

多粘类芽孢杆菌 GA1 所产絮凝剂的絮凝性能研究及机理探讨

阮敏, 杨朝晖*, 曾光明, 熊丽娟, 陶然, 王荣娟, 刘有胜

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要:采用正交絮凝、粒度检测及电镜扫描考察了多粘类芽孢杆菌 GA1 所产絮凝剂(MBFGA1)对高岭土溶液、土壤悬浊液、洗煤废水及垃圾渗滤液 4 种废水的絮凝性能, 并利用蒽酮试验和红外光谱对絮凝剂成分进行了初步鉴定。在正交絮凝实验获得的最佳絮凝条件下, 絮凝剂对高岭土溶液、土壤悬浊液、洗煤废水和垃圾渗滤液的絮凝率分别高达 99.53%、99.50%、98.2% 和 75.60%, 絮体沉降速度分别为 0.03 m/s、0.025 m/s、0.025 m/s 和 0.005 m/s; 土壤悬浊液中颗粒絮凝后平均粒径增大且大于 10 μm , 其余 3 种废水中颗粒平均粒径减小且小于 10 μm ; 电镜扫描结果显示, 絯凝前后废水颗粒的形态均从棱角分明转变为包埋的无棱角; EDTA、HCl 以及尿素检验发现 4 种颗粒与絮凝剂分子间靠离子键结合; 蒽酮反应及红外光谱结果显示该絮凝剂为含有较多羟基及羧基等官能团的多糖大分子。实验结果表明絮凝剂对高颗粒物浓度废水有很好的处理效果, 其絮凝机理主要是吸附架桥作用。

关键词:微生物絮凝剂; 絯凝因素; 粒度分析; 絯凝机理; 吸附架桥

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2336-06

Flocculating Capability and Mechanism of Bioflocculant Produced by *Paenibacillus polymyxa* GA1

RUAN Min, YANG Zhao-hui, ZENG Guang-ming, XIONG Li-juan, TAO Ran, WANG Rong-juan, LIU You-sheng

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: MBFGA1, which was produced by *Paenibacillus polymyxa* GA1, was used to investigate its flocculating capability in the following waste water, the liquid of kaolin, soil suspended liquid, coal-washing wastewater and the landfill leachate with orthogonal experiments, the inspection of granularity and the scanning electron microanalysis. Meanwhile the anthrone reaction and infrared spectrum are also applied to identify its main component. In the optimal flocculating conditions obtained from the orthogonal experiments, the flocculating rates of the liquid of kaolin, soil suspended liquid, coal-washing wastewater and the landfill leachate were 99.53%, 99.50%, 98.2% and 75.60%, respectively, and the sedimentation velocities of the above four kinds of flocculants were 0.03 m/s, 0.025 m/s, 0.025 m/s and 0.005 m/s, respectively. In addition, the distribution of granularity has changed after flocculation. The size of the average granularity of soil became bigger after flocculation, and reached over 10 μm , but for the other three kinds of granularity just the opposite phenomenon has occurred, and their sizes were all less than 10 μm . From the photos of scan electron microanalysis of four types of granules, it could be drawn that there were no obvious differences in the appearance. It was the same adsorptive mode between MBFGA1 and different flocculating particles, that is the function of electrovalent bond, tested by EDTA, HCl and urea. The main component of MBFGA1 was polysaccharide, which was determined by anthrone reaction, and it contained a lot of carboxyl and hydroxyl groups examined by infrared spectrum analysis. From the above results, it could be presumed that MBFGA1 can be the best flocculant for the granule-highly-concentrated waste water and the dominative flocculating mechanism of the flocculant was mechanism of adsorption-bridge.

