

王浩东,李群,杨琦. SRB去除废水中Cr(VI)的动力学和热力学研究[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S2):37-42. Wang Haodong, Li Qun, Yang Qi. Kinetic and thermodynamic research on removal of Cr(VI) from wastewater by sulfate-reducing bacteria[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(S2):37-42.

SRB去除废水中Cr(VI)的动力学和热力学研究

王浩东¹, 李群², 杨琦^{2*}

(1. 中国地质大学(北京)工程技术学院,北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083)

摘要: 为了进一步优化含铬废水的处理,文章采用经24 h培养的硫酸盐还原菌(SRB)菌群对含Cr(VI)废水进行吸附去除实验,研究了SRB对Cr(VI)吸附的影响因素,对去除过程进行动力学和热力学分析。实验结果表明:在Cr(VI)浓度为10 mg/L条件下,SRB菌群在摇床温度为35 ℃,pH=3时Cr(VI)的去除效果最好,去除率可达93.75%。去除过程符合准二级动力学反应模型,表观吸附活化能为16.853 kJ/mol,此结果表明吸附过程以物理吸附为主。以SRB菌群为吸附剂,其对铬的吸附结果与Langmuir等温吸附模型更相符。吸附热力学结果为 $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$,说明吸附反应为自发进行,放热且熵减小的过程。

关键词: 硫酸盐还原菌; 六价铬; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号:X703 文献标志码:A doi:10.19672/j.cnki.1003-6504.2018.S2.008 文章编号:1003-6504(2018)S2-0037-06

Kinetic and Thermodynamic Research on Removal of Cr(VI) from Wastewater by Sulfate-Reducing Bacteria

WANG Haodong¹, LI Qun², YANG Qi^{2*}

(1. School of Engineering Technology, China University of Geosciences in Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences in Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The sulfate-reducing bacteria (SRB) cultured in 24 hours were used to absorb Cr(VI)-containing wastewater. The factors affecting the optimal adsorption conditions of Cr(VI) were studied, and the kinetics of the removal process was analyzed. The experimental results show that the SRB flora has the best removal effect when the Cr(VI) concentration is 10 mg/L and the pH value is 3 at a shaking temperature of 35 ℃, and the removal efficiency can reach 93.75%. The removal process conformed to the pseudo second-order kinetic model. The apparent activation energy was 16.853 kJ/mol. It shows that this adsorption process is based on physical adsorption. The simulation of the adsorption process of chromium with SRB was consistent with the Langmuir isotherm model. The adsorption thermodynamic results were $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, indicating that this adsorption reaction was a spontaneous process that emits heat and the entropy decreases.

Key words: sulfate-reducing bacteria; hexavalent chromium; adsorption; kinetic; thermodynamic

重金属铬(Cr)是重要的化工添加剂,其主要应用于冶金、电镀、制革等行业。盲目排放含Cr(VI)废水会对土壤、水体和生态系统造成严重的污染和破坏^[1],Cr(VI)浓度到达一定值时则不能自然衰减,会导致水土生态系统破坏,并危害人类健康^[2-5]。目前,Cr(VI)废水的处理方法主要是将Cr(VI)还原为Cr(III),现行方法包括离子交换法、化学还原法和电解法等^[6-8],正在兴起的生物修复法是国家鼓励的具有发展前景的环境友好型方法。在受Cr(VI)污染的环境中,不少微生物可使水中高毒、易溶于水的Cr(VI)还原成低毒、

易于沉淀的Cr(OH)₃。硫酸盐还原细菌(sulfate-reducing bacterium, SRB),是能将硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等硫氧化物以及单质硫还原形成硫化氢的细菌的统称,已广泛用于含Cr(VI)废水的处理^[8,9]。在厌氧条件下,利用SRB将SO₄²⁻还原为H₂S,提高出水pH值,利用某些微生物将逸出的H₂S还原Cr(VI)^[10]。SRB通过电子传递链直接将Cr(VI)还原,达到同时去除废水中SO₄²⁻、重金属,并回收单质硫的目的^[11]。这为脱硫废水SRB处理的可行性研究提供了理论保证。目前的研究已提出3种硫酸盐还原菌还原去除重金属

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期:2018-07-03;修回2018-10-08

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07406005-001);中央高校基本科研业务费专项资金(2652013087)

