

# 重金属废水的生物治理技术研究进展

梁帅, 颜冬云\*, 徐绍辉

(青岛大学化学化工与环境学院, 山东 青岛 266071)

**摘 要** 重金属污染水体的修复是目前研究的热点之一, 其中生物治理技术尤其得到了广泛关注。利用菌类微生物的表面结构特性及其生化代谢作用, 通过吸附法、代谢法、絮凝法等将重金属元素与水体分离或降低其毒性, 可达到废水治理的目的。运用藻类细胞壁对重金属离子的化学吸附作用, 可从水体中分离出重金属离子, 国内外对此进行了广泛研究。种植能富集重金属的水生植物可有效治理受污染的天然水体。基因工程技术在这一领域的应用, 加强了菌类和微藻的吸附、代谢、絮凝功能, 提高了废水处理能力。固定化技术的应用提高了废水治理的效率及稳定性, 有力地推动了重金属废水微生物治理技术的发展。文章综述了近年来国内外在利用微生物及植物技术治理重金属废水方面的研究进展, 并对其发展方向进行了展望。

**关键词** 重金属废水; 微生物; 植物; 研究现状; 应用前景

中图分类号: X703.1 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2009.11.026 文章编号: 1003-6504(2009)11-0108-07

## Review on Microbiological and Botanical Treatment Technology for Heavy Metal Wastewater

LIANG Shuai, YAN Dong-yun\*, XU Shao-hui

(School of Chemical Engineering and Environmental Science, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Development in the treatment of heavy metal wastewater at home and abroad by means of microbiological and botanical techniques were summarized, and present studies and application prospects of fungus method, alga method and phytoremediation technology as well as the application of gene engineering technique and immobilized microorganism technique to heavy metal wastewater treatment were introduced. The prospects of development of treatment technology for heavy metal wastewater were also discussed.

**Key words:** heavy metal wastewater; microorganism; vegetation; status; review

重金属元素中许多为生物体正常生长所必需的元素, 但大部分具有毒性且是致癌因子, 过量排放到环境水体中容易破坏生态平衡, 并通过食物链富集危害人类健康, 因而水体的重金属污染治理逐渐成为人们研究的热点问题<sup>[1]</sup>。

传统的重金属废水处理技术包括化学沉淀法、碳吸收法、离子交换法、蒸发法以及膜处理法等等<sup>[2]</sup>, 但普遍具有难处理低浓度废水, 易造成二次污染等缺点。相比于传统的治理技术, 生物治理技术具有成本低、适于处理低浓度废水、无二次污染等优点。近年来国内外研究较多, 本文将对重金属废水的生物治理技术的研究现状和应用前景进行综述。

### 1 微生物治理法

利用细菌、真菌的生化代谢作用, 将重金属元素

与水体分离或降低其毒性, 从而达到废水治理的目的。特别适用于重金属含量不高, 有机物含量较高的污水处理。

#### 1.1 吸附法

菌体细胞壁富含的多糖类和糖蛋白具有羟基、巯基、羧基、氨基等官能团, 使其具有良好的金属离子吸附性能。因此, 用菌体细胞做吸附剂, 可获得理想的处理效果。Puranik 等<sup>[3]</sup>通过  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的真菌吸附试验, 得出离子等量代换的试验结果, 指出离子交换是微生物吸附重金属的主要机制。

微生物吸附法依细胞活性可分为活细胞吸附法和死细胞吸附法。活细胞吸附过程包括胞外吸附和胞内转移, 死细胞吸附只有胞外吸附过程, 这里的吸附法主要指死细胞的胞外吸附。死细胞吸附法具有不受离子浓度及营养物质等生长条件限制、无需进行代

收稿日期: 2008-07-30; 修回: 2009-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(40771095), 青岛大学 06 引进人才科研启动费(063-06300514)

作者简介: 梁帅(1987-) 男, 学士(手机)13697679419(电子信箱)shuailiang011@126.com; \*通讯作者: 博士, 从事环境污染化学与控制教研工作(电子信箱)dongyunyn@yahoo.com。

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

谢产物处理等优点<sup>[4]</sup>,由发酵工业产生的藻类、海草、微生物残体等都是应用前景广阔的生物吸附剂<sup>[3]</sup>。死细胞吸附作用按生物种类不同又可分为真菌吸附、藻类吸附、细菌吸附、植物共生菌吸附等<sup>[4]</sup>。Ozdemir 等<sup>[5]</sup>从活性污泥中提取出人苍白杆菌(*Ochrobactrum anthropi*)的死细胞菌体,并用其进行含铬(VI)、镉(II)、铜(II)的废水处理研究,取得较好的处理效果。

