

生物絮凝剂用于给水混凝处理中浊度去除的研究

郑丽娜^{1,2}, 马放^{1*}, 迟熠¹

(1. 哈尔滨工业大学城市水资源与环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 2. 大连水产学院海洋环境工程学院, 大连 116023)

摘要: 利用高岭土悬浊液和松花江原水作为研究对象, 以混凝试验为基础考察了生物絮凝剂(BFs)对浊度的去除效果。结果表明, 单独使用生物絮凝剂进行混凝处理在投药量5~19 mg/L的范围内能够使高岭土溶液浊度去除84%, 低于Al₂(SO₄)₃(93%)和Fe₂(SO₄)₃(94%)。Zeta电位和混凝pH变化结果表明, 生物絮凝剂的混凝效果主要受吸附架桥机理支配。向生物絮凝剂中投加少量的Al盐和Fe盐能够明显强化混凝效果, 且在相同的混凝效果时Fe盐投加量小于Al盐投加量。这种强化作用主要是因为无机盐和生物絮凝剂的复合加强了电性中和与吸附架桥作用。Fe盐和生物絮凝剂复合使用可以在低投药量和中性pH条件下有效去除原水的浊度(94.6%)。生物絮凝剂能够在较大的投药量范围内有效去除水源水中的颗粒物, 形成的剩余污泥能够被自然降解; 同时, 由于不使用金属盐, 大大降低了由于铝的积累而导致的致病风险, 是一种环境友好的绿色絮凝剂。

关键词: 生物絮凝剂; 混凝; 浊度; 环境友好

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1544-06

Biological Flocculants Used for Turbidity Elimination During Coagulation in Water Treatment

ZHENG Li-na^{1,2}, MA Fang¹, CHI Yi¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Marine Environmental Engineering, Dalian Fisheries University, Dalian 116023, China)

Abstract: Research was investigated about bioflocculants (BFs) used for turbidity removal from kaolin clay solution and raw water based on jar tests. The results show that the elimination efficiency to turbidity from kaolin clay solution by BF is 84%, over 5-19 mg/L, which is lower than 93% for Al₂(SO₄)₃ and 94% for Fe₂(SO₄)₃. From the variation of Zeta potential and pH, it was demonstrated that coagulation with BF was governed by bridging flocculation. It was also observed that the addition of a small amount of inorganic salts (Fe or Al) could substantially enhance the coagulation efficiency. It appeared likely that the combined applications of inorganic salts and BF resulted in an enhancement of charge neutralization and bridging flocculation. The case study shows that the combination of Fe and BF can effectively eliminate turbidity from raw water at low dosage and neutral pH (by 94.6%). For biodegradable nature of produced sludge and reducing the health risk related to aluminum accumulation, BF are considered to be a new type of environmental-friendly flocculants.

Key words: bioflocculants; coagulation; turbidity; environmental-friendly

用作饮用水水源的自然水体通常含有悬浮颗粒(>1.0 μm)和胶体物质(1.0 nm~1.0 μm)。在水处理过程中, 悬浮颗粒由于粒径和密度相对较大, 很容易通过沉降或过滤等物理处理工艺进行去除。然而, 天然水体中的胶状杂质由于表面带有负电荷, 使得胶体颗粒之间相互排斥, 因此能够在水中长期稳定存在。

混凝或絮凝处理技术在给水和污水的处理中已经被广泛应用, 被认为是去除水体中小颗粒胶体物质最有效的方法之一。通过向悬浮溶液中投加带有正电荷的阳离子物质能够使胶体颗粒失稳从而聚集形成较大的絮体, 随后可以通过后续的沉降、浮选或过滤等处理单元被有效去除。毋庸置疑, 絮凝剂的性质在絮凝处理中具有十分重要的作用。在混凝处理中, 最常用的絮凝剂是无机铝盐, 如AlCl₃、聚合氯化

