

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024061403

CSTR:32061.14.hjhx.2024061403

张正坤, 杨漫, 周晓欢, 等. 耐镉细菌 B7 的鉴定与 CdS 纳米颗粒生物合成[J]. 环境化学, 2025, 44(4): 1393-1403.

ZHANG Zhengkun, YANG Man, ZHOU Xiaohuan, et al. Identification of cadmium-resistant bacteria B7 and biosynthesis of CdS nanoparticles[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (4): 1393-1403.

耐镉细菌 B7 的鉴定与 CdS 纳米颗粒生物合成*

张正坤 杨漫 周晓欢 胡嫣婉 王晓坤 梁勇 王贇**

(江汉大学环境与健康学院, 武汉, 430056)

摘要 硫化镉纳米颗粒 (cadmium sulfide nanoparticles, CdS NPs) 属于 II—VI 类半导体材料, 在纳米电子学和光电器件中具有重要的应用潜力. 传统 CdS NPs 化学合成法存在成本高、环境危害大、反应条件苛刻以及粒径难以控制等局限性. 而生物合成因其生态友好性、成本效益、易于实施和粒径可控等优点而成为一种可行的替代方案, 只是现有文献中对于 CdS NPs 的生物合成主要集中在小粒径颗粒上. 本研究从镉污染的环境中分离出一株耐镉恶臭假单胞菌 B7. 在 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 胁迫下, B7 对 Cd^{2+} 的去除率分别约为 90% 和 70%. B7 可耐受高达 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} , 最低抑制浓度 (minimum inhibitory concentration, MIC) 为 $140\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 因此, 我们用 B7 在含 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 和 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 半胱氨酸的 M9 培养基中生物合成 CdS NPs, 所得的亮黄色物质被表征为 CdS NPs, 粒径在 175—275 nm 之间. 对 CdS NPs 的初步研究表明, pH 升高能降低生物合成 CdS NPs 的粒径, 此外, 纯化的 CdS NPs 对 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的降解效果达到了 52.2%, 这表明 B7 可以在 Cd^{2+} 污染环境中稳定合成具有应用价值的大粒径 CdS NPs. 研究结果为大粒径 CdS NPs 的生物合成与环境修复中的应用前景提供了科学依据.

关键词 硫化镉, 粒径, 纳米颗粒, 恶臭假单胞菌.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Identification of cadmium-resistant bacteria B7 and biosynthesis of CdS nanoparticles

ZHANG Zhengkun YANG Man ZHOU Xiaohuan HU Yanwan
WANG Xiaokun LIANG Yong WANG Yun**

(Institute of Environment and Health, Jianghan University, Wuhan, 430056, China)

Abstract Despite the fact that cadmium sulfide nanoparticles (CdS NPs), a II-VI semiconductor material, have significant potential applications in nanoelectronics and optoelectronic devices. Traditional chemical synthesis methods for CdS NPs face limitations due to high costs, environmental hazards, harsh reaction conditions, and the difficulty in controlling particle size. In contrast, biosynthesis of CdS NPs has emerged as a practicable alternative due to its eco-friendliness, cost-effectiveness, ease of implementation, and controllable particle size, albeit the current research focus being on small-sized particles, as existing literatures indicate. In this study, a cadmium-resistant *Pseudomonas putida* B7 is isolated from a cadmium-polluted environment. Under Cd^{2+} stress conditions of $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal rates of Cd^{2+} by B7 reach approximately 90% and 70%, respectively, while B7 can tolerate Cd^{2+} concentrations as high as $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, with a minimum

2024年6月14日收稿(Received: June 14, 2024).

* 国家重点研发计划项目(2020YFA0907400)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2020YFA0907400).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: ywang401@jhun.edu.cn

inhibitory concentration (MIC) of $140 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Therefore, B7 is used to biosynthesize CdS NPs in an M9 medium containing $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ and $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cysteine, and the resulting bright yellow substance is characterized as CdS NPs, with particle sizes ranging from 175 to 275 nm. Preliminary studies of the resulting CdS NPs suggest that increasing pH can reduce the particle size of biosynthesized CdS NPs, while purified CdS NPs can achieve a degradation efficiency of 52.2% for $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ rhodamine B. Experiments indicate that, in Cd^{2+} -contaminated environments, B7 is significantly viable for the stable synthesization of CdS NPs of large size with application value. Those findings would provide scientific evidence for the prospect of biosynthesis of large-sized CdS NPs and its application in environmental remediation.

Keywords cadmium sulfide, particle size, nanoparticles, *Pseudomonas putida*.

CdS NPs 是一种宽带隙半导体材料,其具有良好的光学特性、光电转化^[1]和光催化性能^[2]并且毒性远低于可溶性 Cd^[3]. CdS NPs 广泛应用于生物、医药、环境、食品等领域,如碳点-硫化镉量子 (CD-CdS Q) 纳米复合材料 (1—3 nm) 能够在紫外线下显示白色荧光,在铬 (VI) 离子存在时荧光会被选择性猝灭,因此可以作为一种快速检测铬离子的新型探针^[4]; Gazizadeh 等开发的 S-CDs/CdS QDs (2—8 nm) 可用来检测人血清中的格列本脲 (GLC)^[5]. 此外,纳米杂化明胶蛋白/硫化镉 (Gel/CdS) 纳米颗粒 (3.7—5 nm) 可用于细胞标记和电化学传感器制备^[6]. CdS NPs 还在生物成像^[7]、分子组织病理学^[8]、高级疾病诊断^[9] 等领域得到广泛应用.

CdS NPs 的传统合成法包括化学沉淀法^[10]、化学湿法合成^[11-12]、脉冲激光烧蚀^[13]、微波热反应法等^[14]. 化学沉淀法利用化学物质如 Na_2S 和 CdSO_4 在室温下经过一系列搅拌来合成 CdS NPs, 这类方法简单、合成时间短,是生产 CdS NPs 最广泛使用的方法之一^[15]. 然而,化学方法通常需要在反应介质中添加各种稳定剂和表面活性剂来抑制单颗粒的聚集,增加成本的同时引入有毒有害物质,还降低了产物纯度;物理方法通常需要高温、高能和高压且昂贵的仪器,导致安全隐患和成本上升.

生物合成 CdS NPs 的方法在稳定性、安全性、成本和粒径可控方面具有更大优势,近年来引起了广泛的关注. 除了细菌外,已证明许多生物可以合成 CdS NPs, 包括植物 *Panicumsarmentosum* (4.6 nm)^[16]、*Dicliptera Roxburghiana* (2.5—8 nm)^[17], 藻类 *Phormidium tenue* (5 nm)^[18], 真菌 *Aspergillusniger* (5 nm)^[19]. 这些生物体各成分,如蛋白质、生物碱、多酚等可以被用作合成时的封端剂和还原前体,例如向植物提取物中加入 Cd 盐,化学物质发生生物还原从而合成 CdS NPs^[20]; 向微生物培养液中加入 Na_2S 和 Cd^{2+} 的组合溶液,或者利用微生物发生还原反应合成 CdS NPs. 半导体材料的光电和理化性质与尺寸和形状相关^[21]. 生物合成法可以精确地控制无机材料的形状和尺寸^[22], 便于根据所需调整合成条件,得到合适尺寸的纳米材料. 不同粒径的 NPs 有不同的应用. 在纳米药物的使用中,小粒径 NPs (6—30 nm) 可以更深刻地穿透多细胞球体和实体肿瘤且均匀分布,而大粒径的 NPs (100—200 nm) 可以在血液中长期循环、从血管外渗到靶细胞,并在肿瘤中滞留^[23-26], Lü等^[27] 利用大粒径 CdS NPs 制备了 G/M-CdS 复合材料,基于 CdS 的光催化活性,这种复合材料可以处理水溶液中的废染料如罗丹明 B. 然而,在已报道的文献中,大多关注于小粒径的合成^[28-29], 对于粒径大于 100 nm NPs 的研究非常有限,因为传统方法很难合成尺寸可控且均匀性好的大粒径 NPs^[30-31]. 本研究以恶臭假单胞菌 B7 为研究对象,主要研究 B7 在 M9 培养基中大粒径 CdS NPs 的生物合成.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 菌株 B7 的生长特征与鉴定

课题组已经从广西大学水稻实验基地水田中分离出了一株耐镉的细菌 B7,并用 20% 的甘油保存于 $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ 超低温冰箱中备用.