回收废水中的贵金属时,传统吸附法所用微生物不易与水体分离,成为其应用瓶颈。趋磁细菌(MTB)细胞体内含有呈链状排布的铁磁性颗粒(即磁小体),使细胞具有永磁偶极矩和磁定向性,在外加磁场作用下,MTB 能定向运动,易于通过磁分离器与溶液分离。因此,以 MTB 作为吸附载体的研究逐渐成为热点问题。宋慧平等<sup>[6]</sup>研究了单元体系和三元体系中 MTB 对  $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附特性,结果表明,MTB 对三元体系中的  $\text{Au}^{3+}$  具有很高的吸附选择性,且吸附速率很大,在短时间内达到完全吸附。MTB 对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附选择性和自身的趋磁特性为从含金废液中回收金提供了一种全新高效的方法。

## 1.2 代谢法

微生物通过还原反应可使重金属离子沉淀或降低其毒性。对于  $\text{SO}_4^{2-}$  含量较高的重金属污水,常利用以硫酸还原菌(SRB)为主的厌氧微生物在厌氧状态下还原高价态的重金属离子,并与硫酸盐还原菌产生的  $\text{S}^{2-}$  化合生成金属硫化物沉淀,从而达到分离重金属离子的目的。

随着研究的不断深入,人们发现了越来越多的可用于重金属处理的菌种。例如,硅酸盐细菌除对 COD 和 BOD 有明显处理能力外,对铜、铬等元素也有明显的处理效果<sup>[7]</sup>。张杰等<sup>[8]</sup>对硅酸盐细菌的重金属废水处理机理进行了研究,对作用机理做出三种假设:微生物细胞表面的生物吸附作用;胞外多聚物的絮凝作用;有机酸和氨基酸与重金属离子络合降低其毒性。

Sadettin 等<sup>[9]</sup>研究了 *Phormidium* sp. 对人工合成活性染料及  $\text{Cr}^{6+}$  的生物富集作用,试验结果表明,在 pH 为 8.5、温度 45℃ 时,该种菌系对  $\text{Cr}^{6+}$  的初始耐受浓度分别为 5.8mg/L~19.9mg/L,当染料浓度为 12.5mg/L 时  $\text{Cr}^{6+}$  的生物富集量最大。 $\text{Cr}^{6+}$  的去除过程可分为三个阶段:价键作用结合到微生物细胞表面、转移到细胞内部、 $\text{Cr}^{6+}$  胞内还原为  $\text{Cr}^{3+}$  进而毒性降低。其中胞内还原为毒性降低机理的主要过程。利用这种细菌,可同时去除重金属离子及对传统生物处理方法有抗性的活性染料,效果显著,因此在印染等化工废水处理方面有较好的应用前景。

## 1.3 絮凝法

生物絮凝法是利用微生物或微生物产生的具有絮凝能力的代谢物进行絮凝沉淀的一种除污方法。生物絮凝剂又称第三代絮凝剂,是带电荷的生物大分子,主要有蛋白质、黏多糖、纤维素和核糖等。

目前普遍接受的絮凝机理是离子键、氢键结合学说。前述硅酸盐细菌处理重金属废水可能的机理之一就是生物絮凝作用。目前对于硅酸盐细菌絮凝法的应用研究已有很多<sup>[10-11]</sup>,有些已取得显著成果<sup>[12]</sup>。运用基因工程技术,在菌体中表达金属结合蛋白分离后,再固定到某些惰性载体表面,可获得高富集容量絮凝剂。Masaaki Terashima 等<sup>[13]</sup>利用转基因技术使 *E.coli* 表达麦芽糖结合蛋白(pmal)与人金属硫蛋白(MT)的融合蛋白(pmal-MT)并将纯化的 pmal-MT 固定在 Chitopeara 树脂上,研究其对  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ga}^{2+}$  的吸附特性,该固定了融合蛋白的树脂具有较强的稳定性,并且其吸附能力较纯树脂提高十倍以上。

## 2 藻类治理法

藻类细胞壁上的阴离子基团与溶液中的重金属离子易发生化学吸附作用而使其去除,常作为吸附剂的生产原料。藻类治理含重金属废水可追溯到 1986 年 Skowronski 等关于绿藻 *Stichococcus* 细胞对镉离子的吸附报道<sup>[14]</sup>。

