

络合吸收脱除 NO 体系中 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的生物还原

荆国华^{1,2}, 李伟¹, 施耀¹, 周作明²

(1. 浙江大学环境工程研究所, 杭州 310027; 2. 华侨大学环境工程系, 泉州 362021)

摘要: 利用驯化得到的微生物还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的研究结果表明, 葡萄糖比乙醇和甲醇更适合于作为该体系的碳源; 由于硝酸盐在反应过程中对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的微生物还原形成抑制, 选择铵盐为微生物生长的氮源; 反应最适 pH 值范围为 6~7; 温度在 30℃~40℃ 范围之间变化, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原率相差不大, 温度大于 40℃ 以后, 还原率随温度升高而下降。碳源量和菌体接种量满足还原反应需要即可, 过量碳源或菌体接种量对还原率没有明显的促进作用。在实验考察的浓度范围内, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的生物还原符合 1 级反应动力学, 最大反应速率 $\nu_{\text{max}} = 1.3 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 半饱和速率常数 $k_m = 53.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$; 生物还原; NO_x ; 烟气脱氮

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0019-05

Microbial Reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ in the System of Nitric Oxide Removal by Metal Chelate Absorption

JING Guo-hua^{1,2}, LI Wei¹, SHI Yao¹, ZHOU Zu-ming²

(1. Institute of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027 China; 2. Department of Environmental Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ with cultivated microorganisms in the system of nitric oxide removal by metal chelate absorption was investigated. Supplemental glucose stimulates the formation of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})$ more than ethanol and methanol as the carbon sources. Ammonium salt was used to be as the nitric source instead of nitrate, which inhibits the reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ due to the competition between the two electron acceptors. The optimal pH value was from 6 to 7. The reduction percentage of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ varied little with the range of 30℃~40℃ and decreased quickly with a temperature higher than 40℃. The bio-reduction could be achieved efficiently with enough carbon source and cell inoculation. The reduction rate did not increase with adding more amount of carbon source or cell inoculation. The bio-reduction rate could be described by Michaelis-Menten equation and fitted to the first order reaction kinetics. The maximum reaction rates ν_{max} and the Michaelis constant k_m were $1.3 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ and $53.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively.

Key words: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$; bio-reduction; NO_x ; flue gas denitrification

络合吸收法是上世纪 80 年代初期在美国和日本等国得到广泛研究的一种很有应用前景的烟气同时脱硫脱氮新方法^[1~5]。它通过络合吸收剂与 NO 的快速反应将 NO 从气相转入液相, 该法特别适合于主要成分为 NO 的烟气脱氮。 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})$ 络合吸收剂具有吸收速率快、吸收容量大和价廉易得等优点, 易于实现工业化, 但该类络合吸收剂极易被烟气中的 O_2 氧化而失效, 同时络合 NO 的吸收剂也需要不断再生。目前所采用的再生方法, 如化学还原法或电还原/氧化法等都存在再生速率低、还原不彻底(还原为 N_2O)和产生二次污染等缺陷^[6~10]。

笔者提出利用微生物还原的方法, 在外加有机碳源的作用下, 使 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})$ NO 和 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 同时还原^[11~13]。有关 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})$ NO 的生物还原参见文献[14, 15], 本文主要考察驯化微生物还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的特性, 并对其还原动力学进行了初步分析。

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

NO (1%, 余为 N_2 , 浙江省气体站提供), Na_2EDTA (99%), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), 乙醇 (95%), 葡萄糖 (99.5%), 其它试剂均为分析纯。

1.2 微生物来源

实验所用的微生物为前期实验中经 NaNO_3 富集培养后的菌种。

1.3 培养基和培养条件

基础培养基的组成为 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): 碳源 2 500, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 000, KH_2PO_4 625, 氮源 500, Na_2SO_3 70, MgSO_4 100, CaCl_2 2, MnSO_4 0.5,

收稿日期: 2004-12-08; 修订日期: 2005-04-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20176052)

作者简介: 荆国华 (1975-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为废气治理新技术和环境生物技术, E-mail: zhoujing @hqu.edu.cn

Na_2MoO_4 0.1, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1. 实验用水为煮沸后在 N_2 保护下冷却的去离子水.