Key words: microbial flocculants; flocculating factor; granularity analysis; flocculating mechanism; adsorption-bridge

微生物絮凝剂(microbial flocculants, MBF)是一类在微生物生长过程中分泌的具有絮凝活性的天然高分子物质, 因其无毒、无二次污染、可生物降解的特性引起了研究者的广泛关注^[1]。目前微生物絮凝剂的研究主要集中在生产成本的降低、产量和絮凝性能的提高以及絮凝机理等方面^[2~18], 其中絮凝机理的研究在控制最佳絮凝条件, 充分发挥絮凝能力方面有极其重要的作用。至今在絮凝机理的研究中已取得重要进展, 提出了如“吸附架桥”、“电中和作用”和“Butterfield 粘质假说”等一系列学说^[19,20]。

此前在对絮凝机理的研究中多以分析絮凝剂分子的化学成分、分子结构及官能团作为切入点, 而从絮凝对象的特性、絮凝因素和结合絮凝剂分子的性质出发进行探讨絮凝机理的研究尚未见报道。本研

收稿日期: 2006-11-28; 修订日期: 2007-02-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50478053); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB724203); 湖南省自然基金重点项目(05JJ2004); 湖南省自然基金一般项目(04JJ3004); 湖南省科技计划重点攻关项目(05FJ3001)

作者简介: 阮敏(1979~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物技术及废水处理, E-mail: maggie_rm@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yzh@hnu.cn

究通过 1 株多粘类芽孢杆菌 GA1 所产微生物絮凝剂对 4 种废水絮凝性能的对比、颗粒粒径分布变化以及颗粒外观形态变化的情况,结合絮凝剂分子的成分分析,由此探讨 MBFGA1 的絮凝机理,以期为 MBFGA1 在实际废水处理中开拓广阔的应用前景.

1 材料与方法

1.1 菌种来源

实验所用菌种为杨朝晖等^[11]采用的常规细菌分离方法,从岳麓山土壤中筛选出的 1 株高效产絮凝剂微生物,菌株编号为 GA1,经 16S rDNA 序列(GenBank 序列登陆号 DQ166375)分析鉴定为多粘类芽孢杆菌,命名为 *Paenibacillus polymyxa* GA1. 菌种保藏号 CCTCC NO: M206017.

1.2 絮凝剂的提取及纯化

将 GA1 菌株以分段培养法^[11]培养得到的发酵液,以 $4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min(Beckman Coulter, USA),离心后去菌体,上清液用 2 倍体积预冷乙醇提取得到沉淀,将其放置在冰箱中过夜后离心分离. 沉淀物用乙醇再提取和纯化 2~3 次,最后将沉淀在真空中冷冻干燥,得到絮凝剂的粗产品.

1.3 实验废水来源及配制

(1)高岭土溶液 用蒸馏水配制成 5 g/L 高岭土溶液,搅拌后静置 1 h,得上层稳定悬浮溶液, D_{550} 为 1.770.

(2)土壤悬浊液 用蒸馏水配制成 250 g/L 溶液,搅拌后静置 1 h,上层稳定悬浊液($\text{pH} = 6.64$, D_{550} 为 2.010).

(3)洗煤废水^[21] 煤样取自某锅炉房,破碎研磨后过 180 目筛网得到煤粒,用蒸馏水配制成 5 g/L 溶液,搅拌后静置 1 h,得到上层稳定的悬浊液层($\text{pH} = 6.60$, D_{550} 为 1.620).

(4)垃圾渗滤液 取自某垃圾填埋场渗滤液收集池.原水水质 pH 为 7.54, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 458.6 mg/L, COD 为 6 066.5 mg/L. 取其稳定的上层废水,测得 D_{550} 为 1.032.

1.4 絮凝效果的表征

取一定体积水样于 100 mL 比色管,加入 10% (质量分数) CaCl_2 2 mL 和离心去菌体后的发酵液 1 mL,用 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L HCl 调节 pH 值至设定的值,然后加蒸馏水至 100 mL,盖上磨口塞,将比色管作 10 次上下自然翻转,转速以每次翻转时气泡上升完毕为准,翻转结束后,静置 10 min. 从比色管

50 mL 处取澄清液,分光光度法测定 D_{550} . 以不加发酵液的原水样其它条件相同的实验作为对照,测得对应澄清液的光密度 (D_{550}),见絮凝率计算公式(1)^[17]:

$$\text{FR} = (b - a)/b \times 100\% \quad (1)$$

式中, FR 为絮凝率; a 为样本实验中澄清液的 D_{550} ; b 为对照实验中澄清液的 D_{550} .

1.5 絮凝因素最佳值的确定

选取 CaCl_2 的投加量、离心去菌体后发酵液(以下简称发酵液)的投加量及絮凝 pH 值作为考察的 3 个因素,通过单因素实验,确定每个因素的 3 个水平. 通过选用正交表 $L_9(3^4)$ 设计实验方案,得到各因素最佳絮凝值.