以 1% 的接种量将 B7 接种于 LB 液体培养基中,置于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下培养活化 8 h. 在超净工作台内用无菌接种环沾取少量菌液于 LB 琼脂培养皿上划线,观察并记录菌体特征;采用菌落

PCR 法扩增 16S rDNA: 取 50 μL 灭菌水于微管中, 用灭菌枪头挑取单菌落置于微管中轻微搅拌后取出; 95 $^{\circ}\text{C}$ 热变性 15 min, 低速离心, 取 2 μL 裂解后的上清液作为 PCR 反应的模板. 使用通用引物 27F (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') 和 1492R (5'-ACGGHTACCTTGTTTACGACTT-3') 扩增基因 16S rDNA.

PCR 反应扩增产物送至上海生工科技有限公司测序, 将测序结果输入 NCBI 数据库 Nucleotide BLAST 进行核苷酸同源性分析, 并根据同源性构建其系统发育树.

为探究 B7 在不同温度下的生长, 将活化后的 B7 菌悬液接种于 M9 基础培养基 (minimal medium) 中, 分别放置于 20 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$, 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温振荡培养箱中, 以未接种 B7 的 LB 液体培养基作空白对照, 测定不同培养时间的细菌菌液的 $\text{OD}_{600\text{nm}}$ 值, 并绘制生长曲线. 在培养过程发现 B7 菌液呈淡绿色, 推测其可能在生长过程中产生了具有荧光的色素物质, 于是在 350 nm 激发波长下测定其荧光发射光谱 (fluorescence emission spectra).

1.2 菌株 B7 的镉耐受能力

为了利用生物稳定合成 CdS NPs, 有必要探究 B7 菌株的镉耐受能力. 将 B7 接种到 M9 液体培养基中, 调整 $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 使 Cd^{2+} 终浓度分别为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 放置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡箱中培养. 每隔一定时间收集细菌培养液, 以未添加 $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的 M9 液体培养基作空白对照, 测定不同培养时间的细菌培养液的 $\text{OD}_{600\text{nm}}$ 值, 每组实验设置 3 个平行.

1.3 恶臭假单胞菌 B7 在 M9 培养基中的镉去除能力

镉去除能力在某种程度上可以反映利用镉离子合成硫化镉的能力^[32]. 为了解 B7 在真实镉污染浓度下的镉吸收能力, 将 B7 菌株分别接种于含 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 的 M9 培养基中, 每组实验设置 3 个平行. 置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温培养箱中培养, 每 12 h 收集 1 次细菌培养液. 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min 后留取上清, 加入一定量的浓硝酸酸化并稀释至合适浓度后使用 ICP-MS 测定上清液中残留的镉离子的浓度.

1.4 CdS NPs 的生物合成与表征

活化后的 B7 按 1% 的接种量接入 200 mL 新鲜 M9 培养基中. 30 $^{\circ}\text{C}$, 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 培养 12 h 后离心 (5000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、5 min) 收集菌体, M9 培养基洗涤 3 次后转入含 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 和 8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-Cys 的 M9 培养基中培养 48 h.

X 射线衍射 (X-Ray diffraction, XRD) 检测制样: 5000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min 收集菌体, 并用超纯水洗涤 3 次, 然后置于 -80 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中过夜放置, 次日取出后, 在真空冷冻干燥器中干燥 48 h. 最后将干燥样品研磨成粉末状进行 XRD 检测.

电镜制样: 1000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心收集菌体, 用 PBS 缓冲液 (4 $^{\circ}\text{C}$ 预冷) 轻柔洗涤 3 次, 转移到 1.5 mL 离心管, 随后用固定液 (2.5% 的戊二醛) 轻轻吹打悬浮 1 min, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱过夜静置, 于次日送至武汉纽泰斯生物科技有限公司拍摄透射电镜 (transmission electron microscope, TEM) 图.

CdS NPs 收集: 离心收集菌体后, 用超纯水洗涤 3 次并重悬, 超声破碎菌体, 离心收集沉淀. 向沉淀中加入过量 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液, 放在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 摇床过夜消解. 消解完成后用超纯水洗涤 3 次后在 -80 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中过夜放置, 次日取出放在真空冷冻干燥器中干燥 48 h. 干燥后的样品放在 20% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液中, 置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存. 使用酶标仪测定该颗粒悬液的紫外-可见光吸收光谱 (UV-vis), 在 350 nm 激发波长下测定发射光谱. 同时送至中科百测 (天津) 检测技术有限公司进行选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 分析、能量色散 X 射线光谱学分析 (energy-dispersive X-Ray spectroscopy, EDX)、拍摄高分辨透射电子显微镜图像 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 和粒径分析. 其中粒径分析样品需经过前处理: CdS NPs 悬液超声后用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液洗涤 3 遍, 然后用去离子水洗涤并重悬, 稀释 200 倍后用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪 (DLS) 测定 CdS NPs 的粒径.

1.5 pH 对 CdS NPs 合成的影响

将含 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 和 8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-Cys 的 M9 培养的初始 pH 调整为 5、6、7、8, 并按 1% 的接种量接种 $\text{OD}_{600\text{nm}}=0.5$ 的 B7 于各 pH 培养基中, 48 h 后超声破碎收集培养液上清, 分别测定紫外吸收光

谱和荧光光谱的变化,以此测定 pH 对 CdS NPs 合成的影响.

1.6 光催化降解实验

选用 253.7 nm 波长的紫外线光源,参考 Dadmehr^[33] 等的实验步骤,将 3 mg CdS NPs 加入到 10 mL 初始浓度为 10 mg·L⁻¹ 的染料或抗生素水溶液中, pH 为 9,置于室温下.为了获得吸附/脱吸附的平衡,将溶液在黑暗条件下均匀搅拌 30 min 后,在 UV 光下照射 90 min,同时每 10 min 取出样品,然后离心除去 CdS NPs,测定染料或抗生素最大吸收值.其中降解物质包括常见抗生素四环素 (TC) 和氯霉素 (CAP),及常见染料亚甲基蓝 (MB) 和罗丹明 B (RhB).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 菌株的鉴定

B7 菌落在 LB 固体培养基上呈圆形、浅黄色、不透明、表面光滑、边缘整齐、略有隆起(图 1a);使用通用引物对 B7 的 16SrDNA 片段扩增如图 1b,将该条带切下,经过胶回收、纯化、测序后在 NCBI 上进行对比并利用 MEGA11.0 软件,基于邻接法 (Neighbor-Joining Method, NJ) 构建菌株 B7 与相关种的 16SrRNA 序列系发育树(图 1c),进行 1000 次的相似度重复计算,图中发育树节点只显示 Bootstrap 值大于 50% 数值.结果表明 B7 与恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* RCCB671 的亲缘关系最近.

