

李济吾, 蔡伟建. 2009. 基于膨润土凝胶固定镰刀菌反应器对苯酚废水的降解特性 [J]. 环境科学学报, 29(5): 944– 948
Li JW, Cai W J. 2009. Phenol removal in a bioreactor using bentonite gel immobilized *Fusarium* sp [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(5): 944– 948

基于膨润土凝胶固定镰刀菌反应器对苯酚废水的降解特性

李济吾¹, 蔡伟建^{2*}

1 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310035
2 浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310035

收稿日期: 2008-07-01 修回日期: 2008-11-18 录用日期: 2009-03-25

摘要: 采用新型膨润土凝胶将镰刀菌固定化, 研究了镰刀菌不同固定方法处理苯酚废水的效果, 考察了固定化微生物反应器间歇与连续运行处理不同苯酚浓度的降解性能. 结果表明, 膨润土凝胶吸附固定镰刀菌对苯酚的降解速率最大, 速度常数达 2.5882h^{-1} ; 反应器间歇运行时, 苯酚的降解率随初始苯酚浓度增加而有所下降, 不同浓度的苯酚降解过程基本上遵循零级反应动力学; 反应器串联连续运行条件下, 停留时间为 9.5h 时, 苯酚浓度 100mg L^{-1} 的总降解率稳定在 95.5% 左右.

关键词: 固定化微生物; 镰刀菌; 苯酚; 膨润土凝胶

文章编号: 0253-2468(2009)05-944-05 中图分类号: X 703.1 文献标识码: A

Phenol removal in a bioreactor using bentonite gel immobilized *Fusarium* sp

LI Jiwu¹, CAI Weijian^{2*}

1 College of Environmental Science and Engineering Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035
2 College of Food and Biology Engineering Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035

Received 1 July 2008; received in revised form 18 November 2008; accepted 25 March 2009

Abstract The removal rate of phenol in a bioreactor containing *Fusarium* sp immobilized on an innovative bentonite gel by different methods was studied. The phenol degradation rate for *Fusarium* sp immobilized on bentonite gel by absorption was maximum among four tested immobilization methods, giving a degradation rate constant of 2.5882h^{-1} . The performance of the bioreactor was investigated at different hydraulic residence times (HRT) for various concentrations of phenol in wastewater using batch-recirculation and continuous flow processes. The removal rate decreased with the initial concentration of phenol in bioreactor on batch-recirculation, and a series of zero-order reaction equations are proposed to describe the kinetics of the biodegradation of phenol in this bioreactor. In a series of bioreactor continuous flow experiments, the overall removal rate was about 95.5% for an initial concentration of 100mg L^{-1} phenol and an HRT of 9.5 hours.

Keywords immobilized microorganism; *Fusarium* sp; phenol; bentonite gel

1 引言 (Introduction)

酚类物质危害性大, 是一类极为严重的环境污染物. 常用吸附、混凝沉淀、高级氧化等方法处理含酚废水, 但这些方法处理不彻底, 易产生二次污染. 利用细菌、真菌等生物法降解苯酚是一种很有应用前景的方法 (Buiton *et al*, 1998; Santos *et al*, 2004; Sarfaraz *et al*, 2004; 吕荣湖等, 2005), 但由于游离细菌易流失、耐负荷冲击性差等问题影响了

其在实际中的应用. 采用活性炭、海藻酸钙等固定化微生物方法可以保持微生物的高浓度和高活性, 有助于提高污染物的负荷和降解率 (Annabale *et al*, 2004; Gonzalez *et al*, 2001a; Wang *et al*, 1995; 吴立波等, 2000), 但常规固定化载体存在着成本高、实用性差等问题. 因此, 寻找高效、廉价性能优良的固定化载体与方法, 是固定化生物反应器成功应用的关键. 膨润土具有特殊的吸水膨胀性和离子交换性, 被广泛用作吸附剂 (姚道坤等, 1994).

