h 内对细菌的降解率只有 $1.5\% \pm 0.2\%$, 灭活的 Pd-NPs 还原率也只有 $11.6\% \pm 1.2\%$ 。为确定 Pd-NPs 对甲基橙的去除为降解而不是吸附, 在甲基橙脱色前后分别进行了 UV-vis 扫描(图 6B)。发现在脱色后, 原先 464 nm 处的峰消失, 而在 247 nm 左右出现了一个新峰, 表明甲基橙的能够被降解, 有新的产物产生。之后又通过 HPLC-MS 表征证实^[18], 甲基橙的降解产物为对氨基二甲基苯胺及 4-偶氮-N',N'-二甲基苯胺。

2.6 Pd-NPs 催化还原污染物后的 TEM 分析

对还原降解污染物后的 Pd-NPs 进行 TEM 表征, 从图 7 结果来看, 催化污染物还原后的 Pd-NPs 相比细菌刚合成的 Pd-NPs 其分散性稍弱一些, 均

具有一定的团聚现象。根据袁芳芳^[19]的研究结果,结合催化剂的本身性能,推测 Pd-NPs 可能在催化还原污染物方面具有一定的循环性,但还原效率可能会逐渐降低。

3 结论

从浙江舟山盐场筛选出一株能合成生物 Pd-NPs 的盐单胞菌 *Halomonas salina* JX-1, 并首次提出此种细菌在合成纳米颗粒方面的应用。

优化了细菌合成 Pd-NPs 的条件,证明菌量、碳源、盐浓度都能影响细菌合成钯的速率,另外,电子穿梭体核黄素的加入也会加快钯的还原。

选取金属 Cr(VI)及常见偶氮染料甲基橙为代表污染物来探索合成 Pd-NPs 的催化活性。无论是哪种污染物,发现对于细菌本身来说,都不能将其还原降解,但细菌合成的 Pd-NPs 都能够将其有效还原。这也为之后治理污水特别是含盐污水中的污染物提供了一种有效的方法。

参考文献:

- [1] BHATTI M A, SHAH A A, ALMANI K F, et al. Efficient photo catalysts based on silver doped ZnO nanorods for the photo degradation of methyl orange[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 23289-23297.
- [2] KAZEMI M, MOHAMMADIZADEH M R. Simultaneous improvement of photocatalytic and superhydrophilicity properties of nano TiO₂ thin films[J]. *Chem Eng Res Des*, 2012, 90(10): 1473-1479.
- [3] HUMPHRIES A C, MIKHEENKO I P, MACASKIE L E. Chromate reduction by immobilized palladized sulfate-reducing bacteria[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2006, 94(1): 81-90.
- [4] WANI R, KODAM K M, GAWAI K R, et al. Chromate reduction by *Burkholderia cepacia* MCMB-821, isolated from the pristine habitat of alkaline crater lake[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2007, 75(3): 627-632.
- [5] BAIOCCHI C, BRUSSINO M C, PRAMAURO E, et al. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole Ion trap mass spectrometry[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2002, 214(2): 247-256.
- [6] AHMAD A, MOHDSETAPAR S H, CHUONG C S, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(39): 30801-30818.
- [7] HULKOTI N I, TARANATH T C. Biosynthesis of nanoparticles using microbes: a review[J]. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 121: 474-483.
- [8] CUI J R, ZHANG L F. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 158(2/3): 228-256.
- [9] JACOBSEN R T. Catalyst recovery-Part 3: removing contaminants from spent catalysts[J]. *Chemical engineering progress*, 2005, 101(4): 41-43.
- [10] MÜLLEROVÁ A, ČERMÁKOVÁ L. Spectrophotometric determination of the platinum metals. VI. Determination of rhodium and palladium with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol in the presence of cation-active tensides[J]. *Chemical Papers*, 1981, 35(5): 651-659.
- [11] 李晓英. 六价铬两种测定方法的对比分析[J]. *水能经济*, 2016(5):72-73.
- [12] WANG W, ZHANG B G, LIU Q S, et al. Biosynthesis of palladium nanoparticles using *Shewanella loihica* PV-4 for excellent catalytic reduction of chromium(vi)[J]. *Environ Sci: Nano*, 2018, 5(3): 730-739.
- [13] TUO Y, LIU G F, DONG B, et al. Microbial synthesis of bimetallic PdPt nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2017, 24(6): 5249-5258.
- [14] TUO Y, LIU G F, ZHOU J, et al. Microbial formation of palladium nanoparticles by *Geobacter sulfurreducens* for chromate reduction[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 133: 606-611.
- [15] CHEN Y, CHEN Y C, WU J Y, et al. The effect of biotic and abiotic environmental factors on Pd(II) adsorption and reduction by *Bacillus wiedmannii* MSM[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 162: 546-553.
- [16] YUN S H, IN S B, PARK D H. Influence of NaCl on the growth and metabolism of *Halomonas Salina*[J]. *J Microbiol Biotechnol*, 2005, 15(1): 118-124.
- [17] AULENTA F, MAIO V D, FERRI T, et al. The humic acid analogue antraquinone-2, 6-disulfonate (AQDS) serves as an electron shuttle in the electricity-driven microbial dechlorination of trichloroethene to Cis-dichloroethene[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(24): 9728-9733.
- [18] 单双双. Fe₂O₃/CaFe₂O₄ 复合光催化剂的制备及其对甲基橙和苯酚的光催化降解性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [19] 袁芳芳. 钯纳米颗粒的可控合成及其催化性能研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2011.