1.6 絮凝前后废水颗粒粒度变化

将最佳条件下絮凝后静置 10 min 的废水上清液以及原废水溶液,在 CIS-100 粒度分析仪(Ankersmid, Netherland)选取激光通道,测定废水颗粒物浓度及废水絮凝前后颗粒粒度分布变化.

1.7 废水絮凝颗粒形态变化扫描电镜分析

将废水絮凝前颗粒与絮凝后得到的沉淀物质,在 -40°C 下冷冻干燥成粉末后,用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(JEOL, Japan)扫描作形态变化对比分析.

1.8 絮凝剂 MBFGA1 成分分析

用蒽酮法检验絮凝剂粗品的主要成分,絮凝剂粗品透析后得到精产品,用 WQF-410 红外光谱扫描(ANALECT, America)分析絮凝剂分子中的特征官能团.

2 结果与分析

2.1 MBFGA1 对 4 种废水絮凝的性能对比

2.1.1 4 种废水最佳絮凝条件对比

选择发酵液投加量、 CaCl_2 投加量及絮凝 pH 值 3 者作为絮凝影响因素考察对象,4 种废水通过单因素实验确定 3 个水平,分别做正交实验,结果见表 1.

表 1 $L_9(3^4)$ 絮凝条件的正交实验结果¹⁾

Table 1 Results of orthogonal experiments by $L_9(3^4)$

废水类型	第一影响因 素及最佳值	第二影响因 素及最佳值	第三影响因 素及最佳值	最佳絮凝 效率/%
高岭土溶液	$C = 8.0$	$B = 0.5\ \text{mL}$	$A = 1.0\ \text{mL}$	99.53
土壤悬浊液	$A = 1.5\ \text{mL}$	$C = 7.8$	$B = 0.5\ \text{mL}$	99.50
洗煤废水	$A = 1.0\ \text{mL}$	$B = 0.5\ \text{mL}$	$C = 8.0$	98.20
垃圾渗滤液	$C = 8.5$	$B = 0.6\ \text{mL}$	$A = 1.5\ \text{mL}$	75.60

1) A 代表发酵液的投加量, B 代表 CaCl_2 的投加量, C 代表絮凝 pH 值

由表 1 结果可看出,絮凝各影响因素在不同废水絮凝过程中发挥的作用不尽相同,高岭土溶液与垃圾渗滤液受 pH 值影响最大,而发酵液的投加量在处理土壤悬浊液和洗煤废水中起着主导因素。此外,絮凝剂对 4 种废水的处理效果差异亦较大,其中对高岭土溶液絮凝效果最佳,絮凝率高达 99.53%;对垃圾渗滤液的絮凝率仅为 75.60%,但该絮凝效果已达到目前报道的最佳处理效果^[22];实验中絮凝剂处理高岭土溶液与洗煤废水的用量仅为 1.0 mL,且对两者的处理效率均高于 98%,表明该絮凝剂在废水处理中具有很好的推广使用价值。

2.1.2 絮体沉降速度与沉淀物紧实度的对比分析

废水絮凝时絮体的沉降速度决定废水停留时间,沉淀物的紧密程度对后续处理工艺影响很大,因此有必要对絮体大小、沉速及泥饼紧实度进行考察。表 2 为 4 种废水在絮凝最佳条件下,絮凝现象的对比结果。

表 2 4 种废水絮凝现象对比

Table 2 Comparison of particle flocculating in 4 types of wastewater

废水类型	絮体大小 /mm	沉降速度 /m·s ⁻¹	泥饼密实度
高岭土溶液	2~6	0.03	密实,不泛起
土壤悬浊液	1~6	0.025	密实,不易泛起
洗煤废水	1~4	0.025	密实,不易泛起
垃圾渗滤液	1~3	0.005	松散,易泛起

