



改性微生物吸附剂在重金属废水处理中的应用进展

刘金香^{*1} 葛玉杰² 谢水波¹ 俞坤²

1 南华大学污染控制与资源化技术湖南省重点实验室 湖南 衡阳 421001

2 南华大学土木工程学院 湖南 衡阳 421001

摘要: 高效、低耗、环境友好的重金属废水处理方法是当前的研究热点之一,微生物吸附法因具有优良的吸附性能、不产生二次污染、环境友好性等优点,在重金属废水处理中有巨大的应用潜力。细菌、真菌、藻类等微生物可通过静电吸附、络合作用等将重金属结合到细胞壁表面。但未经处理的微生物往往吸附效果不佳,通过对微生物进行物理、化学等方法的改性处理,能显著增加微生物与重金属离子结合的活性位点,提高去除效果。本文对国内外微生物的改性方法以及改性微生物吸附剂对废水中重金属的吸附能力和影响因素进行阐述,讨论微生物吸附剂存在的相关问题,并对其未来的研究方向做简要展望。

关键词: 改性微生物, 重金属, 废水处理

Application progress of modified microbial adsorbents for the treatment of heavymetal wastewater

LIU Jin-Xiang^{*1} GE Yu-Jie² XIE Shui-Bo¹ YU Kun²

1 Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China

2 School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China

Abstract: Efficient, cheap and environmental friendly method is necessary to treat heavy-metal wastewater. Microbial adsorption has the advantages of excellent adsorption, low price and environmental friendliness. Microorganisms such as bacteria, fungi and algae can bind heavy metals to their surface of cell walls through electrostatic adsorption, complexation and other processes. However, the adsorption effect of untreated microorganisms is often not satisfied. By physical and chemical modification, immobilization and other methods, the active sites on the microorganisms, can be significantly increased, to improve the removal rate of heavy metals. In this paper, the modification methods of microorganisms, the adsorption ability of modified microbial adsorbents for heavy metals in wastewater and the influencing factors are described. We also discuss the problems of microbial adsorbents, and the future research directions.

Keywords: Modified microorganism, Heavy metal, Wastewater treatment

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (11475080); PhD Research Start-up Fund of University of South China (2016XQD06)

***Corresponding author:** E-mail: cafardworm@163.com

Received: 18-06-2019; **Accepted:** 21-10-2019; **Published online:** 12-12-2019

基金项目: 国家自然科学基金(11475080); 南华大学博士科研启动基金(2016XQD06)

***通信作者:** E-mail: cafardworm@163.com

收稿日期: 2019-06-18; **接受日期:** 2019-10-21; **网络首发日期:** 2019-12-12

随着我国工业化的不断发展,环境问题日益突出。采矿、冶金、化工、电子等行业产生大量的重金属废水,废水中的重金属大多是水溶性的,通常以稳定的氧化态累积,并且在低浓度状态下具有很强的反应性^[1],给生态环境和人类健康构成了重大威胁。传统的物理、化学处理方法(离子交换、透析、反渗透、化学沉淀等)成本较高、效率低,并且会产生大量的有毒污泥^[2]。利用某些微生物本身具有的化学成分和结构特性来吸附周围环境中的重金属、类金属的微生物吸附法^[3],因其优良的吸附性能、无二次污染、环境友好等优点,受到了越来越多的关注^[4]。

虽然微生物吸附法在处理重金属废水中展现出各种传统方法不具备的优势,但也暴露出许多问题,例如比表面积较小、表面活性位点常被有机质掩盖^[5]、水溶液中难以分离与回收^[6]、对金属离子的特异性选择不强等^[7],并且微生物在实际运行中极易受到外部因素的影响,因此,微生物吸附剂在实际工程中的应用受到极大的限制。

通过物理、化学改性法以及固定化技术等对微生物吸附剂进行改性处理能够提高微生物对重金属的富集能力以及稳定性,如在微生物细胞表面引入与重金属结合有关的官能团,增加微生物吸附剂表面的活性位点^[8],高压灭活增加微生物吸附剂的比表面积^[5]、磁性修饰不仅能够提高微生物吸附剂对重金属的吸附容量,还提高了吸附剂的回收率与利用率^[6],基因工程菌增强了微生物对重金属废水的适应能力和对金属离子的选择性^[9]。总之,改性微生物吸附剂在重金属废水处理方面有巨大的应用潜力。

1 微生物吸附剂

微生物对重金属的吸附作用主要包括表面吸附和胞内积累两个方面,位于细胞壁上、可以键合金属离子的活性官能团(如羟基、氨基、磷酸基团和巯基等),能够在微生物细胞表面与重金属离子发生表面络合与螯合反应。该反应是微生物吸附剂与重

金属离子结合的重要方式,在吸附过程中起到了主要的作用。Park 等^[10]用甲酸、甲醛处理褐藻,将褐藻表面的氨基甲基化,与未经处理的原始藻类相比,甲基化褐藻对 Cr(III)的去除率有明显降低;甲醇酯化羧基之后,也明显降低了 Cr(III)的去除率。由此可以看出,褐藻表面的氨基和羧基在去除废水中的 Cr(III)时起到重要作用。而胞内积累则是依赖于主动运输将吸附在细胞表面的金属转运至胞内,通常只在活性微生物中起作用。目前常用的微生物吸附材料主要包括细菌、真菌和藻类。

细菌因其体积较小、便于培养、繁殖速度快等优点,已被广泛用于清除环境中的重金属污染物。革兰氏阳性细菌所含的肽聚糖和磷壁酸,以及革兰氏阴性细菌的肽聚糖、磷脂和脂多糖中存在的功能性氨基在结合重金属离子过程中起重要作用^[11]。不同细菌细胞壁的肽聚糖、磷壁酸结合重金属的能力也不同,细胞壁由磷壁酸和肽聚糖组成的枯草芽孢杆菌在除去磷壁酸后,仍具有结合重金属的能力,而细胞壁由糖醛酸、磷壁酸和聚糖组成的地衣芽孢杆菌,除去两种酸后就失去了细胞壁结合的大部分重金属^[12]。