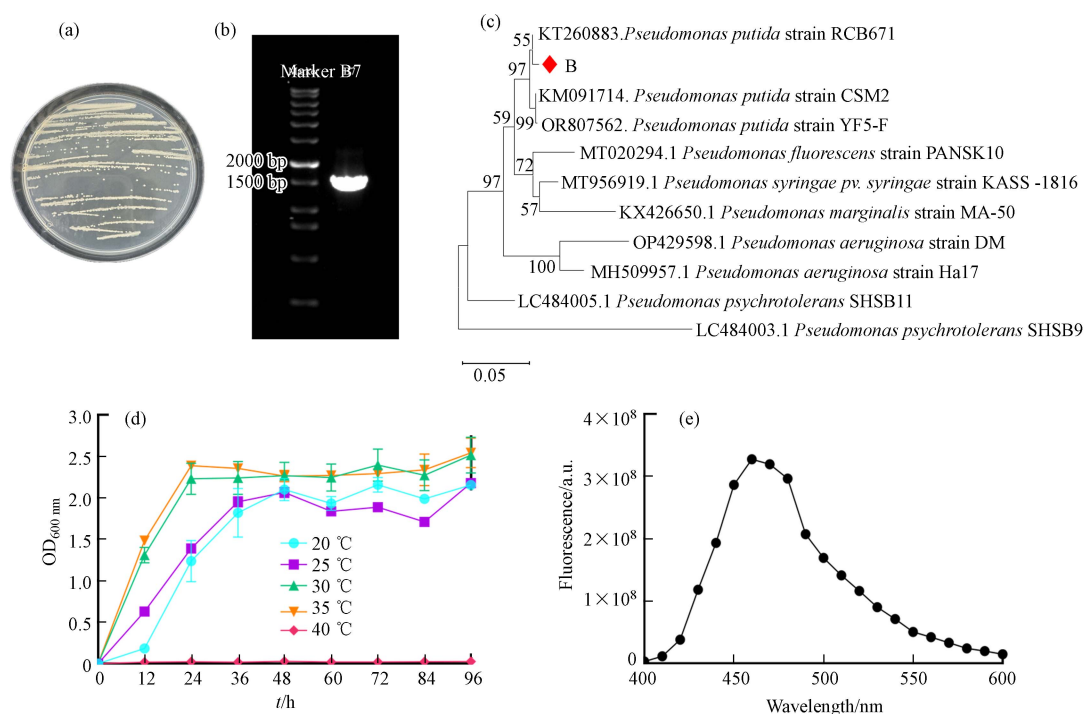


图 1 B7 的鉴定与生长特征

a. B7 菌落形态; b. B7 16S rDNA 琼脂糖凝胶电泳图; c. B7 基于邻接法构建的 B7 16S rRNA 序列系发育树;
d. B7 在不同温度下的生长曲线 (M9 培养基); e. B7 菌液的荧光发射光谱

Fig.1 Identification and growth characteristics of B7

a. B7 colony morphology; b. B7 16S rDNA agarose gel electrophoresis image; c. Phylogenetic tree of B7 based on Neighbor-Joining method using B7 16S rRNA sequences; d. Growth curves of B7 at different temperatures (in M9 medium);
e. Fluorescence emission spectra of B7 culture

通过测定细菌在不同温度下的生长得到细菌得最适生长温度,这对探究细菌的耐镉能力与生物合成 CdS NPs 能力有重要意义.细菌的镉耐受能力与其生长状态有关,在最适生长条件下,细菌能够更好地抵抗重金属的胁迫^[34].经过实验发现, B7 的最适生长温度为 30 °C 和 35 °C(图 1d),在 40 °C 时 B7 无法生长,这与同属恶臭假单胞菌的 *Pseudomonas putida* KT2440^[35] 在 30 °C 和 37 °C 下生长基本一致.对 B7 菌液的上清测定发现菌液上清在 460 nm 处有特殊荧光峰(图 1e),表明细菌生长伴随着荧光素的生

成, 这一点符合恶臭假单胞菌能够合成荧光素(青脓素)的特征^[36-37]. 结合细菌生长形态和生成荧光素的特征, B7 最终确定为恶臭假单胞菌 (*Pseudomonas putida*).

2.2 B7 的镉耐受能力与最小抑制浓度

B7 在 0—10 mg·L⁻¹ Cd²⁺胁迫下的 M9 基础培养基中有较好的生长状况(图 2a), 在 0—4 h 处于延迟期, 4—24 h 处于生长对数期, 24—48 h 为平台期. 值得注意的是, 12 h 后 1 mg·L⁻¹ 和 10 mg·L⁻¹ 镉暴露下的 B7 生长情况甚至优于未暴露组, 这种一定剂量的重金属反而可以促进细菌生长的情况并非个例——“兴奋效应”(Hormesis): 一种低剂量增强而高剂量抑制的剂量-反应关系^[38]. 如 Diwu 等^[39] 发现当 Cd 浓度分别为 2.0—4.0 mg·kg⁻¹ 和 0.6—2.0 mg·kg⁻¹ 时, 细菌和真菌种群受到刺激而促进了生长; 相反, 超低浓度 Cd²⁺(0.2 mg·kg⁻¹ 和 0.6 mg·kg⁻¹) 显著抑制细菌种群生长, 0.2 mg·kg⁻¹ 浓度下显著抑制真菌种群生长. 100 mg·L⁻¹ Cd²⁺胁迫时, B7 的生长受到轻微抑制, 但在 24 h 后这种抑制得到缓解, 同样在 Ferreira 等^[40] 的研究中, 同属恶臭假单胞菌的 *Pseudomonas veronii* 2E 在 M9 培养基中能够更耐受镉, 因为 M9 培养基中的葡萄糖和无机氮源增加了 Cd²⁺配体——胞外聚合物 (EPS) 的产量, 它可以提高细菌对 Cd²⁺的吸附和累积. 而 *E.coli* BL21 只有在 M9 培养基中的 Cd²⁺浓度低至 10 μmol·L⁻¹(约 1.12 mg·L⁻¹) 时有较好的镉耐受^[41]. 因此推测 B7 菌株在 M9 培养基中具有较强的镉耐受能力, 适合作为 CdS NPs 的生物合成菌株; Cd²⁺对细菌 B7 的最小抑制浓度为 140 mg·L⁻¹(图 2b), 而 Enshaei 等^[42] 发现 *Pseudomonas putida* PTCC 1649 的 MIC 为 2.7 mmol·L⁻¹, 即约 300 mg·L⁻¹, 约为 B7 的 2 倍. 镉纳米材料的合成通常需要较高浓度的镉离子, 但高浓度的镉离子往往对细菌的生长、代谢以及酶活性产生抑制作用, 这不利于纳米材料的有效合成. 然而, 具有较强镉耐受能力的细菌菌株, 如 B7, 为在较高镉浓度下进行纳米材料合成提供了可能性.