表 2 结果表明,发酵液对高岭土溶液、土壤悬浊液以及洗煤废水絮凝沉速很快,速度均高达 0.025 m/s 形成的絮体大且沉淀物紧实;但对垃圾渗滤液的絮凝明显不及前 3 种废水。此外,经 CIS-100 粒度分析仪测定 4 种废水颗粒浓度结果发现,高岭土溶液颗粒物浓度最大,其次为洗煤废水及土壤悬浊液,垃圾渗滤液的颗粒物浓度最低。结合 2.1.1 实验结果,说明发酵液较适合处理颗粒物浓度较高的废水,且处理后沉淀物利于泥水分离,由此可简化实际废水处理的工序及降低处理成本。而垃圾渗滤液为垃圾在填埋处理过程中降解后产生的高浓度有机废水,废水中溶解性有机物质较多且富含纤维状或丝状物质,颗粒物成分含量较少,可被絮凝剂吸附的固体物质数量不多,故絮体沉速慢、沉淀物松散含水率高,不利于泥水分离,在废水处理中不可取。

2.1.3 pH 值与絮凝性能的关系

pH 值是絮凝过程中重要因素,它对胶体或颗粒表面电荷的 Zeta 电位、絮凝剂的性质和作用有较大影响。图 1 为 4 种废水絮凝过程中初始 pH 值、

发生絮凝的 pH 值以及最佳絮凝状态的 pH 值 3 种状态的 pH 值对比结果。

从图 1 可看出,废水初始 pH 值越高,发生絮凝及最佳絮凝状态时 pH 值亦随之增大,絮凝剂在偏碱性条件下发生絮凝作用。絮凝过程中 pH 值与废水颗粒表面电荷状况存在相关性,高岭土、土壤以及煤颗粒的等电点(IEP)均在 5.0 以下,故初始 pH 状态下三者的颗粒均带负电荷,由三者初始状态 pH 值差异,得到初始状态下高岭土颗粒物所带负电荷电量大于煤颗粒与土壤颗粒,从 2.1.1 结果可知絮凝剂对高岭土溶液的处理效果最佳,可见颗粒带负电荷荷电的量越大,絮凝效果越佳。此外,由于垃圾渗滤液成分的复杂性,在此不作对比分析,有待于今后实验中深入研究。