作者简介:王浩东(1995-),男,硕士研究生,主要从事生物修复土壤和污水处理研究,(电子信箱)hdwang@cugb.edu.cn;*通讯作者,教授,(电子信箱)yq@cugb.edu.cn。

的途径,分别为 H_2S 还原途径、电子传递途径以及胞外聚合物(EPS)吸附途径^[12-15],但在对 $Cr(VI)$ 还原去除的研究中,多为对硫酸盐还原菌的其中一种还原途径进行研究,因此还需要对其它还原去除 $Cr(VI)$ 的多种途径进行综合研究,探索生物处理含铬废水行之有效的方法。

1 实验材料与方法

1.1 实验菌种与培养基

实验菌种:SRB菌种由某电镀厂含铬废水中分离筛选得到^[16],为本实验室保存菌种。

每1 L硫酸盐还原菌液体培养基含有: NH_4Cl 1.0 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 2.0 g, $NaCl$ 2.0 g, Na_2SO_4 0.5 g, K_2HPO_4 0.5 g, 70%乳酸钠 5 mL, 酵母膏 1.0 g, 调pH值至7.5。

1.2 实验设备

本实验所用仪器有:YXQ-LW-65SI型高压蒸汽灭菌锅;JJT-7C型超净工作台;A201-c型pH测定仪;SHS-40A型恒温水浴振荡箱;784N型分光光度计;F1-204-5型高温烘箱。

1.3 实验方法

1.3.1 实验菌液制备

将培养基放入高压蒸汽灭菌锅 1×10^5 Pa灭菌20 min后,趁热用高纯 N_2 赶氧30 min。待培养基冷却至 $35^\circ C$ 后,将SRB以接种量4%接种于培养基中。培养基装入250 mL输液瓶中,高纯 N_2 赶氧20 min、密封后,放在 $35^\circ C$ 恒温水浴振荡器180 r/min培养84 h。定期取样,并用紫外可见分光光度计在600 nm下测OD值。

由图1可以得知,SRB菌群在前10 h属生长迟缓期,之后便进入对数生长期,生长周期约为70 h,为更好研究SRB对重金属的去除效果,选取培养24 h,处于对数期的SRB与重金属做去除实验。

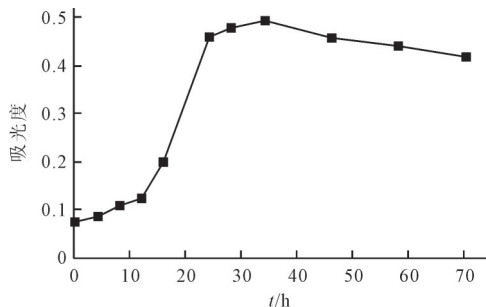


图1 SRB菌群吸光度生长曲线

1.3.2 去除实验

相关资料显示,国内外大部分废液废渣中六价铬的主要成分为 $K_2Cr_2O_7$,且适合微生物治理 $Cr(VI)$ 的浓度在100 mg/L以下,故选取 $K_2Cr_2O_7$ 为实验废水六价铬的来源, $Cr(VI)$ 初始浓度定为10 mg/L。

在取出的菌液中加入1 g/L的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液设置 $Cr(VI)$ 浓度梯度,加入培养基设置菌废比,调pH,倒入250 mL血清瓶中,放入恒温水浴振荡器中180 r/min培养,反应时间为84 h。定期取样,用分光光度计检测剩余 $Cr(VI)$ 浓度。

在培养24 h后的100 mL菌液中加入培养基, $Cr(VI)$ 浓度梯度设置为:10、20、30、40和50 mg/L, pH为7.0,定容至250 mL。在摇床温度 $35^\circ C$ 条件下,取样时间分别为:6、12、24、36、60、84 h。

在培养24 h后的100 mL菌液中加入150 mL培养基, $Cr(VI)$ 初始浓度为20 mg/L,摇床温度 $35^\circ C$ 条件下,分别在pH为3、5、7、9、11时研究pH对SRB吸附铬的影响。

设置不同的菌废比,分别在菌废比为2:1、1:1.5、1:3、1:5、1:7,做SRB与铬的吸附试验。

$Cr(VI)$ 初始浓度梯度设置为:10、20、30、40和50 mg/L, pH为3.0,定容至250 mL。在摇床温度 $35^\circ C$ 条件下,取样时间分别为:6、12、24、36、60、84 h。对不同浓度吸附动力学反应,吸附剂对吸附质的吸附速率进行研究。