吸附作用受外界理化环境的影响较大,pH 值、温度、竞争离子、藻种及培养时间、与金属离子的接触时间、离子浓度、培养基等条件都会对其产生不同程度的影响。目前国内外研究较多的藻类是蓝藻门、褐藻门及绿藻门。

### 2.1 蓝藻

蓝藻作为藻类中唯一的原核微生物,有其独特的生理生化结构,在重金属吸附方面与其它藻类有明显的不同。Garnham 等<sup>[15]</sup>研究了鱼腥藻(*Anabaena* sp.)和单胞蓝藻(*Synechococcus* sp.)对铬离子的吸附效果,结果表明,吸附过程迅速但细胞壁的吸附水平较低。吸附过程符合 Freundlich 吸附等温模型,吸附效果受铬酸盐初始浓度影响,吸附过程无需代谢供能。在一定范围内,吸附量随 pH 下降而增加。此外,实验一段时间后,淡水鱼腥藻(*Anabaena variabilis*)能将  $\text{Cr}^{6+}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$  而进一步吸附。而此时单胞蓝藻没有进一步的吸附表现。

Li<sup>[16]</sup>等研究了铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)对铀的吸附情况,结果表明,当 pH 在 4.0~8.0 之间吸附效果较好。吸附实验数据遵循 Freundlich 吸附等温线模型,在 1h 内达到吸附平衡。水体富营养化时铜绿微囊藻严重污染水体,属于水体污染物质,如能将其

有效用于水体重金属污染治理,可化害为利,同时使两种污染得以治理,应用前景广阔。随着固定化技术、再生技术以及基因工程技术的发展,蓝藻治理重金属污染具有广阔的应用前景<sup>[17]</sup>。

## 2.2 褐藻

Wilson 和 Edween<sup>[18]</sup>的研究表明,褐藻对工业废水中汞、镉的去除率可达 90%~95%。

Ping 等<sup>[19]</sup>研究了马尾藻 *Sargassum* sp. 对 Pb、Cu 及 Cd 的处理能力,结果表明,在单元体系中,在开始的 10min~60min 内, Pb、Cu 及 Cd 的去除率均达到 90%,且三种金属离子的最大摄取量按大小依次为: Pb>Cu>Cd。这与金属离子对应的氢氧化物的负电性及其稳定常数相一致。摄取量在一定程度上取决于 pH 值,且在 pH 由 2 到 4.5 变化时有显著增加。在多元体系中,海藻细胞群同样表现出良好的去除能力,但是由于竞争作用的影响,单一离子的去除率有所下降。

Padilha 等<sup>[20]</sup>利用马尾藻(*Sargassum* sp.)进行 Cu<sup>2+</sup>吸附试验,分别用铜的硫酸盐、氯酸盐和硝酸盐作为实验样液,初始浓度均为 500mg/L,水样处理之后浓度均降到 0.5mg/L 以下,显示出优异的处理效果。Lodeiro<sup>[21]</sup>等研究了五种褐藻的镉离子吸附情况,在一小时内吸附率均达到 90%,表现出较好的吸附性能。

## 2.3 绿藻

小球藻生态分布广泛,生长营养需求简单,能够在含有 99%的水、1%的无机盐和溶解性气体的严格无机培养基中连续自养生长,易于培养,生长速度快,应用价值高等<sup>[22]</sup>。Donmez 等<sup>[23]</sup>用干化的普通小球藻(*Chlorella vulgaris*)、斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)以及集胞藻(*Synechocystis* sp.)进行 Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>的吸附试验,结果表明吸附效果与 pH、初始离子浓度及生物细胞浓度有关。

Nuhoglu 等<sup>[24]</sup>研究了环绿藻对铜离子的吸附情况,结果表明,在不同的初始离子浓度下,平衡吸附率与接触时间有关,且吸附过程可自发进行。吸附实验数据符合 Langmuir 等温线模型,环绿藻菌体可作为废水处理与水体修复的良好生物吸附剂。

Pavasant 等<sup>[25]</sup>采用干化的绿藻海葡萄(*Caulerpa lentillifera*)进行 Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>及 Zn<sup>2+</sup>的吸附研究,表明在一定范围内,去除率随着 pH 的增长而增长。所有离子在 20 分钟内均达到吸附平衡,实验数据符合 Langmuir 等温线模型,对各种离子的吸附能力为: Pb<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>。

