

文章编号: 1004-0609(2006)08-1462-06

黄铁矿微生物浸出体系中的表面热力学和 扩展 DLVO 理论^①

顾帼华, 锁 军, 柳建设, 钟素姣
(中南大学 资源加工与生物学院, 长沙 410083)

摘 要: 根据 Young's 方程的推导公式结合接触角的测定结果计算黄铁矿和氧化亚铁硫杆菌的表面能参数。结果表明, 氧化亚铁硫杆菌的表面能明显高于黄铁矿的表面能。应用热力学计算氧化亚铁硫杆菌在黄铁矿表面吸附的自由能, 发现其吸附自由能为正值, 无法解释氧化亚铁硫杆菌在黄铁矿表面的吸附现象, 而通过扩展 DLVO 理论建立的 Lifshitz-van der Waals(LW)、Lewis acid-base(AB) 和静电(EL)作用自由能与作用距离(d)之间的势能曲线, 能够准确的预言氧化亚铁硫杆菌在黄铁矿表面的吸附现象。

关键词: 黄铁矿; 氧化亚铁硫杆菌; 扩展 DLVO 理论; 表面能

中图分类号: TD 925.5

文献标识码: A

Surface thermodynamics and extended DLVO theory on bio-leaching of pyrite mineral

GU Guo-hua, SUO Jun, LIU Jian-she, ZHONG Su-jiao
(School of Resource Processing and Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Surface energy parameters of pyrite mineral and *Thiobacillus ferrooxidans* were obtained by calculating according to deduced formula of Young's equation and contact angel. The results show that surface energy of *Thiobacillus ferrooxidans* is much higher than that of pyrite mineral. By thermodynamics approach, the interaction free energy of *Thiobacillus ferrooxidans* absorbed on the surface of pyrite was a positive value, which can not explain the adhesion behavior of the bacteria. However, the adhesion behavior can be exactly predicted by the potential energy graph of Lifshitz-van der Waals(LW) and Lewis acid-base(AB) and EL interfacial free energy as a function of separation distance(d), which were established on the base of extended DLVO theory.

Key words: pyrite mineral; *Thiobacillus ferrooxidans*; extended DLVO theory; surface energy

硫化矿微生物浸出体系是一个复杂界面作用体系, 其氧化过程中对矿物的分离由两个重要因素控制, 分别是微生物在矿物表面的选择性吸附和预先加入化学试剂所引起的不同反应^[1]。为了更好地理解以及控制氧化过程, 对上述两个因素的了解就显得异常重要, 而且微生物与矿物颗粒界面作用还受到许多因素的影响, 例如: 表面电荷, 表面的疏水性, 表面聚合物的存在及构型^[2], 任何尝试解释微

生物复杂界面作用机理的理论必须含有这些参数。

为了弄清微生物在矿物表面的吸附现象, 国内外进行了广泛的研究。但是研究较多的是矿物与细菌作用后界面的电动性质^[3], 包括 ζ 电位。一般采用的电动性质研究方法是使用 ζ 电位仪测定界面的 ζ 电位, 采用依据微生物生长的 Monod 方程直接建立浸矿动力学模型^[4]。

Santhiya 等^[5]认为在两种硫化矿上的细菌细胞

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2004CB619204); 高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助项目(2002)

收稿日期: 2005-11-29; 修订日期: 2006-02-27

通讯作者: 顾帼华, 教授; 电话: 0731-8830545; E-mail: guguohua@126.com

的吸附强度与 pH 无关, 当细菌在含有已知电势的离子基质中淌泳时, 其表面电荷会有显著改变。桑瑟亚等借助吸附测定、动电测定和浮选实验研究了 *T. t* 菌与闪锌矿和方铅矿的作用。实验表明, 吸附在方铅矿和闪锌矿表面上的 *T. t* 菌的数量与 pH 无关。*T. t* 菌在方铅矿和闪锌矿上的吸附等温线表现为兰格缪尔特性。电泳测定表明, 与 *T. t* 菌作用后, 矿物的等电点向高 pH 偏移, 这表明细菌在矿物表面上特效吸附。而从热力学角度来看, 微生物在矿物表面的吸附过程中伴随着界面相互作用自由能的变化, 但到目前为止很少有相关的报道。因而, 从微生物与矿物吸附的界面相互作用自由能变化的角度解释微生物在矿物表面的吸附机理具有非常重要的现实意义, 是正确认识微生物吸附在硫化矿生物浸出过程中作用的前提。