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (No Y505247)

Supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No Y505247)

作者简介: 李济吾 (1964—), 男, 教授 (博士), E-mail: lijw258@sina.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: LI Jiwu (1964—), male, professor (Ph.D.), E-mail: lijw258@sina.com; * Corresponding author

镰刀菌能以苯酚作为唯一碳源生长,耐酚能力强,具有工程应用前景(Cai *et al.*, 2007). 本研究中提出一种新型膨润土凝胶材料固定镰刀菌降酚方法,希望通过实验优化确定镰刀菌的固定方法,考察固定化微生物反应器间歇与连续运行处理不同苯酚浓度的降解性能,旨在开发一种高效实用稳定性好的生物反应器.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 材料与仪器

菌种为镰刀菌,是一种真菌,其培养条件与生理特性详见文献(李济吾等, 2005). 用含苯酚的无机盐固体培养基驯化镰刀菌后,在无菌条件下刮取孢子至无菌水中,振荡分散成镰刀菌孢子悬液. 实验接种的孢子悬液在 600nm 处的光密度为 0.16 (Cai *et al.*, 2007).

试剂: 膨润土凝胶材料由壳聚糖 (Chitosan)、膨润土 (Bentonite)、羧甲基纤维素 (CMC) 等组成,简称 CBC 固定化材料. 它是由膨润土 10g (8~40 目)、壳聚糖 0.5g、CMC (3%) 30mL 等通过搅拌交联反应固定后加水而制成,用时切割成所需要的尺寸 (10mm × 10mm × 10mm) (李济吾等, 2007); 其密度范围为 (1.00~1.17) × 10³ kg·m⁻³, 热稳定性与酸碱稳定性好. 其它试剂还包括 1g·L⁻¹ 苯酚溶液、4% 海藻酸钙溶液、4% 氯化钙溶液.

仪器: 电子天平 (METTLER TOLEDO), UV 2450PC 紫外可见分光光度计 (岛津), 高速搅拌机 (上海精科), TitraMate 20 pH 测定仪 (METTLER TOLEDO), LDZ5-2 型低速自动平衡离心机 (北京医用), DGG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱 (上海森信), LRH-250II 微电脑控制生化培养箱 (广东医疗), SW-CJ-1F 单人水平垂直两用净化工作台 (苏州净化), DHZ-DA 恒温振荡器 (太仓), 自制固定化反应器.

2.2 固定化方法

CBC 吸附固定: 取定量孢子悬液与 CBC 材料进行简单混合吸附以固定镰刀菌. CBC 交联包埋固定: 取定量膨润土与适量孢子悬液混匀后, 再与壳聚糖、CMC 溶液搅拌混匀交联反应固定后加水而制成. 这 2 种方法中镰刀菌的接种量按孢子悬液与 CBC 材料的质量比为 1/20 来确定. 海藻酸钙包埋固定: 取 4% 的 20mL 海藻酸钙溶液, 加入 1mL 孢子悬液, 搅拌均匀后, 用直径 2mm、容量 25mL 的针筒

吸入, 然后滴加到 4% 的 CaCl₂ 溶液中, 使其凝固成固体小球, 浸泡 1h 后水洗 3 次, 放置备用.

固定镰刀菌后, 各取 20g (湿重) 固体小球放入 50mL 浓度为 200mg·L⁻¹ 的苯酚溶液中, 于 30°C、100r·min⁻¹ 下进行微生物降解摇床实验 (各 3 组平行), 并以游离菌对苯酚的降解作为对照, 以降酚效果来确定适当的菌固定化方法.

2.3 实验装置

连续实验装置如图 1 所示. 有机玻璃反应器的柱高为 75cm, 内径为 9cm, 体积为 4.77L, 有效体积为 2.86L, 采用底部进水、上部出水的方式. 将反应器 a 柱和 b 柱串联进行连续实验. 为了确保降解起始条件一致, 采用 5 个同样的反应器同时进行间歇实验.