真菌细胞壁上的羟基、羧基、氨基等带负电官能团可使细胞壁表面呈电负性,为通过离子交换和静电吸附作用结合重金属离子提供了广泛的可能^[13]。Noormohamadi 等^[14]利用白腐真菌吸附废水中的镍、镉离子,去除率分别达到了 96.23%、89.48%,最大吸附量分别为 71.43、46.503 mg/g。经红外光谱分析发现,菌体细胞表面存在的羟基、羧基、氨基等基团以及菌丝表面的网状结构是 Cd(II)、Ni(I)的重要结合位点。真菌的细胞壁通常含 80%–90% 的多糖。作为真菌细胞壁主要组分的几丁质,经过脱乙酰化(除去乙酰基)后可形成一种天然碱性多糖——壳聚糖,壳聚糖的优点在于可以通过物理、化学方法进行改性^[15],其含有的大量羟基和氨基具有很强的吸附重金属能力,并且这种能力可以通过适当的化学处理予以增强^[16]。Lei 等^[17]利用 α -酮戊二酸改性磁性壳聚糖吸附重金属 Cd(II),去除率达

到了 99%。

藻类细胞壁的主要成分为纤维素, 其中还包括果胶、木聚糖、海藻酸等多糖, 褐藻中的海藻酸、海藻酸盐和少量的硫酸化多糖, 绿藻中的甘露聚糖以及红藻中的硫酸化半乳聚糖, 都被证实具有结合重金属离子的能力^[18], 褐藻(墨角藻、海带和马尾藻等)对 Pb(II)、Cu(II)和 Cd(II)等有毒有害重金属的生物吸附量相当高, 其中墨角藻和海带对 Cd(II)的吸附量超过 1 mmol/g, 其吸附量高出其他藻类约 3–5 倍^[19]。乳节藻对重金属的吸附能力则较强, 对 Cr(III)的吸附能力高于珊瑚藻、鸡毛菜等, 甚至比绿藻类吸附剂高出 2 倍^[20]。藻类细胞壁也含有大量能与重金属离子相结合的活性基团, 所以是潜在的重金属生物吸附剂^[21]。

2 微生物吸附剂的改性

系列改性方法被用来提高微生物对重金属污染物的吸附能力, 如试剂法、基团修饰法、物理处理法、磁性修饰法等。通过对微生物进行适当改性的来制备微生物吸附剂, 提高微生物对重金属的吸附量。

2.1 试剂改性法

化学试剂法是微生物改性常用的方法之一, Zhang 等^[22]利用经过氢氧化钠处理后的酿酒酵母为代表的生物吸附剂对 Pb(II)进行吸附, 改性酵母对 Pb(II)的去除率为 92.5%, 与原始酿酒酵母相比, 去除率增加 43.9%。Gunjal 等^[23]用氢氧化钠处理曲菌来吸附 Cd(II)等重金属, 改性菌体对金属的吸附能力显著提高, 原因可能是真菌细胞壁含有大量的多糖成分, 其中的甲壳素可在浓碱作用下脱去乙酰基生成壳聚糖, 脱去乙酰基后的氨基上的一对孤对电子加强了菌体结合重金属的能力, 另外可能的原因是强碱有助于溶解细胞表面上的杂质和 H⁺, 暴露出隐藏的金属吸附位点。但是对于活体微生物的处理而言, 酸碱浓度不宜过高, 否则会导致微生物的死亡, 影响吸附效果。

Campaña-Pérez 等^[24]用阳离子表面活性剂来分

别处理 4 种不同的酵母菌, 活性剂显著提高了酵母菌对 Cr(VI)的吸附效率, 该机理可能是阳离子表面活性剂有助于破坏酵母菌絮凝体, 导致比表面积增大和生物量表面与 Cr(VI)之间的静电吸附作用增强。范黎锋等^[25]利用植酸处理大肠杆菌, 实验发现, 经植酸处理之后, 大肠杆菌对 U(VI)的吸附效果显著增强, 最终形成的络合产物沉积在大肠杆菌表面。Foroutan 等^[26]通过氯化钙修饰曲霉, 将处理后的霉菌与氢氧化钠混合, 经过烘干、漂洗、干燥、研磨, 制成直径小于 0.025 mm 的吸附材料。研究其对电镀废水中锌、镍、钴的吸附能力, 实验结果表明, 经氯化钙修饰的曲霉对 3 种金属离子的最大吸附量为 27.86、32.61、31.06 mg/g。Rincón 等^[27]分别采用 HCl、氯化钙、甲醛、NaOH 等不同的化学试剂对褐藻进行改性, 研究褐藻对铜、镉、镍等金属的吸附效果, 结果显示, 氯化钙是提高褐藻最大吸附能力的唯一化学物质。由此可见, 并不是所有化学试剂都能够提高微生物的吸附能力。

2.2 基团修饰法

微生物对重金属离子进行吸附的过程一般都是发生在微生物表面, 所以提高微生物对重金属吸附能力的办法就是激活或者增加其表面的金属结合位点。除了上述利用简单的化学试剂进行表面改性, 激活微生物表面的活性位点之外, 在微生物表面引入与结合重金属有关的化学基团, 也被认为是提高微生物吸附能力的有效途径^[28]。微生物细胞壁表面的羟基、羧基、氨基和磷酸盐基团等都是重要的金属离子结合位点。

彭国文等^[29]将胱氨酸修饰到啤酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*, SC)上使得修饰酵母(modified *Saccharomyces cerevisiae*, MSC)表面结合铀的活性位点增多, 同时采用海藻酸钠和明胶固定, 提高 MSC 的机械强度和稳定性; 结果表明铀能在 MSC 表面很好地结合, MSC 对铀的最大吸附容量为 SC 的 6.5 倍。夏梦翎等^[30]以戊二醛为交联剂, 分别将硫脲、胱氨酸、三乙烯四胺修饰到啤酒酵母(SC)上, 并研究修饰啤酒酵母吸附 Hg(II)的性

能,用硫脲和胱氨酸修饰过的啤酒酵母对 Hg(II)的吸附量分别为 58.9 mg/g 和 42.7 mg/g;而用三乙烯四胺修饰的菌株对 Hg(II)的吸附量为 132.6 mg/g,吸附量是未处理菌株的 6.3 倍。