铝(PACl)等。目前关于无机铝盐去除原水浊度以及溶解性有机碳(DOC)的研究已经有很多报道^[1, 2]。虽然这些化学絮凝剂能够有效的去除原水的浊度和DOC, 但是在给水处理中使用铝盐作为絮凝剂仍然存在很多尚未解决的问题, 这些问题曾经一度引起人们的重视^[3, 4]。一方面, 铝盐絮凝剂会使水厂处理出水中残余铝的含量比原水中高出很多倍; 另一方面, 在絮凝过程中, 产生的剩余污泥中会含有大量的铝盐, 进而导致铝元素在环境中积累。Parkinson等^[5]

收稿日期: 2007-06-15; 修订日期: 2007-10-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2004CB418505); 黑龙江省科技攻关项目(GB02C202-02); 黑龙江省青年基金项目(QC01C04); 哈尔滨市科技攻关计划项目(2004AA4CS048)

作者简介: 郑丽娜(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为生物絮凝剂的研发、基础理论与应用, E-mail: linazheng1980@163.com

* 通讯联系人, E-mail: mafang@hit.edu.cn

发现饮用水中的铝含量和与人的神经紊乱(如透析脑病)有一定的相关性。在透析液中,过量的铝对做透析治疗的病人十分不利^[6],此外,还有很多报道指出铝盐与一些神经类疾病(如老年痴呆等疾病)有直接的关系^[7]。最近,欧盟已经规定饮用水中铝的最高含量(最大污染水平)不能超过0.2 mg/L^[8]。为了降低由于使用铝絮凝剂而带来的致病风险,开发能够取代铝盐的环境友好絮凝剂来去除水中的污染物是解决这一问题的一个重要途径。

近年来,生物絮凝剂作为一种绿色絮凝剂由于其具有安全有效的絮凝效果和易于生物降解等优点而引起人们的广泛关注。许多能够产生胞外聚合物物质的微生物,如细菌、真菌、酵母、藻类,已经从活性污泥或者土壤中分离出来,其中的一些微生物种类已经经过鉴定^[9]。微生物絮凝剂具有十分广泛的用途,它不但可以用来去除水中的悬浮固体、化学需氧量(COD)^[10]、腐殖酸^[11]、重金属^[12]等污染物质,还能够从油水混合液中分离纯油^[13],此外,生物絮凝剂还可以用于采矿工业^[14]。目前还鲜见关于生物絮凝剂用于饮用水混凝或絮凝处理的报道。事实上,考虑到饮用水的安全和健康问题,生物絮凝剂很有可能成为给水处理中颗粒物去除的有效方法之一。本研究主要考察了生物絮凝剂对高岭土溶液和松花江原水中浊度去除的效能。

1 材料与方法

1.1 絮凝剂

所用的生物絮凝剂是由从好氧活性污泥中分离出来的菌株F6得到的,好氧污泥取自含油废水处理站的曝气池(大庆),经鉴定F6为*Bacillus sp.*^[15]。利用气相色谱测得生物絮凝剂的分子量范围为 $2.0 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6$ g/mol,主要组成为多聚糖。液态的生物絮凝剂首先被制成很细的粉末状固体絮凝剂,然后将1 g固体生物絮凝剂粉末溶解到1 L去离子水中,得到质量浓度为1 000 mg/L的生物絮凝剂溶液。再根据需要将1 000 mg/L的原始溶液稀释到不同浓度。

本研究选用了常用的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为化学絮凝剂的代表,以比较化学絮凝剂与生物絮凝剂的混凝效能以及生物絮凝剂与化学絮凝剂联合使用时的处理效率。分别将固体 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 药剂溶解到1 L去离子水中,通过稀释可得到不同浓度的原始溶液。在某些实验中,混凝pH用HCl(1 mol/L)或NaOH(1 mol/L)进行调

节。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 分别按照Al和Fe元素的质量计(mg/L)。

1.2 试验用水

将一定数量的高岭土粉末分散到去离子水中,并高速搅拌,配成试验用的合成原水,同时向其中加入 NaHCO_3 和 NaNO_3 (分析纯)各0.5 mol/L,用来调节溶液的碱度和电导率。溶液配好之后,经过24 h的沉淀,得到了初始浓度为80 NTU,初始pH为7.8的高岭土原水溶液。配制好的溶液一方面用于生物絮凝剂和化学絮凝剂混凝的比较研究,另一方面用于考察铝盐或铁盐与生物絮凝剂复合使用时的混凝效果。