采用吸附固定法将适量菌液固定在 CBC 材料后, 取其体积 1L 放入盛有 200mg·L⁻¹ 苯酚模拟水样的反应器内, 进行通气培养静态挂膜. 待水样中苯酚浓度降为零后, 继续添加定量苯酚溶液, 使固定在材料上的微生物继续增殖. 当材料表面上长出白色菌丝后, 再以流量 60mL·min⁻¹ 循环进苯酚模拟水样, 曝气量为 0.3mL·min⁻¹, 经 5~7d 的动态培养后, 生物膜逐渐成熟, 材料表面被白色带毛的镰刀菌膜包裹, 即可用于间歇或连续处理苯酚废水实验, 处理过程中溶液 pH 不调节, 室内温度为 25°C.

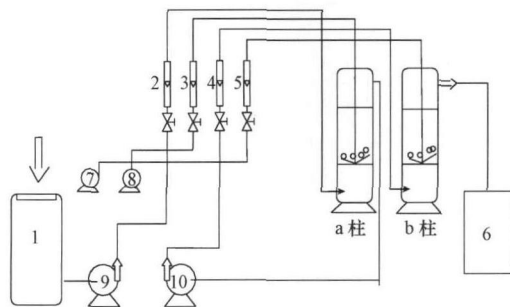


图 1 连续运行固定化反应器 (1 进水罐, 2, 4 液体流量计, 3, 5 气体流量计, 6 出水罐, 7, 8 气泵, 9, 10 水泵, a, b 反应器)

Fig. 1 Continuous bioreactor system (1 inlet water container, 2, 4 water flowmeters, 3, 5 gas flowmeters, 6 exit water container, 7, 8 air pump, 9, 10 water pump, a, b bioreactor)

2.4 实验方法

间歇实验: 苯酚初始浓度分别为 100、200、300、400 和 500mg·L⁻¹, 曝气量为 0.3mL·min⁻¹ 进行试验, 定时取样分析负荷对苯酚降解率的影响.

连续实验:选择曝气量 $0.3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进水流量 $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行分析,停留时间分别为 9.50h 和 4.75h a和 b柱串联运行,定时测定 a和 b柱进水与出水的苯酚浓度,考察 a b柱出水的苯酚浓度变化。

苯酚浓度的测定均采用 4-氨基安替比林法。

3 结果 (Results)

3.1 固定化方法确定

3种固定化方法与游离菌降解苯酚的实验结果如图 2所示。由图 2可知,镰刀菌固定化后降解苯酚的速率均比游离菌的要好,其降酚速率大小顺序分别为 CBC 吸附固定 > 海藻酸钙固定 > CBC 交联包埋固定。实验中肉眼观察的结果也表明,镰刀菌用 CBC 吸附固定长势比较好。因此,后续实验中采用吸附法固定镰刀菌。

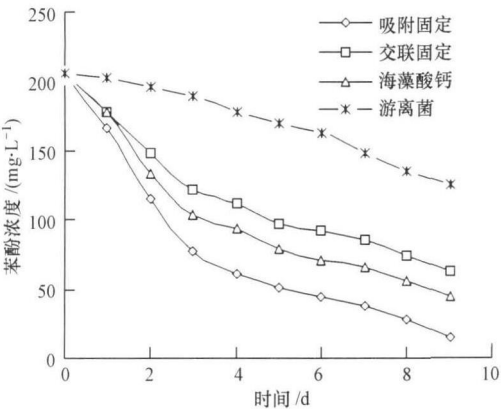


图 2 不同固定化方法与游离菌的降酚性能的比较

Fig. 2 Comparison of phenol degradation among different immobilization methods and free cells