有研究表明,除了在微生物表面修饰官能团以外,一些金属螯合剂同样可以用来修饰微生物,以提高其对重金属的吸附能力。Bayramoglu 等^[31]利用氨三乙酸(NTA)配体和戊二醛对红藻进行表面修饰来处理含铀废水,实验结果表明,改性红藻对铀的最大吸附量为 328.8 mg/g,而天然红藻对铀的吸附量仅为 190.2 mg/g。聚乙烯亚胺(PEI)分子中含有大量伯胺、仲胺等基团,并且具有较高的吸附容量和吸附选择性。张文娟等^[8]利用聚乙烯亚胺(PEI)修饰白腐真菌处理含 Cr(VI)废水,相较于原始菌株对 Cr(VI)的吸附量 40.85 mg/g,PEI 修饰之后的菌株吸附量提高至 279.87 mg/g。可见 PEI 修饰的菌株对 Cr(VI)的吸附能力有明显的提高。

2.3 物理改性法

将微生物进行破碎、加热高压、射线辐射等极端处理之后,也能对重金属进行有效吸附,并且在某些情况下,灭活的微生物对重金属的吸附效果要明显优于活性微生物。

Mohapatra 等^[5]分别用活性和非活性希氏曲霉菌作为微生物吸附剂,去除水溶液中的 Pb(II),活性菌株与高压灭活的假单胞菌对 Pb(II)的吸附量为 207.4 mg/g 和 216.75 mg/g,灭活菌株的吸附量略有提高,原因可能是高压环境破坏了细胞结构,提供了更大的可用表面积,细胞内与金属结合有关的物质暴露出来,增加了金属结合位点。基于对该机理的探究,刘金香等^[32]研究了灭活植物乳杆菌对水溶液中 U(VI)的吸附特性,当灭活菌投加量为 120 mg/L、初始 U(VI)的浓度为 10 mg/L 时,灭活植物乳杆菌对 U(VI)的吸附率达到了 94.28%,该实验采用的植物乳杆菌表面富含各种具有重金属络合能力的官能团;研究还发现,pH 范围在 3.0–7.0 时,热灭活菌对 U(VI)的吸附量均比活性菌高,在 pH 为 5.0 时,

相较于活性菌株,灭活菌体对 U(VI)的吸附量增加约 18 mg/g,对 U(VI)的去除率提高近 10%。另外,Mezaguer 等^[33]将侧耳菌进行焚化处理用来吸附水溶液中的 U(VI),菌体焚化后形成的颗粒尺寸较小,有利于 U(VI)的迁移,增加了生物质与铀的接触几率,最大吸附量达到 600 mg/g。

代群威等^[34]用 γ 射线辐照处理灭活的面包酵母来吸附水溶液中的 Sr(II),在 10、20、30 °C 的条件下,经 γ 射线辐照前后的酵母菌对 Sr(II)的吸附量分别为 8.51 和 9.31 mg/g、9.95 和 10.24 mg/g、11.37 和 11.71 mg/g,其中 30 °C 条件下的吸附率最高,达到了 94%;辐照菌株吸附效果略有提高;原因可能是 γ 射线可以分解细胞脂质烃链,而脂质烃链与细胞质的通透性有关。另有研究者利用适当的 γ 射线辐照强度对酿酒酵母进行处理,与未受辐照的菌株相比,受辐照菌株生长速率提高近 30 倍,并且暴露在 Sr(II)环境下仍可存活,提高了酿酒酵母的生物吸附能力和对放射性环境的耐受力^[35]。

2.4 磁化改性法

生物磁铁矿纳米颗粒具有较高的金属阳离子结合能力,异化三价铁还原菌、还原硫杆菌、地杆菌等可以利用 Fe(III)作为电子受体进行厌氧呼吸。在厌氧条件下,菌体可以将含 Fe(III)的氢氧化物还原为磁铁矿纳米颗粒来制备生物修复剂,将毒性 Cr(VI)还原为低毒性的 Cr(VI)^[36]。基于此研究,Fe₃O₄ 作为一种磁性纳米吸附材料,具有便于分离、机械强度高优点,能够弥补微生物在吸附重金属时暴露出的不足;另外,纳米铁极易与菌类表面的羟基、酰胺基、磷酸相结合而趋于稳定^[37]。吴伟林等^[38]将纳米 Fe₃O₄ 中加入铜绿假单胞菌培养基混合培养制备磁性细菌微球,结果表明,磁性微球对 U(VI)的吸附量达到了 107.9 mg/g,除了在菌体表面发生的络合反应,Fe₃O₄ 还具有将 U(VI)还原的能力;整个吸附过程符合 Langmuir、Frenundlich 等温模型和准二级动力学模型,说明该吸附是一个化学吸附与物理吸附共同作用的过程。彭国文等^[39]利用

纳米 Fe_3O_4 修饰啤酒酵母来吸附 U(VI) , 吸附率达到 96%; 吸附材料的机械强度与化学稳定性更好, 并且材料结构更加规则。

纳米零价铁(NZVI)作为新兴纳米材料, 可以高效吸附废水中的重金属离子^[40]。Liu 等^[41]用纳米零价铁吸附水中的 Cr(VI) 离子, 常温下最大吸附量可达 306.6 mg/g, 20 min 时达到吸附平衡, 吸附容量和吸附速率均优于传统吸附剂。因 NZVI 具有一定的磁性, 在外加磁场的作用下可方便地从水溶液中快速分离, 克服回收困难、二次污染等问题。但是裸露的 NZVI 粒子由于其高比表面能和磁性作用, 有很强的团聚现象, 会降低去除效率。磁性纳米材料与真菌的复合制备成为了重金属吸附的热点之一, Ding 等^[42]利用水热法制备炭化真菌, 在炭化真菌上吸附 Fe(III) 后, 再利用过量硼氢化钠溶液处理, 将 Fe(III) 还原并最终制成纳米级零价铁, 真菌载体有效缓解了 NZVI 的团聚, NZVI/F 复合材料对 U(VI) 的去除效率明显优于 NZVI。

3 微生物吸附剂常见问题及应对措施

虽然通过各种改性方法对微生物进行处理之后, 吸附材料对重金属的吸附能力得到了明显的提升, 但是浮游微生物通常颗粒较小、机械强度差, 运行时吸附剂易流失, 在固液分离时可能产生菌体膨胀等问题。在微生物吸附法的优化中, 固定化技术得到了广泛的研究与应用。