基于以上原因, 本文作者借助热力学方法和经典 DLVO 理论分析了微生物浸出体系中复杂界面作用自由能的变化情况, 以揭示微生物在矿物表面的吸附。

1 理论基础

1.1 固体表面能参数的计算

Young's 方程^[6]描述固/液/气三相体系中固体表面能 γ_s 、液体表面能(表面张力) γ_L 、固液界面相互作用自由能 γ_{SL} 、固体表面膜压以 π^0 及平衡接触角(θ)之间的关系:

$$\gamma_s - \pi^0 - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

对于低能表面, 膜压 π^0 忽略不计^[7], Young's 方程变为:

$$\gamma_s - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

Oss 等^[8, 9]认为, 固体或液体的表面能 γ 由其 Lifshitz-van der Waals 分量 γ^L 和 Lewis 酸碱分量 γ^{AB} 组成, 其中 γ^{AB} 又包含 Lewis 酸分量 γ^+ 和 Lewis 碱分量 γ^- 。于是, 对于固体或液体, 表面能可分别表示为

$$\gamma_s = \gamma_s^L + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^L + 2 \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (3)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^L + \gamma_L^{AB} = \gamma_L^L + 2 \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} \quad (4)$$

固液界面相互作用自由能与固体和液体各自的表面能之间的关系可以表示为

$$\gamma_{SL} = (\sqrt{\gamma_s^L} - \sqrt{\gamma_L^L})^2 + 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_s^-}) \quad (5)$$

将式(1)~(3)、(1)~(4)和(1)~(5)代入式(1)~(2), 得到固体表面能、液体表面能与二者之

间平衡接触角之间的关系:

$$(\gamma_L^L + 2 \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-})(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^L \gamma_L^L} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}) \quad (6)$$

于是, 通过固体表面与已知 γ_L^L , γ_L^+ , γ_L^- 的 3 种液体(其中两种必须是极性液体)之间的接触角, 就可以得出固体的表面能参数(γ_s^L , γ_s^+ , γ_s^-)。

1.2 表面热力学方法

硫化矿微生物浸出体系的复杂界面作用可以用热力学的方法来说明。在这个作用过程中, 微生物吸附在矿物表面导致相互作用表面的自由能变化。比较微生物与矿物在吸附前后的变化表明微生物在矿物表面的吸附能够导致新界面的形成, 例如, 吸附前的界面只包括微生物-介质和矿物-介质两种, 但是吸附以后出现了微生物-矿物界面。这种吸附前后的自由能变化可以用热力学公式表述为

$$\Delta G_{adh} = \gamma_{sb} + \gamma_{sl} + \gamma_{bl} \quad (7)$$

式中 γ_{sb} , γ_{sl} , γ_{bl} 分别为矿物-微生物、矿物-介质、微生物-介质的界面自由能。

ΔG_{adh} 的计算需要知道 γ_{sb} , γ_{sl} , γ_{bl} 的值, 界面自由能 γ_{sl} , γ_{bl} 能够通过已知自由能标准液测定的接触角来计算。大多数研究采用 LW-AB 方法计算固体表面自由能参数和界面自由能。在 LW-AB 方法中, 吸附总自由能可分解为 Lifshitz 范德华组分和酸碱组分, 可用以下表达式来计算:

$$\Delta G_{adh} = \Delta G_{adh}^{LW} + \Delta G_{adh}^{AB} \quad (8)$$

$$\Delta G_{adh}^{LW} = -2(\sqrt{\gamma_b^L} - \sqrt{\gamma_l^L})(\sqrt{\gamma_s^L} + \sqrt{\gamma_l^L}) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{adh}^{AB} = & 2(\sqrt{\gamma_b^+} - \sqrt{\gamma_s^+})(\sqrt{\gamma_b^-} - \sqrt{\gamma_s^-}) - \\ & 2(\sqrt{\gamma_b^+} - \sqrt{\gamma_l^+})(\sqrt{\gamma_b^-} - \sqrt{\gamma_l^-}) - \\ & 2(\sqrt{\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_l^+})(\sqrt{\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_l^-}) \end{aligned} \quad (10)$$