3.2 间歇实验结果

3.2.1 负荷对苯酚降解率的影响 苯酚负荷对其降解率的影响如图 3所示。由图 3可知,进水苯酚浓

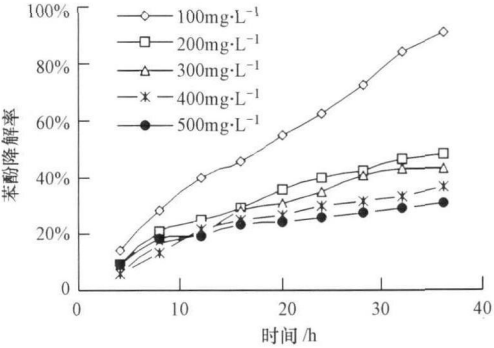


图 3 初始苯酚浓度对苯酚降解率的影响

Fig. 3 Phenol removal at different initial phenol concentrations

度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,运行 32h 后出水苯酚降解率达到 90% 以上;随着进水苯酚浓度的升高,尽管苯酚去除量随着进水浓度的增加而增加,苯酚降解率却不断下降,当苯酚浓度进一步提高到 $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,苯酚降解率下降到 31% 。

3.2.2 降解动力学 在间歇实验中,苯酚浓度随时间的变化关系如图 4所示,表 1给出了苯酚降解的动力学方程。从表 1中可看出,不同浓度的苯酚降解过程基本上遵循零级反应动力学,但苯酚浓度大于 $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其降解过程用零级反应动力学描述时线性稍差。对于不同初始浓度的苯酚,降解速率常数不完全相同,这说明,苯酚的生物降解与其初始浓度有一定的关系,随着苯酚浓度的增加,苯酚的降解速率也一定增加,但达到一定浓度后,降解速率又会有所降低。

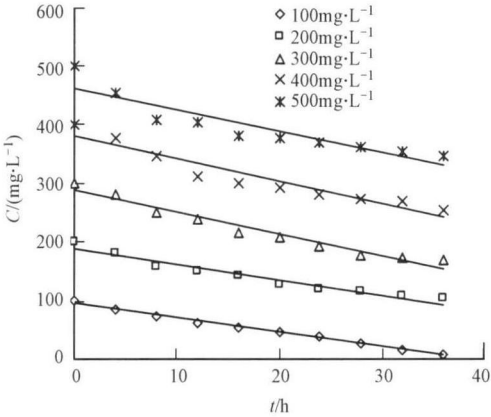


图 4 固定化镰刀菌反应器苯酚降解动力学

Fig. 4 Phenol biodegradation process kinetics in the immobilized bioreactor

表 1 苯酚降解的动力学方程

Table 1 Phenol biodegradation process kinetics equations

初始浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	动力学方程	速率常数 $/\text{h}^{-1}$	R^2
100	$C = -2.4294t + 94.57$	2.4294	0.9900
200	$C = -2.5882t + 186.98$	2.5882	0.9488
300	$C = -3.7238t + 287.71$	3.7238	0.9559
400	$C = -3.8657t + 379.99$	3.8657	0.9182
500	$C = -3.6595t + 461.61$	3.6595	0.8407

3.3 连续实验结果

3.3.1 停留时间对苯酚降解率的影响 停留时间对苯酚降解率的影响如图 5所示。由图 5可知, a b柱中,苯酚降解率随着停留时间的增加而增加,当停留时间为 9.5h 时, a柱中的苯酚降解率持续升高, b柱中的降解率开始趋于缓慢;停留时间超过 9.5h 后, b柱中苯酚降解率达 90% 以上;当停留时

间从 9.5h 增加到 10.0h 时, 降解率仅增大了 1.5%。停留时间过长会导致反应器的增大, 从而使基建投资增加, 在实际运行中不宜采用过长的停留时间, 因此, 在降解 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚废水时采用的停留时间为 9.5h

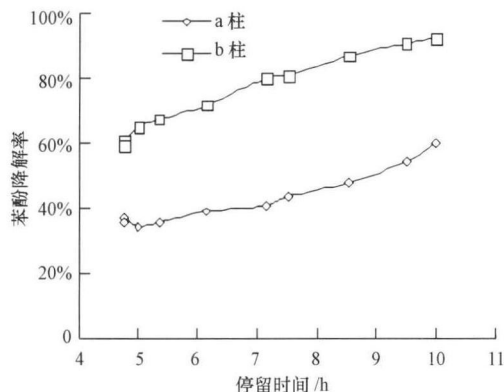


图 5 停留时间对 a 柱中苯酚降解率的影响

Fig 5 Phenol removal of both "a" and "b" column bioreactor using different hydraulic retention times