驯化时,取 10 mL 菌种接种于含 100 mL 基础培养液的培养瓶中,用 N_2 驱氧并水封,置于恒温摇床中振荡培养.培养温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$,摇床转速为 $140\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加入 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值为 $6\sim7$.每 6 d 更换 1 次培养液, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度为 $12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,驯化 30 d.

1.4 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 微生物还原实验

将经过驯化的活性污泥离心分离 ($5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 15 min,收集菌体,用 $1625\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot3\text{H}_2\text{O}$ KH_2PO_4 缓冲液洗涤 3 次,将菌体配成上述缓冲液的菌悬液待用.

吸取定量菌液于 250 mL 培养瓶中,加入无机培养液和 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 吸收液,调节 pH 值为 6.5 (除考察 pH 影响实验).通 N_2 驱氧后密封,放入转速 $140\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的摇床中振荡培养,温度恒定为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ (除考察温度影响实验).每隔一定时间取样分析 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度,并同时考察空白对照实验.

1.5 分析方法

$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})$ 的测定采用林菲洛琳法,亚硝酸盐的测定采用对氨基苯磺酸法,菌体量的测定采用干重法.

2 结果与讨论

2.1 碳源的选择

微生物还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 时,需要外加碳源提供电子供体和能源.由于微生物种类不同,它们对碳源的选择性也不一样,不同碳源种类将直接影响微生物的生长和还原能力,因此对微生物驯化之前首先需要进行碳源的选择.以最常用的葡萄糖、甲醇和乙醇作为碳源进行实验,用量为 $2500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.将经过 NaNO_3 选择性富集培养的微生物菌种接种到含 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的培养基中,连续 5 d 每间隔 24 h 测定一次还原率,结果如图 1 所示.

图 1 可以看出,葡萄糖为碳源时对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的还原效果最好,反应 3 d 以后, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度下降 1/2 以上,还原率达到 53.4%,随后还原率增加趋缓;乙醇还原效果次之,甲醇不太适合于作为该还原体系的碳源,反应 5 d 对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的还原率也只有 17.8%.

2.2 氮源的选择和微生物的驯化

在微生物培养过程中,需要外加氮源才能使其

生长.因此,在对铁还原菌驯化以前,需要进行氮源的选择,以 NaNO_3 和 NH_4Cl 为氮源,葡萄糖为碳源进行实验.结果表明,以 NH_4Cl 为氮源时,24 h 后可测出溶液中有 Fe^{2+} 存在,但以 NaNO_3 为氮源的培养液中,同一时间内没有测出 Fe^{2+} ,而测出 NO_2^- .连续测定 5 d,前者的 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原率逐渐增大,而后者只检测到微量的 Fe^{2+} .由于硝酸盐和 Fe^{3+} 是竞争性的电子受体,硝酸盐存在时微生物将优先将其还原,从而制约了微生物还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的性能.故在 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原菌的培养和驯化过程中,加入 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 作为唯一氮源.但由于添加氮源后会使溶液 pH 值下降较快,从而使还原率比不加氮源时低,因此在考察微生物还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的实验过程中均不加氮源.