$Cr(VI)$ 初始浓度设置为20 mg/L, pH为3.0。在摇床梯度温度25、30、35、40和 $45^\circ C$ 条件下,取样时间分别为:6、12、24、36、60、84 h。对不同浓度吸附动力学反应吸附剂对吸附热力学进行研究。

$Cr(VI)$ 浓度测定:采用二苯碳酰二肼分光光度法^[17]标定 $Cr(VI)$ 浓度。

单因素实验时,参照上述步骤改变单一反应条件进行试验。

2 结果与讨论

2.1 不同因素对SRB菌群去除 $Cr(VI)$ 的影响

2.1.1 不同铬浓度对SRB菌群去除 $Cr(VI)$ 影响

由图2可知,随着溶液中铬酸根离子浓度的增加,硫酸盐还原菌对 $Cr(VI)$ 的去除效果逐渐降低。在几个浓度梯度中,当 $Cr(VI)$ 浓度为10 mg/L时,硫酸盐还原菌对铬的去除率可达到100%,当 $Cr(VI)$ 浓度为50 mg/L时去除率仅为40%。

2.1.2 不同pH对SRB菌群去除 $Cr(VI)$ 影响

由如图3所示,在碱性溶液中硫酸盐还原菌对铬的去除效果很差,酸性条件pH为3时,吸附效果最佳,当溶液处于弱酸、弱碱条件下,对SRB对铬的去除效率和溶液pH为7时相差不大。酸性条件下,pH值较低时,溶液中 H_2S 的浓度较高,其与等多的 $Cr(VI)$ 反应,生成 $Cr(III)$ 。随着 H_2S 消耗,pH上升,体系内的 $Cr(III)$ 会生成 $Cr(OH)_3$,从液相中去除。

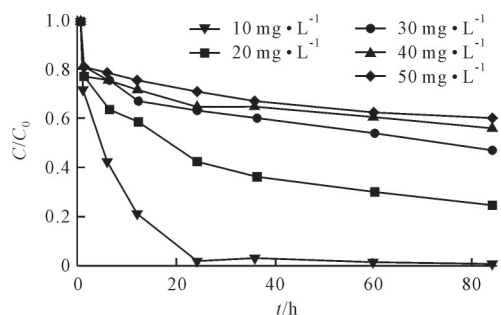


图2 Cr(VI)浓度对SRB菌群去除铬的影响

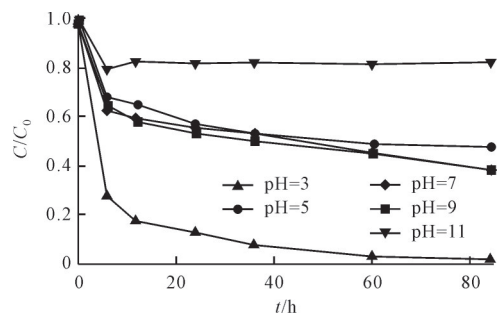


图3 pH对SRB菌群去除铬的影响

2.1.3 不同温度对SRB菌群去除铬的影响

由表1所示,当摇床温度为35℃,Cr(VI)浓度为10 mg/L时,Cr(VI)去除率最高,为93.75%。这是因为SRB菌群代谢产物 H_2S 与Cr(VI)反应,将Cr(VI)还原为Cr(III),以 $Cr(OH)_3(OH)$ 沉淀或以Cr(III)的形式被SRB菌群吸附去除。SRB菌群属于典型的中温菌,当培养温度 >40 ℃时,菌群生长受到抑制。表1中50℃时反应体系仍能去除Cr(VI),是因为此时去除机理为失活的SRB菌群胞外聚合物吸附Cr(VI)。

表1 不同温度下SRB菌群对Cr(VI)的去除率

$c(Cr(VI)) / (mg \cdot L^{-1})$	Cr(VI)去除率/%				
	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃
10	78.91	87.04	93.75	93.13	92.45
20	75.57	79.29	85.73	86.40	86.07
30	71.52	76.71	79.87	87.32	76.71
40	70.51	75.42	74.57	86.26	81.52
50	72.61	74.65	69.77	84.40	79.79

2.1.4 离子强度对SRB菌群去除铬的影响

通过设置不同的NaCl浓度调节溶液离子强度。摇床温度为35℃,pH为3.0,Cr(VI)初始浓度为20 mg/L。设置离子强度梯度为0.2、0.6、1.4和1.8 mol/L。

