

# 微生物絮凝剂的特征及研究现状

蒋宝军<sup>1</sup>, 王飞虎<sup>1</sup>, 李忠和<sup>2</sup>, 赵爽<sup>3</sup>, 解娇<sup>2</sup>, 王鑫<sup>2</sup>, 巩或玄<sup>2</sup>, 高星爱<sup>2\*</sup>

(1. 吉林建筑大学市政与环境工程学院, 长春 130118; 2. 吉林省农业科学院农村能源与生态研究所, 长春 130033; 3. 吉林省松原市乾安县第一小学, 吉林 乾安 131400)

**摘要:** 本文简述微生物絮凝剂处理废水的应用效果, 概括归纳了各类微生物絮凝剂的絮凝种类、机理、应用和发展前景, 以期对微生物絮凝剂在废水处理中的应用提供一定的技术参考和理论支持。

**关键词:** 微生物絮凝剂; 机理; 处理效果; 应用

中图分类号: X703.5

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2019)05-0107-04

## Characteristics and Research Status of Microbial Flocculants

JIANG Baojun<sup>1</sup>, WANG Feihu<sup>1,2</sup>, LI Zhonghe<sup>2</sup>, ZHAO Shuang<sup>3</sup>, XIE Jiao<sup>2</sup>, WANG Xin<sup>2</sup>, GONG Yuxuan<sup>2</sup>, GAO Xingai<sup>2\*</sup>

(1. School of Civil and Environmental Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118; 2. Institute of Rural Energy and Ecology, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033; 3. No.1 Primary School of Qian'an County, Qian'an 131400, China)

**Abstract:** This paper briefly described summarizes the application effect of microbial flocculants in wastewater treatment. the flocculation types, mechanisms, applications and development prospects of various microbial flocculants, in order to provide some technical references and theoretical support for the application of microbial flocculants in wastewater treatment.

**Key words:** Microbial flocculant; Mechanism; Treatment effect; Application

微生物絮凝剂(microbial flocculant, MBF)是由微生物发酵、培养产生的具有絮凝活性的有机聚合物,通过絮凝过程去除废水中悬浮颗粒物、细胞、胶体固体等有机高分子物质<sup>[1]</sup>。絮凝剂产生菌最早是在1935年Butterfield从活性污泥中分离筛选得到<sup>[2]</sup>,从发现杆状细菌产生的絮凝剂之后,絮凝剂的研究进入到初步应用阶段<sup>[3]</sup>。与其他无机、有机合成絮凝剂相比,微生物絮凝剂具有安全、高效、无毒、可生物降解、用量少、应用范围广等优点<sup>[4]</sup>,使其成为化学混凝剂和絮凝剂的理想替代品,在环保、化工等领域中有着很大的应用潜力<sup>[5]</sup>。但目前微生物絮凝剂在应用上还存在着

处理成本高、反应条件要求高、效能不稳定等问题,使得微生物菌剂的发展受到限制<sup>[6-7]</sup>。因此,研究分离、筛选高效能微生物絮凝剂以及相关作用机理的研究具有重要的现实意义。

### 1 微生物絮凝剂的种类

微生物产生絮凝剂根据其组成结构可分为四大类<sup>[8-9]</sup>:(1)菌株本身作为絮凝剂,利用某些细菌和放线菌菌体细胞本身及细胞表面的功能基团作为絮凝剂,通过菌体表面的荚膜和粘液层吸附污水中的悬浮颗粒、胶体物质及吸附金属离子<sup>[10]</sup>。(2)有絮凝活性的菌体细胞的代谢物作为絮凝剂,即微生物代谢物中的多糖、蛋白质、脂类、核酸及其组成的复合物等。微生物絮凝剂产生菌PF-2分泌胞外多糖类物质,通过架桥作用絮凝沉淀,与高岭土以离子键形式结合,絮凝率可达96.5%<sup>[11]</sup>。芽孢杆菌KJ-10代谢产生的絮凝成分是由葡萄糖和鼠李糖等多糖组成,其絮凝率为94.96%<sup>[12]</sup>。张鲁新等<sup>[13]</sup>分离筛选出的解淀粉芽孢杆菌FD-14是富含羟基和羧基的多糖絮凝剂。李