1.3 EDLVO 途径

EDLVO 理论是由 Verwey、Overbeek、Deryagin 和 Landau 描述的, 其中包括 Lifshitz-van der Waals(LW)引力、Lewis acid-base(AB)酸碱相互作用力和静电引力或斥力(EL)。LW 属于显微范围内的浓缩相分子或者表面的吸引力, 静电力(EL)是由处于两个颗粒之间的双电层相互作用而引起的, 酸碱相互作用(AB)是以处于水溶液中的电子受体与电子供体两部分的相互作用为基础。硫化矿微生物浸出体系的界面作用被认为是 Lifshitz-van der Waals(LW)引力、静电吸引力或排斥力, 酸碱相互作用力之间的平衡。

$$\Delta G^{\text{total}}(d) = \Delta G^{\text{LW}}(d) + \Delta G^{\text{AB}}(d) + \Delta G^{\text{EL}}(d) \quad (11)$$

由于矿物颗粒半径远大于细菌半径(R), 因此将矿物颗粒看成无限厚板, 而细菌颗粒近似看作球体。根据 EDLVO 理论, 可以得出矿物颗粒与细菌间接接触距离为 d 时相应的相互作用自由能与作用距离的关系(势能曲线 $\Delta G(d)$)。

1) Lifshitz-van der Waals (LW) 相互作用势能曲线^[10, 11]

$$\Delta G^{\text{LW}}(d) = -\frac{A_{13}R}{6d} \quad (12)$$

$$A_{13} = \sqrt{A_{11}A_{33}} \quad (13)$$

$$A_{ii} = 24\pi d_0^2 \gamma_i^{\text{LW}} \quad (14)$$

式中 A_{13} 为矿物颗粒与细菌在水相中的相互作用的 Hamaker 常数, mJ; d_0 为矿物颗粒表面与细菌表面间最小接触距离, 0.657 nm; A_{ii} 为物质 i 在真空中相互作用的 Hamaker 常数, mJ; γ_i^{LW} 为物质 i 表面能的 Lifshitz-van der Waals 分量, mJ/m²。

2) Lewis acid-base (AB) 相互作用势能曲线^[12, 13]

$$\Delta G^{\text{AB}}(d) = 2\pi R h_0 \Delta G_{\text{adh}}^{\text{AB}} \exp\left(\frac{d_0 - d}{h_0}\right) \quad (15)$$

式中 d_0 为矿物颗粒与细菌表面间最小平衡距离, 0.657 nm; h_0 为衰减长度, 0.6 nm。

3) 静电(EL)相互作用能势能曲线^[14, 15]

$$\Delta G^{\text{EL}}(d) = \pi \epsilon R (\Psi_{b1}^2 + \Psi_{b2}^2) \left(\frac{2\Psi_{b1}\Psi_{b2}}{\Psi_{b1}^2 + \Psi_{b2}^2} p + q \right) \quad (16)$$

$$p = \ln \left| \frac{1 + \exp(-\kappa d)}{1 - \exp(-\kappa d)} \right|$$

$$q = \ln[1 - \exp(-2\kappa d)]$$

式中 ϵ 为分散介质的绝对介电常数, 水中为 $6.95 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{J/m}$; Ψ_{b1} 为矿物颗粒表面电位, mV 或 mJ/C, 可近似用动电位 ζ 代替; Ψ_{b2} 为细菌表面电位, mV 或 mJ/C, 可近似用动电位 ζ 代替; κ 为 Debye 长度的倒数, 常温下取 0.104 nm^{-1} 。

