

巨大芽孢杆菌生物絮凝剂同时去除水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的研究

刘树丽,李昊,段正洋,徐晓军*,何昌华,宋淑敏

(昆明理工大学环境科学与工程学院,云南昆明 650500)

摘要:巨大芽孢杆菌絮凝剂(BMF)是一种能够同时有效地去除 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的生物絮凝剂,且在不同的条件下去除率高低为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。这 3 种重金属离子的去除效率均受 pH、BMF 投加量、搅拌时间和温度的影响,其中温度影响较小。通过 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析可知,BMF 的主要成分为蛋白质和多糖,在絮凝过程中起主要作用的是多糖上的羟基和羧基。阐述了 BMF 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的絮凝机理包括化学反应、吸附架桥、氢键和静电引力作用等。

关键词:巨大芽孢杆菌;生物絮凝剂;多糖;絮凝机理

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0091-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.021

Simultaneous removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} from water by *Bacillus megiantos* based biofloculant

LIU Shu-li, LI Hao, DUAN Zheng-yang, XU Xiao-jun*, HE Chang-hua, SONG Shu-min

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500, China)

Abstract: *Bacillus megiantos* flocculants (BMF) is a kind of bio-flocculants that can effectively and simultaneously remove Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solution. BMF's removal efficiencies always rank by $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ under different reaction conditions. The removal efficiencies of these three heavy metals are all affected by pH value, BMF dosage, agitating time and temperature. Among these influencing factors, temperature has the least impact as BMF has relative good thermal stability. The main components of BMF include proteins and polysaccharides through analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy. The hydroxyl and carboxyl groups of polysaccharides play a major role during the flocculation process. The flocculation mechanisms of BMF on Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} including chemical reaction, adsorption bridge, hydrogen bond and electrostatic force are described.

Key words: *Bacillus megiantos*; bio-flocculants; polysaccharides; flocculation mechanism

随着我国工业的迅速发展,电镀、电池、石油化工、医药、造纸、皮革、采矿等行业不断向环境中排放重金属废水。重金属既包括毒性强的元素,如有“五毒之称”的镉、铅、铬、砷、汞,也包括一些具有一般毒性的铜、锌、锡等^[1]。重金属不能被生物降解,排入水体后会通过食物链富集在人体和生物体内,从而对人体和生态系统造成危害^[2]。含重金属废水的处理的方法有絮凝法、生物絮凝法、吸附法、电化学法、离子交换法和溶液萃取法等。

生物絮凝法指利用微生物或微生物代谢物进行絮凝沉淀从而去除水中重金属的一种方法。微生物絮凝剂包括微生物或其分泌的代谢产物,具有来源广泛、生物可降解性、无二次污染和对人体无害等优点,从而引起学者的关注^[3-4]。许多微生物包括细菌、真菌和藻类能够产生微生物絮凝剂,其成分主要

为多糖、蛋白质和核酸^[5]。利用微生物絮凝剂处理铅、镉、铜和锌等单一重金属的研究较多^[6-9],但是对于同时去除多种重金属的研究报道较少。

笔者利用云南某矿山废水中筛选分离所得的一株巨大芽孢杆菌经发酵培养后所得菌体并经冷冻干燥后作为生物絮凝剂(BMF),考察其在 pH、絮凝剂投加量、搅拌时间和温度等不同影响因素下对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 同时去除的能力,并通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征分析其去除机理。

1 实验材料

1.1 菌种来源

实验所用菌种是采用常规分离方法从云南某矿山废水中筛选分离所得,经 16S rDNA 序列分析鉴

收稿日期:2017-12-14

基金项目:云南省科技计划项目(2013FZ031);昆明理工大学分析测试基金(2016P2014607005)

作者简介:刘树丽(1990-),女,博士研究生,主要从事生物法处理水中重金属研究,1203293826@qq.com;徐晓军(1960-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事水污染防治及资源化利用研究,通讯联系人,xuxiaojun88@sina.com。

定为巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*)。

1.2 实验仪器和药品

实验仪器:电子天平、数显 pH 计、磁力搅拌器、离心机、真空冷冻干燥机、火焰原子吸收分光光度计、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线光电子能谱。

实验药品:蔗糖、酵母膏、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、硫酸镁、氯化钠、氢氧化钠、硫酸、硫酸铜、硝酸铅、硫酸锌,均为分析纯。