收稿日期: 2019-05-10

基金项目: 吉林省科技厅重点项目(20190303062SF、20170204011SF); 吉林省农科院创新工程项目(CXGC2017ZY022); 吉林省科技厅专项项目(20180201017SF)

作者简介: 蒋宝军,男,副教授,博士,研究方向:环境科学与工程。

通讯作者: 高星爱,女,博士,副研究员, E-mail: gao3598@163.com

婵娟等<sup>[14]</sup>筛选出的絮凝剂分泌具有絮凝活性的代谢产物,絮凝率为89.80%。XN-5菌产生的絮凝剂主要是糖类胞外产物且对高岭土的絮凝率达到93.1%<sup>[15]</sup>。芽孢杆菌MBFS-17絮凝剂对高岭土絮凝率达到94.7%<sup>[16]</sup>。以上数据表明,生物絮凝剂对高岭土的絮凝率在90%左右。(3)利用菌体细胞壁含有的亲水活性基团,如氨基、羟基、羧基等为提取物的絮凝剂<sup>[17]</sup>,如分别提取自酵母菌细胞壁和丝状真菌细胞壁的葡聚糖、壳聚糖和几丁质等絮凝胶体物质产生絮凝剂<sup>[18]</sup>。几丁质是世界上仅次于纤维素的高分子化合物,由N-乙酰-D-氨基葡萄糖以 $\beta$ -1,4糖苷键连接成的不分支链<sup>[19]</sup>。几丁质的脱乙酰产物—壳聚糖是由氨基葡萄糖通过 $\beta$ -1,4糖苷键连接而成<sup>[20]</sup>,壳聚糖含有活性氨基和羟基,表明带正电荷,与微生物菌体及其他带负电荷粒子有极强的絮凝能力相互吸引,胶体脱稳而产生絮凝沉淀<sup>[17]</sup>。因壳聚糖具有独特的能除去水中气味、悬浮物、重金属离子,减少消毒副产物的产生,降低水中COD含量,抑制水中微生物繁殖和生长的功效<sup>[21]</sup>,所以壳聚糖本身也可以作为阳离子型絮凝剂直接使用<sup>[22-23]</sup>。壳聚糖是一种良好的吸附剂,分子中含有的活性基团能与水中重金属离子配位形成螯合物,达到去除废水中重金属离子的目的,在重金属废水处理中有广泛的应用<sup>[24-25]</sup>。壳聚糖甲壳低聚糖克服了甲壳素和壳聚糖不溶于水的缺点,易吸收,有絮凝功效<sup>[26]</sup>。但是为了更好地发挥壳聚糖絮凝效果,很多学者利用壳聚糖的改性与复配,制备复合型絮凝剂,改善对废水的处理效果<sup>[27]</sup>。(4)利用细胞克隆制备的絮凝剂。目前,微生物絮凝剂方面的研究越发受到人们的关注。微生物絮凝剂是由微生物产生的一种具有絮凝作用的代谢产物<sup>[28-29]</sup>,具有无毒、高效、无二次污染以及可生物降解等优点,但生产成本较高<sup>[30]</sup>。故通过基因工程找到微生物细胞中可控制产絮凝剂的基因,从而构建絮凝基因组文库,得到絮凝基因克隆子<sup>[23,26]</sup>,研究表明,得到的絮凝基因克隆子较原絮凝菌絮凝效果更好<sup>[29,31]</sup>。

## 2 产微生物絮凝剂的机理

微生物絮凝体的形成是一个非常复杂的过程,是由多种机理作用所产生的结果<sup>[32]</sup>。近几年,微生物絮凝剂受到了国内外研究者的广泛关注。虽然微生物絮凝剂方面的研究较多,但微生物絮凝剂的絮凝机理还有待进一步研究。目前,国内外研究者对微生物絮凝剂的絮凝机理做了大量的