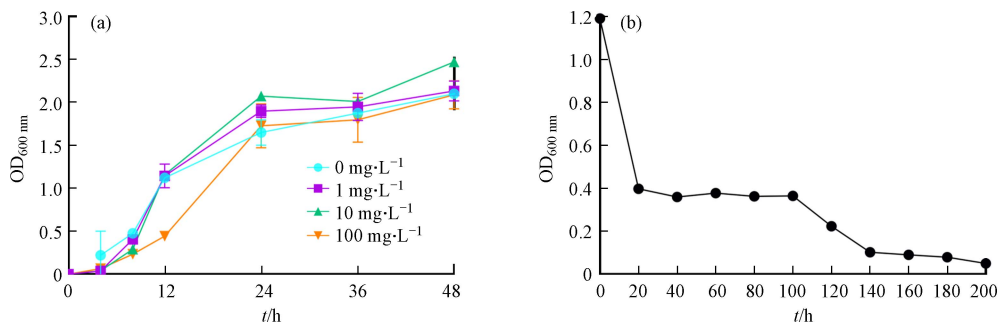


图 2 B7 的镉耐受研究

a. 不同浓度 Cd²⁺胁迫下 B7 的生长曲线; b. B7 对 Cd²⁺的耐受性, 最小抑制浓度 MIC 为 140 mg·L⁻¹

Fig.2 Cadmium tolerance studies of B7

a. Growth curve of B7 under different concentrations of Cd²⁺ stress; b. Tolerance of B7 to Cd²⁺, with a minimum inhibitory concentration (MIC) of 140 mg·L⁻¹

2.3 B7 的镉去除能力

B7 在 2 mg·L⁻¹ 和 5 mg·L⁻¹ Cd²⁺暴露下的镉去除率如图 3 所示. 2 mg·L⁻¹ Cd²⁺暴露下, B7 在 12 h 内的镉去除率就已经接近 70%, 24 h 后镉的去除率维持在 90% 左右; 5 mg·L⁻¹ Cd²⁺暴露下, 12 h 内 B7 的镉去除率仅有 7.7%, 随着时间的推移, 去除率能够上升到 70% 左右. 前面提到 *Pseudomonas putida* PTCC 1649 的 MIC 约 300 mg·L⁻¹, 但其在 1.5 mmol·L⁻¹ Cd²⁺胁迫下去除率却仅为 30%, 猜测主要可能原因是由于该研究使用的是牛肉膏蛋白胨培养基和 3CdSO₄·8H₂O, 而本研究是 M9 基础培养基和 CdCl₂·2.5H₂O, 因此细菌表现出不同的镉耐受能力和镉去除能力; 在一项研究中, *Pseudomonas putida* KNP9^[43] 可以耐受 546 μmol·L⁻¹ CdCl₂ (约 100 mg·L⁻¹), 并且最大可以去除约 85.73% 的可溶性 Cd (50 μg·mL⁻¹), 略低于本研究成果. B7 菌株对镉具有较高的去除率, 这表明该菌株能够有效地吸收镉离子, 并且可能具备一种或多种镉离子的脱毒机制, 如通过生物矿化过程形成镉硫化物 (CdS) 纳米颗粒^[44]. 这种能力使得 B7 菌株不仅在生物修复领域具有潜在的应用价值, 而且在合成镉基纳米材料方面也可能非常有用.

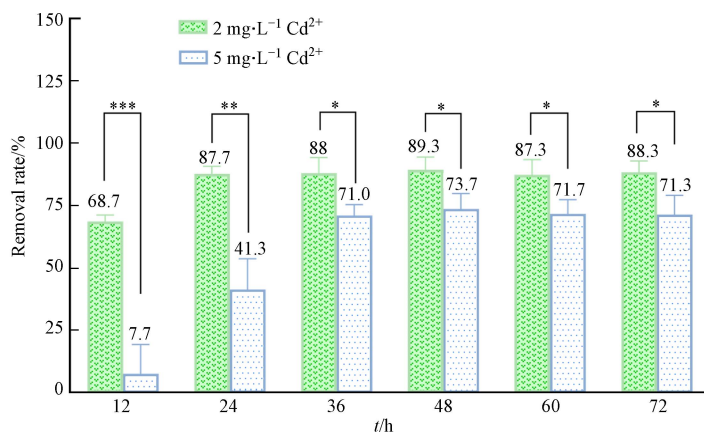


图3 2 mg·L⁻¹和5 mg·L⁻¹ Cd²⁺胁迫下 B7 的镉去除率

(* $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; *** $P < 0.001$)

Fig.3 Cadmium removal rate of B7 under 2 mg·L⁻¹ and 5 mg·L⁻¹ Cd²⁺ stress (in M9 medium)

2.4 CdS NPs 的生物合成与表征

利用 B7 在含 100 mg·L⁻¹ Cd²⁺和 8 mmol·L⁻¹ L-Cys 的 M9 培养基生物合成 CdS, 培养 48 h 后菌液中产生了亮黄色物质(图 4a), 根据 CdS 的标准 PDF 卡片 PDF#10-0454 对菌体产物进行 XRD 分析(图 4b), 在 $2\theta = 26.54^\circ$ 、 44.04° 和 52.19° 的位置出现了强峰, 分别对应 CdS (111)、(220)和 (311) 3 个晶格面。

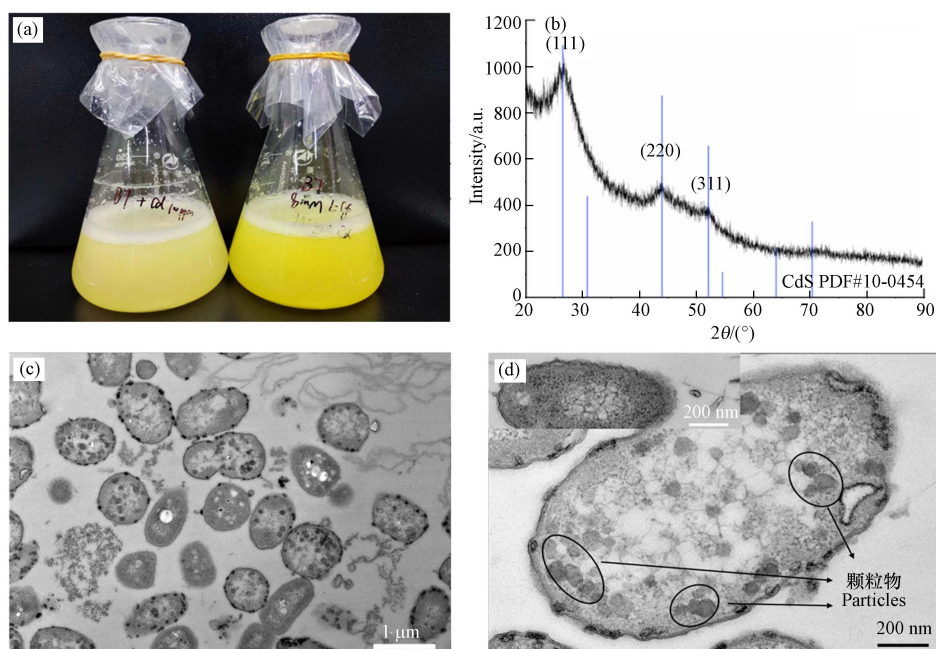


图4 CdS NPs 的生物合成

a. 100 mg·L⁻¹ Cd²⁺、8 mmol·L⁻¹ 半胱氨酸 B7 菌液中产生黄色颗粒物; b. 黄色产物的 X 射线衍射分析; c、d. 不同放大倍数下细菌 B7 的透射电子显微镜图(插图为未经 Cd²⁺胁迫的 B7 细胞)