## 3 基因工程技术在微生物治理重金属废水中的应用

运用基因工程技术构建具有高效降解能力的菌

株是目前的研究热点,国内外学者均进行了大量研究,主要致力于应用基因工程技术,在微生物表面表达特异性金属结合蛋白或金属结合肽进而提高富集容量,或在微生物细胞膜处表达特异性金属转运系统的同时,在细胞内表达金属结合蛋白或金属结合肽,从而获得具有高富集容量和高选择性的高效菌株。构建出的菌株处理能力均显著提高,高选择性重组菌的构建使得废水中重金属的再资源化成为可能<sup>[25]</sup>。

由于人们对大肠杆菌的认识较深入,且其具有致病性弱,对生长环境要求不高,易于检查和培养的优点,适于作污水处理菌。目前研究中多以大肠杆菌为受体菌,运用基因重组技术构建出多种高效菌株<sup>[26]</sup>。Deng 等<sup>[27]</sup>构建的基因重组菌 *E.coli* JM10,在含镍废水的处理试验中,对 Ni<sup>2+</sup>富集能力比原始菌株增加了 6 倍多。Zhao 等<sup>[28]</sup>的研究表明,基因工程菌 *E.coli* JM109 较宿主菌具有更强的 Hg<sup>2+</sup>耐受性和更高的 Hg<sup>2+</sup>富集量,去除率达 96%以上。

Sousa 等<sup>[29]</sup>构建了表达酵母金属硫蛋白(CUP1)、哺乳动物金属硫蛋白(HMT21A)和外膜蛋白 LamB 的融合蛋白的基因工程菌 *E.coli*,该菌种的 Cd<sup>2+</sup>富集能力比原始宿主菌提高 15 倍~20 倍。邓旭等<sup>[30]</sup>研究了转 MT-like 基因衣藻对不同重金属离子的抗性和对 Cd<sup>2+</sup>的富集行为,结果表明,转基因衣藻对 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>三种重金属离子的抗性得到明显增强,其中以对 Zn<sup>2+</sup>的抗性增强最为显著。转基因藻对 Cd<sup>2+</sup>的富集能力经 MT-like 蛋白表达后较野生藻细胞有较大增加,最大达到 144.48μmol/g,为野生藻的 8.3 倍。

曾文炉等<sup>[31]</sup>以转 mMT- 聚球藻 7002 为对象,研究了其在含 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>的培养基中的生长特性及其对重金属的净化性能,结果表明,无论从生长速率还是对重金属的耐受特性来看,转 mMT- 聚球藻 7002 均明显优于野生藻。

## 4 固定化技术在微生物治理重金属废水中的应用

固定化微生物技术是通过采用化学或物理的方法将游离微生物定位于限定的空间区域内,使其保持活性并可反复利用的一种新型生物技术<sup>[32]</sup>。具有微生物细胞密度高、反应速度快、稳定性强、耐毒害能力强、微生物流失少、产物分离容易和剩余污泥少等优点。利用此技术,可将筛选出的优势微生物(主要是菌体和藻类)加以固定,构成一种高效、快速、能连续处理的废水处理系统,可以有效地减少二次污染<sup>[33]</sup>。

Iqbal 等<sup>[34]</sup>用一种新型经济的多孔载体——丝瓜瓢固定黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*),并进行 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的吸附研究,结果表明,固定



化菌剂对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的去除率较悬浮液分别提高了 14.6%、12.8% 和 16.1%。用 50.0mmol/L HCl 解吸,回收率高达 98%。循环解析 5 次后,对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附率仅比初次吸附率降低了 2.46%、1.95% 和 3.15%,是一种新型有效的生物吸附剂。

固定化藻类细胞较悬浮藻对重金属具有更强的抗性,更适于废水处理。国外相关的研究较早,规模较大。近年来,国内学者主要开展了固定化小球藻的金属离子吸附研究,取得较好成果<sup>[33]</sup>。张欣华等<sup>[35]</sup>采用海藻酸钠包埋小球藻和叉鞭金藻,制得含藻细胞的固定化胶球,用其对  $\text{Ni}^{2+}$  进行生物吸附研究。结果表明,对于同一种固定化微藻,处于对数生长期中期时对  $\text{Ni}^{2+}$  吸附效果较好,且吸附过程主要在前 4h 完成, $\text{Ni}^{2+}$  浓度越大,吸附率越高;固定化微藻比悬浮态微藻吸附率高,在相同的实验条件下,固定化小球藻比固定化叉鞭金藻吸附率高。固定化微生物技术在处理重金属废水领域有着广阔的应用前景。