在重金属废水处理领域中, 常用的微生物固定化方法以包埋法和吸附法为主^[43]。微生物固定化载体的选择是该技术极为重要的一个方面, 合适的载体不仅要能使微生物稳定地固定在载体上, 并且还要具有一定的通透性, 使重金属离子轻松透过载体空隙渗入到细菌表面。传统的微生物细胞固定化载体有海藻酸盐、琼脂、聚矾、聚丙烯酰胺、二氧化硅和聚乙烯醇等^[44]。海藻酸盐与氯化钙具有良好的相容性和简单的凝胶作用, 已经广泛应用于细胞固定化当中^[45], 缺点是两者的机械性能较差。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)是一种亲水性聚合物,

具有高机械性能和化学稳定性。但由于 PVA 的羟基与水分子相互作用, 固定化 PVA 颗粒在水中易膨胀, 并且与硼酸的交联率较低, 导致颗粒团聚^[46], 在 PVA 微球中加入海藻酸盐可以有效改善微球的形成。

与浮游微生物改性相比, 固定化技术具有高稳定性、高生物活性、高再生利用率等优势, 同时能够减少吸附-解吸过程中微生物的损耗^[47]。近年来, 在单一微生物固定化法的基础上, 有研究者通过将各种具有吸附能力、高机械强度的无机材料与微生物组装, 再以微球形式固定, 此方法不仅可以提高微生物的机械强度、减少吸附剂在实际运行时的流失问题, 还能够充分利用材料与微生物的协同作用来吸附重金属离子, 并且取得了不错的效果^[48-50]。

重金属在水中不会被降解, 所以重金属离子固定化是一种理想的修复策略, 固定化微生物吸附剂能够将重金属离子通过静电吸附、螯合作用固定在微球表面, 以便于重金属离子的固定与回收, 提高重金属污染物的处理效果, 同时更好地实现吸附剂的再生回收。该方法有望在以后我国水处理的实际工程中得到广泛的应用。表 1 列举了微生物固定化技术对重金属的去除效果。

微生物吸附剂对重金属的特异性选择是微生物吸附法暴露出的另一个问题。近几年, 有研究者利用基因工程技术对微生物进行了基因改性, 将对某些重金属有特异性吸附能力的金属络合蛋白(肽)通过特定的蛋白表达系统, 在微生物体内表达或在微生物细胞表面展示, 从而提高微生物对重金属离子的特异性选择能力和对重金属的吸附容量^[57]。富含多种氨基酸残基的金属离子络合物如金属硫蛋白和植物螯合肽等已被广泛应用到基因工程菌的构建当中^[58]。Ke 等^[59]通过将砷调节蛋白(ArsR)在大肠杆菌宿主系统中表达, 构建砷特异性吸附工程菌株, 研究表明, 基因工程菌株对砷的吸附容量为 2.32 mg/g, 吸附量与原始菌株相比增加近 4.2 倍。Li 等^[9]从噬菌体肽库中筛选出金属镍结合肽, 以酿酒酵母为宿主系统对该蛋白进行表达, 并对不同的重金属离子进行选择吸附实验, 结果如图 1 所示,

表 1 固定化微生物对金属离子的吸附效果

Table 1 Adsorption effect of immobilized microorganisms on metal ions

固定化材料	目标金属	去除效果	参考文献
Immobilized material	Goal metal	Removal efficiency	References
海藻酸钠-芽孢杆菌	Pb(Ⅱ)、Cr(VI)	对 Pb(Ⅱ)、Cr(VI)有较好的吸附效果	[8]
Sodium alginate- <i>Bacillus</i>		Better adsorption effect for Pb (Ⅱ), Cr (VI)	
陶瓷粒-枯草芽孢杆菌	Cu(Ⅱ)	复合吸附剂对 Cu(Ⅱ)具有较高的吸附量	[9]
Ceramic- <i>Bacillus subtilis</i>		The composite adsorbent for Cu (Ⅱ) has high adsorption capacity	
海藻酸钠-氧化铁-黑曲霉	Th	对 Th 的最高吸附量为 326.3 mg/g	[50]
Sodium alginate- Iron oxide- <i>Aspergillus</i>		The maximum adsorption capacity of Th was 326.3 mg/g	
海藻酸钠-纳米 Fe ₃ O ₄ -黑曲霉	U(VI)	吸附效率为 98.98%	[6]
Sodium alginate -nanoFe ₃ O ₄ - <i>aspergillus</i>		The adsorption efficiency was 98.98%	
海藻酸钠-石墨烯-酵母菌	U(VI)	吸附效果显著提高, 机械强度增加	[51]
Sodium alginate- Graphene-Yeast		The adsorption effect and mechanical strength increased significantly	
海藻酸钠-活性炭-黑曲霉	U(VI)	吸附量达到 697.9 mg/g, 吸附率 95.5%	[52]
Sodium alginate- Activated carbon- <i>Aspergillus</i>		The adsorption capacity reached 697.9 mg/g and the adsorption rate was 95.5%	
壳聚糖-青霉菌	Cu(Ⅱ)	吸附量为 38 mg/g	[53]
Chitosan- <i>Penicillium</i>		Adsorption capacity was 38 mg/g	
羟基磷灰石-假单胞菌	Cd(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)	对 Cd(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)具有较高吸附容量	[54]
Hydroxyapatite- <i>Pseudomonas</i>		High adsorption capacity for Cd (Ⅱ), zinc(Ⅱ)	
纤维素-酵母菌	Cr(Ⅲ)	对 Cr(Ⅲ)吸附率达到 98.8%	[55]
Cellulose-Yeast		For Cr (Ⅲ) adsorption rate reached 98.8%	
生物炭-聚磷菌	U(VI)	对 U(VI)的去除率达到 99.86%	[56]
Biochar-Phosphorus accumulating bacteria		Removal rate for U (VI) reached 99.86%	