Fig.4 Biosynthesis of cadmium sulfide nanoparticles

a. Yellow particles produced in 100 mg·L⁻¹ Cd²⁺, 8 mmol·L⁻¹ cysteine B7 bacterial broth; b. X-ray diffraction analysis of the yellow product; c, d. Transmission electron micrographs of bacteria B7 at different magnifications (inset shows B7 cells unstressed by Cd²⁺)

TEM 图(图 4c、d)显示, 暴露之后的 B7 细胞内出现了若干大小均一的颗粒, 推测可能是 B7 胞内合成的 CdS 颗粒, 目测其粒径在 100 nm 以上. 为了最终确定该物质成分, 将菌液收集消解, 作进一步表征。

菌液经过消解后得到了亮黄色的颗粒物, 对其测定紫外可见光吸收光谱和 350 nm 激发波长下的发射光谱(图 5), 在 365 nm 发现一个吸收峰, 与 Tripathi 合成的 CdS NPs 在 360—380 nm 之间的吸收

峰相符^[43]; 在 350 nm 波长的激发光下, 得到了颗粒的发射光谱图. 荧光峰值分别对应 420、445、460 nm 波长, 表明纳米颗粒的激子带大小不同, 510 nm 波长处的峰值说明其中存在 CdS 晶体^[21].

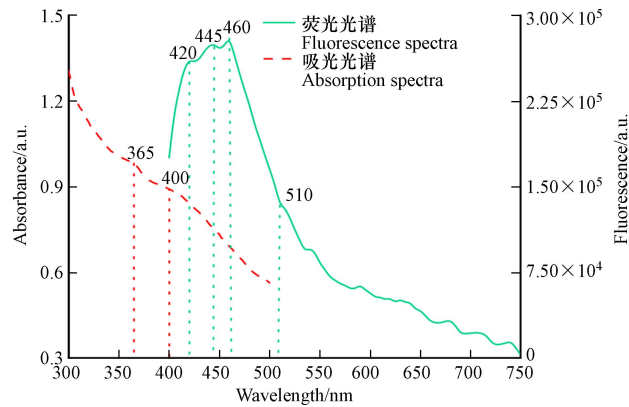


图 5 黄色产物的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra and fluorescence emission spectra of yellow product

进一步表征的结果如图 6 所示. 通过能谱扫描结合电子图像和元素分析发现, 黄色颗粒物中 Cd 元素和 S 元素 (图 6 b、c、d) 分布均匀; 质厚衬度像图 6e 中放置了一个颗粒物的粒径大小直方图, 显示 B7 合成的颗粒粒径大小在 175—275 nm 之间. 在众多利用微生物合成 CdS NPs 的研究中, 其粒径大小主要集中在 2—10 nm^[21-22,28,45], 虽然小粒径的 CdS NPs 因其优异的光学特性常用于荧光探针制作, 广泛应用于生物成像和分子组织病理学领域^[46-47], 但大粒径的 CdS NPs 也有重要用途, 更多应用于肿瘤治疗和废物处理等方面^[23-27]; 通过 HR-TEM 图像 (图 6f) 计算出该物质的晶格条纹间距 (d) 约为 0.36 nm, 对应于 CdS 的 (111) 晶面^[22]; EDS 能谱图像 (图 6g) 显示 S、Cd 元素为该颗粒物的主要成分, 两者比例接近 1:1, 多晶电子衍射花样的标定 (图 6h) 分别对应了立方晶系硫化镉的 (111)、(220) 和 (311) 的 3 个晶面, 综合结果表明该颗粒物即立方晶系硫化镉.

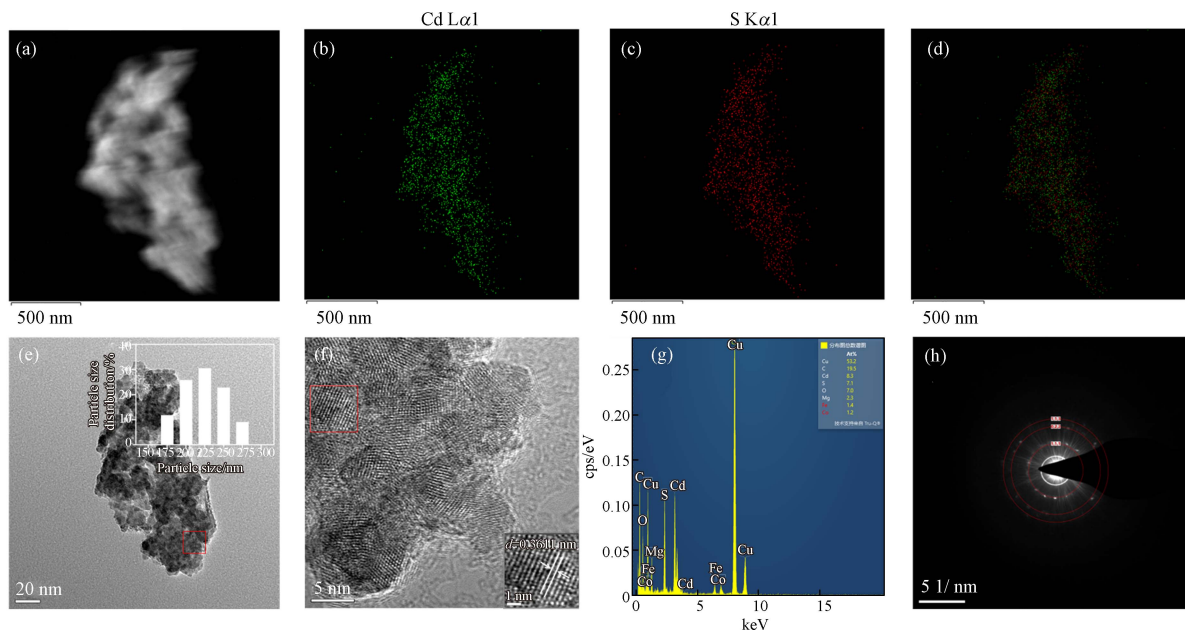


图 6 CdS NPs 的表征

a. 黄色颗粒物电子图像; b. 黄色颗粒物能谱扫描镉元素分布; c. 硫元素分布; d. 两种元素的分布; e. TEM 透射电子显微镜质厚衬度像 (插图为该颗粒粒径直方图); f. HRTEM 晶格条纹分析; g. 颗粒物的 EDX 分析; h. 选区电子衍射图

Fig.6 Characterization of CdS NPs

a. Electron image of yellow particles; b. Elemental mapping of cadmium in yellow particles; c. Elemental mapping of sulfur; d. Combined elemental distribution of cadmium and sulfur; e. TEM transmission electron microscopy mass thickness liner image (inset shows CdS NPs size histogram.); f. HRTEM lattice fringes analysis; g. EDX analysis of particles; h. Selected area electron diffraction (SAED) pattern

在已报道生物合成 CdS NPs 的研究中^[48-50], 大多使用 LB 液体培养基, 本实验中, CdS NPs 的生物合成是在 M9 基础培养基中进行的. 相较于 LB 培养基, M9 基础培养基的成分相对单一, 成本更低. 而且, B7 合成的 CdS NPs 是均一性高的大粒径颗粒, 粒径在 175—275 nm, 这种尺寸的颗粒在肿瘤的治疗和染料的降解方面有广泛的研究^[23-27], 因此, 该纳米颗粒的成功合成在大粒径 CdS NPs 生物合成方面提供了科学依据.