3.3.2 运行稳定性 水流停留时间为 9.5h 时, 连续运行时反应器对苯酚的降解效果如图 6 所示。由图 6 可知, 苯酚浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 经过 a 柱和 b 柱后, 其平均降解率分别达到了 55% 和 90%, 连续串联运行总效率达 95.5%。初始苯酚浓度提高到 $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在相同停留时间下, a 柱和 b 柱的苯酚降解率分别降为 15% 和 72%, 连续串联运行总效率达 76.2%。

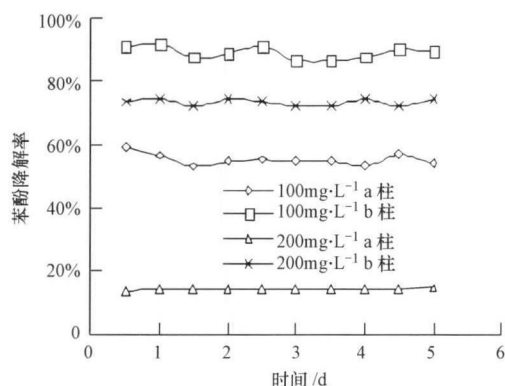


图 6 苯酚浓度对 a 柱中苯酚降解率的影响

Fig 6 The stability of removal in "a" and "b" column bioreactors with different initial phenol concentrations

4 讨论 (Discussion)

4.1 固定化方法对苯酚降解的影响

微生物固定化方法对降解目标污染物的速率

影响较大 (Vidya *et al.*, 2007)。交联包埋固定的降解速率最小, 这是由于 CBC 的制作中使用了交联剂戊二醛, 它能直接参与酶蛋白的交联, 形成酶的蛋白质聚结态, 使酶失活, 部分抑制了菌的生长及产酶。CBC 吸附固定菌的降解速率最大, 这与文献 (Pai *et al.*, 1995) 使用颗粒活性炭吸附固定 *Rhodococcus* sp. 降酚效果较好的结论相类似。这是因为制备的 CBC 材料表面粗糙, 且壳聚糖和膨润土本身具有吸附性, 常用作吸附剂 (王雪峰等, 2003), 具有良好的吸附性能, 既能迅速吸附水中污染物于表面, 也解决了吸附法最难解决的微生物脱附的问题。

4.2 负荷对降解苯酚的影响

已报道的可降解苯酚的菌种大多数只能降解低浓度的苯酚废水 ($100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下) (Vidya *et al.*, 2007)。镰刀菌能以苯酚作为唯一碳源生长, 且耐酚能力强 (达 $420\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (Cai *et al.*, 2007), 镰刀菌固定化后其耐酚能力有所增加 (达 $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。但是, 随着苯酚浓度的增加, 由于固定化载体容积负荷有限, 使得苯酚降解率降低。图 5 中 a、b 柱苯酚降解率相差较大的主要原因也是如此, 因为采用 a 和 b 串联运行, a 柱的出口溶液直接进入 b 柱, b 柱的进口苯酚浓度远小于 a 柱, 其处理负荷较小, 降解率就较高。实验中不同浓度的苯酚降解过程基本上遵循零级反应动力学, 这与文献 (Wang *et al.*, 2002) 的结论相一致。

4.3 反应器运行稳定性

影响固定化微生物反应器运行稳定性的因素很多, 除了固定化方法、菌种等因素之外, 停留时间与负荷对生物反应器去除目标污染物的影响比较显著 (Oscar *et al.*, 2008)。如 Gonzalez 等用海藻酸钙凝胶固定 *Pseudomonas putida* 菌处理苯酚废水, 当停留时间为 4d 苯酚负荷为 $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 时, 苯酚降解率高达 90% (Gonzalez *et al.*, 2001a)。相比之下, 在苯酚负荷与降解率相近的条件下, 本实验结果的停留时间仅为 9.5h 大幅减少了停留时间, 证明吸附固定菌种的方法可有效提高反应器的处理能力。