## 5 植物法

植物可利用太阳能,通过光合作用制取养料维持生长,无需外加能源,所以较之微生物治理法有一定的优势。

具有重金属积累能力的植物可分为藻类植物、草本植物、木本植物等,其主要特点是对重金属具有很强的毒性和积累能力。研究表明,草本植物印度芥菜<sup>[37]</sup>、喜莲子草、水龙等能很好的除去污水中多种重金属;木本植物芦苇、池杉、旱柳、红树等同样具有理想的处理能力<sup>[36]</sup>。按照其在水体中所处的位置,可将其分为挺水、浮水和沉水植物。其中挺水植物有香蒲、芦苇等,已被成功地用来处理从矿区排放的含有高浓度重金属如镉、银、镍、铜、锌和钒等的污水;浮水植物有凤眼莲<sup>[36,38]</sup>、水浮莲、浮萍等;沉水植物有黑藻、狐尾藻等。富集能力顺序一般是:沉水植物>浮水植物>挺水植物。

Peng 等<sup>[39]</sup>的研究表明,篦齿眼子菜 (*Potamogeton pectinatus*) 和竹叶眼子菜 (*Potamogeton malaianus* Miq.) 可用于水体的重金属污染指示,同时在重金属污染治理方面也有很好的应用前景。Horsfall 等<sup>[40]</sup>利用经过纯疏乙酸处理(以改变表面化学特性、增强吸附能力)的树薯根皮(CTBW)进行  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附研究,结果表明,吸附过程快速、稳定,且由于该过程的吉布斯反应热为负值,表明该过程自发进行,且放热。CTBW 对痕量重金属离子的吸附效果显著,且来源广、廉价,具有环境友好性,因此在重金属废水的治理方面具有广阔的前景。

Liu 等<sup>[41]</sup>研究了 19 种湿地水生植物对镉、铅、锌的处理效果,结果表明,各种植物的重金属离子去除能力各有不同,其中莲子草、茭白宽、稗草、水蓼对镉、铅、锌的去除量较大,鸭舌草能有效去除镉、铅,柳叶箬对镉、锌有较好的萃取;马唐和水虱草对锌有较好的去除等等。研究指出,湿地水生植物的萃取作用在含重金属离子废水处理方面起到了举足轻重的作用,合理的选择植物种类能保证较好的处理效果。

除了直接利用整株植物进行废水处理之外,还可以利用植物制取高效的生物吸附剂,国外相关研究较多,国内尚不多见。例如,利用番木瓜木等农业废料<sup>[42]</sup>、葡萄藤<sup>[43]</sup>、米糠<sup>[44]</sup>、大果西蕃莲<sup>[45]</sup>、蔷薇<sup>[46]</sup>、松果皮<sup>[47]</sup>等原料制取的生物吸附剂均已成功应用到含重金属废水治理中。近来,Flávio 等<sup>[48]</sup>研究了椴柑果皮 (*Ponkan peel*) 对含铅废水的去除作用,结果表明,铅离子的最大去除量为 112.1mg/g,且无需任何物理或化学预处理过程,是一种应用前景广阔的材料。Sharma 等<sup>[49]</sup>研究了辣木树种对镉的去除情况,指出利用去壳的辣木树种进行水体有毒金属治理具有成本低、材料源自当地以及环境友好的优点,应用前景广阔。

运用基因工程技术构建转基因植物以提高其污染修复性能,是近年来植物修复法的研究热点。国内外学者已经培育出多种可富集土壤中镉、铅、汞、砷、硒的高效转基因植物,但对用于重金属废水治理的转基因水生植物的研究鲜有报道。随着基因组测序工程的发展更多的金属代谢相关基因将被发现,加之人们对超积累植物去除重金属元素机理的研究的不断深入,必将构建出具有更高修复性能的新型转基因植物,开启高效转基因植物发展的新纪元<sup>[50]</sup>。