研究,提出了以下四个被普遍认同的絮凝机理假说。(1)吸附架桥作用:吸附架桥作用是胶体和悬浮物颗粒之间通过有机或无机高分子絮凝剂架桥联结而形成絮凝体<sup>[33]</sup>。该假说认为絮凝剂为链状高分子聚合物,可以通过氢键、离子键、范德华力等吸附胶体和悬浮物颗粒,絮凝剂分子与胶体和悬浮物颗粒结合到一起,形成了“架桥”,最后通过三维网状的形式沉淀下来<sup>[34-35]</sup>。絮凝产生菌株MBFw-3分泌糖蛋白,形成架桥结构,利用架桥产生以吸附为主对废水进行处理<sup>[36]</sup>。(2)电荷中和作用:水中胶体颗粒一般带有负电荷<sup>[37]</sup>,当带有正电荷的壳聚糖等链状生物大分子絮凝剂靠近胶体颗粒时,将中和颗粒表面的电荷,降低Zeta电位,从而使胶体脱稳,通过分子作用力而沉降下来<sup>[38]</sup>。(3)卷扫作用:卷扫作用属于物理机械运动。微生物絮凝剂先与到水中的胶体颗粒形成小絮体,在重力作用下发生沉降。沉降过程中,大量的小絮体连在一起就像一张过滤网,卷扫其他的胶体颗粒,最后使胶体颗粒沉淀下来<sup>[39]</sup>。(4)化学反应作用:絮凝剂分子上的一些活性基团与胶体颗粒上相应的基团发生了化学变化,两个基团反应,聚集成较大的分子,从而沉淀下来<sup>[40]</sup>。除了以上四种被普遍认同的絮凝机理假说外,还有荚膜学说、类外源絮凝聚素假说、粘质学说、酶合学说等<sup>[41]</sup>絮凝机理,但其只能对部分絮凝现象给予合理的解释,所以普遍不被认同。

微生物絮凝剂在上述几种絮凝机理作用下,协同实现极其复杂的絮凝过程。通过不断深入的研究,证明了絮凝机理的多样性及成分差异。在复合型微生物絮凝剂对高岭土的絮凝过程中,其絮凝机理主要为电中和作用、吸附架桥作用及网捕卷扫作用<sup>[42]</sup>。决定絮凝性能的因素是微生物的分子结构、形状、分子质量以及基团<sup>[43]</sup>。

## 3 微生物絮凝剂在废水处理中的应用

微生物絮凝剂因其较好的脱色、除浊、降低高分子化合物等效果,广泛应用于水处理行业。包括饮用水处理、生活污水处理、工业废水处理及畜禽养殖废水处理方面的应用。枯草芽孢杆菌K8发酵液处理石化二沉池排出的污水时,絮凝率达到95.4%<sup>[44]</sup>。孙嘉龙等<sup>[45]</sup>利用3716真菌处理煤矿废水,絮凝率达到91.71%。畜禽养殖废水的BOD浓度较高,是一种难降解有机废水。芽孢杆菌*Bacillus velezensis* F7与其他工艺技术结合,处理

奶牛场粪污达到了污染物排放标准<sup>[46]</sup>。蜡样芽孢杆菌絮凝剂M-3在最佳培养条件时,活性絮凝物对高岭土悬浮液的絮凝率达88.4%,在屠宰场废水中絮凝率和COD去除率分别为78.0%、34.6%<sup>[47]</sup>。絮凝菌C5对次甲基蓝的脱色能力优于 $Al_2(SO_4)_3$ 和聚丙烯酰胺,两分钟内脱色率已达96.8%<sup>[48]</sup>。