在原水混凝试验中,原水水样取自松花江,用来考察生物絮凝剂的混凝处理效果,松花江原水的物理化学水质参数见表1。

表1 松花江原水水质参数

Table 1 Physicochemical characterization of raw water samples

from Songhua River

参数	pH (20℃)	碱度(以 CaCO_3 计) $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	浊度 /NTU	高锰酸盐指数 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
数值	7.8	322	121	51.7

1.3 混凝试验和化学分析

混凝试验在六联搅拌器(型号SC2000-6)上进行,每个混凝烧杯的体积为1 L。操作程序为:首先快速搅拌1 min,转速为200 r/min,然后慢速搅拌15 min,转速为30 r/min,最后静置沉淀30 min。快速搅拌后,取出少量的样品用于分析Zeta电位(在3 000 Hsa型Zeta电位仪上进行)。沉淀后,取出上清液,分析处理水的浊度(在555IR型浊度仪上进行),混凝溶液的pH(Delta 320A型酸度计)和残余金属(Al或Fe)含量(5300DV型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国)。在某些试验中,使用在线红外照相设备拍摄慢速搅拌过程中产生的不同絮凝剂絮凝产生的絮体形态,用来比较絮体的结构。将拍摄到的絮体照片进行对比度和边界定义等处理,然后得到颗粒的周长和面积,絮体的二维分形维数通过颗粒面积与周长的双对数直线斜率读出。

2 结果与讨论

2.1 生物絮凝剂与化学絮凝剂混凝效果比较

通过烧杯试验,考察 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和生物絮凝剂对高岭土溶液中的浊度去除情况。如图1所示,用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行混凝时,Zeta电

位的变化趋势十分相似,随着混凝剂投量的增加Zeta电位一直为负值,当投药量增加到接近等电点的位置时,浊度去除率达到最高值: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为93%(6.5 mg/L), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为94%(10 mg/L)(图2),这说明低剂量时,使用铝盐或者铁盐时浊度去除的主要机理是电荷中和作用^[16].随后,进一步提高投药量使Zeta升高到0以上,相应的浊度去除率有所降低,表明发生了颗粒的复稳.图3表明,当使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝时溶液的pH与投加的混凝剂剂量密切相关,而且只有在很小的投药量范围内,能保持在最适浊度去除.相比之下,采用生物絮凝剂时的混凝行为和铝铁盐有很大差别.增加生物絮凝剂的投药量使浊度去除迅速升高到84%(5.5 mg/L),这一数值维持在投药量为5~19 mg/L的范围内.如图1所示,混凝过程中Zeta一直低于0,即使在最佳投药量时,Zeta电位也没有升高的趋势.从图3可以看出,增加生物絮凝剂的剂量时pH并没有降低,这和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 有很大不同.尽管生物絮凝剂的混凝机理还不十分清楚,但以上的数据和结果表明,生物絮凝过程并不是受电性中和过程支配.通常来说,在pH 6~8的范围内,胶体颗粒带负电荷,而在pH范围内生物絮凝剂的表面也同样带负电(图1).因此从这个意义上说,颗粒与生物絮凝剂之间不可能发生电荷中和作用.而吸附架桥作用或网捕作用应该是支配絮凝发生的主要机制,这个过程是通过由微生物产生的胞外聚合物和颗粒之间的相互作用完成的.

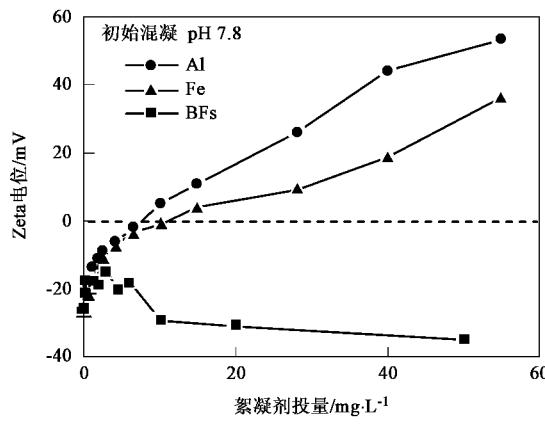


图1 Zeta电位随投药量的变化

Fig.1 Zeta potential during coagulation as function of coagulation dosage

pH对混凝过程的影响如图4所示. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对浊度去除的最佳pH相似(7.0~7.5),