实验结果如图4所示,离子强度对SRB吸附铬有一定的影响,但影响效果不明显,随着离子强度的增加,SRB对铬的吸附效果有下降的趋势。这种现象可以认为Cr(VI)离子与金属阳离子之间的静电竞争作用。王婷^[18]用 Ca^{2+} 、 NO_3^- 对枯草芽孢杆菌的高耐镉菌株B38研究离子强度对菌体吸附的影响,结果显示 Ca^{2+} 对菌体吸附镉和铬有一定影响,与本研究曲线趋

势相近。

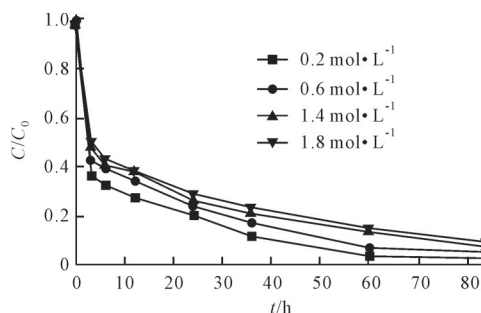


图4 Na+浓度对SRB菌群去除铬的影响

2.1.5 菌废比对SRB菌群去除铬的影响

设置不同的菌废比,分别在菌废比为2:1、1:1.5、1:3、1:5、1:7,做SRB与铬的吸附试验。

如图5所示,随着加入的硫酸盐还原菌的量的减少,铬离子的去除效果有增加的趋势。在整个过程中,加入SRB菌群量少的组明显优于加入SRB菌群量多的组,分析考虑在提供微生物生长的环境条件下,让微生物参与重金属的去除,一方面微生物对重金属有一定的吸附作用,另外微生物在生长过程中会对六价铬产生一定还原作用,由此看来,在营养物质一定的条件下,加入菌量少的组可以更好的进行微生物繁殖,对重金属的还原作用也就越大,即加入菌量少时,铬的去除效果越明显。

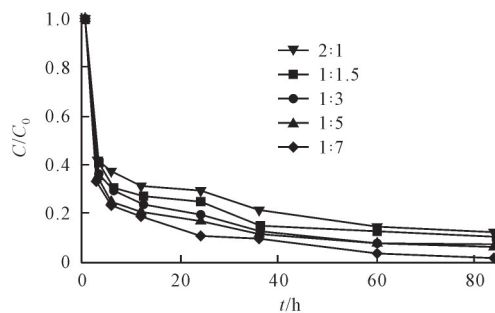


图5 离子浓度对SRB菌群去除Cr(VI)的影响

2.2 失活SRB菌群对Cr(VI)去除的影响

在Cr(VI)浓度为20 mg/L,pH为3时,分别设置6种条件进行对比实验:30、100 mL SRB死菌水溶液,30、100 mL SRB活菌水溶液,30 mL活菌培养基液,培养基对照组。

如图6所示,培养基对Cr(VI)吸附效果很小,可排除培养基对Cr(VI)去除的影响;死菌的吸附效果劣于活菌^[9],说明了SRB菌群在存活生长活动时可促进Cr(VI)的转化与吸附,但由于没有培养基氮源碳源的供应,导致SRB菌群活性受到抑制^[20],限制其生长繁殖,从而导致Cr(VI)去除效果比加入培养基的组差。

2.3 SRB菌群去除Cr(VI)吸附动力学研究

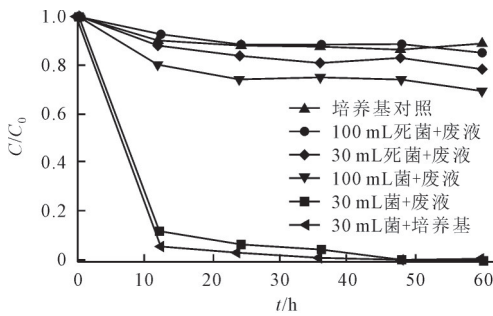


图6 失活SRB菌群对铬吸附的影响

准一级反应动力学模型为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

准二级反应动力学模型为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

反应初始速率为:

$$k = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

式(1)~(3)中: k_1 和 k_2 为吸附速率常数 $g/(mg \cdot min)$; q_e 为平衡吸附量(mg/g); q_t 为 t 时刻的吸附量(mg/g)。