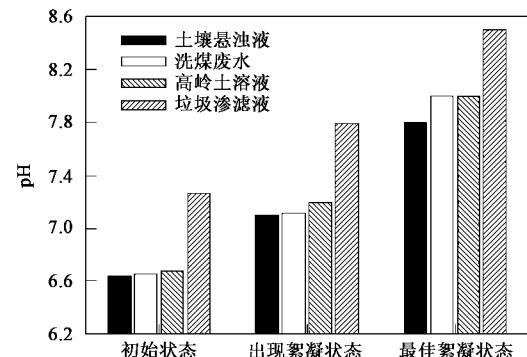


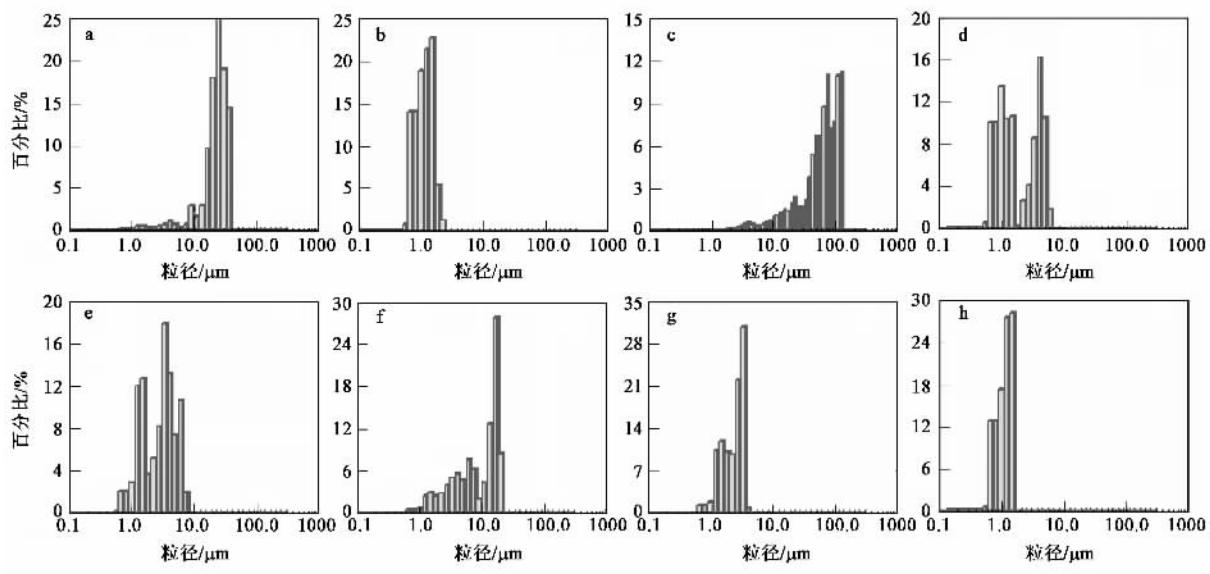
图 1 初始状态、出现絮凝状态和最佳絮凝状态下 pH 值对比

Fig. 1 Comparison of pH range in conditions of the initial, emergent and optimized flocculation

2.2 絮凝前后废水颗粒粒度变化的对比分析

为考察絮凝剂分子作用后各废水颗粒粒径变化情况,经粒度分析仪测定得到的结果见图 2。

由图 2 可见,经絮凝剂处理后各废水溶液中颗粒粒径分布均有显著变化;值得注意的是高岭土溶液、洗煤废水及垃圾渗滤液颗粒的平均粒径在絮凝后均明显下降,且絮凝后平均粒径均小于 10 μm,而土壤悬浊液的粒径在絮凝后显著上升,且絮凝后平均粒径大于 10 μm。结合 2.1.2 的结果笔者认为,絮凝剂分子在溶液中克服了颗粒间相互作用的引力后,粒径较大的颗粒被吸附在絮凝剂分子活性位点上形成网状絮体,并由重力作用迅速下沉;而土壤颗粒粒径是 4 种颗粒中最小的,絮凝后形成的部分絮体由于过大的浮力作用未能下沉停留在溶液中,故出现土壤悬浊液絮凝后粒径增大现象。该结果直观上显示了絮凝剂的作用机理为絮凝剂分子与颗粒间的吸附架桥作用。



a、e 分别为高岭土溶液絮凝前后粒径分布; b、f 分别为土壤悬浊液絮凝前后粒径分布;

c、g 分别为洗煤废水絮凝前后粒径分布; d、h 分别为垃圾渗滤液絮凝前后粒径分布

图 2 4 种废水颗粒絮凝前后粒径分布对比

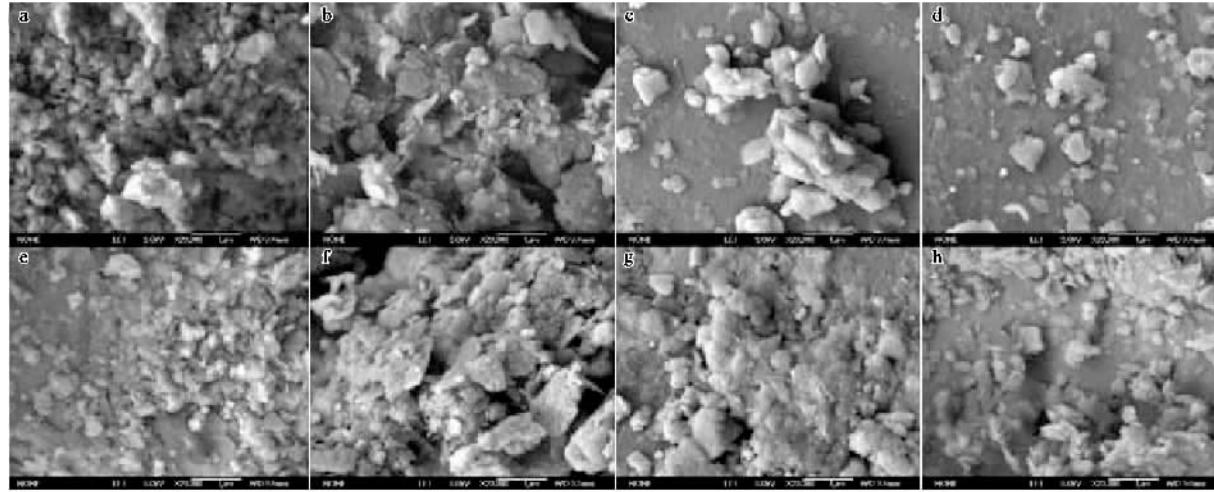
Fig. 2 Changes of four types of granules before and after flocculation

2.3 废水颗粒絮凝前后的形态结构变化分析

将 4 种废水絮凝前后的颗粒经电镜扫描得到如图 3 所示的电镜照片.