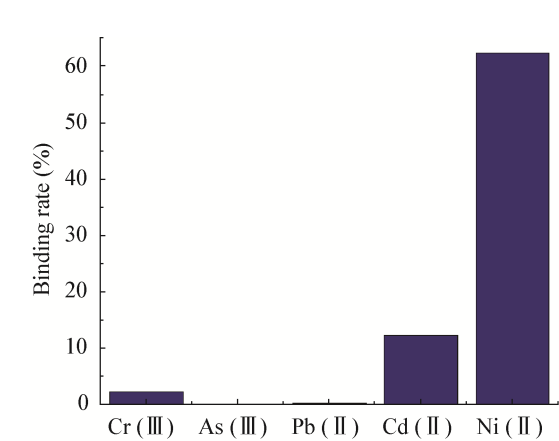


图 1 酵母重组体对不同重金属离子的选择性^[9]
Figure 1 The different heavy-metal ions selectivity of yeast recombinants^[9]

该重组菌株对镍表现出较高的选择性。梁颂军等^[7]通过 PCR 扩增技术获得非特异性酸性磷酸酶(phoN)基因, 并将该基因克隆到大肠杆菌上, 构建出能高效吸附铀的工程菌株, 对铀的吸附量为 46.16 mg/g, 比宿主菌提高近 4 倍。虽然通过基因工程技术重新构造的菌株能够对重金属表现出特异性吸附能力, 但是金属离子络合蛋白在宿主表达系统的表达量极少, 以及基因工程菌的安全问题等因素限制其在重金属废水处理中的应用。

4 改性微生物吸附行为的影响因素

在整个吸附过程中, 影响微生物对重金属吸附行为的因素有很多种, 如溶液 pH、温度、吸附时

间、吸附剂的投加量和重金属离子的初始浓度等。

4.1 pH

溶液的 pH 是影响微生物吸附的一个重要影响因素，通常情况下，微生物表面带负电，但当 pH 值很小时，微生物表面会被 H_3O^+ 占据，由于静电斥力导致金属离子难以与微生物表面的吸附位点结合；而当 pH 值过高时，重金属离子达到沉淀平衡常数，就会生成氢氧化物沉淀析出水溶液，难以达到吸附去除的效果^[7]。但研究^[60]发现，与未改性微生物吸附剂相比，经过改性之后的微生物吸附剂在相同 pH 条件下具有更高的吸附量，原因可能是改性作用削弱了 pH 对微生物吸附作用的不利影响。

对于不同的微生物吸附剂和不同的金属离子，它们在吸附过程中所要求的最佳 pH 值也是不同的。表 2 列出了微生物吸附剂达到最大吸附量(最大吸附率)时的 pH。

4.2 温度

温度可以改变反应体系的能量、去除率和吸附量，是影响微生物吸附重金属的因素之一，温度过高或过低虽然会使微生物对金属离子的饱和吸附量略有降低，但总的来说，温度对生物吸附的影响远不如 pH 明显。朱一民等^[69]研究温度对啤酒酵母吸附 Hg(II)时发现，在反应温度 15–45 °C 内，Hg(II) 的去除率变化不大，在 35 °C 时去除率最大为 99%，此温度范围内 Hg(II) 的去除率均略有降低，但也都在 95% 以上。

4.3 吸附时间

活性微生物对重金属的吸附过程可以分为两个阶段^[70]：第一阶段为快速吸附，微生物通过吸附作用将废水中的重金属吸附在细胞表面，一般情况下几十分钟之内就可以达到最高吸附量的 70%；第二个阶段为缓慢吸附阶段，被微生物表面吸附的重

表 2 不同生物吸附剂对金属离子吸附的最佳 pH

Table 2 The best pH of metal ion adsorption by different biological adsorbents

微生物吸附剂 Microbial adsorbent	目标金属 Goal metals	pH	Maximum adsorption capacity (mg/g)/Adsorption rate (%)	参考文献 Reference
侧短芽孢杆菌 <i>Bacillus lateralis</i>	Cr(VI)	2.5	72.6 mg/g	[61]
黑曲霉 <i>Aspergillus niger</i>	Cr(VI)	3.5	6.6 mg/g	[62]
铜绿假单胞菌 <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Cr(III)	3.4	6.42 mg/g	[63]
酿酒酵母 <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Pb(II)	5.0	92.5%	[22]
贵腐霉菌 <i>Botrytis cinerea</i>	Pb(II)	4.0	107.1 mg/g	[64]
白腐真菌(丝瓜瓢固定) White rot fungi (immobilized by Vegetable sponge)	Pb(II)	6.0	88.16 mg/g	[65]
Fe ₃ O ₄ /黑曲霉	U(VI)	4.0	98.89%	[38]
Fe ₃ O ₄ / <i>Aspergillus niger</i>	U(VI)	6.0	94.28%	[32]
灭活植物乳杆菌 Inactivated <i>Lactobacillus plantarum</i>	Cu(II)	7.8	98.2 mg/g	[66]
脱硫弧菌(沸石固定) Desulfurization of vibrio (immobilized by Zeolite)	Cd(II)	8.0	9.07 mg/g	[67]
藤黄微球菌 <i>Micrococcus garcinia</i>	Cd(II)	6.0	58 mg/g	[68]
假单胞菌 <i>Pseudomonas</i>	Hg(II)	2.8	132.6 mg/g	[31]
酵母(三乙烯四胺修饰) Yeast (modified by Triethylene tetramine)				

金属通过胞内吸附转移到细胞体内,并在细胞内沉淀累积。这一阶段通常需要很长时间才能达到最终的饱和吸附量。灭活微生物吸附剂则只存在第一吸附阶段。在朱一民等^[69]研究啤酒酵母吸附汞离子的实验中发现, Hg(II)的吸附率在 2.5 min 时就达到了 85%, 在吸附时间达到 15 min 时 Hg(II)的吸附率增加幅度不大, 超过 15 min 后吸附率略有下降。原因可能是吸附时间过长导致解析现象发生。因此, 在微生物吸附剂处理重金属废水时要控制好吸附平衡时间。