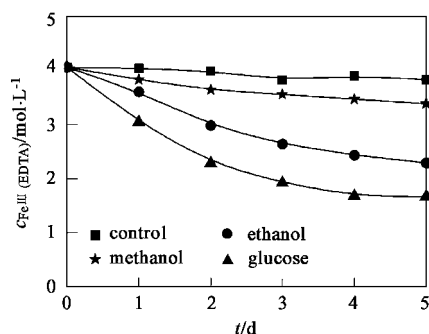


图 1 不同碳源下 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的生物还原

Fig. 1 Bio-reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ with different carbon sources

图 2 为驯化过程中微生物平均还原速率 $\bar{v}_{\text{av}}$ [单位时间内还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的平均量, $\text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$] 随驯化时间的变化情况.在驯化初始阶段,还原速率较低,随着驯化时间的延长, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原菌在溶液中逐渐生长并不断得到驯化,还原率增长很快,驯化一定时间以后,还原率基本不再增加.

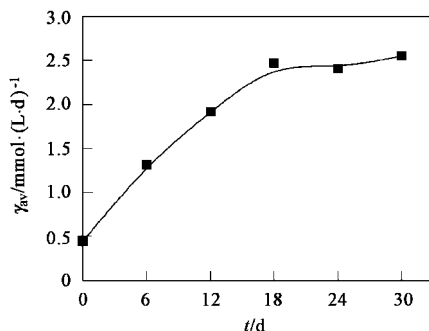


图 2 平均还原速率与驯化时间的关系

Fig. 2 Relationship between average reduction rate and cultivation time

2.3 影响还原率的因素

微生物的还原过程受很多因素的影响,主要有碳源添加量、菌体接种量、pH 值、温度等,下面分别考察这些因素对微生物还原性能的影响.

2.3.1 碳源添加量的影响

实验以葡萄糖为碳源,菌体接种量 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,考察了碳源添加量对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原的影响,结果如图 3 和图 4 所示.

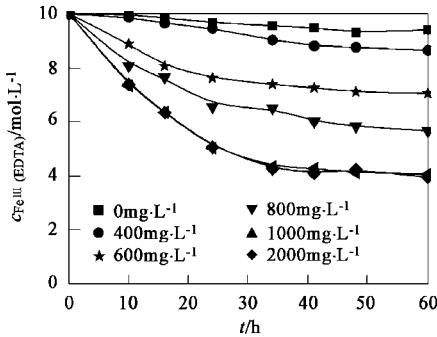


图 3 碳源量对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原的影响

Fig.3 Effect of the amount of carbon source on bio reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$

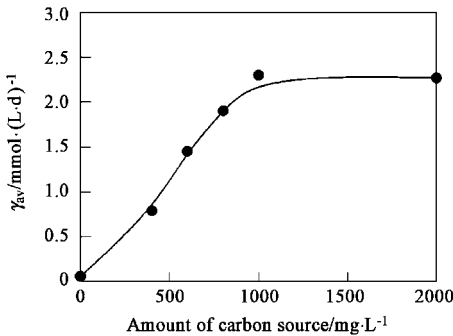


图 4 碳源量对还原速率的影响

Fig.4 Effect of the amount of carbon source on bio reduction rate of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$

从图 3 中 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度的变化来看,在较低碳源用量下, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度随碳源量的增加而下降较快;当碳源量大于 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度随时间变化曲线基本重合,并且在各种碳源量下,反应一段时间以后基本保持在恒定浓度,不能够被完全还原.分析其原因可能是因为还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 时,会造成溶液 pH 值的下降,从而影响了微生物的还原活性,不能将 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 完全还原.从图 4 中还原速率的变化来看,当碳源用量小于 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,还原速率随碳源用量的增加

而增加,大于 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,还原速率基本保持不变.说明外加碳源量过低,不能满足还原需要,达到一定添加量以后,再增加对还原过程也没有促进作用.从经济的角度出发,外加碳源只要能满足需要即可.

2.3.2 菌体接种量的影响

图 5 为在碳源添加量为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验条件下,菌体接种量对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原的影响.