1.3 实验用培养基

蔗糖 20.00 g; 酵母膏 2.00 g; KH_2PO_4 0.50 g; K_2HPO_4 0.20 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g; NaCl 0.05 g; 蒸馏水 1 000 mL; pH=7.0。

2 实验方法

2.1 BMF 的制备

配制实验用培养基,在巨大芽孢杆菌接种量为 2.0%(体积分数),培养温度为 30℃ 及转速为 100 r/min 的条件下培养 24 h。培养后的菌悬液用离心机进行固液分离,离心速率为 10 000 r/min,离心时间为 10 min。将离心后的固体用蒸馏水清洗 3 次以去除残留的培养基成分,最终获得的产品用真空冷冻干燥机冻干后保存,制得巨大芽孢杆菌生物絮凝剂(BMF)。

2.2 模拟废水

实验用的模拟废水用去离子水溶解硫酸铜、硝酸铅和硫酸锌获得。首先分别配制质量浓度为 50 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 溶液作储备液,后续所用的溶液经储备液直接稀释即可。模拟废水水质为 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 各 10 mg/L,溶液 pH 用 0.5 mol/L 硫酸和 1 mol/L 氢氧化钠调节。

2.3 絮凝实验

取一定体积的模拟废水,调节溶液的 pH 后加入一定量的 BMF,用磁力搅拌器在一定温度、转速下搅拌一定时间,取上清液用 0.45 μm 的滤膜过滤,并将过滤液用火焰原子吸收分光光度计检测剩余的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的质量浓度。

BMF 对模拟废水中重金属的去除率计算式:

$$R = [(C_0 - C) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为去除率,%; C_0 为金属离子的初始质量浓度,mg/L; C 为 BMF 对模拟废水处理后的金属离子质量浓度,mg/L。

2.4 絮凝机理分析

为了更好地分析 BMF 对 3 种重金属离子的絮凝,通过 XPS 和 FT-IR 分析絮凝前后 BMF 元素组

成和表面官能团变化,从而阐述絮凝过程的机理。

3 结果与讨论

3.1 絮凝实验研究

3.1.1 初始 pH 对去除重金属的影响

溶液的 pH 不仅影响絮凝剂 BMF 的表面电性,还影响着重金属离子在溶液中的存在形式,因此,优先考虑 pH 对重金属离子去除的影响。将各模拟重金属废水的 pH 分别调节为 1.0~7.0,分别加入 100 mg/L 的 BMF,在 25℃、100 r/min 的条件下反应 20 min 后,分别取上清液过滤后测定剩余的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的质量浓度。实验结果如图 1 所示。

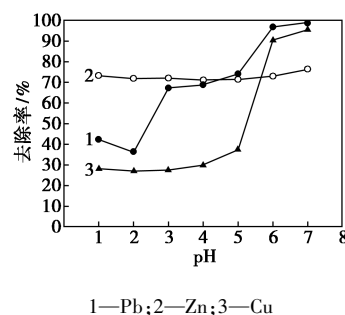


图 1 初始 pH 对去除重金属的影响

由图 1 可以看出,随着 pH 的增加,絮凝剂 BMF 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率增加。在 pH 较低时,去除率较低,这是因为 BMF 表面的活性位点被质子化,且 H^+ 和金属阳离子 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 对占据 BMF 的活性位点存在竞争。随着 pH 的增加, H^+ 离开 BMF 表面且质子化作用降低,从而提高了金属离子的去除率。pH 影响 BMF 的表面电荷,从而影响了 BMF 与金属离子的相互靠近、吸附架桥形成网状结构的过程。 Zn^{2+} 的去除受 pH 的变化影响不大,去除率维持在 70.00%~80.00% 之间,这是因为对 Zn^{2+} 的去除主要是通过网捕作用。

在 pH=6 时, Pb^{2+} 的去除率最高, Cu^{2+} 的去除率次之, Zn^{2+} 的去除率最低,分别为 96.76%、90.44% 和 73.02%。当 pH>6 时,铅和铜分别以 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式形成沉淀,而锌在 pH>8 时,会形成 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。为了区分对 3 种金属离子的去除是絮凝作用还是沉淀作用,将后续实验的 pH 选为 6。