## 6 结语

生物法治理重金属污染有一定的局限性,尤其是微生物法受离子浓度、pH、温度等外界条件的影响较大。但由于其显著优点,生物治理法已经对重金属废水的传统处理过程起到显著的补充作用,再加上近年来基因工程技术、分子生物学技术以及固定化技术的不断发展及其在重金属废水治理中的有效应用,使得重金属废水的生物治理技术取得长足进展,其研究和发展必有广阔的前景。构建与筛选同时具有高富集量、高选择性、高适应性等特点的工程菌,以及培育转基因水生重金属积累植物将是今后的研究热点。微藻在有效去除废水中重金属元素的同时,还具有修复富营养化水源的巨大潜力,这方面的研究近年来逐渐增多<sup>[51]</sup>。目前在微生物与植物的协同净化作用领域已有不少研究,如果在重金属废水治理领域,能将植物治

理法与微生物治理法有效的结合起来,那么处理能力将大大提高,微生物与废水不易分离的缺点也将得到有效解决。

#### [参考文献]

- [1] Srivastava N K , Majumder C B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials , 2008 , 151(1) :1-8.
- [2] Pavasant P , Apiratikul R , Sungkhum V , et al. Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ,  $\text{Cd}^{2+}$  ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera* [J]. Bioresource Technology , 2006 , 97 (18) :2321-2329.
- [3] Puranik P R , Paknikar K M. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptovorticillium cinnamomeum* waste biomass [J]. Journal of Biotechnology , 1997 , 55(2) :113-124.
- [4] Ahluwalia S S , Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater [J]. Bioresource Technology , 2007 , 98(12) :2243-2257.
- [5] Ozdemir G , Ozturk T , Ceyhan N , et al. Heavy metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum anthropi* producing exopolysaccharide in activated sludge [J]. Bioresource Technology , 2003 , 90(1) :71-74.
- [6] 宋慧平,李鑫钢,孙津生,等.趋磁细菌对金属离子的吸附特性研究[J].化学反应工程与工艺,2006,22(6):486-491.  
Song Hui-ping , Li Xin-gang , Sun Jin-sheng , et al. Study on adsorption of metal ions by magnetotactic bacteria [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology , 2006 , 22 (6) :486-491.(in Chinese)
- [7] Groudeva V I , Groudev S N. Microorganisms improve kaolin properties [J]. American Ceramic Society Bulletin , 1995 , 74(6) :85-89.
- [8] 张杰,梁世强,刘石.硅酸盐细菌处理含重金属污水的试验与分析[J].给水排水,2007,33(增刊):142-146.  
Zhang Jie , Liang Shi-qiang , Liu Shi. The application potential and action mechanism of silicate bacteria in heavy metal-bearing wastewater treatment [J]. Water and Wastewater Engineering , 2007 , 33(s) :142-146.(in Chinese)
- [9] Sadettin S , Gönül Dönmez. Simultaneous bioaccumulation of reactive dye and chromium (VI) by using thermophil *Phormidium* sp. [J]. Enzyme and Microbial Technology , 2007 , 41(1-2) :175-180.
- [10] 胡筱敏,邓述波,牛力东,等.一株芽孢杆菌所产絮凝剂的研究[J].环境科学研究,2001,14(1):36-40.  
Hu Xiao-min , Deng Shu-bo , Niu Li-dong , et al. Study of efficient bioflocculant produced by a *Bacillus* strain [J]. Research of Environmental Sciences , 2001 , 14(1) :36-40.(in Chinese)
- [11] 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]. Applied Microbiology and Biotechnology , 2003 , 60(5) :588-593.
- [12] 李文鹏,刘士清,廖昌珑.脉冻样芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus* YNUCC0001)絮凝剂生产、絮凝特性及其系统发育学分析[J].土壤通报,2005,36(4):583-587.  
Li Wen-peng , Liu Shi-qing , Liao Chang-long. Phylogenetic analysis of *Bacillus mucilaginosus* YNUCC0001 and characteristics of a microbial flocculant produced by the strain [J]. Chinese Journal of Soil Science , 2005 , 36(4) :583-587.(in Chinese)
- [13] Masaaki Terashima , Noriyuki Oka , Takamasa Sei , et al. Adsorption of cadmium ion and gallium ion to immobilized metallothionein fusion protein [J]. Biotechnology Progress , 2002 , 18(6) :1318-1323.
- [14] Skowronski T , Przytocka-Jusiak M. Cadmium removal by green alga *Stichococcus bacillaris* [J]. Chemosphere , 1986 , 15(1) :77-79.
- [15] Garnham G W , Green M. Chromate (VI) uptake by and interaction with cyanobacteria [J]. Journal of Industrial Microbiology , 1995 , 14(3-4) :247-251.
- [16] Li Pengfu , Mao Zhiyong , Rao Xiangjun , et al. Biosorption of uranium by lake harvested biomass from a cyanobacterium bloom [J]. Bioresource Technology , 2004 , 94(2) :193-195.
- [17] 陈思嘉,郑文杰,杨芳.蓝藻对重金属的生物吸附研究进展[J].海洋环境科学,2006,25(4):104-106.  
Chen Si-jia , Zheng Wen-jie , Yang-fang. Study advances on heavy metals bio-absorbed by cyanobacteria [J]. Marine Environmental Science , 2006 , 25(4) :104-106.(in Chinese)
- [18] Wilson M W , Edween R G. Biosorption for the removal of heavy metals from industrial wastewaters [J]. Biodeterioration and Biodegradation , 1995 , 9 :47-51.
- [19] Ping Xinsheng , Yen Pengting , J Paul Chen. Biosorption of heavy metal ions (Pb , Cu , and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum* sp. in single- and multiple-metal systems [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research , 2007 , 46(8) :2438-2444.
- [20] Padilha F P , de Franca F P , da Costa A C A. The use of waste biomass of *Sargassum* sp. for the biosorption of copper from simulated semiconductor effluents [J]. Bioresource Technology , 2005 , 96(13) :1511-1517.
- [21] Lodeiro P , Cordero B , Barriadh J L , et al. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae [J]. Bioresource Technology , 2005 , 96(16) :1796-1803.
- [22] 胡月薇,邱承光,曲春波,等.小球藻处理废水研究进展[J].环境科学与技术,2003,26(4):48-49.  
Hu Yue-wei , Qiu Cheng-guang , Qu Chun-bo , et al. Recent progress in purification of wastewater by *Chlorella* [J]. Environmental Science & Technology , 2003 , 26 (4) :48-49.(in Chinese)