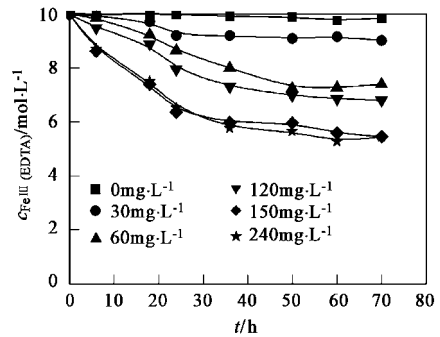


图 5 菌体接种量对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原的影响

Fig.5 Effect of amount of cell inoculation on bio reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$

从图 5 可以看出,在还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的过程中,接种量的多少直接影响 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的还原率,并且不会随着反应时间的延长而加快.接种量小于 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,接种量越少,还原效率越低,当接种量大于 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后,还原曲线基本重合.

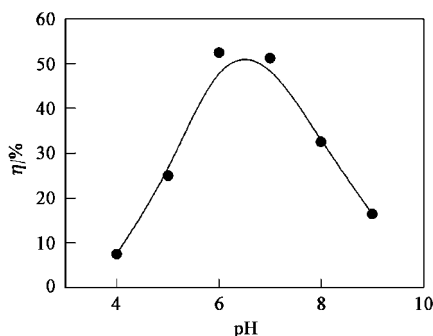
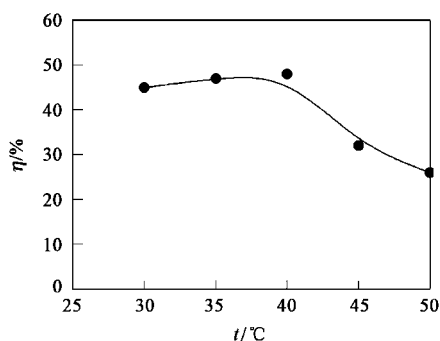
2.3.3 pH 值和温度的影响

pH 值和温度等环境因子对微生物生长和络合物的还原都有很大影响.反应液 pH 值或者环境温度如果超过了微生物反应酶的适应范围,就会引起微生物原生质膜的电荷变化,影响微生物对营养物质的吸收和酶的活性,从而影响微生物酶促反应的速率.实验在碳源添加量和菌体接种量分别为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,分别考察了 pH 值和温度对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原的影响.图 6 和图 7 为不同 pH 和温度下反应 24 h 后络合物的还原率.

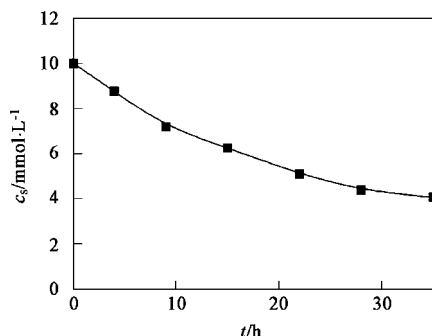
从图 6 可以看出, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的还原率在 pH 值 4~6 范围内随 pH 值增大而升高.当 pH 值大于 7 以后,还原率急剧下降.图 7 表明,当温度在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内变化时,对微生物还原性能的影响不大, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的还原率基本恒定;当温度大于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原率随温度升高而下降.

2.4 动力学分析

从前面实验中可知,在一定 pH 和温度下,当微

图 6 pH 值对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原的影响Fig. 6 Effect of pH on bio-reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 图 7 温度对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原的影响Fig. 7 Effect of temperature on bio-reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$

生物量和碳源量达到一定值以后,生物还原速率只与 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度有关.因此在 pH 值和温度恒定、碳源量和微生物量充足的实验条件下,将定量微生物加入不含培养液的 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 溶液中,加入磷酸盐缓冲液平衡反应过程中的 pH 值变化,测定其浓度 c_s 随时间 t 的变化曲线来进行动力学分析.实验在碳源量为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,菌体接种量为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 值为 7.0,温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行,结果如图 8 所示.