3.1.2 BMF 的质量浓度对去除重金属的影响

絮凝剂的质量浓度对重金属的去除产生较大影响,质量浓度不足或过量都会影响去除效果。在 pH 为 6.0 条件下,分别加入 50~300 mg/L 的 BMF,在 25℃、100 r/min 的条件下反应 20 min 后,分别取上

清液过滤后测定剩余的 Pb²⁺、Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的质量浓度。实验结果如图 2 所示。

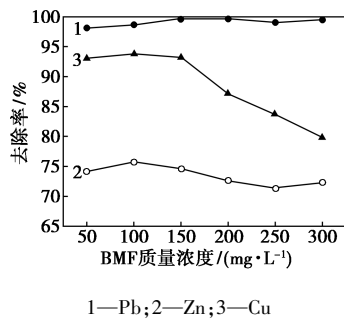


图 2 BMF 质量浓度对去除重金属的影响

由图 2 可以看出, Pb²⁺、Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的去除率随着 BMF 质量浓度的增加呈现先增加后降低的趋势。在不同质量浓度的 BMF 条件下, $R(\text{Pb}^{2+}) > R(\text{Cu}^{2+}) > R(\text{Zn}^{2+})$ 。BMF 质量浓度为 100 mg/L 时, Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的去除率达到最大值, 分别为 75.74% 和 93.78%, 而 Pb²⁺ 的去除率在继续增加。在 BMF 质量浓度范围内, Pb²⁺ 的去除率均高于 95%, 考虑到应用的成本, 实验中选择 BMF 质量浓度为 100 mg/L。在 BMF 质量浓度的一定范围内(本研究中, 去除 Zn²⁺ 和 Cu²⁺, PMBY 质量浓度 ≤ 100 mg/L; 去除 Pb²⁺, PMBY 质量浓度 ≤ 150 mg/L), 金属离子的去除率随着 BMF 投加量的增加而增加, 这是因为增加的 BMF 能够提供更多的活性位点, 使 BMF 能够借助离子键、氢键和范德华力吸附更多的金属离子, 在吸附后的颗粒之间产生架桥现象, 从而形成一种三维网状结构而沉淀下来^[10]。BMF 质量浓度较低时, 架桥不显著, 质量浓度过高时, 废水中的胶体颗粒因超负荷现象而达到再稳定, 从而导致絮凝能力下降。

3.1.3 搅拌时间对去除重金属的影响

搅拌时间也是影响絮凝效果的一个重要因素, 时间过短或过长都会影响对重金属离子的去除效果。调节模拟废水初始 pH 为 6.0, 加入 100 mg/L 的 BMF, 在 25℃、100 r/min 的条件下分别反应 10~35 min, 反应完成后分别取上清液过滤后测定剩余的 Pb²⁺、Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的质量浓度, 实验结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 随着搅拌时间的增加, Pb²⁺、Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的去除率先增加后减小。搅拌时间为 20 min 时, 3 种金属离子的去除率均达到最大值。在 20 min 以内的搅拌, 可以使絮凝剂 BMF 和金属离子充分混合, 有利于絮凝剂“吸附架桥”作用的发

挥, 提高去除率; 超过 20 min 后, 继续搅拌会破坏已经形成的絮凝体系, 导致部分重金属离子脱稳返回水溶液中, 从而降低去除率。对于 3 种金属离子的去除率, 在不同的搅拌时间下, 依然是 Pb²⁺ 的去除率最高, Cu²⁺ 的去除率次之, Zn²⁺ 的去除率相对较低。

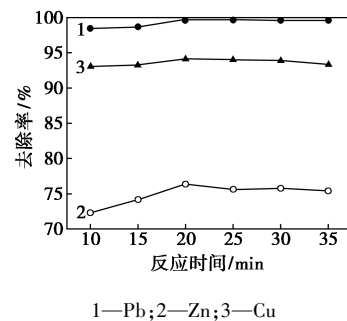


图 3 搅拌时间对去除重金属的影响

3.1.4 温度对去除重金属的影响

调节模拟废水初始 pH 为 6.0, 加入 100 mg/L BMF, 分别在 20~40℃、100 r/min 的条件下反应 20 min, 反应完成后分别取上清液过滤后测定剩余的 Pb²⁺、Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的质量浓度, 实验结果如图 4 所示。