由图 3 可见, 在相同放大倍率下絮凝前 4 种颗粒均为颗粒间松散、不规则且有棱角的形状; 絮凝后

絮凝剂以其巨大的层网状将颗粒紧包埋在其中, 吸附了大量颗粒的絮凝剂分子间相互搭桥结合更多颗粒形成紧实光滑、体积更大的团块. 电镜扫描结果进一步显示了絮凝剂对颗粒絮凝作用的机理主要表现为吸附架桥作用.



a 与 e 分别为高岭土絮凝前与后的照片; b 与 f 分别为土壤颗粒絮凝前与后的照片;

c 与 g 分别为媒颗粒絮凝前与后的照片; d 与 h 分别为垃圾渗滤液絮凝前与后的照片

图 3 4 种废水颗粒絮凝前与絮凝后颗粒在倍率为 20 000 的扫描电镜照片

Fig. 3 Scan electron microanalysis of four types of granules before and after flocculation($\times 20\,000$)

2.4 絮凝剂与溶液中颗粒之间结合键的检验结果对比分析

高分子絮凝剂本身具有的活性官能团, 可与胶体或微粒发生吸附桥连作用形成絮体, 通过化学方

法来检验可初步判断絮凝剂与颗粒之间的结合键. 笔者采用 EDTA、HCl 及尿素 3 种化学试剂对沉淀物进行检验, 表 3 为检验结果.

表 3 的检验结果表明, 4 种溶液的絮凝沉淀物

表 3 不同化学试剂处理后的沉淀物状况

Table 3 Effect of additives on flocculation

废水类型	加 EDTA	加 HCl	加尿素
高岭土溶液	絮体完全解絮	絮体完全解絮	无明显解絮现象
土壤悬浊液	絮体完全解絮	絮体完全解絮	无明显解絮现象
洗煤废水	絮体完全解絮	絮体完全解絮	无明显解絮现象
垃圾渗滤液	絮体完全解絮	絮体完全解絮并有气体产生	无明显解絮现象

均对 EDTA 和 HCl 非常敏感,但对尿素不敏感。由于尿素可以和颗粒间形成氢键,从而破坏絮凝剂与颗粒间的氢键;而 EDTA 和 HCl 能够强烈破坏絮凝剂与颗粒间的离子键使絮体发生解絮现象。由此可初步推断絮凝剂与颗粒之间的结合方式为离子键。

2.5 絮凝剂 MBFGA1 成分分析

絮凝剂在蒽酮试验中溶液中出现蓝绿色环,初步表明絮凝剂成分中含有糖。为进一步考察絮凝剂成分,将透析提纯后的絮凝剂产品用红外光谱仪进行扫描分析,结果见图 4。

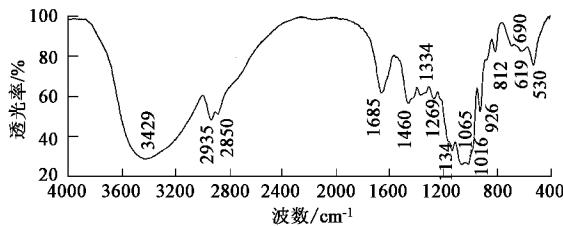


图 4 MBFGA1 的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra photo of MBFGA1

图 4 是较典型的多糖红外光谱图,与蒽酮试验反应结果相吻合。絮凝剂在 2935 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的吸收,是 C—H 不对称伸缩振动的结果,此区域的吸收峰是糖类的特征吸收峰; 3429 cm^{-1} 为一宽吸收峰,为糖环中的—OH 和 N—H 振动所致,说明分子内存在氢键; 1685 cm^{-1} 处的吸收峰为多糖羧基上 C=O 伸缩振动的体现;此外, 1269 cm^{-1} 、 1134 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 和 1016 cm^{-1} 为多糖环中醚的 C—O 特征吸收峰。由此可判断该絮凝剂主要成分为多糖,糖分子中含羟基和羧基,增加了絮凝剂分子的水溶性。此外,将发酵液摊放在平板玻璃片上,使其干燥成膜后发现形成一层韧性很强的薄膜,从某种程度上表明该絮凝剂结构为线性分子型。一般认为,线性分子比非线性分子絮凝性高,分子交联越多或支链越多,絮凝性能越差。