2 实验方法

2.1 矿物表面接触角的测定

采用长春光学仪器厂生产的 JJC-1 型润湿角测量仪测量液体在固体表面上的接触角, 测量仪由底座、显微镜、样品盒、照明光源四部分组成。待测固体表面经过抛光处理。测量前, 用稀浓度的 NaOH 溶液清洗待测固体表面 3 次, 用小型吹风机

吹干。测量时, 用微量进样器(2.0 mL)将检测液体在距固体表面约 3 mm 处垂直、小心地滴加在固体表面, 形成座滴, 液滴体积 3~5 μL , 直径 1~2 mm, 测量时间不超过 1 min, 取读数 9 次的平均值作为该座滴的接触角。

2.2 矿物 ζ 电位的测定

将 0.1 g 黄铁矿粉加入到 100 mL 已知离子强度的溶液中, 置于磁力搅拌器上混合 1 h, 然后使用 DELSA 440S II 型动电位测定仪进行 ζ 电位的测定。

具体步骤如下: 测量溶液的 pH 值, 使用二次蒸馏水洗涤样品槽 3 次; 再使用待测溶液润洗样品槽 3 次; 上样, 注意上样时要保证样品槽中的椭圆处无亮点(即无气泡); 将样品槽放入电位测定仪中, 关上样品槽门; 调节上下液面与激光位置在 (160 ± 2) 处, 使用观察目镜检测, 如果样品槽能透过红光, 则证明样品槽的位置无问题; 调节样品槽温度到 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 测定电容 C ; 当 $C > 1$ 时, 设定的电导值为, 当 $C < 1$ 时, 设定的电导值为 $C/2$; ζ 电位测定将从 4 个不同的角度进行, 因此会有 4 个不同的峰值, 所取结果为四个峰值的平均值; 每个 pH 点要重复测多次, 直到有 3 个相互接近的值为止; 改变溶液的 pH 值, 再测定不同 pH 条件下的 ζ 电位。

2.3 细菌悬浮液的制备

将培养好的细菌分装入 50 mL 的离心管中, 在 500 r/min 转速下离心数秒, 取上清, 弃培养基沉淀; 然后在 4000 r/min 转速下离心 25 min, 弃上清, 用 pH 2.0 的 H_2SO_4 吹洗沉淀至悬浮; 重复上述步骤 3 次, 取沉淀用 2 次蒸馏水制成菌悬液, 待用。

2.4 细菌表面接触角的测定

将已制成菌悬液的细菌溶液用生物膜过滤, 形成一定的厚度。将附有细菌的生物膜在室温条件下晾干。测量时, 用微量进样器(2.0 mL)将检测液体在距固体表面约 3 mm 处垂直、小心地滴加在生物膜表面, 形成座滴, 取读数 9 次的平均值作为该座滴的接触角。

2.5 细菌 ζ 电位的测定

取已制成菌悬液的细菌溶液 2 mL 加入到已知离子强度的溶液中, 稍微搅拌, 然后进行 ζ 电位的测定。具体步骤如同矿物 ζ 电位的测定。

3 结果与讨论

3.1 黄铁矿和氧化亚铁硫杆菌的表面能参数测定

实验中采用的表面能检测液体包括二次蒸馏水、甲酰胺、二碘甲烷。根据式(1)至(5)的推导公式求解方程(6),同时运用 EXCEL2000 中提供的公式和函数计算程序,可以方便地进行表面能参数的计算。其中检测液的表面能参数值以及经过方程求解的黄铁矿、*T.f* 菌的表面能参数值列于表 1。

由表 1 可知, *T.f* 菌表面比黄铁矿的表面能量更高。主要因为 *T.f* 菌具有较高的电子供体(γ^-)以及范德华作用力 γ^{LW} 。黄铁矿和 *T.f* 菌作用一段时间后其表面范德华作用力 γ^{LW} 明显下降,导致表面能降低。

3.2 Zeta 电位

实验菌种为氧化亚铁硫杆菌,溶液的离子强度($I=0.1$)。分别测定纯黄铁矿 ζ 电位和 *T.f* 菌(单质硫培养) ζ 电位。其 ζ 电位随 pH 值变化趋势如图 1 所示。