处理负荷波动对反应器运行稳定性影响较大 (Gonzalez *et al.*, 2001b; Nurdan *et al.*, 2005; Viggiani *et al.*, 2006)。如用海藻酸钙凝胶固定 *Pseudomonas putida* 菌处理苯酚废水, 当停留时间为 4d 苯酚负荷为 $62.5\sim 625\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 时, 反应器运行稳定; 当苯酚负荷超过 $625\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 时, 反应器运行很不稳定, 出口浓度急剧增加 (Gonzalez *et al.*,

2001b). 本实验中当苯酚负荷从浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1440 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 增加到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($2880 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 时, 虽然降解率下降, 但 a b 柱出水苯酚浓度始终在一个定值上下波动, 说明该固定化反应器的运行稳定性比较好. 相比间歇实验, 反应器连续运行时大大地提高了苯酚降解速率 (从 $3.12 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $14.74 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$). 苯酚浓度增大后, a 柱对苯酚的降解率迅速降低, 这是因为苯酚浓度的突然升高对菌体的生长和产酶产生了一定抑制作用 (Cai *et al.*, 2007).

5 结论 (Conclusions)

1) 在苯酚浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 30°C 、 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床实验条件下, 固定化方法与游离菌的降酚速率由大到小的顺序为 CBC 吸附固定 > 海藻酸钙固定 > CBC 交联包埋固定 > 游离菌. 2) 反应器间歇运行时, 初始苯酚浓度对苯酚降解率影响很大, 苯酚降解率随着其浓度的增加而有所降低. 苯酚浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出水苯酚降解率达 90%; 不同浓度的苯酚降解过程基本上遵循零级反应动力学, 对不同初始浓度的苯酚降解速率常数不完全相同. 3) 反应器串联连续运行时, 停留时间为 9.5 h 时, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚总降解率稳定在 95.5% 左右, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚的总降解率也能稳定在 70% 以上; 相比间歇实验, 反应器连续运行时可大大地提高了苯酚降解速率.

责任作者简介: 蔡伟建, 女, 副教授. 主要从事环境化学、环境污染控制等教学与科研工作, 曾主持 2 项科研项目, 已发表论文 15 篇, 申请发明专利 3 项.

参考文献 (References):