2.5 pH 对 CdS NPs 的影响

生物合成过程中的 pH 能够显著影响 CdS NPs 光电化学性能^[51]. 本文初步探究了 pH 对生物合成的影响. 紫外可见光吸收光谱(图 7a)表明, 在 pH=9 时 CdS NPs 合成培养液上清中的最大吸收峰相较于其他 pH 明显向低波长侧移动, 即发生蓝移现象——一种由颗粒粒径引起的量子尺寸效应, 当物质的半径 (r) 小于激子玻尔半径 (r_B) 时就会出现这种效应^[52]. 该现象说明 pH 的提高减小了合成颗粒的粒径并导致光学带隙发生显著变化^[53]. 在荧光光谱中, 不同 pH 下的主峰都出现在吸收光谱的吸收边缘 470 nm 附近, 这种现象在 CdS NPs 常见, 人们通常称其为带边发射^[54]; 而在大于 500 nm 处发现表面态发射的驼峰, 但并不明显. 表面态发射峰表明 CdS NPs 受到环境中介质的强烈影响^[55]; 另外, 荧光强度随着 pH 降低而上升, 这可能是由于高 pH 下阴阳离子配比不同造成的, 因为阳离子占比大的体系荧光更强^[56]. 因此生物合成 CdS NPs 过程的 pH 会影响纳米颗粒的形成速率以及光学、形态和结晶度等多种特性^[57-58].

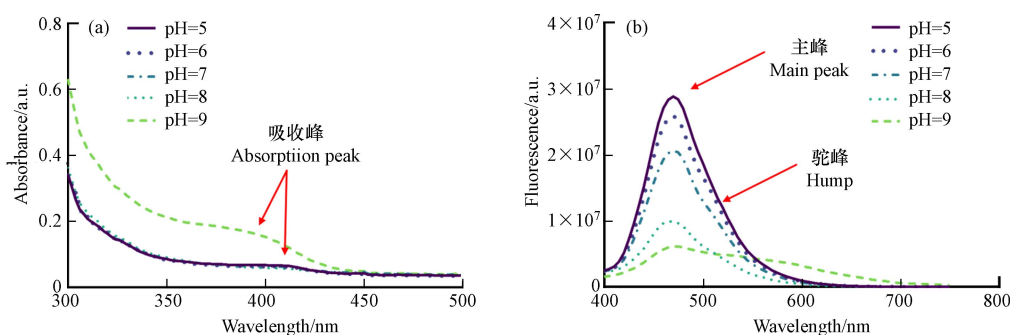


图 7 不同 pH 对 CdS NPs 合成的影响

a. 不同 pH 下 CdS NPs 合成培养液的紫外可见光吸收光谱; b. 荧光发射光谱

Fig.7 Effects of different pH on the synthesis of CdS NPs

a. UV-Vis absorption spectra of CdS NPs synthesis media at different pH levels; b. Fluorescence emission spectra

2.6 光催化降解效果

图 8 显示了 CdS NPs 对抗生素与染料的降解能力. 如图 8 所示, 在黑暗中搅拌 30 min 后, CdS NPs 对染料的吸附略大于对抗生素的吸附. CdS NP 的降解效果随时间推移而缓慢提高, 最终达到稳定. 90 min 后, CdS NPs 对四环素、氯霉素和亚甲基蓝的降解效果分别只有 14.6%、6.1%、19.1%, 而对罗丹明 B 有明显的降解效果, 达到 52.2%. CdS NPs 对四环素和氯霉素的降解效果较低的一个原因可能是抗生素初始质量浓度低, 与 CdS NPs 催化剂活性位点结合的抗生素分子过少, 导致降解率降低^[59]. 另一方面, 对于抗生素 TC 和 CAP 的降解, 需要 h^+ 和 $\cdot O_2^-$ 等一系列自由基的参与, 若环境中不能产生足够的活性物种或者无法为降解对象提供利于吸附与解吸附的环境, 便不足以攻击其关键基团^[60-61]; 另外, 本实验合成的大粒径 CdS NPs 在 30 min 内对罗丹明 B 的降解率达到 22.24%, 高于 Dadmehr 等^[34] 合成 CdS QDs (2—6 nm) 的降解率 17.45%, 并且最终降解率高于 Ullah、Gurugubelli 等^[62-63] 等合成 CdS (32.7、18.75 nm) 的 50% 左右、30.18%. 表明本实验中合成的 CdS NPs 对罗丹明 B 有较好的降解效果. 在刘海涛等^[64] 的研究中, 发现复合型材料对亚甲基蓝的光催化降解效果显著高于纯 CdS, 因此推测若将该 CdS NPs 与具有高导电性和光学稳定性的材料共同制成复合型材料, 有望进一步提高对染料降解效果.

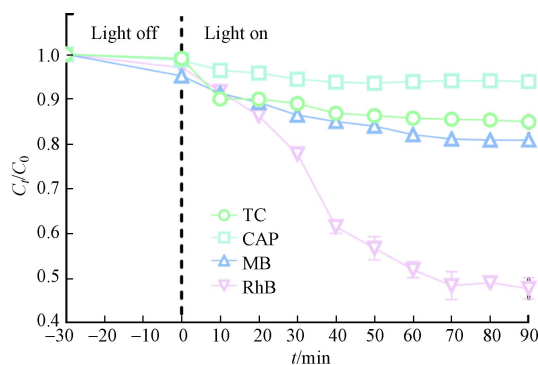


图 8 CdS NPs 对常见抗生素和染料的降解效果

Fig.8 The degradation effect of CdS NPs on common antibiotics and dyes

3 结论 (Conclusion)

本实验鉴定了一株耐镉恶臭假单胞菌 (*Pseudomonas putida*) B7, 它在 M9 培养基中可以耐受 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} ; 并且对 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 有分别高达 90% 和 70% 左右的去除率; 利用其生物合成 CdS NPs, 经过系列表征最终确定该颗粒为立方晶系 CdS NPs, 粒径在 175—275 nm. 此外, 初步探究发现提高 pH 能够减小生物合成 CdS NPs 的粒径大小, 且该 CdS NPs 可以有效地降解染料罗丹明 B, 降解率能够达到 52.2%. 本研究通过细菌 B7 成功地合成了大粒径 CdS NPs, 大粒径 CdS NPs 的生物合成有重要意义, 其在肿瘤治疗和染料降解方面有着广泛应用. 但本研究仍存在一些不足: 只探讨了最重要因素 pH 对 CdS NPs 合成的影响, 没有研究影响硫化镉合成的其它因素; 而且大粒径 CdS NPs 对抗生素的降解能力偏低等. 在本研究的基础上, 可以将大粒径 CdS NPs 与具有高 π - π 共轭网络稳定性和强导电性的材料组合起来, 提高光催化剂的电子转移能力, 将其应用在废弃染料污染环境, 有望进一步提高 CdS NPs 的催化能力.