在 GCS 模型中,当离子强度较低的情况下,分散层可以等效为平行板电容器,则斯特恩电位 ϕ 的表达式可以简化为

$$\phi = qF / \sqrt{2c\epsilon_0\epsilon/RT}$$

由上式分析可知,随着电解质浓度增加,溶液离子强度增大,从而压缩分散层使得 ζ 电位变小。由图 1 可知,当离子强度为 0.1 时,随着 pH 的上升,黄铁矿 ζ 电位呈现下降趋势。同样,随着 pH 的上升,负离子的增多使得细菌负电性越强,细菌细胞的等电点小于 pH 2.5。

3.3 黄铁矿微生物浸出体系中的表面热力学

实验中以水为第三相,利用式(7)到式(10)计算了 pH3.0 条件下黄铁矿颗粒与 *T.f* 菌通过水之

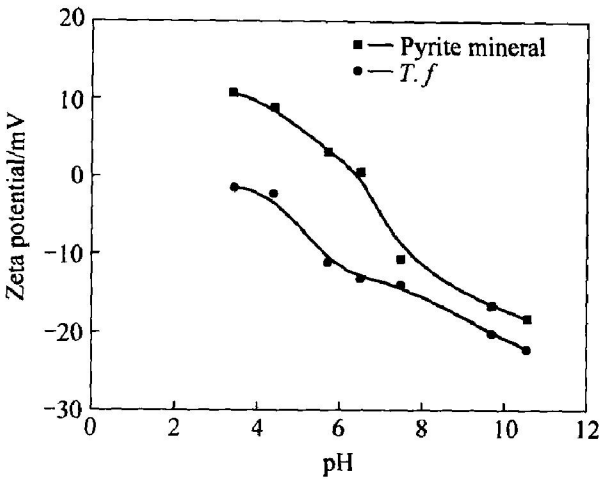


图 1 ζ 电位随 pH 值的变化
Fig. 1 Zeta potential behaviour as function of pH

间的相互作用自由能(LW 相互作用和 AB 相互作用自由能)。

在黄铁矿微生物浸出体系中,微生物在矿物上的吸附只能在 ΔG^{adh} 为负数的情况下发生。由表 2 可以看出,在微生物浸出体系中, Lifshitz van der Waals 组分为负值,对所有氧化亚铁硫杆菌都是吸引的,但是 Lewis acid-base 组分却互相排斥,导致氧化亚铁硫杆菌在黄铁矿上的界面作用的总自由能都为正。因此,热力学方法无法解释氧化亚铁硫杆菌在黄铁矿表面的吸附原因。

3.4 扩展 DLVO 势能曲线

利用黄铁矿、*T.f* 菌的表面能参数和两者的 Zeta 电位,根据式(11)至式(16)的扩展 DLVO 理论公式,建立了微生物浸出体系中界面相互作用自由能与作用距离之间的关系。包括 Lifshitz van der Waals(LW)、Lewis acid-base(AB)和静电(EL)相互作用势能曲线如图 3 所示。

由图 3(a)可知,矿物和细菌间的酸碱相互作用是排斥的,但是这个力只是在 30 nm 附近才会发生

表 1 黄铁矿、*T.f* 菌接触角和表面能参数
Table 1 Contact angle and surface energy data for pyrite mineral and *Thiobacillus ferrooxidans*

System	Contact angle/(°)			Surface energy/(mJ·m ⁻²)				
	Water	Formamide	Diiodomethane	γ^{LW}	γ^+	γ^-	γ^{AB}	γ
Pyrite	52.6	45.3	49.6	34.50	0.58	27.72	8.02	42.48
<i>T.f</i>	26.8	29.2	37.4	44.55	0.44	46.35	9.03	53.58
Pyrite & <i>T.f</i>	66.3	52.6	59.8	28.68	1.29	15.84	9.04	37.86

表 2 浸出体系中界面相互作用自由能

Table 2 Interfacial free energy of interacting surface in leaching system(mJ/m^2)			
System	$\Delta G_{\text{adh}}^{\text{LW}}$	$\Delta G_{\text{adh}}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{\text{adh}}^{\text{total}}$
Pyrite $T.f$	- 4. 83	16. 97	12. 14