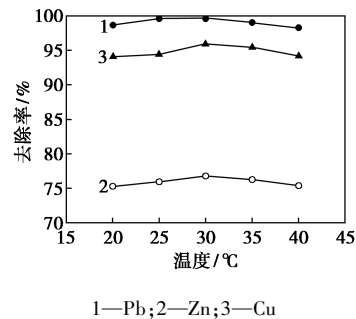


图 4 温度对去除重金属的影响

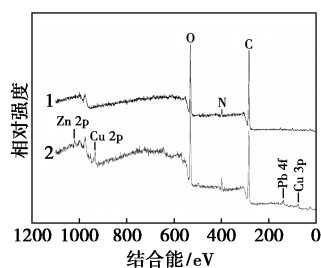
以蛋白质或肽链为主的絮凝剂受温度影响较大, 因为高温会破坏絮凝剂的分子结构, 使絮凝剂活性降低甚至丧失; 而以糖类为主的絮凝剂具有相对较好的热稳定性, 温度的变化对其絮凝活性影响不大^[11]。由图 4 可以看出, BMF 对 3 种金属离子的去除率在试验温度条件下变化不大, 说明在 20~40℃ 范围内其热稳定性较好, 当温度为 30℃ 时, Pb²⁺、Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的去除率最高, 去除率高低仍然是 $R(\text{Pb}^{2+}) > R(\text{Cu}^{2+}) > R(\text{Zn}^{2+})$ 。

3.2 絮凝机理分析

在不同条件下, $R(\text{Pb}^{2+}) > R(\text{Cu}^{2+}) > R(\text{Zn}^{2+})$, 这与离子半径有关, Pb²⁺ 的离子半径较大, 更容易通过静电吸引结合到絮凝剂上, 从而获得较高的去除

率^[12]。除此之外,根据配位理论,BMF 更容易与 d 轨道全空的 Pb^{2+} 发生配位反应^[13]。 Zn^{2+} 的去除率较低,这是因为 3 种金属离子存在竞争吸附, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 占据了 BMF 表面大量的活性位点,从而抑制了 Zn^{2+} 和 BMF 的结合。

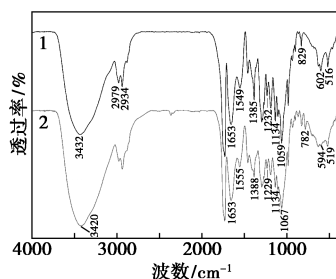
BMF 去除重金属前后的 XPS 全谱图如图 5 所示。



1—去除前;2—去除后

图 5 BMF 去除重金属后的 XPS 全谱图

从图 5 可以看出,在 BMF 去除重金属后,出现了明显的 Pb、Cu 和 Zn 的峰,表明重金属铅、铜和锌结合到了 BMF 表面。BMF 表面具体参与反应的光能团通过 FT-IR 进行分析。BMF 和重金属离子反应前后的红外光谱图如图 6 所示。



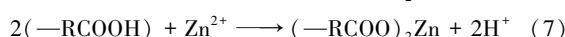
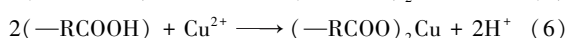
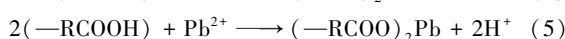
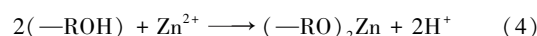
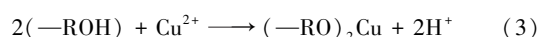
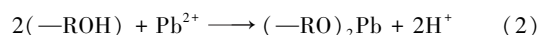
1—去除前;2—去除后

图 6 BMF 去除重金属前后的 FT-IR 光谱图

由图 6 中谱线 1 可以看出,3 432 cm^{-1} 处的峰为 O—H 和 N—H 的重叠峰,1 653 cm^{-1} 属于酰胺 I 带,是 C=O 对称伸缩振动产生的吸收峰;1 549 cm^{-1} 属于酰胺 II 带中 N—H 弯曲振动;1 232 cm^{-1} 属于酰胺 III 带中 C—N 伸缩产生的吸收峰^[14]。1 385 cm^{-1} 是 $-COO^-$ 中 C=O 的对称伸缩振动。2 934 cm^{-1} 附近为 C—H 不对称伸缩振动,此区域的吸收峰为糖类的特征峰;1 134 cm^{-1} 和 1 059 cm^{-1} 分别为多糖中的 C—O—C 和伯醇中的 C—OH 伸缩振动^[15];在 829、602 cm^{-1} 和 516 cm^{-1} 处是糖的衍生物的特征^[16]。该红外光谱分析表明,BMF 的主要成分为蛋白质和多糖。