4.4 重金属初始浓度

通常情况下, 随着重金属离子初始浓度的增加, 吸附率也不断升高; 但当吸附剂投加量一定时, 金属离子浓度过高会导致微生物表面结合位点不足, 从而引起金属离子间的竞争吸附, 降低吸附效率。李靖^[71]研究发现, 当金属离子浓度不超过 100 mg/L 时, 海带、马尾藻和螺旋藻对 Cu(II)、Cd(II)和 Pb(II)的吸附率都随浓度的增加而急剧升高; 浓度超过 100 mg/L 后, 上述 3 种藻类对 Cu(II)的吸附率略微下降, 但仍能吸收更多的 Cd(II)和 Pb(II), 浓度超过 150 mg/L 时 Cd(II)的吸附率最高; Pb(II)的吸附率一直在增长, 在 200 mg/L 达到最大值。微生物吸附剂进行改性之后, 吸附容量增加, 所允许的金属离子浓度也会相应增加, 这提高了微生物吸附剂应用于工业废水处理的可行性。

5 小结

微生物在吸附重金属方面的研究在近几十年得到了蓬勃的发展, 我国利用微生物吸附剂在处理重金属废水领域的研究仍然处在实验室阶段, 真正应用到实际工程中的还不多。今后对微生物吸附剂的研究应主要包括以下几个方面: (1) 加强微生物对重金属毒性的抗性研究, 活体微生物极易受到重金属环境的影响, 因此需要进一步研究如何增强微生物活性和对重金属的抗性; (2) 对微生物吸附剂进行合理的改性, 提高微生物吸附剂对重金属的吸附效果。单一的微生物往往吸附效果达不到要求,

利用其他材料与微生物协同处理重金属, 增强协同处理的能力。(3) 加强微生物吸附机理的研究。

针对上述的展望, 我们认为要更加注重对各种发酵产业废弃菌丝的利用, 实现资源的重复利用性。在以后对微生物吸附剂的研究中, 通过表面处理或者基团修饰等方法废弃菌丝进行预处理, 再利用固定化技术将其制备成微球, 改性技术的交叉联用不仅能够增强微生物的吸附能力, 更能在一定程度上增加微生物在实际运行过程中的机械性能、化学稳定性与热力学稳定性, 其研究和发展必有广阔前景。

REFERENCES

- [1] Pratush A, Kumar A, Hu Z. Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review[J]. International Microbiology, 2018, 21(3): 97-106
- [2] Xu RJ, Chen MX, Fang T, et al. A new method for extraction and heavy metals removal of abalone visceral polysaccharide[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(4): e13023
- [3] Xiong J. Mechanism of cadmium resistance of lactic acid bacteria[D]. Guangzhou: Master's Thesis of Jinan University, 2015 (in Chinese)
熊婧. 乳酸菌对重金属镉的耐受性和吸附机制研究[D]. 广州: 暨南大学硕士学位论文, 2015
- [4] Ayangbenro AS, Babalola OO. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14(1): 94
- [5] Mohapatra RK, Parhi PK, Pandey S, et al. Active and passive biosorption of Pb (II) using live and dead biomass of marine bacterium *Bacillus xiamenensis* PbRPSD202: kinetics and isotherm studies[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 247: 121-134
- [6] Liu JX, Xiong F, Xie SB, et al. Adsorption characteristic and mechanism of uranium(V) by nano Fe₃O₄/*Aspergillus niger* magnetic microspheres[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12): 2826-2833 (in Chinese)
刘金香, 熊芬, 谢水波, 等. 纳米 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球对 U(VI)的吸附性能及机制[J]. 复合材料学报, 2017, 34(12): 2826-2833
- [7] Liang SJ, Xie SB, Li SY, et al. Construction of uranium-superaccumulating engineered *E. coli*[J]. China Biotechnology, 2010, 30(3): 52-55 (in Chinese)
梁颂军, 谢水波, 李仕友, 等. 具超强富集 U(VI)能力工程

- 菌 *E. coli* 的构建[J]. 中国生物工程杂志, 2010, 30(3): 52-55
- [8] Zhang WJ. Preparation of modified white-rot biomass biosorbent and sorption for Cr(VI) contaminated wastewater[D]. Changsha: Master's Thesis of Hunan University, 2011
张文娟. 改性白腐真菌吸附剂的制备及其对 Cr(VI)废水的吸附研究[D]. 长沙: 湖南大学硕士学位论文, 2011
- [9] Li H, Dong W, Liu Y, et al. Enhanced biosorption of nickel ions on immobilized surface-engineered yeast using nickel-binding peptides[J]. Frontiers in Microbiology, 2019, 10: 1254
- [10] Park D, Yun YS, Park JM. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp.[J]. Chemosphere, 2005, 60(10): 1356-1364
- [11] Vijayaraghavan K, Yun YS. Bacterial biosorbents and biosorption[J]. Biotechnology Advances, 2008, 26(3): 266-291
- [12] Yin H, Chen SN, Ye JS, et al. Microbial Adsorbent[M]. Beijing: Science Press, 2015: 85 (in Chinese)
尹华, 陈烁娜, 叶锦韶, 等. 微生物吸附剂[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 85
- [13] Sag Y, Kutsal T. Recent trends in the biosorption of heavy metals: a review[J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2001, 6(6): 376
- [14] Noormohamadi HR, Fat'hi MR, Ghaedi M, et al. Potentiality of white-rot fungi in biosorption of nickel and cadmium: modeling optimization and kinetics study[J]. Chemosphere, 2019, 216: 124-130
- [15] Zabochnicka-Świątek M, Krzywonos M. Potentials of biosorption and bioaccumulation processes for heavy metal removal[J]. Mercury, 2014, 6(1): 145
- [16] Tian Y, Zhang M, Cheng AM. Researches and applications of chitosan and its derivatives to the treatment of industrial wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(3): 7-9 (in Chinese)
田艳, 张敏, 程爱民. 壳聚糖及其衍生物在工业污水处理中的研究及应用[J]. 工业水处理, 2007, 27(3): 7-9
- [17] Lei XX, Tang L, Zeng GM, et al. Study on magnetic chitosan microparticles for rapid removal of heavy metals[J]. Advanced Materials Research, 2012, 518-523: 2844-2848
- [18] Wang JL, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(2): 195-226
- [19] Zheng MM, Shao LZ, Guan YQ, et al. Mechanism and application of algae enrichment of heavy metals in water[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 30(6): 66-70 (in Chinese)
郑蒙蒙, 邵鲁泽, 管幼青, 等. 藻类富集水体重金属的机理及应用[J]. 环境科技, 2017, 30(6): 66-70
- [20] Ibrahim WM. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1827-1835
- [21] Asnaoui H, Laaziri A, Khalis M. Study of the kinetics and the adsorption isotherm of cadmium (II) from aqueous solution using green algae (*Ulva lactuca*) biomass[J]. Water Science and Technology, 2015, 72(9): 1505-1515
- [22] Zhang Y, Dai YJ, Liu BY, et al. Biosorption of lead from aqueous solution by using chemically treated *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2011, 10(6): 729-732
- [23] Gunjal A, Waghmode M, Patil N, et al. Biosorption of cadmium and nickel by pretreated *Aspergillus* spp. biomass[J]. Indian Journal of Experimental Biology, 2019, 57(6): 460-464
- [24] Campaña-Pérez JF, Barahona PP, Martín-Ramos P, et al. Ecuadorian yeast species as microbial particles for Cr(VI) biosorption[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(27): 28162-28172
- [25] Fan LF, Xie SB, Liu YJ, et al. Adsorption of U(VI) containing wastewater by *E. coli* with phytic acid[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(8): 4167-4171 (in Chinese)
范黎锋, 谢水波, 刘迎九, 等. 大肠杆菌配合植酸对铀的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4167-4171
- [26] Foroutan R, Esmaeili H, Rishhehri SD, et al. Zinc, nickel, and cobalt ions removal from aqueous solution and plating plant wastewater by modified *Aspergillus flavus* biomass: a dataset[J]. Data in Brief, 2017, 12: 485-492
- [27] Rincón J, González F, Ballester A, et al. Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucus vesiculosus*[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(12): 1403-1407
- [28] Song MH, Won SW, Yun YS. Decarboxylated polyethylenimine-modified bacterial biosorbent for Ru biosorption from Ru-bearing acetic acid wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 303-307
- [29] Peng GW, Ding DX, Hu N, et al. Adsorption characteristics of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* by chemical modification[J]. CIESC Journal, 2011, 62(11): 3201-3206 (in Chinese)
彭国文, 丁德馨, 胡南, 等. 化学修饰啤酒酵母菌对铀的吸附特性[J]. 化工学报, 2011, 62(11): 3201-3206
- [30] Xia ML, Sun XM, Huang B, et al. Hg (II) adsorption behavior of waste beer yeast modified with triethylenetetramine[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2011, 28(11): 1317-1322 (in Chinese)
夏梦翔, 孙小梅, 黄冰, 等. 三乙烯四胺修饰啤酒废酵母菌吸附 Hg(II) 的性能[J]. 应用化学, 2011, 28(11): 1317-1322
- [31] Bayramoglu G, Akbulut A, Acikgoz-Erkaya I, et al.