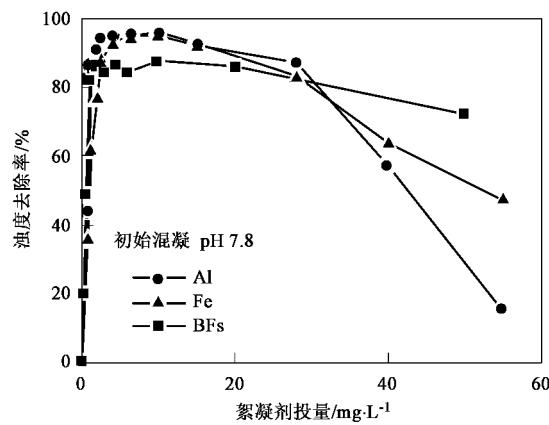


图2 浊度去除率随投药量的变化

Fig.2 Turbidity removal from kaolin clay solution as function of coagulant dosage

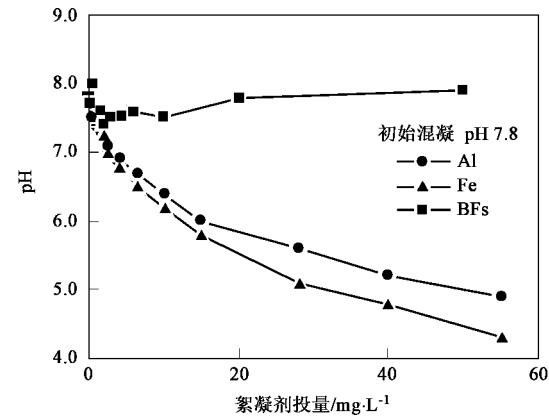


图3 混凝终点pH随投药量的变化

Fig.3 Variation of finished pH as function of coagulation dosage

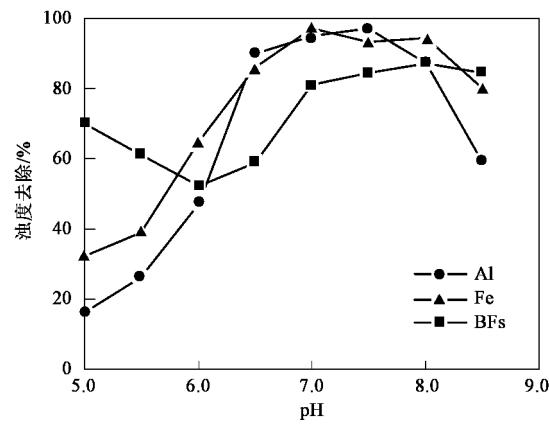


图4 混凝pH对浊度去除率的影响

Fig.4 Effects of pH on turbidity removal from synthetic solution using different coagulants

相比之下,BFs去除浊度的最佳pH为8.0.现有报道的影响BFs絮凝活性的pH范围很宽,从3.0~8.0

不等^[17, 18], 而 pH 对生物絮凝剂混凝絮凝影响的机理目前还不清楚。另外, 从表 2 中可以看出, 增加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投量会使出水中 Al 和 Fe 的含量产生十分明显的积累。已有研究表明, 使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 做混凝剂会使出水中 Al 含量显著增加, 特别是在混凝效率不高的情况时(投药量大于 19 mg/L)。而使用生物絮凝剂时, 在很宽的投药量范围内, 残余 Al 或 Fe 的含量都低于检出限。与此同时还应该看到, 尽管与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 相比, 生物絮凝剂有一定的优势, 但它对浊度的去除效率只有 84%, 低于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (94%)的去除效果。

表 2 不同絮凝剂对应的出水中残余金属含量

Table 2 Residual metallic elements in treated solution for different dosage

投药量 ¹⁾ /mg·L ⁻¹	处理水中残余金属含量/mg·L ⁻¹		
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	生物絮凝剂
8	0.2	未检出	未检出
20	3.9	4.8	未检出
40	16.6	11.4	未检出

1) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投药量分别按照铝元素和铁元素计算

2.2 生物絮凝剂与化学混凝剂复合使用对高岭土溶液浊度的去除效果

以无机盐作混凝剂时, 采用聚合电解液作为助凝剂可以加强浊度去除效果。在本试验中, 为了强化混凝对浊度的去除效果, 考察了生物絮凝剂与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复合使用时的效果。如上所述, 5~19 mg/L 的生物絮凝剂可以使浊度去除率达到 84%($\text{RT} = 11.2 \text{ NTU}$), 而将生物絮凝剂(10 mg/L)与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (质量比 0.05)或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (质量比为 0.33)复合使用时使处理出水的浊度低于 2 NTU, 即浊度的去除率提高了 12%(总去除率为 94.6%)(图 5)。同时, 由于混凝效率高, 出水中几乎检测不到残留的 Fe 或 Al。作助凝剂时 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 比 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 更有效, 因为当剩余浊度小于 2 NTU 时 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的用量($\text{Fe}/\text{BF} = 0.05$)要比 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Al}/\text{BF} = 0.33$)低很多(图 5)。

很明显, 混凝效果的增强是由于在生物絮凝剂中加入了 Fe^{3+} 离子, Fe^{3+} 离子的作用主要是通过降低聚合物和粒子表面的负电荷来增强生物聚合物对悬浮颗粒的初始吸附能力^[19], 结果促进了电性中和作用和吸附架桥作用在絮凝过程中同时发挥作用, 使颗粒聚集。另一方面也有可能是 Fe^{3+} 以及其水解产物能够作为晶核来支撑生物聚合物吸附到它的表面, 从而通过桥联作用形成更强更密实的絮体[图 6]。

(b)]. 相比之下, 单独使用生物絮凝剂时形成的絮体由于缺少晶核, 絮体呈现出了松散的多孔和透水结构, 降低了混凝的效果[图 6(a)]。图 7 给出了 2 种絮凝剂形成絮体的二维分形维数。可以看出, 单独使用

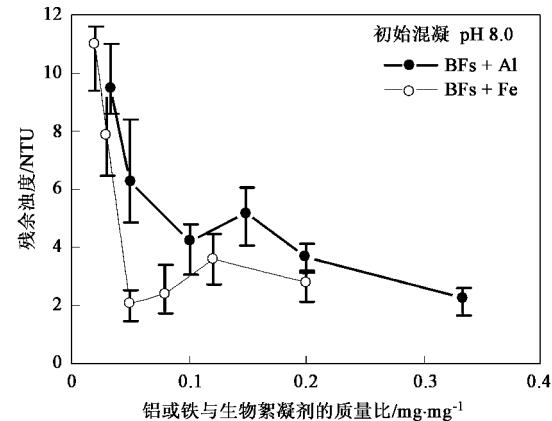
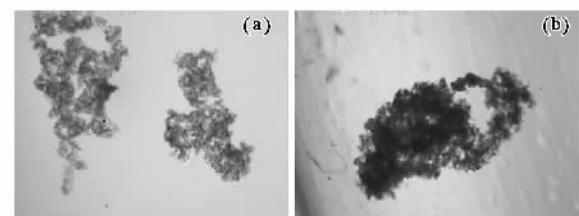


图 5 无机金属盐絮凝剂(Fe 或 Al)和生物絮凝剂(10 mg/L)的质量比对浊度去除的影响

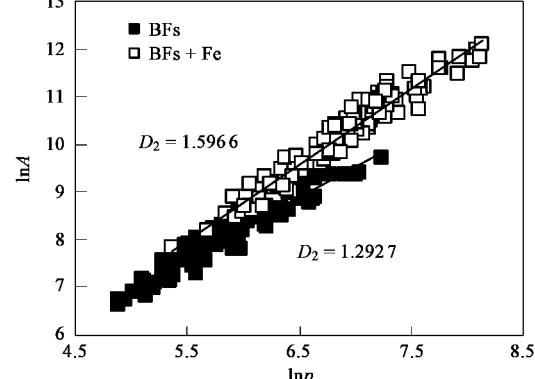
Fig. 5 Effects of mass ratio of inorganic metallic coagulant addition (Al or Fe) to BFs (10 mg/L) on turbidity removal