- [23] Donmez G C, Aksu Z, Ozturk A, et al. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(9) 885–892.
- [24] Nuhoglu Y, Malkoc E, Gurses A, et al. The removal of Cu(II) from aqueous solution by *Ulothrix zonata*[J]. Biore-source Technology, 2002, 85(3) 331–333.
- [25] 邓旭, 郑杨春, 李清彪, 等. 基因工程技术在重金属废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2005, 31(5) 62–65.
- Deng Xu, Zheng Yang-chun, Li Qing-biao, et al. Application of gene engineering technique in the treatment of heavy metal wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2005, 31(5) 62–65.(in Chinese)
- [26] 郭杨, 王世和. 基因工程菌在重金属及难降解废水处理中的应用[J]. 安全与环境工程, 2007, 14(4) 57–61.
- Guo Yang, Wang Shi-he. Application of genetically engineered strains to heavy metal and refractory wastewater treatment[J]. Safety and Environmental Engineering, 2007, 14(4) 57–61.(in Chinese)
- [27] Deng X, Li Q B, Lu Y H, et al. Bioaccumulation of nickel from aqueous solutions by genetically engineered *Escherichia coli*[J]. Water Research, 2003, 37(10) 2505–2511.
- [28] Zhao X W, Zhou M H, Li Q B, et al. Simultaneous mercury bioaccumulation and cell propagation by genetically engineered *Escherichia coli*[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(5) 1611–1616.
- [29] Sousa C, Kotrba P, RumL T, et al. Metalloadsorption by *Escherichia coli* cells displaying yeast and mammalian metallothioneins anchored to the outer membrane protein lamb [J]. Journal of Bacteriology, 1998, 180(9) 2280–2284.
- [30] 邓旭, 魏斌, 胡章立. 转基因衣藻对重金属的抗性以及对镉离子的富集[J]. 生物技术, 2007, 17(6) 66–68.
- Deng Xu, Wei Bin, Hu Zhang-li. Study on heavy metal tolerance of recombinant *Chlamydomonas reinhardtii* and its bioaccumulation to cadmium ion[J]. Biotechnology, 2007, 17(6) 66–68.(in Chinese)
- [31] 曾文炉, 赵飞飞, 曹照根, 等. 转小鼠金属硫蛋白- 基因聚球藻 7002 净化重金属废水的研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(3) 738–744 ;
- Zeng Wen-lu, Zhao Fei-fei, Cao Zhao-gen, et al. Decontamination of heavy metals in wastewater by transgenic *Synechococcus* sp. PCC 7002 with mouse metallothionein-gene[J]. Environmental Science, 2008, 29(3) 738–744.(in Chinese)
- [32] 王里奥, 崔志强, 钱宗琴, 等. 微生物固定化的发展及在废水处理中的应用[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2004, 27(3) : 125–129.
- Wang Li-ao, Cui Zhi-qiang, Qian Zong-qin, et al. Advances in immobilized microorganism and its applications of wastewater treatment[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2004, 27(3) 125–129.(in Chinese)
- [33] 徐雪芹, 李小明, 杨麒, 等. 固定化微生物技术及其在重金属废水处理中的应用 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(7) 99–105.
- Xu Xue-qin, Li Xiao-ming, Yang Qi, et al. Immobilized microorganism technology and its application in heavy metal wastewater treatment [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(7) 99–105. (in Chinese)
- [34] Iqbal M, Edyvean R G J. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(2) 217–223.
- [35] 张欣华, 杨海波, 李英敏, 等. 固定化海洋微藻对污水中  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附[J]. 生物技术, 2003, 13(5) 25–27.
- Zhang Xin-hua, Yang Hai-bo, Li Ying-min et al. Absorbance of  $\text{Ni}^{2+}$  by immobilized marine microalgae [J]. Biotechnology, 2003, 13(5) 25–27.(in Chinese)
- [36] 韩志萍, 张建梅, 姜叶琴, 等. 植物整治技术在重金属废水处理中的应用[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(3) 46–49.
- Han Zhi-ping, Zhang Jian-mei, Jiang Ye-qin, et al. Phyto-remediation technology and its application to treatment of wastewater containing heavy metals [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 25(3) 46–49.(in Chinese)
- [37] David E, Salt Ingrid J Pickering, Roger C Prince, et al. Metal accumulation by aquacultured seedlings of Indian mustard [J]. Environmental Science and Technology, 1997, (31) 1636–1644.
- [38] Zhu Y L, Zayed A M, Qian J H, et al. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants water hyacinth[J]. Environmental Quality, 1999, (28) 339–344.
- [39] Peng Kejian, Luo Chunling, Lou Laiqing, et al. Bioaccumulation of heavy metals by the aquatic plants *Potamogeton pectinatus* L. and *Potamogeton malaianus* Miq. and their potential use for contamination indicators and in wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2008, 392(1) 22–29.
- [40] Horsfall M Jr, Abia AA, Spiff AI. Kinetic studies on the adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(2) 283–291.
- [41] Liu Jianguo, Dong Yuan, Xu Hai, et al. Accumulation of Cd, Pb and Zn by 19 wetland plant species in constructed wetland[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3) : 947–953.
- [42] Saeed A, Akhter M W, Iqbal M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent[J]. 2005, 45(1) 25–31.
- [43] Martinez M, Miralles N, Hidalgo S, et al. Removal of lead ( ) and cadmium ( ) from aqueous solutions using grape stalk waste[J]. J Hazard Mater, 2006, 133(1–3) 203–211.