由图7、8和表2可知:以硫酸盐还原菌为吸附剂,对污染物Cr(VI)的吸附过程进行动力学模型拟合,在不同浓度条件下的准一级、准二级动力学模拟的相关系数 R^2 均在0.9以上。相比而言,准二级动力学模拟的效果更加出色,其相关系数 R^2 的平均值达到了0.99,且数据点偏离程度较小,数据与理论值也更为接近,因此判断SRB对Cr(VI)的吸附过程符合准二级动力学。

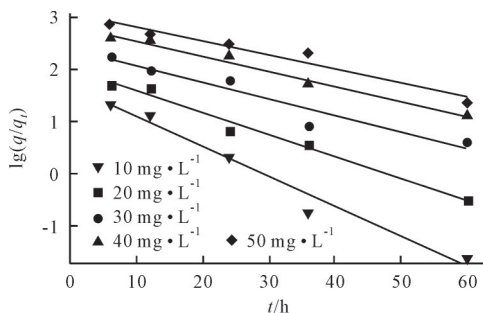


图7 SRB菌群吸附铬一级动力学拟合曲线

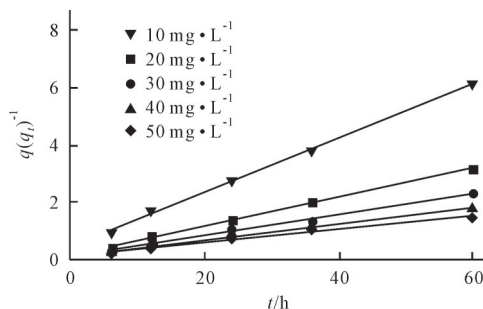


图8 SRB菌群吸附铬二级动力学拟合曲线

表2 SRB菌群吸附Cr(VI)动力学拟合参数

模拟项目	模拟方程	相关系数 R^2
一级	$\lg(q_e - q_t) = -0.0575t + 1.6896$	0.9715
动力学	$\lg(q_e - q_t) = -0.0418t + 2.0087$	0.9829
模拟	$\lg(q_e - q_t) = -0.0313t + 2.3822$	0.9173
	$\lg(q_e - q_t) = -0.0291t + 2.8430$	0.9811
	$\lg(q_e - q_t) = -0.0267t + 3.0871$	0.9531
二级	$t/q_t = 0.0212t + 0.1839$	0.9860
动力学	$t/q_t = 0.0256t + 0.1932$	0.9927
模拟	$t/q_t = 0.0341t + 0.1790$	0.9949
	$t/q_t = 0.0493t + 0.2116$	0.9990
	$t/q_t = 0.0945t + 0.5110$	0.9994

2.4 SRB菌群去除Cr(VI)吸附热力学研究

Langmuir和Freundlich吸附等温模型为应用最广泛的等温吸附方程。

Langmuir吸附等温模型为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (4)$$

Freundlich吸附等温模型为:

$$\lg q_e = \frac{\lg C_e}{n} + \lg K_F \quad (5)$$

式(4)、(5)中, q_e 为平衡吸附量(mg/g); C_e 为平衡质量浓度(mg/L); k_L 为Langmuir等温吸附方程常数(mg/g); K_F 和 n 为Freundlich等温吸附方程常数; q_m 为Langmuir单分子层饱和吸附量(mg/g)。

模型模拟参数如表3所示。对SRB菌群吸附铬的过程进行等温模型计算后得出:Langmuir模型的相关性系数 R^2 高于Freundlich模型的相关性系数, Freundlich模型的数据较为分散,数据相关性不大。故SRB菌群对铬吸附过程符合Langmuir等温吸附模型。

表3 SRB菌群吸附Cr(VI)等温模型模拟参数

Langmuir等温吸附			Freundlich等温吸附		
q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
24.237	0.5436	0.9421	0.4458	5.4818	0.7505

根据Arrhenius公式计算吸附活化能,其表达式如下:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (6)$$

式(6)中: k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数($g/(mg \cdot min)$); T 为绝对热力学温度(K); E_a 为表观吸附活化能(kJ/mol); R 为气体常数($8.314 J/(mol \cdot K)$)。