- Annibale A D, Casa R, Penucci F, *et al.* 2004. Lentinula edodes removes phenols from olive mill wastewater: impact on durum wheat *Triticum durum* Desf. germinability [J]. *Chemosphere*, 54: 887—894
- Buiron G, Gonzalez A, Lopez-Marín L M. 1998. Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria [J]. *Water Sci Technol*, 137(4-5): 371—378
- Cai W J, Li J W, Zhang Z. 2007. The characteristics and mechanisms of phenol biodegradation by *Fusarium* sp [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 148: 38—42
- Gonzalez G, Herrera G, Garcia M T, *et al.* 2001b. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of *Pseudomonas putida* [J]. *Bioresource Technology*, 80: 137—142
- Gonzalez G, Herrera M G, Garcia M T, *et al.* 2001a. Biodegradation of phenol in a continuous process: comparative study of stirred tank and fluidized-bed bioreactors [J]. *Bioresource Technology*, 76: 245—251
- 李济吾, 蔡伟建. 2007. 一种废水处理用微生物固定化凝胶材料 [P]. 中国专利: 200710067562.8, 2007—03
- Li J W, Cai W J. 2007. A bentonite gel material for immobilized microorganism for wastewater treatment [P]. *China Patent* 200710067562.8, 2007—03 (in Chinese)
- 李济吾, 李峰. 2005. 降解酸性蓝 B 的镰刀菌 (*Fusarium* sp.) HJ01 的分离和降解特性研究 [J]. *环境科学学报*, 25 (12): 1641—1646
- Li J W, Li F. 2005. Isolation of acid blue-degradation *Fusarium* sp HJ01 and the studies on its degradation characteristics [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25 (12): 1641—1646 (in Chinese)
- 吕荣湖, 付强. 2005. 高浓度酚降解菌的选育及其降解性能 [J]. *环境科学*, 26 (5): 147—151
- L R H, Fu Q. 2005. Culture and biodegradation performance for phenol-degrading bacterium in high phenol concentration [J]. *Environmental Science*, 26 (5): 147—151 (in Chinese)
- Nurdan K P, Azmi T. 2005. Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized on activated pumice particles [J]. *Process Biochemistry*, 40: 1807—1814
- Oscar U, Svetlana N, Enrique S, *et al.* 2008. Treatment of screened dairy manure by upflow anaerobic fixed bed reactors packed with waste tyre rubber and a combination of waste tyre rubber and zeolite: Effect of the hydraulic retention time [J]. *Bioresource Technology*, 99: 7412—7417
- Pai S L, Hsu Y L, Chong N M, *et al.* 1995. Continuous degradation of phenol by *Rhodococcus* sp immobilized on granular activated carbon and in calcium alginate [J]. *Bioresource Technology*, 51: 37—42
- Santos V L, Valter R L. 2004. Biodegradation of phenol by a filamentous fungi isolated from industrial effluents: identification and degradation potential [J]. *Process Biochemistry*, 39: 1001—1006
- Sarfraz S, Thomas S, Tewari U K, *et al.* 2004. Anoxic treatment of phenolic wastewater in sequencing batch reactor [J]. *Water Research*, 38: 965—971
- Uchiyama H, Oguri K, Yagi O, *et al.* 1992. Trichloroethylene degradation by immobilized resting-cells of *Methylocystis* sp. M in a gas-solid bioreactor [J]. *Biotechnol Lett*, 14: 619
- Vilya K S, Ramanjanyulu R, Srinikethan G. 2007. Biological phenol removal using immobilized cells in a pulsed plate bioreactor: Effect of dilution rate and influent phenol concentration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 452—459
- Veghini A, Oliveri G, Simi L, *et al.* 2006. An airlift biofilm reactor for the biodegradation of phenol by *Pseudomonas stutzeri* OX1 [J]. *Journal of Biotechnology*, 123: 464—477
- Wang J L, Quan X C, Han L P, *et al.* 2002. Microbial degradation of quinoline by immobilized cells of *Burkholderia pickettii* [J]. *Water Research*, 36: 2288—2296
- Wang J L, Hou W H, Qian Y, *et al.* 1995. Immobilization of microbial cells using polyvinyl alcohol (PVA) polyacrylamide gels [J]. *Biotechnol Techniques*, 9 (3): 203—208
- 王雪峰, 杨龙寿, 陈天. 2003. 壳聚糖为载体金属亲和吸附剂的制备及性质 [J]. *功能高分子学报*, 16 (3): 327—331
- Wang X F, Yang N S, Chen T. 2003. Study on the preparation of metal adsorbent using chitosan as support and its characterization [J]. *Journal of Functional Polymers*, 16 (3): 327—331 (in Chinese)
- 吴立波, 王建龙, 刘恒, 等. 2000. 自固定化技术强化高效菌种活性的保持 [J]. *环境科学*, 21 (1): 32—35
- Wu L B, Wang J L, Liu H, *et al.* 2000. Keeping degradative ability of dominant species with self-immobilization process [J]. *Environmental Science*, 21 (1): 32—35 (in Chinese)
- 姚道坤, 史素瑞. 1994. 中国膨润土矿床及其开发应用 [M]. 北京: 地质出版社, 123—230
- Yao D K, Shi S R. 1994. Bentonite Deposit and its Application in China [M]. Beijing: The Geologic Publishing Company, 123—230 (in Chinese)

李济吾, 蔡伟建. 2007. 一种废水处理用微生物固定化凝胶材料