但在实际大规模生产应用中,一种微生物絮凝剂对环境的要求高、存在处理效果差、制备絮凝剂生产成本高等问题,很多学者利用生物处理技术制备复合微生物菌剂。复合微生物菌剂不仅集合了单纯功能菌株的优异特性,而且增加了菌株间的协同作用,从而更好地适应复杂的生态环境<sup>[49-50]</sup>。马放等<sup>[51]</sup>利用纤维素分解菌发酵降解秸秆,经过两段式发酵得到的秸秆糖化液替代葡萄糖,经过分离、筛选,制备复合型生物絮凝剂,降低成本。复合型微生物絮凝剂与化学、无机絮凝剂复配处理,可以减少微生物絮凝剂的投加量及降低使用成本,提高微生物絮凝剂的处理效果。侯玉琳<sup>[52]</sup>把微生物絮凝剂XQ03与无机絮凝剂PAC复配处理印染废水,得出处理效果优于单体作用,絮凝率提高到97.5%,减少了无机絮凝剂用量56%,微生物絮凝剂用量20%。在猪场污水絮凝效果方面,崔亚楠等<sup>[53]</sup>研究的两种菌株(xn10+ xn9)产生的混合菌絮凝剂,对猪场污水的浊度去除率和脱色率分别为83.93%和97.26%。微生物絮凝剂是一类具有较强破乳能力的凝聚剂,污泥中投加微生物絮凝剂会更容易絮凝聚集<sup>[54]</sup>。采用养猪粪水作为替代培养基,从活性污泥中筛选得到的絮凝剂FH-8成本比传统培养基降低20%,对高岭土悬液的絮凝率达到93.2%<sup>[55]</sup>,从而起到净化水体的作用。

#### 4 微生物絮凝剂应用趋势和前景

综上所述,针对絮凝剂在发展过程中所存在的不足及问题,要想得到有效的解决,需从如下几方面进行研究:(1)微生物絮凝剂的主要优点是其可再生性、生物降解性、无毒性,但其菌种对环境要求高,稳定性差,以及单一作用处理效果不理想的特点限制它未来的发展,单一菌种微生物絮凝剂不能满足未来发展需求,开发复合型絮凝剂的应用具有一定的优势,可实现优势互补,在废水处理中更好地发挥作用。(2)在生物降解过程中,大多数可进行生物降解的天然或生物高聚物中含有可水解基团,部分阴离子微生物絮凝剂只能用作絮凝剂,在絮凝之前阳离子进行电荷

中和过程,可降低浊度,对这部分凝聚体形成特性研究甚少。(3)微生物絮凝剂与化学聚合物相结合,电荷通过吸引,对废水有很强的絮凝作用,且具有很好的抗菌效果。(4)通过分析优化微生物絮凝剂培养基组成成分,选择可替代微生物絮凝剂培养基的廉价基质,降低微生物絮凝剂的成本,提高产品稳定性,实现絮凝剂产品商业化。