参考文献 (References)

- [1] 马兴泰, 辛宝平, 吴莹, 等. 硫化镉纳米膜的生物还原-化学沉淀耦合制备及其性能表征 [J]. 无机化学学报, 2011, 27(5): 828-834.
MA X T, XIN B P, WU Y, et al. Preparation and characterization of CdS nano film by CRBRCP-EDTA process [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(5): 828-834 (in Chinese).
- [2] GIRIBABU K, SURESH R, MANIGANDAN R, et al. Cadmium sulphide nanorods: Synthesis, characterization and their photocatalytic activity [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2012, 33(9): 2910-2916.
- [3] WU Q, HUANG L X, LI Z, et al. The potential application of raw cadmium sulfide nanoparticles as CT photographic developer [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 232.
- [4] PATIL A B, CHAUDHARY P L, ADHYAPAK P V. Carbon dots-cadmium sulfide quantum dots nanocomposite for 'on-off' fluorescence sensing of chromium(VI) ions [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(18): 12923-12934.
- [5] GAZIZADEH M, DEHGHAN G, SOLEYMANI J. A dual-emission ratiometric fluorescent biosensor for ultrasensitive detection of glibenclamide using S-CDs/CdS quantum dots [J]. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 297: 122714.
- [6] SAMAL S K, SOENEN S, PUPPI D, et al. Bio-nanohybrid gelatin/quantum dots for cellular imaging and biosensing applications [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(19): 11867.
- [7] ABDEL-GALIL A, BALBOUL M R, ALI H E. Synthesis and characterization of γ -irradiated cadmium sulfide/polyvinyl alcohol nanocomposites films [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(3): 2222-2232.
- [8] ALSAGGAF M S, ELBAZ A F, EL BADAWY- S, et al. Anticancer and antibacterial activity of cadmium sulfide nanoparticles by *Aspergillus niger* [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 2020: 4909054.
- [9] DURGA B, RAZIYA S, RAJAMAHANTI S. Synthesis and characterization of cadmium sulphide nanoparticles using *Annona muricata* leaf extract as reducing/capping agent [J]. *Chemical Science Transactions*, 2016, 5(4): 1035-1041.
- [10] QUTUB N, PIRZADA B M, UMAR K, et al. Synthesis of CdS nanoparticles using different sulfide ion precursors: Formation mechanism and photocatalytic degradation of Acid Blue-29 [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 808-817.
- [11] HU Y, LIU B, WU Y T, et al. Facile high throughput wet-chemical synthesis approach using a microfluidic-based composition and temperature controlling platform [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 579828.
- [12] CHEN J Z, MA Q L, WU X J, et al. Wet-chemical synthesis and applications of semiconductor nanomaterial-based epitaxial

- heterostructures[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 86.
- [13] GARCÍA GUILLÉN G, ZUÑIGA IBARRA V A, MENDIVIL PALMA M I, et al. Effects of liquid medium and ablation wavelength on the properties of cadmium sulfide nanoparticles formed by pulsed-laser ablation[J]. *Chemphyschem*, 2017, 18(9): 1035-1046.
- [14] EMAMI MOGHADDAM S A, GHADAM P, RAHIMZADEH F. Biosynthesis of cadmium sulfide nanoparticles using aqueous extract of *Lactobacillus acidophilus* along with its improvement by response surface methodology[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 356: 131848.
- [15] ROSE M M, SHEELA CHRISTY R, ASENATH BENITTA T, et al. Phase transitions in cadmium sulfide nanoparticles[J]. 2021, 11(8): 085129.
- [16] BHAT I U H, YI Y S. Green synthesis and antibacterial activity of cadmium sulfide nanoparticles (CdS NPs) using *Panicum sarmentosum*[J]. *Asian Journal of Green Chemistry*, 2019, 3(4): 455-469.
- [17] ULLAH A, RASHEED S, ALI I, et al. Plant mediated synthesis of CdS nanoparticles, their characterization and application for photocatalytic degradation of toxic organic dye[J]. *Chemical Review and Letters*, 2021, 4(2): 98-107.
- [18] MUBARAKALI D, GOPINATH V, RAMESHBABU N, et al. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles using C-phycoerythrin from the marine cyanobacteria[J]. *Materials Letters*, 2012, 74: 8-11.
- [19] SANKHLA A, SHARMA R, YADAV R S, et al. Biosynthesis and characterization of cadmium sulfide nanoparticles—An emphasis of Zeta potential behavior due to capping[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 170: 44-51.
- [20] DIKSHIT P, KUMAR J, DAS A, et al. Green synthesis of metallic nanoparticles: Applications and limitations[J]. *Catalysts*, 2021, 11(8): 902.
- [21] BOROVAYA M, PIRKO Y, KRUPODOROVA T, et al. Biosynthesis of cadmium sulphide quantum dots by using *Pleurotus ostreatus*(Jacq.)P. Kumm[J]. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2015, 29(6): 1156-1163.
- [22] BAI H J, ZHANG Z M, GUO Y, et al. Biosynthesis of cadmium sulfide nanoparticles by photosynthetic bacteria *Rhodospseudomonas palustris*[J]. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 2009, 70(1): 142-146.
- [23] PERRAULT S D, WALKER C, JENNINGS T, et al. Mediating tumor targeting efficiency of nanoparticles through design[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1909-1915.
- [24] TANG L, YANG X J, YIN Q, et al. Investigating the optimal size of anticancer nanomedicine[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(43): 15344-15349.
- [25] BLANCO E, SHEN H F, FERRARI M. Principles of nanoparticle design for overcoming biological barriers to drug delivery[J]. *Nature Biotechnology*, 2015, 33(9): 941-951.
- [26] WANG J Q, MAO W W, LOCK L L, et al. The role of micelle size in tumor accumulation, penetration, and treatment[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7195-7206.
- [27] LÜ W, CHEN J, WU Y, et al. Graphene-enhanced visible-light photocatalysis of large-sized CdS particles for wastewater treatment[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 148.
- [28] SANDOVAL-CÁRDENAS I, GÓMEZ-RAMÍREZ M, ROJAS-AVELIZAPA N G. Use of a sulfur waste for biosynthesis of cadmium sulfide quantum dots with *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 63: 33-39.
- [29] EL-BAZ A F, SOROUR N M, SHETAIA Y M. *Trichosporon jirovecii*-mediated synthesis of cadmium sulfide nanoparticles[J]. *Journal of Basic Microbiology*, 2016, 56(5): 520-530.
- [30] NADAGOUDA M N, SPETH T F, VARMA R S. Microwave-assisted green synthesis of silver nanostructures[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44(7): 469-478.
- [31] VELIKOV K P, ZEGERS G E, van BLAADEREN A. Synthesis and characterization of large colloidal silver particles[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1384-1389.
- [32] SUN H F, LI Y H, JI Y F, et al. Environmental contamination and health hazard of lead and cadmium around Chatian mercury mining deposit in western Hunan Province, China[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(2): 308-314.
- [33] DADMEHR M, KOROUZHEHI B, TAVASSOLI A, et al. Photocatalytic activity of green synthesized cadmium sulfide quantum dots on the removal of RhB dye and its cytotoxicity and antibacterial studies[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(39): 395101.
- [34] LI X M, PENG W H, JIA Y Y, et al. Removal of cadmium and zinc from contaminated wastewater using *Rhodobacter sphaeroides*[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(11/12): 2489-2498.
- [35] DETHLEFSEN S, JÄGER C, KLOCKGETHER J, et al. Metabolite profiling of the cold adaptation of *Pseudomonas putida* KT2440 and cold-sensitive mutants[J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2019, 11(6): 777-783.
- [36] 陈华民. 微生物检验技术 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2013: 207-208.
CHEN H M. Microbiological testing techniques[M]. Beijing: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2013: 207-208 (in Chinese).
- [37] 周庭银. 临床微生物学诊断与图解 [M]. 3 版. 上海: 上海科学技术出版社, 2012: 232-233.
ZHOU T Y. Diagnosis and illustration of clinical microbiology[M]. 3rd ed. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2012: 232-233 (in Chinese).
- [38] AGATHOKLEOUS E, KITAO M, CALABRESE E J. Hormesis: A compelling platform for sophisticated plant science[J]. *Trends in Plant Science*, 2019, 24(4): 318-327.
- [39] DIWU F, SUN J W, LIU C L, et al. Measurement and modeling of hormesis in soil bacteria and fungi under single and combined treatments of Cd and Pb[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 147494.
- [40] FERREIRA M L, CASABUONO A C, STACCHIOTTI S T, et al. Chemical characterization of *Pseudomonas veronii* 2E soluble exopolymer as Cd(II) ligand for the biotreatment of electroplating wastes[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017,