由图 6 中谱线 2 可以看出,在 782 cm^{-1} 处出现

1 个新峰,表明 BMF 与重金属离子发生了反应。反应后,蛋白质的特征峰变化不明显,而多糖的特征峰的峰高有明显变化,表明主要参与反应的是多糖类物质,此结论和 BMF 的热稳定性相符。O—H 和 N—H 的重叠峰及 C—OH 的峰位置发生偏移,表明羟基与重金属离子形成了络合物, $-COO^-$ 中 C=O 的峰强度明显减弱,表明羧基参与了反应。其反应过程如下:



BMF 含有的羟基和羧基等极性基团增加了 BMF 的水溶性,且为重金属离子的吸附提供足够的活性位点,BMF 分子上的羟基和羧基能够与表面带有的 H^+ 以氢键的形式发生吸附。BMF 上的羟基和羧基能够与溶液中游离态的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 以化学键结合,且重金属离子和 BMF 间的静电引力使两者相互靠近,以上作用都为吸附做出了贡献。未被吸附的 BMF 的支链成为自由末端与其他分子相互架桥,使小的絮体颗粒通过网捕架桥作用最终形成较大的絮体颗粒而沉降。

4 结论

(1) 巨大芽孢杆菌生物絮凝剂 (BMF) 能够有效地同时去除水中的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} , 3 种重金属离子的去除率受 pH、BMF 质量浓度、搅拌时间和温度的影响,但温度对 3 种重金属的去除影响不大,这是由于 BMF 具有相对的热稳定性。

(2) 在不同条件下,3 种重金属离子的去除率高低顺序为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$, 与离子半径大小、重金属离子的配位轨道及 3 种重金属离子共存时存在竞争吸附有关。

(3) 通过 XPS 和 FT-IR 表征分析可知,BMF 的主要成分是蛋白质和多糖,在去除 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的过程中,起主要作用的是多糖中羟基和羧基。

(4) BMF 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的絮凝过程包括化学反应、吸附架桥、氢键和静电引力等作用。

参考文献

- [1] 魏薇.生物复合型絮凝剂去除水中重金属离子的效能及机制研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.

(下转第 96 页)

霉素酰化酶(PGA),浙江顺风海德尔公司生产。

德国布鲁克 AXS 公司生产的 QUANTAX 型扫描电子显微镜;日本 RigaKu 公司生产的 D/Max-2200PC 型 X 射线粉末衍射仪;美国 Micromeritics ASAP-2010 型自动物理吸附分析仪;美国 Lake Shore 7304 振动样品磁强计。

2 实验部分

2.1 磁性聚合物微球的制备与表征

Fe_3O_4 磁流体的制备:将 2.0 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 4.73 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 去离子水中,加热至 90℃,搅拌下滴入浓氨水至 pH 为 8~9。悬浮液在 90℃ 下熟化 30 min 后进行过滤分离,黑色固体用去离子水洗至中性后烘干,得到 Fe_3O_4 磁粉。称取一定质量的 Fe_3O_4 磁粉与甲酰胺混合,搅拌分散得到 Fe_3O_4 磁流体。将另一装有回流冷凝管、恒速搅拌器以及导气管的三颈烧瓶中,在 60℃ 恒温下加入由正庚烷与四氯乙烯混合组成的疏水性混合溶剂,搅拌下加入一定量的硬脂酸钙和 Span 60 复合表面活性剂。将上述制备的 Fe_3O_4 磁流体加入其中,搅拌一段时间后,再加入一定配比的单体 GMA、NVP 和 MBAA,搅拌 30 min 后转移至预热的悬浮介质中。在 60℃ 下分散 45 min 后,向其中加入 1.0 g AIBN,溶解 5 min 后通氮气,使反应在惰性环境下进行 5 h 后停止,微球经丙酮洗涤抽提处理后,在室温下干燥至恒重,用 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GMN}$ 表示。

多孔磁性聚合物形貌观察采用德国布鲁克

AXS 公司生产的 QUANTAX 扫描电子显微镜;物相分析采用日本 RigaKu 公司生产的 D/Max-2200PC 型 X 射线粉末衍射仪;比表面积、平均孔径及孔隙采用美国 Micromeritics ASAP-2010 自动物理吸附分析仪进行测定;磁性能由美国 Lake Shore 7304 振动样品磁强计(VSM)测定,磁场强度范围 $-1.6 \times 10^6 \sim 1.6 \times 10^6$ A/m。