- Uranium sorption by native and nitrilotriacetate-modified *Bangia atropurpurea* biomass: kinetics and thermodynamics[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2018, 30(1): 649-661
- [32] Liu JX, Pu YS, Xie SB, et al. Characteristics and mechanisms study on adsorption of U(VI) from water by *Lactobacillus plantarum*[J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(2): 61-66 (in Chinese)
刘金香, 蒲亚帅, 谢水波, 等. 植物乳杆菌吸附水中 U(VI)的特性与机理研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(2): 61-66
- [33] Mezaguer M, El Hayet Kamel N, Lounici H, et al. Characterization and properties of *Pleurotus mutilus* fungal biomass as adsorbent of the removal of uranium(VI) from uranium leachate[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 295(1): 393-403
- [34] Dai QW, Dong FQ, Zhang W, et al. Biosorption behavior of dead baker's yeast to Sr^{2+} and its effect by γ -ray radiation[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(1): 108-111 (in Chinese)
代群威, 董发勤, 张伟, 等. 灭活酵母对 Sr^{2+} 的吸附行为及其受 γ 辐照的影响[J]. *功能材料*, 2012, 43(1): 108-111
- [35] Qiu L, Feng JD, Dai YD, et al. Biosorption of the strontium ion by irradiated *Saccharomyces cerevisiae* under culture conditions[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, 172: 52-62
- [36] Iwahori K, Watanabe JI, Tani Y, et al. Removal of heavy metal cations by biogenic magnetite nanoparticles produced in Fe (III)-reducing microbial enrichment cultures[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2014, 117(3): 333-335
- [37] Niu Y, Guan XH, Yin R. Preparation of nano- Fe_3O_4 and study of its improvement of flocculation effect of bio-polymeric ferric sulfate[J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(7): 18-21 (in Chinese)
牛艳, 关晓辉, 尹荣. 纳米 Fe_3O_4 的制备及其强化生物聚合铁絮凝性能的研究[J]. *工业水处理*, 2010, 30(7): 18-21
- [38] Wu WL, Xie SB, Xie L, et al. Dynamic and thermodynamic study on U(VI) adsorption onto nano- Fe_3O_4 immobilized *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 13(6): 26-30 (in Chinese)
吴伟林, 谢水波, 谢磊, 等. 纳米 Fe_3O_4 负载铜绿假单胞菌吸附 U(VI)的热力学与动力学研究[J]. *安全与环境学报*, 2013, 13(6): 26-30
- [39] Peng GW, Ding DX, Hu N, et al. Adsorption properties and mechanism of *Saccharomyces cerevisiae* loaded by nano- Fe_3O_4 on uranium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(2): 604-610 (in Chinese)
彭国文, 丁德馨, 胡南, 等. 纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 604-610
- [40] Habish AJ, Lazarević S, Janković-Častvan I, et al. Nanoscale zerovalent iron (nZVI) supported by natural and acid-activated sepiolites: the effect of the nZVI/support ratio on the composite properties and Cd^{2+} adsorption[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(1): 628-643
- [41] Liu TY, Wang ZL, Yan XX, et al. Removal of mercury(II) and chromium(VI) from wastewater using a new and effective composite: pumice-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245: 34-40
- [42] Ding CC, Cheng WC, Nie XQ, et al. Reactivity of carbonized fungi supported nanoscale zero-valent iron toward U(VI) influenced by naturally occurring ions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 61: 236-243
- [43] Zhang M, Cui DZ, Zhang H, et al. Biological immobilized techniques and their application to the decolorization of dyeing wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(11): 16-20 (in Chinese)
张森, 崔岱宗, 张昊, 等. 生物固定化技术及其在染料废水脱色中的应用[J]. *工业水处理*, 2016, 36(11): 16-20
- [44] Yu LJ, Li TM, Liu PL, et al. Application of microbial immobilized technology in river pollution control and its research progress[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2016, 32(8): 56-61 (in Chinese)
于鲁冀, 李廷梅, 刘攀龙, 等. 微生物固定化技术在河流治理中的应用及研究进展[J]. *生物技术通报*, 2016, 32(8): 56-61
- [45] Covarrubias SA, de-Bashan LE, Moreno M, et al. Alginate beads provide a beneficial physical barrier against native microorganisms in wastewater treated with immobilized bacteria and microalgae[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 93(6): 2669-2680
- [46] Zhu YH, Hu J, Wang JL. Removal of Co^{2+} from radioactive wastewater by polyvinyl alcohol (PVA)/chitosan magnetic composite[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2014, 71: 172-178
- [47] Takei T, Ikeda K, Ijima H, et al. A comparison of sodium sulfate, sodium phosphate, and boric acid for preparation of immobilized *Pseudomonas putida* F1 in poly (vinyl alcohol) beads[J]. *Polymer Bulletin*, 2012, 69(3): 363-373
- [48] Xu J, Song XC, Zhang Q, et al. Characterization of metal removal of immobilized *Bacillus strain* CR-7 biomass from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1/3): 450-458
- [49] Lin CC, Lai YT. Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* PU21 beads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 99-105
- [50] Ding HL, Zhang XN, Yang H, et al. Highly efficient