- 119: 605-613.
- [41] NAFAEE Z H, EGYED V, JANCSÓ A, et al. Revisiting the hydrolysis of ampicillin catalyzed by Temoneira-1 β -lactamase, and the effect of Ni(II), Cd(II) and Hg(II)[J]. *Protein Science*, 2023, 32(12): e4809.
- [42] ENSHAEI M, KHANAFARI A, SEPAHEY A A. Metallothionein induction in two species of *Pseudomonas* exposed to cadmium and copper contamination[J]. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2010, 7(4): 287-298.
- [43] TRIPATHI M, KUMAR S, MAKARANA G, et al. Metal-tolerant bioinoculant *Pseudomonas putida* KNP9 mediated enhancement of soybean growth under heavy metal stress suitable for biofuel production at the metal-contaminated site[J]. *Energies*, 2023, 16(11): 4508.
- [44] TAYANG A, SONGACHAN L S. Microbial bioremediation of heavy metals[J]. *Current Science*, 2021, 120(6): 1013.
- [45] ULLOA G, QUEZADA C P, ARANEDA M, et al. Phosphate favors the biosynthesis of CdS quantum dots in *Acidithiobacillus thiooxidans* ATCC 19703 by improving metal uptake and tolerance[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 234.
- [46] RIZVI S B, GHADERI S, KESHTGAR M, et al. Semiconductor quantum dots as fluorescent probes for *in vitro* and *in vivo* bio-molecular and cellular imaging[J]. *Nano Reviews*, 2010, 1: 1.
- [47] JIN S, HU Y X, GU Z J, et al. Application of quantum dots in biological imaging[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011(2): 834139.
- [48] REZVANI AMIN Z, KHASHYARMANESH Z, FAZLY BAZZAZ B S. Different behavior of *Staphylococcus epidermidis* in intracellular biosynthesis of silver and cadmium sulfide nanoparticles: More stability and lower toxicity of extracted nanoparticles[J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2016, 32(9): 140.
- [49] CHEN Y L, TUAN H Y, TIEN C W, et al. Augmented biosynthesis of cadmium sulfide nanoparticles by genetically engineered *Escherichia coli*[J]. *Biotechnology Progress*, 2009, 25(5): 1260-1266.
- [50] SWEENEY R Y, MAO C B, GAO X X, et al. Bacterial biosynthesis of cadmium sulfide nanocrystals[J]. *Chemistry & Biology*, 2004, 11(11): 1553-1559.
- [51] REN X X, ZHAO G L, LI H, et al. The effect of different pH modifier on formation of CdS nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465(1/2): 534-539.
- [52] MIRNAYA T A, ASAULA V N, VOLKOV S V, et al. Synthesis and optical properties of liquid crystalline nanocomposites of cadmium octanoate with CdS quantum dots[J]. *Physchem Solid State*, 2012, 13(1): 131-135.
- [53] MOHANRAJ V, JAYAPRAKASH R, CHANDRASEKARAN J, et al. Influence of pH on particle size, band-gap and activation energy of CdS nanoparticles synthesized at constant frequency ultrasonic wave irradiation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 66: 131-139.
- [54] 刘辉, 李文友, 尹洪宗, 等. CdS 纳米粒子制备的影响因素及 CdS 纳米粒子-酚藏花红体系的光谱特性 [J]. *化学学报*, 2005, 63(4): 301-306, 257.
LIU H, LI W Y, YIN H Z, et al. Influence factors for the preparation of CdS nanoparticles and spectroscopic study on the CdS-phenosafranine system[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(4): 301-306, 257 (in Chinese).
- [55] 张宇, 付德刚, 蔡建东, 等. CdS 纳米粒子的表面修饰及其对光学性质的影响 [J]. *物理化学学报*, 2000, 16(5): 431-436.
ZHANG Y, FU D G, CAI J D, et al. Surface-modification of CdS nanoparticle and its optical properties[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2000, 16(5): 431-436 (in Chinese).
- [56] 吴晓春, 汤国庆, 张桂兰, 等. 不同制备条件对纳米 Bi₂O₃ 发光的影响 [J]. *化学学报*, 1996, 54(2): 146-151.
WU X C, TANG G Q, ZHANG G L, et al. The effects of synthesis conditions on the luminescence of nanometer-sized Bi₂O₃ organosols[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1996, 54(2): 146-151 (in Chinese).
- [57] KAMBLE M M, RONDIIYA S R, BADE B R, et al. Optical, structural and morphological study of CdS nanoparticles: Role of sulfur source[J]. *Nanomaterials and Energy*, 2020, 9(1): 72-81.
- [58] ABU S N, MUHAMAD, IBRAHIM A L. The effect of pH, temperature on green synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles from polygonum minus extract[J]. *Aip Conf. Proc.* 2023, 2625(1): 020005.
- [59] 袁盛力, 何德勇, 方洁, 等. 复合纳米材料 MoS₂@CNTs 光电催化降解盐酸四环素的研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(9): 97-102.
YUAN S L, HE D Y, FANG J, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by composite nanomaterial MoS₂@CNTs[J]. *Modern Chemical Engineering*, 2024, 44(9): 97-102 (in Chinese).
- [60] 沈琳玉, 沈丹红, 陈康, 等. 高效降解环境新污染物四环素的复合光催化剂: 从材料设计到降解机制 [J]. *环境化学*, 2023, 42(9): 2859-2875.
SHEN L Y, SHEN D H, CHEN K, et al. Composite photocatalysts for efficient degradation of emerging contaminant tetracyclines: From material design to degradation mechanisms[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(9): 2859-2875 (in Chinese).
- [61] WANG W X, WANG L, LV Y C, et al. Simple synthesis of CoNi@ZrO₂ nanospheres for catalytic degradation of chloramphenicol under visible light[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 235(8): 539.
- [62] ULLAH H, VIGLAŠOVÁ E, GALAMBOŠ M. Visible light-driven photocatalytic rhodamine B degradation using CdS nanorods[J]. *Processes*, 2021, 9(2): 263.
- [63] GURUGUBELLI T R, RAVIKUMAR R V S S N, KOUTAVARAPU R. Enhanced photocatalytic activity of ZnO-CdS composite nanostructures towards the degradation of rhodamine B under solar light[J]. *Catalysts*, 2022, 12(1): 84.
- [64] 刘海涛, 丁颖, 徐丽慧, 等. ZIF-8/CdS 复合材料对亚甲基蓝的光催化降解 [J]. *环境化学*, 2023, 42(1): 288-297.
LIU H T, DING Y, XU L H, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by ZIF-8/CdS composites[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(1): 288-297 (in Chinese).