2.2 PGA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GMN}$ 的制备

称取 0.06 g $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GMN}$,用去离子水溶胀 2 次,吸去水后,加入 2.0 mL 1.0 mol/L pH 7.8 磷酸盐缓冲溶液中浸泡 10 min,加入 0.2 mL PGA 溶液,并置于 30℃ 摇床中反应 48 h,制得的固定化酶用 PGA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GMN}$ 表示。磁场作用下分离固定化酶,去离子水反复洗涤直到紫外分光光度计检测不出滤液中的蛋白为止。用 1.0 mol/L pH 7.8 磷酸盐缓冲溶液浸泡并置于冰箱冷藏备用。

2.3 PGA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GMN}$ 催化合成头孢克洛与产物分析

在装有 1 mL 溶剂的反应器中加入 D-PGM 和 7-ACCA 及固定化酶 PGA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GMN}$,反应器置于一定温度的水浴摇床,控制转速为 120 r/min 进行反应。反应液经 0.45 μm 微滤膜过滤,底物和产物由装有反相 C_{18} (Venusil XBP, 4.6 mm \times 200 mm) 色谱柱的 FL2200 高效液相色谱检测。以乙酸钠缓冲溶液(50 mmol/L pH 5.0)和甲醇为流动相,二者体积比为 78:22,检测波长为 254 nm,柱温为 30℃,进样量为 10 μL ,流速为 1 mL/min。

(上接第 94 页)

- [2] Guo J, Yu J. Sorption characteristics and mechanisms of Pb(II) from aqueous solution by using biofloculant MBFR10543[J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2014, 98(14): 6431-6441.
- [3] 石春芳,冷小云.微生物絮凝剂在制药废水处理中的应用研究[J].现代化工,2015,(9):85-87.
- [4] Junyuan G, Chunping Y, Lanyan P. Preparation and characteristics of bacterial polymer using pre-treated sludge from swine wastewater treatment plant[J]. Bioresource Technology, 2014, 152(15C): 490-498.
- [5] Okaiyeto K, Nwodo U, Okoli A, et al. Studies on Biofloculant Production by Bacillus sp. AEMREG7[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2016, 25(1).
- [6] Eman Z G. Production and characteristics of a heavy metals removing biofloculant produced by Pseudomonas aeruginosa[J]. Polish Journal of Microbiology, 2012, 61(4): 281-289.
- [7] 高万超,杨朝晖,黄兢,等.微生物絮凝剂捕集 Cu(II) 的响应面优化及机理研究[J].环境工程学报,2011,5(11):2411-2416.
- [8] Subudhi S, Batta N, Pathak M, et al. Biofloculant production and biosorption of zinc and lead by a novel bacterial species, Achro-
- mobacter sp. TERI-IASST N, isolated from oil refinery waste[J]. Chemosphere, 2014, 113: 116-124.
- [9] Chen H, Zhong C, Berkhouse H, et al. Removal of cadmium by biofloculant produced by Stenotrophomonas maltophilia using phenol-containing wastewater[J]. Chemosphere, 2016, 155: 163-169.
- [10] 母哲轩,王华林,孙敏,等.微生物絮凝剂絮凝条件的响应曲面法优化[J].环境化学,2010,29(2):241-245.
- [11] 李昊.巨大芽孢杆菌絮凝剂的制备及其处理重金属废水的实验研究[D].昆明:昆明理工大学,2015.
- [12] 袁媛.自支撑地质聚合物无机膜的制备及其在废水处理中的应用[D].南宁:广西大学,2015.
- [13] 刘世念,杨梦凡,齐亮,等.重金属螯合絮凝剂 ISXA 的特性及应用研究[J].工业水处理,2016,36(7):70-74.
- [14] 王丽丽.复合型生物絮凝剂的结构和特性及去除重金属离子的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [15] 冯婧.微生物絮凝剂 MBFGA1 处理含铅废水的吸附行为及机制研究[D].长沙:湖南大学,2014.
- [16] 曹芳,余秀梅,郭娟利,等.巨大芽孢杆菌 MBFF6 产絮凝剂培养条件的优化及絮凝剂的化学性质[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2012,38(6):669-674. ■