经计算可得出SRB总铬的表观吸附活化能为 $16.853 kJ/mol$ 。相关资料显示,物理吸附活化能为 $5 \sim 40 kJ/mol$,而化学吸附活化能为 $40 \sim 800 kJ/mol$ 。表明在pH为3.0酸性条件下吸附铬过程中物理吸附占优势地位。这与王诗生等^[21]的基于凹凸棒石修饰表面吸附Cr(VI)的结果相近。

对相关热力学变量焓变(ΔH)、熵变(ΔS)、自由能变(ΔG)进行公式变换可得:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式(7)~(9)中: R 为气体常数($8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$); T 为溶液的绝对温度; K_L 为Langmuir等温吸附方程常数。

由表4可知:不同温度下,吸附过程自由能变 $\Delta G < 0$,故其吸附过程可自发进行。铬元素从自由运动状态到菌体表面定向排列,混乱度减小,故 $\Delta S < 0$ 。

表4 SRB 菌群吸附 Cr(VI)热力学参数

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$K_L/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta G/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta S/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$
25	2.164	-1.912		
30	1.981	-1.722		
35	1.642	-1.271	-2.007	-6.508
40	1.233	-0.546		
45	1.056	-0.146		

3 结论

当Cr(VI)初始浓度为 10 mg/L 、pH为3.0,温度为 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$,SRB 菌群对Cr(VI)降解效果最好,最大降解率达到93.75%。菌废比越小菌群去除效果越好,离子强度对菌群吸附效果无显著影响。

SRB 菌群在最佳降解条件下对Cr(VI)的降解符合准二级动力学模型,其模型为 $Y(x)=0.0945x+0.5110$,表观吸附活化能为 16.853 kJ/mol 。表明此吸附过程以物理吸附为主。

由吸附实验可知,当pH=3.0,温度为 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$,初始浓度为 10 mg/L 时,吸附效果最佳。以SRB 菌群为吸附剂对铬的吸附过程模拟与Langmuir等温吸附模型相符。

吸附热力学结果为 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$,即吸附反应自发进行,放出热量,熵减小。

[参考文献]

- [1] 刘燕,孔旺盛. 难降解有机物的生物污泥吸附[J]. 安全与环境学报, 2008,8(2):31-35.
Liu Yan, Kong Wangsheng. Biosludge adsorption of refractory organics[J]. Journal of Safety and Environment, 2008,8(2):31-35.
- [2] 崔永高. 铬污染土壤和地下水的修复技术研究进展[J]. 工程地质学报, 2017,25(4):1001-1009.
Cui Yonggao. Research progress on remediation technologies of chromium contaminated soil and groundwater[J]. Journal of Engineering Geology, 2017,25(4):1001-1009.
- [3] Fls D A, Navoni J A, Do Amaral V S. The use of bacterial

- bioremediation of metals in aquatic environments in the twenty-first century: a systematic review[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2017,24(2):1-15.
- [4] Johnson D B, Hedrich S, Pakostova E. Indirect redox transformations of iron, copper, and chromium catalyzed by extremely acidophilic bacteria[J]. Frontiers in Microbiology, 2017,8(96):211.
- [5] Cheung K H, Gu J D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007,59(1):8-15.
- [6] 杨广平,张胜林,张林生. 含铬废水还原处理的条件及效果研究[J]. 电镀与环保, 2005,25(2):38-40.
Yang Guangping, Zhang Shenglin, Zhang Linsheng. Research on the condition and effect of reduction treatment of chromium-containing wastewater[J]. Chinese Journal of Electroplating and Environmental Protection, 2005, 25(2): 38-40.
- [7] 肖轲,徐夫元,降林华,等. 离子交换法处理含Cr(VI)废水研究进展[J]. 水处理技术, 2015,41(6):6-11.
Xiao Yu, Xu Fuyuan, Jiang Linhua, et al. Research progress in ion exchange treatment of wastewater containing Cr(VI) [J]. Water Treatment Technology, 2015,41(6):6-11.
- [8] 周立祥,方迪,周顺桂,等. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. 环境科学, 2004,25(1):62-66.
Zhou Lixiang, Fang Di, Zhou Shungui, et al. Removal of chromium in tannery sludge using thiobacillus acidophilus [J]. Environmental Science, 2004,25(1):62-66.
- [9] 李猛,张鸿郭,周子倩,等. 固定化SRB处理低浓度含铬废水[J]. 环境工程, 2016,34(4):20-24.
Li Meng, Zhang Hongguo, Zhou Ziqian, et al. Immobilized SRB for treatment of wastewater containing low concentration of chromium[J]. Environmental Engineering, 2016, 34(4):20-24.
- [10] 方迪,王方,单红仙,等. 硫酸盐还原菌对酸性废水中重金属的生物沉淀作用研究[J]. 生态环境学报, 2010(3):562-565.
Fang Di, Wang Fang, Shan Hongxian et al. Study on bioprecipitation of heavy metals in acid wastewater by sulfate reducing bacteria[J]. Chinese Journal of Eco-environment, 2010(3):562-565.
- [11] 陈颖,杨朝晖,李小江,等. 茶树菇废菌体对水中Cr(VI)吸附的响应面优化及机理研究[J]. 环境科学学报, 2010,30(8):1593-1600.
Chen Ying, Yang Zhaohui, Li Xiaojiang et al. Response surface optimization and mechanism study of Cr(VI) adsorption in wastewater by agrocybe aegerita[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2010,30(8):1593-1600.
- [12] 彭书传,虞艳云,万正强,等. 硫酸盐还原菌胞外聚合物(EPS)去除重金属离子 Cd^{2+} 过程中的交互作用研究[J]. 南京大学学报:自然科学版, 2013,49(6):718-724.