测定细菌与矿物作用时的相互作用能所需要的基本参数是由实验决定的,结果显示细菌的表面能比矿物的表面能大。人们发现在预测吸附行为时扩展 DLVO 理论途径比预期的热力学方法更加有效。热力学无法预言细菌在矿物表面的吸附现象,原因是由于强的酸碱排斥力会超过 van der Waals 吸引力,另外的原因是在热力学方法中完全没有考虑的静电相互作用。扩展 DLVO 途径绘制了一条更加实际的曲线图。在图中预测了细菌细胞在矿物表面的吸附性,在酸性条件下,虽然酸碱相互作用是相互排斥的,而且是短程相互作用,而静电相互作用是吸引的,而且是长程相互作用,因此细菌细胞在矿物表面能发生吸附。而在碱性条件下,矿物与细菌细胞之间的静电作用力变为排斥力,且随着溶液 pH 值升高,这种排斥力越大。因此,在碱性条件下细菌更倾向于呆在介质溶液中,而不是吸附在黄铁矿的表面。

以上的研究是在纯矿物体系中进行的,但是在实际矿物的细菌浸出体系中,常有伴生矿物的影响。例如,在黄铜矿的细菌浸出实验中,铜先于铁浸出,这与细菌在矿物表面的选择性吸附性有关,而经过驯化的细菌对矿物的浸出率高于未经驯化的细菌。因而,在以后的工作中,将主要考察驯化细菌与未驯化细菌在矿物表面的吸附能力以及细菌在矿物表面的选择性吸附现象。

4 结论

- 1) 黄铁矿的表面能小于氧化亚铁硫杆菌的表面能。
- 2) 热力学无法解释氧化亚铁硫杆菌在黄铁矿表面的吸附,同时认为非常高的酸碱排斥力是导致细菌和矿物之间互相排斥的主要原因。
- 3) 扩展 DLVO 理论预测了氧化亚铁硫杆菌在黄铁矿表面的吸附,认为在一定的作用距离上(一般大于 30 nm)矿物和细菌间的总作用力表现为吸引力而致使细菌能吸附在矿物表面,随着介质溶液 pH 值的升高而变得比较困难。

REFERENCES

[1] Murr L E. Theory and practice of copper sulphide leaching in dump and in-situ[J]. Mine Sci, 1980, 12 (3): 121 - 189.