#### 参考文献:

- [1] 要玲. 微生物絮凝剂的研究及其应用[J]. 河北化工, 2010(10): 11-13.
- [2] Butterfield C T. Studies of sewage purification II a Zoolea-forming bacterium isolated from activated dudge[J]. U. S. public Health rep, 1955, 50: 671-684.
- [3] 苏峰, 张家祥, 杨丽萍, 等. 微生物絮凝剂的研究进展[J]. 山东食品发酵, 2010(4): 3-6.
- [4] 李梦茜, 莫松柏, 钱荣坤. 微生物絮凝剂应用于污水处理的研究进展[J]. 大众科技, 2019, 21(4): 30-32.
- [5] 潘多涛, 刘桂萍, 刘长风. 生物絮凝剂产生菌的筛选及培养条件优化[J]. 山东大学学报, 2008, 38(3): 99-103.
- [6] 何宁, 李寅, 陈坚. 生物絮凝剂的最新研究进展及其应用[J]. 微生物学通报, 2005, 32(2): 104-108.
- [7] 赵嘉宁. 微生物絮凝剂的研究现状及发展趋势[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(4): 129.
- [8] Kurane, Ryuichiro, Toeda, et al. Culture condition for production of microbial flocculant by *Rhodococcus erythropolis* [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1986, 50(9): 2309-2401.
- [9] 颜西斌, 张洪林. 微生物絮凝剂及其应用[J]. 北方环境, 2004(4): 31-33.
- [10] Mo B B, Lian B. Hg(II) adsorption by *Bacillus mucilaginosus* mechanism and equilibrium parameters[J]. World Journal Microbiol Biotechnol, 2011, 27(2): 1063-1070.
- [11] 朱富坤, 刘彬彬, 闫永胜, 等. 微生物絮凝剂PF-2的成分分析及絮凝机制研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(2): 37-40, 44.
- [12] 张云波, 李政, 刘其友, 等. 微生物絮凝剂产生菌KJ-10的絮凝性能及絮凝成分分析[J]. 环境工程学报, 2011, 4(5): 951-955.
- [13] 张鲁新, 鲁陈, 李吕木, 等. 产絮凝剂菌种的筛选及其在猪场污水净化中的应用[J]. 农业工程学报, 2017, 33(20): 250-253.
- [14] 李婵娟, 严鹤松. 微生物絮凝剂产生菌的筛选及其絮凝特性研究[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(14): 3283-3286.
- [15] 田连生. 微生物絮凝剂产生菌XN-5的筛选及其絮凝活性试验研究[J]. 安全与环境工程, 2013, 20(4): 41-44.
- [16] 易允燕, 叶劲松, 俞志敏, 等. 高效絮凝剂产生菌的筛选及培养条件优化研究[J]. 蚌埠学院学报, 2016, 5(1): 21-26.
- [17] 吴健, 戴桂馥. 微生物细胞的絮凝与微生物絮凝剂[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(6): 27-29, 32.
- [18] Hideshi S, Hideo M, Yasuhiro S. Flocculation of diatomite by a soy protein-based bioflocculant[J]. Biochemical Engineering Journal, 2010, 51(1-2): 14-18.