- [44] Babel S , Kurniawan TA. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review[J]. Journal of Hazardous Materials , 2003 , 97(1-3) :219-243.
- [45] Jacques R A , Lima E C , Dias S L P , et al. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr( ) and Pb( ) from aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology , 2007 , 57(1) :193-198.
- [46] Abdel-Halim S H , Shehata A M A , El-Shahat M F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials[J]. Water Research , 2003 , 37(7) : 1678-1683.
- [47] Lima E C , Royer B , Vaghetti J C P , et al. Adsorption of Cu ( ) on *Araucaria angustifolia* wastes :Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments[J]. Journal of Hazardous Materials , 2007 , 140(1-2) :211-220.
- [48] Flávio A Pavan , Ana C Mazzocato , Rosangela A Jacques , et al. Ponkan peel :A potential biosorbent for removal of Pb ( ) ions from aqueous solution[J]. Biochemical Engineering Journal , 2008 , 40(2) :357-362.
- [49] Sharma P , Kumari P , Srivastava MM , et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder[J]. Bioresource Technology , 2006 , 97 (2) :299-305.
- [50] Eapen S , D'Souza S F. Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals[J]. Biotechnology Advances , 2005 , 23(2) :97-114.
- [51] 高政权 , 孟春晓.微藻与水环境修复[J].环境科学与技术 , 2008 , 31(3) :30-34.
- Gao Zheng-quan , Meng Chun-xiao. Microalgae and rehabilitation of water environment[J]. Environmental Science & Technology , 2008 , 31(3) :30-34.(in Chinese)