3 讨论

MBFGA1 对高浓度颗粒物废水有较好的絮凝效

果,且生成沉淀物紧实度高含水率低,由于其中 3 种为实验室配置废水,化学成分较为单一,对絮凝剂分子影响不大,但实际废水中的化学成分复杂,如实验中所用的垃圾渗滤液为高浓度有机废水,在絮凝作用发生过程中,可能因某些化学物质可与絮凝剂分子相互作用,妨碍了分子的主要官能团发挥其有效作用,降低了絮凝效率。另外,对于 MBFGA1 能够有效絮凝的颗粒物浓度的界定以及絮凝后废水中颗粒粒径分布范围的问题,笔者将在今后研究中展开深入探讨。

废水中颗粒间存在分子间作用力(如范德华力、氢键力等)在溶液中形成稳定悬浮胶体体系;絮凝剂 MBFGA1 为多糖分子含较多羟基与羧基具有较好的水溶性,线性型絮凝剂分子上具有较多活性吸附位点。废水加入絮凝剂并引入 Ca^{2+} 后,降低了颗粒间静电斥力并压缩双电层,颗粒与絮凝剂分子间靠范德华力克服静电力相互接近,最终颗粒以离子键的方式与絮凝剂分子上活性部位结合;絮凝剂分子不同链节或重复单元上吸附着颗粒,调节 pH 引入羟基后,加强絮凝剂分子极性基团的作用使其余部分由于斥力作用而充分展开,使絮凝剂分子有足够的空间可供进一步吸附的空间位点;未被吸附的分子链节成为自由末端或为一个疏松的链环与其它分子相互架桥,形成空间絮体而絮凝沉淀。

相关文献表明^[21,23],对于性质相同或同类废水,由压缩胶体的双电层引起颗粒沉淀产生的絮体较疏松;通过电中和作用使胶体脱稳而聚集沉淀产生的絮体紧实度高且体积小;在电荷中和的基础上,高分子絮凝剂发生吸附架桥作用使颗粒脱稳可形成大体积的絮体和紧实度高的泥饼。实验中从产生的絮体形态、泥饼紧实程度及废水中颗粒粒径分布变化三者推测,存在絮凝剂与颗粒间的吸附架桥作用;否则,仅靠压缩胶体的双电层或电中和作用是不能产生上述大小絮体的。

4 结论

(1) 在 4 种废水的最佳絮凝条件下,絮凝剂

MBFGA1对高岭土溶液的絮凝率达99.53%,絮体的沉速极快高达0.03 m/s、沉淀物紧实度高;对土壤悬浊液和洗煤废水的絮凝率分别为99.50%和98.2%,絮体沉速均达0.025 m/s;垃圾渗滤液絮凝效率为75.60%,是目前文献报道的最佳效果。该絮凝剂为高效微生物絮凝剂,在高颗粒物浓度废水处理中有很好的推广使用价值。

(2)4种废水絮凝后粒径分布均有较大改变,土壤颗粒在絮凝后平均粒径增大且大于10 μm,其余3种受试废水颗粒粒径分布变化趋势与之相反,且平均粒径均小于10 μm。

(3)扫描电镜结果发现,4种废水颗粒絮凝后外部形态均无明显差异,即从棱角分明的形态向无棱角且被包埋的形态转变;絮凝物经EDTA、HCl以及尿素检验结果表明,4种颗粒与絮凝剂分子间结合作用力主要是离子键。

(4)蒽酮反应结果表明MBFGA1的主要成分为多糖,红外光谱分析结果显示该多糖分子中含有较多的羟基及羧基等官能团,为阴离子型絮凝剂。

(5)从产生的絮体形态、泥饼紧实程度、废水颗粒粒径分布变化及电镜扫描的结果推测,MBFGA1的絮凝机理为吸附架桥作用。

参考文献:

- [1] Salehizadeh H, Shojaosadati S A. Extracellular biopolymeric flocculants Recent trends and biotechnological importance [J]. Biotechnology Advances, 2001, **19**(5): 371~385.
- [2] Shih I L, Van Y T, Yeh L C, et al. Production of a biopolymer flocculant from *Bacillus licheniformis* and its flocculation properties [J]. Bioresource Technology, 2001, **78**(3): 267~272.
- [3] 王镇,王孔星,谢裕敏,等.几株絮凝剂产生菌的特性研究[J].微生物学报,1995, **35**(2): 121~129.
- [4] 陶然,杨朝晖,曾光明,等.微生物絮凝剂及其絮凝微生物的研究进展[J].微生物学杂志,2005, **25**(4): 82~88.
- [5] 陶然,杨朝晖,曾光明,等.微生物絮凝剂产生菌的筛选、鉴定及其培养条件的优化研究[J].中国生物工程杂志,2005, **25**(8): 76~81.
- [6] 刘紫鹃,刘志培,杨慧芳.巨大芽孢杆菌A25产生物絮凝剂的研究[J].环境科学学报,2001, **21**(suppl): 47~52.
- [7] 刘紫鹃,徐桂云,刘志培,等.絮凝剂BP25的化学组成及结构研究[J].微生物学报,2001, **41**(3): 348~352.
- [8] Salehizadeh H, Vossoughi M, Alemzadeh I. Some investigations on bioflocculant producing bacteria [J]. Biochemical Engineering Journal, 2000, **5**(1): 39~44.
- [9] 何宁,李寅,陆茂林,等.营养和环境条件对生物絮凝剂合成的影响[J].应用与环境生物学报,2001, **7**(5): 483~488.
- [10] 朱艳彬,马放,任南琪,等.2株芽孢杆菌利用不同碳源生产絮凝剂的研究[J].环境科学,2005, **26**(5): 152~155.
- [11] 杨朝晖,陶然,曾光明,等.多粘类芽孢杆菌GA1产絮凝剂的培养基和分段培养工艺[J].环境科学,2006, **27**(7): 1444~1449.
- [12] 张志强,林波,胡九成,等.高活性絮凝剂产生菌群的构建、培养及应用研究[J].环境科学学报,2005, **25**(11): 1497~1501.
- [13] Deng S B, Bai R B, Hu X M, et al. Characteristics of a bioflocculant produced by *Bacillus mucilaginosus* and its use in starch wastewater treatment[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2003, **60**(5): 588~593.
- [14] Kumar C G, Joo H S, Choi J W, et al. Purification and characterization of an extracellular polysaccharide from haloalkalophilic *Bacillus* sp. I-450 [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, **34**(7): 673~681.
- [15] 秦培勇,张通,陈翠仙.微生物絮凝剂MBFTRJ21的絮凝机理[J].环境科学,2004, **25**(3): 69~72.
- [16] Lu W Y, Zhang T, Zhang D Y, et al. A novel bioflocculant produced by *Enterobacter aerogenes* and its use in defecating the trona suspensions[J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, **27**(1): 1~7.
- [17] Lee S H, Lee S O, Jang K L, et al. Microbial flocculant from *Arcuadendron* sp. TS-49[J]. Biotechnology Letters, 1995, **17**(1): 95~100.
- [18] 马放,张金凤,远立江,等.复合型生物絮凝剂成分分析及其絮凝机理的研究[J].环境科学学报,2005, **25**(11): 1491~1496.
- [19] Nakaura J, Miyazaki S, Hirose Y. Modes of flocculation of yeast cells with flocculant produced by *Aspergillus sojae* AJ7002[J]. Agr Biol Chem, 1976, **40**(8): 1565~1571.
- [20] Raichur A M, Misra M, Bukka K, et al. Flocculation and flotation of coal by adhesion of hydrophobic *Mycobacterium phlei*[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1996, **8**(1~2): 13~24.
- [21] Vijayalakshmi S P, Raichur A M. The utility of *Bacillus subtilis* as a bioflocculant for fine coal [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2003, **29**(4): 265~275.
- [22] Anastasios I Z, Chai Xiao-Li, Ioannis A K. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates[J]. Journal of Environmental Management, 2004, **70**(2): 35~41.
- [23] 徐晓军.化学絮凝剂作用原理[M].北京:科学出版社,2005.