图 8 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度随时间变化Fig. 8 Bio-reduction process of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$

下面根据实验结果和生物反应理论^[16]分析 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的还原动力学. $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的生物还原实质上是一系列酶促反应,对于同一体系的菌体,酶浓度与细菌浓度成正比,并且当生物量达到一定程度后,再生速率不再随细菌浓度的增加而变化.本实验反应过程中不加培养基,微生物不生长,总量假定保持不变,且还原活性不发生变化.因此,反应速率可用 Michaelis-Menten 方程来描述:

$$V = -\frac{dc_s}{dt} = \frac{V_{\max} \cdot c_s}{k_m + c_s} \quad (1)$$

式中, V 、 $V_{\max}$:分别为反应速率和最大还原反应速率, $\text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$; k_m :米氏常数, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; c_s 、 $c_{s,0}$:分别为 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的浓度和初始浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; t :反应时间, h.

根据式(1),结合 $t=0$ 时, $c_s = c_{s,0}$ 的初值,可积分得到(2)式:

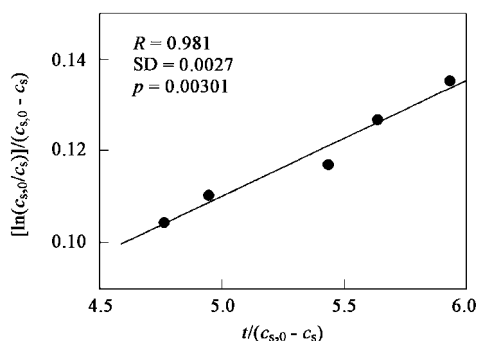
$$V_{\max} t = (c_{s,0} - c_s) + k_m \ln(c_{s,0}/c_s) \quad (2)$$

可改写为:

$$\frac{\ln(c_{s,0}/c_s)}{(c_{s,0} - c_s)} = \frac{V_{\max}}{k_m} \frac{t}{(c_{s,0} - c_s)} - \frac{1}{k_m} \quad (3)$$

将图 8 中的 c_s-t 数据代入式(3),以 $\frac{\ln(c_{s,0}/c_s)}{(c_{s,0} - c_s)}$ 与 $\frac{t}{(c_{s,0} - c_s)}$ 对应作图(图 9),可得到线性拟合关系,其方程为:

$$\frac{\ln(c_{s,0}/c_s)}{(c_{s,0} - c_s)} = 0.0251 \frac{t}{(c_{s,0} - c_s)} - 0.0187 \quad (4)$$

图 9 $[\ln(c_{s,0}/c_s)]/(c_{s,0} - c_s)$ 与 $t/(c_{s,0} - c_s)$ 的关联Fig. 9 Relationship between $[\ln(c_{s,0}/c_s)]/(c_{s,0} - c_s)$ and $t/(c_{s,0} - c_s)$

与式(3)对照,求得: $k_m = 53.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $V_{\max} = 1.3\text{ mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$.

式(3)中当 $c_s \ll k_m$ 时, $V = V_{\max} \cdot c_s / k_m$,还原过程为 1 级反应, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 还原反应速率常数 k_1

$= \gamma_{\max} / k_m = 0.0251 \text{ h}^{-1}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度与时间的关系式: $\ln c_S = \ln c_{S,0} - 0.0251 t$, 将图 8 中 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 浓度随时间变化曲线直接拟合得到 1 级反应速率常数为 0.0280 h^{-1} , 相对误差为 11.6%。因此在实验考察浓度范围内, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的生物还原符合 1 级反应动力学。

3 结论

(1) 在外加适宜碳源条件下, 利用驯化的微生物还原 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 是可行的。所考察的碳源中, 以葡萄糖为碳源时还原效果较好。

(2) 生物还原的适宜 pH 值和温度范围分别为 6 ~ 7 和 $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$, 碳源用量和菌体接种量只要能满足还原需要即可, 过量碳源或接种量对还原过程没有促进作用。