- extraction of thorium from aqueous solution by fungal mycelium-based microspheres fabricated via immobilization[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 37-50
- [51] Chen C, Wang JL. Uranium removal by novel graphene oxide-immobilized *Saccharomyces cerevisiae* gel beads[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2016, 162/163: 134-145
- [52] Yu Q, Ding DX, Li DK, et al. Adsorption mechanism of uranium of immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 936-945 (in Chinese)
喻清, 丁德馨, 李登科, 等. 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 936-945
- [53] Zhang X, Su HJ, Tan TW, et al. Study of thermodynamics and dynamics of removing Cu(II) by biosorption membrane of *Penicillium biomass*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 1-9
- [54] Li ZH, Yin H, Ye JS, et al. Biosorption of heavy metals from mine wastewater by immobilized bacteria[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(8): 1245-1250 (in Chinese)
李中华, 尹华, 叶锦韶, 等. 固定化菌体吸附矿山废水中重金属的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(8): 1245-1250
- [55] Sathvika T, Rajesh V, Rajesh N. Microwave assisted immobilization of yeast in cellulose biopolymer as a green adsorbent for the sequestration of chromium[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 38-46
- [56] Xie SB, Jiang YQ, Ding L, et al. Performance and mechanism of U (VI) adsorption via the phosphorus-accumulating bacteria burdened biochar[J]. Journal of Safety and Environment, 2018, 18(3): 1082-1088 (in Chinese)
谢水波, 蒋元清, 丁蕾, 等. 聚磷菌协同生物炭对水中 U(VI)的去除特性及机理研究[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(3): 1082-1088
- [57] Isani G, Carpenè E. Metallothioneins, unconventional proteins from unconventional animals: a long journey from nematodes to mammals[J]. Biomolecules, 2014, 4(2): 435-457
- [58] Yu XZ, Lin YJ, Zhang Q. Metallothioneins enhance chromium detoxification through scavenging ROS and stimulating metal chelation in *Oryza sativa*[J]. Chemosphere, 2019, 220: 300-313
- [59] Ke CD, Zhao CG, Rensing C, et al. Characterization of recombinant *E. coli* expressing *arsR* from *Rhodopseudomonas palustris* CGA009 that displays highly selective arsenic adsorption[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2018, 102(14): 6247-6255
- [60] Liu JX, Pu YS, Xie SB, et al. Mechanism of U(VI) removal by *Laetobacillus plantarum* under inactivated and non-inactivated conditions[J]. China Environmental Science, 2019, 39(7): 2880-2888 (in Chinese)
- 刘金香, 蒲亚帅, 谢水波, 等. 灭活与非灭活条件下植物乳杆菌去除 U(VI)的机理[J]. 中国环境科学, 2019, 39(7): 2880-2888
- [61] Zouboulis AI, Loukidou MX, Matis KA. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(8): 909-916
- [62] Dursun AY, Uslu G, Cuci Y, et al. Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*[J]. Process Biochemistry, 2003, 38(12): 1647-1651
- [63] Kang SY, Lee JU, Kim KW. Metal removal from wastewater by bacterial sorption: kinetics and competition studies[J]. Environmental Technology, 2005, 26(6): 615-624
- [64] Akar T, Tunali S, Kiran I. *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions[J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 25(3): 227-235
- [65] Iqbal M, Edyvean RGJ. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(2): 217-223
- [66] Kim IH, Choi JH, Joo JO, et al. Development of a microbe-zeolite carrier for the effective elimination of heavy metals from seawater[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2015, 25(9): 1542-1546
- [67] Haq F, Butt M, Ali H, et al. Biosorption of cadmium and chromium from water by endophytic *Kocuria rhizophila*: Equilibrium and kinetic studies[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(42): 19946-19958
- [68] Cai JL, Huang Y, Zheng WS. Research development of biosorption process and impact factors on biosorbent for the treatment of wastewater containing heavy metals[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(4): 1297-1305 (in Chinese)
蔡佳亮, 黄艺, 郑维爽. 生物吸附剂对废水重金属污染物的吸附过程和影响因子研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1297-1305
- [69] Zhu YM, Zhou DQ, Wei DZ. Biosorption of Hg^{2+} by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2004, 25(1): 89-91 (in Chinese)
朱一民, 周东琴, 魏德州. 啤酒酵母菌对汞离子(II)的生物吸附[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2004, 25(1): 89-91
- [70] Valdman E, Leite SGF. Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass[J]. Bioprocess Engineering, 2000, 22(2): 171-173
- [71] Li J. Preliminary study on biosorption of nonliving algae and kelp bio-adsorbent[D]. Changsha: Master's Thesis of Central South University of Forestry and Technology, 2009 (in Chinese)
李靖. 非活体藻类生物吸附及海带生物吸附剂的初步研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学硕士学位论文, 2009