(a)单独使用 10 mg/L生物絮凝剂;
(b) 10 mg/L生物絮凝剂和 0.5 mg/L的铁盐复合

图 6 絮凝过程中形成絮体的形态

Fig. 6 Photographs taken of flocs formed during flocculation



D_2 为双对数直线的斜率

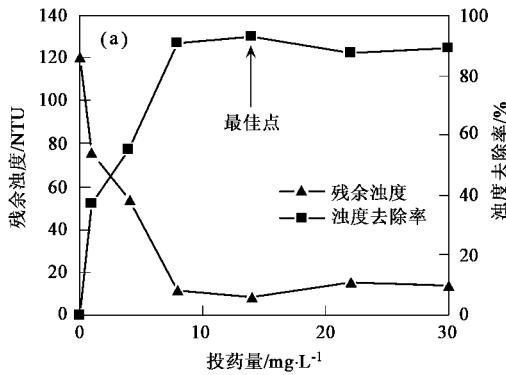
图 7 絮凝过程形成絮体的二维分形维数(D_2)

Fig. 7 Estimation of two-dimensional fractal dimension (D_2) of the flocs during flocculation

生物絮凝剂的分形维数小于加铁絮凝剂的分形维数,说明单独使用生物絮凝剂形成的絮体不密实,孔洞大,不利于絮体的凝聚.相比之下,加入铁盐后的絮体分形维数较大,表明絮体的密实性.事实上,阳离子对生物絮凝剂絮凝活性的影响尚未达成共识^[20],这主要取决于很多的影响因素,比如菌种的来源和性质、待处理的水质、阳离子的种类和数量以及运行条件等.

2.3 生物絮凝剂对原水浊度去除的研究

为了验证生物絮凝剂的絮凝效果,研究了生物絮凝剂对松花江水浊度的去除情况,结果如图8(a)所示.在生物絮凝剂最佳投药量为14.6 mg/L时,



$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的量为0.9 mg/L时,原水的浊度从121 NTU降低到8.3 NTU,去除率达到93.2%.当混凝pH为8.0时,浊度去除率达到最高,达到94.6%[图8(b)],这个结果和使用高岭土得到的结果类似.这表明,向生物絮凝剂中投加少量的铁盐能够很好地增强混凝效果,有效去除原水中的颗粒和胶体物质.同时,也注意到原水的初始pH为7.8左右,接近最佳混凝pH,因此,可以在不调节混凝pH的条件下使浊度去除率达到最大.在相同的最佳投药量下,原水浊度的去除率要低于高岭土,可能是由于原水中的一些其它物质,比如有机物类的污染物对浊度去除有一定影响.

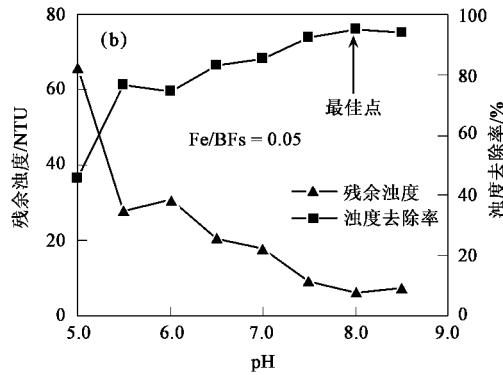


图8 生物絮凝剂松花江原水混凝最佳投药量(a)和最佳pH(b)的确定

Fig.8 Determination of optimum dosage (a) and pH (b) for turbidity removal from raw water using Fe-base BFs

3 结论

(1)单独使用生物絮凝剂进行混凝处理时,颗粒的絮凝过程和电性中和机理无关,浊度的去除率小于铝盐或铁盐.同时,生物絮凝剂的最佳混凝投药量能够维持在一个很宽的范围内(5~19 mg/L).

(2)向生物絮凝剂中投加少量的金属盐离子(Fe或Al)能够显著提高浊度的去除效果,主要是由于强化了电性中和和吸附架桥的共同作用.另外,加入的金属离子为颗粒的絮凝提供了晶核,形成更加密实的絮体.单独使用生物絮凝剂的分形维数($D_2 = 1.2927$)小于加铁絮凝剂的分形维数($D_2 = 1.5966$).混凝处理的出水几乎检测不到金属阳离子的存在.