[2] Poortinga A T, Bos R, Norde W, et al. Electric doub-

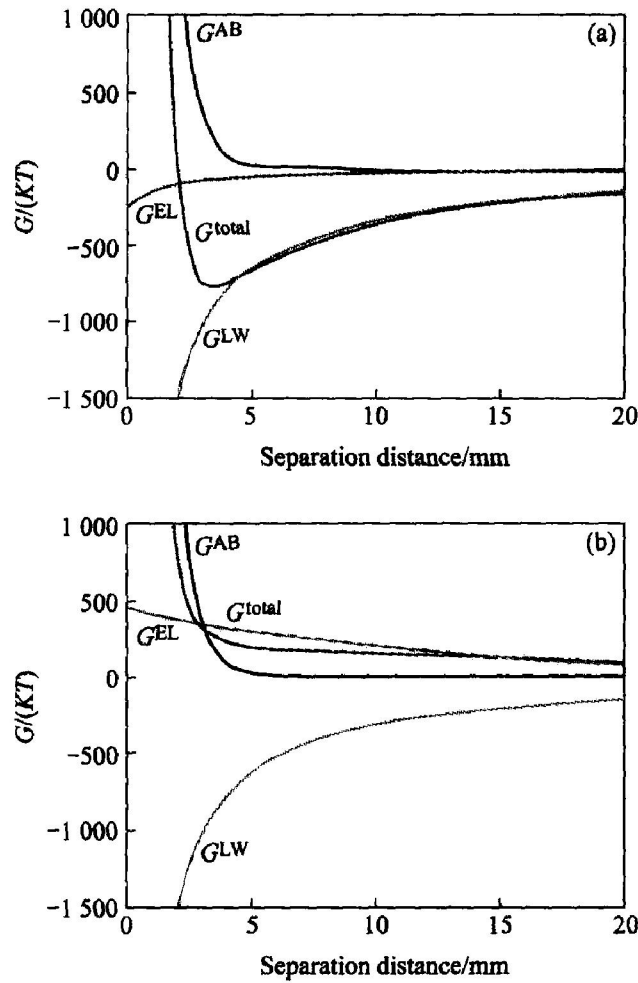


图 3 浸出体系中界面相互作用的势能分布
Fig. 3 Variations of interfacial free energy of interacting surface on separation distance for leaching system
(a) —pH= 3. 5; (b) —pH= 10. 5

作用。van der Waals(LW) 相互作用显示出非常强的吸引力,而且在 pH 值为 3.5 时,细菌和矿物颗粒分别带有相反电荷而致使静电(EL)作用表现为吸引力。矿物和细菌间的总作用力显示为吸引力而使细菌能吸附在矿物表面。由图 3(b)可知,随着溶液 pH 值得升高,矿物与细菌之间的静电(EL)作用变为排斥力,导致矿物与细菌的吸附势能曲线位于 X 轴上方,相对酸性条件下,细菌在矿物表面的吸附不能发生。

3.5 讨论

- le layer interactions in bacterial adhesion to surfaces [J]. *Surfaces Science Reports*, 2002, 47(3): 1-32.
- [3] van C J. *Interfacial Forces in Aqueous Media* [M]. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [4] Deo N, Natarajan K A, Somasundaran P. Mechanisms of adsorption of *Paenibacillus polymyxa* onto hematite, corundum and quartz [J]. *Mineral Process*, 2001, 25(2): 27-39.
- [5] Santhiya D. Surface modification studies on sulphide minerals using bioreagents [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 13(4): 85-89.
- [6] 程传焯. 表面物理化学 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1995. 124-129.
- CHENG Chuan-xuan. *Physical Chemistry of Surface* [M]. Beijing: Scientific and Technical Literature Press, 1995. 124-129.
- [7] 韩玉香, 王永福. 固体表面能分量的计算方法—接触角法 [J]. *辽宁师范大学学报(自然科学版)*, 1995, 18(3): 214-218.
- HAN Yu-xiang, WANG Yong-fu. The calculation method of the free energy and its component on solid surface—by determining the angle of contact between two surfaces [J]. *Journal of Liaoning Normal University (Nature Science)*, 1995, 18(3): 214-218.
- [8] QIU Guangzhou, LIU Jianshe, HU Yuehua. Electrochemical behavior of chalcopyrite in presence of *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2000, 10(S1): 23-25.
- [9] Azeredo J, Visser J, Oliveira R. Exopolymers in bacterial adhesion interpretation in terms of DLVO and XDLVO theories [J]. *Colloids Surf*, 1999, 14(2): 141-148.
- [10] Besseling. Theory of hydration forces between surface [J]. *Langmuir*, 1997, 13(3): 2113-2124.
- [11] Hermansson M. The DLVO theory in microbial adhesion [J]. *Colloids Surf*, 1999, 14(2): 114-119.
- [12] Sharma P K, Hanumantha Rao K. Adhesion of *Paenibacillus polymyxa* on chalcopyrite and pyrite: surface thermodynamics and extended DLVO theory [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, 27(3): 21-25.
- [13] Albert, Poortinga T, Bos R, Norde W, et al. Electric double layer interactions in bacterial adhesion to surfaces [J]. *Surface Science Reports*, 2002, 38(5): 1-32.
- [14] Mills A L, Powelson D K, Fletcher M. Bacterial adhesion: molecular and ecological diversity [J]. *Surface Science Reports*, 1996, 37(8): 25-40.
- [15] Oliveira R. Understanding adhesion: a means for preventing fouling [J]. *Therm Fluid Sci*, 1997, 15(5): 16-322.

(编辑 陈爱华)