- Peng Shuchuan, Yu Yanyun, Wan Zhengqiang, et al. Study on the interaction of heavy metal ions Cd^{2+} in the process of extracellular polymer (EPS) sulfate reducing bacteria[J]. Journal of Nanjing University: Natural Science, 2013,49(6): 718-724.
- [13] 曹玉娟, 张扬, 夏军, 等. ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究[J]. 环境科学, 2012,33(2):499-504.
- Cao Yujuan, Zhang Yang, Xia Jun, et al. Effect of ϵ -polylysine production waste bacteria on the adsorption of hexavalent chromium[J]. Environmental Science, 2012,33(2):499-504.
- [14] Guo J, Kang Y, Feng Y. Bioassessment of heavy metal toxicity and enhancement of heavy metal removal by sulfate-reducing bacteria in the presence of zero valent iron[J]. Journal of Environmental Management, 2017,203(Pt 1):278.
- [15] Qian J, Zhou J, Wang L, et al. Direct Cr(VI) bio-reduction with organics as electron donor by anaerobic sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,309:330-338.
- [16] 杜刚, 孙静贤, 张广求, 等. 硫酸盐还原菌的分离筛选及鉴定[J]. 基因组学与应用生物学, 2017,36(1):246-251.
- Du Gang, Sun Jingxian, Zhang Guangqiu, et al. Isolation, screening and identification of sulfate reducing bacteria[J]. Genomics and Applied Biology, 2017,36(1):246-51.
- [17] 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods. Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [18] 王婷. 高效诱变菌与生物炭复合修复重金属污染土壤的研究[D]. 天津:南开大学, 2013.
- Wang Ting. Study on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil by Highly Efficient Mutagenesis and Biochar [D]. Tianjin: Nankai University, 2013.
- [19] 余飞, 万俊锋, 赵雅光, 等. 硫酸盐还原菌SRB除砷的影响因素[J]. 环境工程学报, 2016,10(7):3898-904.
- Yu Fei, Wan Junfeng, Zhao Yaguang, et al. Influencing factors of arsenic removal from sulfate reducing bacteria SRB [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016,10(7):3898-3904.
- [20] 李明明, 虞艳云, 王进, 等. 生长因子对硫酸盐还原菌EPS产生及其吸附 Cu^{2+} 性能的影响[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版, 2014,37(3):347-352.
- Li Mingming, Yu Yanyun, Wang Jin, et al. Effects of growth factors on EPS production and adsorption of Cu^{2+} in sulfate reducing bacteria[J]. Journal of Hefei University of Technology: Natural Science, 2014,37(3):347-352.
- [21] 王诗生, 刘齐齐, 王萍, 等. 凹凸棒石的表面修饰及对水中 Cr(VI) 吸附动力学和热力学的研究[J]. 环境科学学报, 2017,37(7):2649-2657.
- Wang Shisheng, Liu Qiqi, Wang Ping, et al. Surface modification of attapulgite and its adsorption kinetics and thermodynamics of Cr(VI) adsorption in water[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2017,37(7):2649-2657.