(3)铁盐和生物絮凝剂复合使用可以在铁盐与生物絮凝剂质量比为0.05时有效去除松花江原水中的浊度,最佳投药量为14.6 mg/L,最佳pH为8.0.

参考文献:

[1] Kawamura S. Coagulation considerations [J]. J Am Water Works

Assoc, 1973, **65**: 417-423.

- [2] US EPA. Enhanced coagulation and enhanced precipitate softening guidance manual [M]. Washington, D C: EPA, Office of Ground Water and Drinking Water, 1998.
- [3] Driscoll C T, Lettermann R D. Chemistry and fate of Al (III) in treated drinking water [J]. J Environ Eng Div ACSE, 1988, **114**: 21-37.
- [4] Van Benschoten J E, Edzwald J K. Measuring aluminum during water treatment: Methodology and application [J]. J Am Water Works Assoc, 1990, **82**: 71-79.
- [5] Parkinson I S, Geest T G, Ward M K, et al. Fracturing dialysis osteodystrophy and dialysis encephalopathy: An epidemiological survey [J]. Lancet I, 1979, I: 406-409.
- [6] Berend K, Trouwborst T. Cement mortar pipes as a source of aluminum [J]. J Am Water Works Assoc, 1999, **91**: 91-100.
- [7] Stauber J L, Florence T M, Davies C M, et al. Bioavailability of Al in alum-treated drinking water [J]. J Am Water Works Assoc, 1999, **91**: 84-93.
- [8] E C. Directive on 'Drinking Water Quality Intended for Human Consumption', Drinking Water Directive 98/83/EEC, European Commission[C]. Brussels, Belgium: 1998.
- [9] Salehizadeh H, Shojaosadati S A. Extracellular biopolymeric flocculants: recent trends and biotechnological importance [J].

- Biotechnol Adv, 2001, **19**: 371-385.
- [10] Suh H, Kwon G, Lee C, et al. Characterization of bioflocculant produced by *Bacillus* sp. DP-152 [J]. J Ferment Bioeng, 1997, **84**: 108-112.
- [11] Zouboulis A I, Chai X L, Katsoyiannis I A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates [J]. J Environ Manag, 2004, **70**: 35-41.
- [12] Bender H, Rodriguez-Eaton S, Ekanemesang U, et al. Characterization of metal-binding bioflocs produced by the cyanobacterial component of mixed microbial mats [J]. Appl Environ Microbiol, 1994, **60**: 2311-2315.
- [13] Takeda M, Kurane R, Koizumi J, et al. A protein bioflocculant produced by *R. erythropolis* [J]. Agric Biol Chem, 1991, **55**: 2663-2664.
- [14] Vijayalakshmi S P, Raichur A M. The utility of *Bacillus subtilis* as a bioflocculant for fine coal [J]. Colloids and Surfaces B, 2003, **29**: 265-275.
- [15] 朱艳彬. 复合型生物絮凝剂产絮菌特性及絮凝过程解析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2006. 40-53.
- [16] Letterman R D, Vanderbrook S G, Sricharoenchaikit P. Electrophoretic mobility measurements in coagulation with aluminum salts [J]. J Am Water Works Assoc, 1982, **74**: 44-51.
- [17] Yokoi H, Yoshida T, Mori S, et al. Biopolymer flocculant produced by an *Enterobacter* sp. [J]. Biotechnol Lett, 1996, **19**: 569-573.
- [18] Shimofurya H, Koide A, Shirota K, et al. The production of flocculating substance(s) by *Streptomyces griseus* [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1996, **60**: 498-500.
- [19] Levin S, Friesen W T. Flocculation of colloid particles by water soluble polymers [A]. In: Attia Y A ed. Flocculation in biotechnology and separation systems [C]. Amsterdam: Elsevier, 1987. 3-20.
- [20] Yokoi H, Arima T, Hirose J, et al. Flocculation properties of polyglutamic acid produced by *Bacillus subtilis* [J]. J Ferment Bioeng, 1996, **82**: 84-87.