(3) 实验考察浓度范围内, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ 的生物还原符合 1 级反应动力学, 最大反应速率 $\gamma_{\max} = 1.3 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 半饱和速率常数 $k_m = 53.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Shi Y, Littlejohn D, Chang S G. Kinetics of NO absorption in aqueous iron(II) bis(2,3- dimercapto-1- propanesulfonate) solution using a stirred reactor[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996, **35**(5): 1668 ~ 1672.
- [2] Shi Y, Littlejohn D, Kettler P B, Chang S G. Removal of nitric oxide from flue gas with iron thiochelat aqueous solution in a turbulent contact absorber[J]. Environmental Progress, 1996, **15**(3): 153 ~ 158.
- [3] Shi Y, Littlejohn D, Chang S G. Integrated tests for removal of nitric oxide with iron thiochelat in wet flue gas desulfurization systems[J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(11): 3371 ~ 3376.
- [4] Harriott P, Smith K, Benson L B. Simultaneous removal of NO and SO₂ in packed scrubbers or spray towers[J]. Environmental Progress, 1993, **12**(2): 110 ~ 113.
- [5] Sada E, Kumazawa H, Hikosaka H. A kinetics study of absorption NO into aqueous solution of Na₂SO₃ with added Fe(II)-EDTA[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundament, 1986, **25**(3): 386 ~ 390.
- [6] Narita E, Sato T, Ikari M, Okabe T. Formation of hadroxylamidobis(sulfate) iron by the absorption of NO in aqueous solution of Na₂SO₃ containing Fe(II)-EDTA complex[J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1984, **23**(2): 262 ~ 268.
- [7] Sada E, Kumazawa H, Machida H. Absorption of dilute NO into aqueous solution of Na₂SO₃ with added Fe^{II} NTA by Na₂SO₃ [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1987, **26**: 2016 ~ 2019.
- [8] Pham E K, Chang S G. Removal of NO from flue gases by absorption to an Iron(II) thiochelat complex and subsequent reduction to ammonia[J]. Nature, 1994, **369**: 139 ~ 141.
- [9] Chang S G, Littlejohn D, Shi Y. Metal Regeneration of Iron Chelates in Nitric Oxide Scrubbing[P]. US: 5658545, 1997.
- [10] Shi Y, Wang H, Chang S G. Kinetics of NO absorption in aqueous iron (II) thiochelat solution[J]. Environmental Progress, 1997, **16**(4): 301 ~ 306.
- [11] Jing G H, Li W, Shi Y, Ma B Y, Tan T E. Regeneration of NO chelat absorption solution by two newly isolated heterotrophic bacterium strains [J]. Journal of Zhejiang University Science, 2004, **5**(4): 432 ~ 435.
- [12] Jing G H, Li W, Shi Y, Ma B Y, Tan T E. Microbial reduction of Fe^{II} (EDTA) NO in nitric oxide removal with ferrous chelat absorption[A]. In: Zeng G M, Huang G, Yang Z, Jiang Y, Liu H, Catania P. Energy and Environment —— A World of Challenges and Opportunities[C]. Changsha: Press of Hunan University, 2003. 655 ~ 659.
- [13] 李伟, 施耀, 荆国华, Chang S G. A novel approach for simultaneous reduction of Fe^{II} (EDTA) NO and Fe^{III} (EDTA) using microorganisms[J]. 化工学报, 2003, **54**(9): 1340 ~ 1342.
- [14] 荆国华, 施耀, 李伟, 马碧瑶, 谭天恩. 假单胞菌 DN1 再生 NO 络合吸收液的特性[J]. 环境科学, 2004, **25**(4): 174 ~ 176.
- [15] 荆国华, 李伟, 施耀, 谭天恩. Fe^{II} (EDTA) 络合吸收 NO 体系中吸收液的生物再生[J]. 高校化学工程学报, 2004, **18**(3): 351 ~ 356.
- [16] 山根恒夫著. 苏尔馥, 胡章助译. 生物反应工程[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989.