- [19] 于潇淳,韩宝芹,刘万顺,等.产甲壳素酶菌株HD001的发酵条件研究及酶的分离纯化[J].海洋通报,2009,28(3):45-52.
- [20] 高星爱,张永锋,赵新颖,等.蜡芽芽胞杆菌D-11降解粉末壳聚糖制备水溶性低聚糖的研究[J].现代食品科技,2012,28(9):1149-1152.
- [21] 谢嘉忆,令狐文生.壳聚糖絮凝剂的特性及其应用研究进展[J].广州化工,2013,41(15):45-46,89.
- [22] Yang Z, Yan H, Yang H, et al. Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water[J]. Water Research, 2013, 47(9): 3037-3046.
- [23] Wang J P, Chen Y Z, Yuan S J, et al. Synthesis and characterization of a novel cationic chitosan-based flocculant with a high water-solubility for pulp mill wastewater treatment[J]. Water Research, 2009, 43(20): 5267-5275.
- [24] Riccardo A, A M M W O. Removal of trace metal ions industrial waters, nuclear effluents and drinking water, with the acid of cross-linked N-carboxymethyl chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 1989, 4(11): 293-306.
- [25] 朱世鑫,马宏宇,冯学彪,等.壳聚糖复合物对重金属离子的吸附作用[J].辽宁化工,2019,48(3):257-258.
- [26] 赵光远,陈海华,李波.大豆种子几丁质酶对壳聚糖降解的研究[J].大豆科学,2003,22(2):92-96.
- [27] 冯永彬,卢素敏.天然多糖絮凝剂的研究进展[J].化工管理,2019(14):22-23.
- [28] 常玉广,马放,郭静波,等.絮凝基因的克隆及其絮凝形态表征[J].高等学校化学学报,2007(9):1685-1689.
- [29] 薛杰.絮凝性基因工程菌的构建及絮凝剂产生菌的筛选[D].呼和浩特:内蒙古工业大学,2013.
- [30] 张旭.微生物絮凝剂产生菌7-1的絮凝特性研究及其絮凝剂基因片段的克隆[D].成都:四川大学,2004.
- [31] 常玉广,马放,郭静波,等.絮凝基因的克隆及其絮凝机理分析[J].环境科学,2007(12):2849-2855.
- [32] Gong W X, Wang S G, Sun X F, et al. Bioflocculant Production by Culture of *Serratia Ficaria* and its Application in Wastewater Treatment [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(11): 4668-4674.
- [33] Elkady M F, Farag S, Zaki S, et al. *Bacillus mojavensis* strain 32A, a bioflocculant-producing bacterium isolated from an Egyptian salt production pond [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 8143-8151.
- [34] 王镇,王孔星.微生物絮凝剂的研究概况[J].微生物通报,1993,20(6):362-367.
- [35] Serge S, Jacques B. Computer Simulation of Flocculation Process: The Roles of Chain Conformation and Chain/Colloid Concentration Ratio in the Aggregate Structures[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 205(2): 290-304.
- [36] 周英勃.微生物絮凝剂产生菌的廉价培养基研究及应用[D].太原:中北大学,2017.
- [37] 黄强.黑曲霉A80产生生物絮凝剂的培养条件及其絮凝特性研究[D].青岛:中国海洋大学,2012.
- [38] 吴大付,李东方,任秀娟,等.微生物絮凝剂及在污水处理中的应用研究进展[J].广西轻工业,2008,1(1):100-101.
- [39] 樊艳春,林波.微生物絮凝剂絮凝机理研究进展[J].江西化工,2006,3(5):2-3.
- [40] 成文,胡勇有.霉菌利用酒精废水产絮凝剂[J].应用与环境生物学报,2010,16(4):585-589.
- [41] Lian B, Chen Y, Zhao J, et al. Microbial flocculation by *Bacillus mucilaginosus*: Applications and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 4825-4831.
- [42] 马放,张金凤,远立江,等.复合型生物絮凝剂成分分析及其絮凝机理的研究[J].环境科学学报,2005,25(11):1491-1496.
- [43] 董琦,刘贯一.微生物絮凝剂的应用和前景[J].化工管理,2018(20):165-169.
- [44] 孙学哲,刘圣鹏,姚刚,等.一株产絮凝剂菌株K8及其絮凝特性研究[J].工业水处理,2018,38(4):41-45.
- [45] 孙嘉龙,李忠.微生物絮凝剂产生菌的选育及条件优化[J].贵州农业科学,2010,38(11):169-171.
- [46] 覃孔昌,颜成,王电站,等.生物聚沉氧化法快速处理奶牛场粪污废水的研究[J].南京农业大学学报,2017,40(6):1058-1064.
- [47] 宋永庆,张龙,李南华,等.絮凝菌的筛选、培养条件优化及对屠宰场废水的处理[J].安全与环境学报,2016(3):211-215.
- [48] 费文砚,吴涓.微生物絮凝剂产生菌的选育及絮凝特性研究[J].生物技术,2007,17(3):59-63.
- [49] 李刚,杨克,许方程,等.微生物菌剂处理规模化养猪场粪污水的研究进展[J].浙江农业科学,2018,59(11):2115-2117.
- [50] 李立欣,刘婉萌,马放.复合型微生物絮凝剂研究进展[J].化工学报,2018,69(10):4139-4147.
- [51] 马放,刘俊良,李淑更,等.复合微生物絮凝剂的开发[J].中国给水排水,2003,19(4):1-4.
- [52] 侯玉琳.微生物絮凝剂与PAC复配用于印染废水的研究[J].天津化工,2018,32(5):15-17.
- [53] 崔亚楠,张从良,王岩.混合菌絮凝性能的研究[J].河南化工,2011(13):37-39.
- [54] 崔庆飞,李凤梅,高云霞.微生物絮凝剂的发展与应用[J].科技资讯,2018,16(12):130-131.
- [55] 邵承斌,敖黎鑫,思显佩,等.猪粪水培养絮凝剂产生菌的研究[J].西南师范大学学报,2011,36(1):142-147.