



城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果

复合型微生物絮凝剂

马 放 杨基先 王爱杰 等 著



科学出版社

城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果

复合型微生物絮凝剂

马 放 杨基先 王爱杰 等 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

这是一部在国内首次集中阐述复合型微生物絮凝剂的制备、特性及其在水处理等方面的应用实例的著作,以微生物絮凝剂产生菌为研究对象,旨在利用先进的发酵制备方法,利用廉价废弃物资源开发天然无毒害的新型生物材料。全书共分为四篇,系统地介绍了复合型微生物絮凝剂的特性,并归纳总结了其在环境污染治理等方面的应用,有助于增进读者对这类新兴材料的理解与认识。

本书可作为环境微生物、环境科学、环境工程等专业研究生的参考用书,以及高校相关专业教师的教学及科研用书,也可供相关学科科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

复合型微生物絮凝剂/马放等著. —北京:科学出版社,2013. 11
城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果
ISBN 978-7-03-038892-6

I. ①复… II. ①马… III. ①微生物-絮凝剂-化工生产
IV. ①TQ047. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 245345 号

责任编辑:朱 丽 杨新改 / 责任校对:张小霞

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 11 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2013 年 11 月第一次印刷 印张:18

字数:338 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果》

编 委 会

顾 问：李圭白 张 杰

主 任：任南琪

副主任：马 放 冯玉杰 陈忠林

委 员（按姓氏汉语拼音顺序排列）：

崔福义 韩洪军 李一凡 马 军

南 军 祁佩时 汤 洁 田 禹

王 鹏 尤 宏

《复合型微生物絮凝剂》编委会

主 编：马 放 杨基先 王爱杰

主 审：任南琪

编写人员（按姓氏汉语拼音顺序排列）：

李 昂 李大鹏 李立欣 邱 珊 王 立
王金娜 吴 丹 邢 洁 郑丽娜 朱艳彬

上善若水,天道酬勤

——《城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果》丛书序

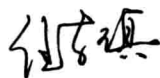
随着我国城市化进程的加快,尤其是当前我国的社会经济进入快速发展轨道,我国面临着资源需求增加、能耗水平高、水资源缺乏以及水生态环境改善缓慢等问题,城市水环境存在着巨大的、难以预测的风险,严重制约着城市化进程的发展及和谐社会的建设,也严重影响着我国居民用水安全及健康。城市水系统相关理论和保障技术也越来越受到高度重视,是我国经济社会可持续发展的重要方面和保障之一。

哈尔滨工业大学环境科学与工程学科和市政学科的发展最早可以追溯到 20 世纪 50 年代建立的卫生工程专业,在半个多世纪的发展过程中,该方向一直处于学科发展的前沿,为我国在该领域的发展做出了重要贡献,并为国家培养了大批优秀人才。进入新世纪,我国环境与生态问题面临着前所未有的挑战,经济发展和生态环境保护之间的矛盾与冲突也越来越大,全球环境问题以及由此带来的一些经济摩擦也对我国环境生态保护及经济发展提出了新的要求,传统的污染治理模式亟需改革与突破,以适应循环经济、低碳、可持续发展等国际化发展主题。在周定、李圭白、王宝贞、张杰等老一代专家的指导下,在新一代中青年学者共同努力下,近十年来哈尔滨工业大学相关学科发展迅速,科学研究水平取得了重要进展。于 2007 年开始建设的城市水资源与水环境国家重点实验室正是在这一背景下发展起来的一个新的重要的国家级研究平台。

本实验室紧密结合国家战略需求和经济社会发展需要,围绕城市水系统中的关键科学与技术问题,以“格物穷理,知行合一,海纳百川”的实验室文化为基础,在应用基础理论研究方面取得了一批重要研究成果,为我国污染控制与节能减排做出了重要贡献。为总结实验室在过去十几年取得的研究成果,实验室整理出版了这套《城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果》丛书,丛书从多尺度阐述了可持续发展的城市水资源与水环境理论与技术。丛书汇集了城市水资源与水环境国家重点实验室在城市水生态安全、城市水水质保障、城市水健康循环、多元生物质能源化与资源化、城市水环境系统节能及优化理论与技术等方面的研究成果。丛书系统总结了实验室人员在环境化学、环境生物学等理论方面的一些重要研究进展和新的发现,以及实验室研究人员在水与废水处理及保障技术方面的成果、工程实践,还涵盖了实验室近年来在新兴污染物检测与去除、环境风险评价与预警等方面的研究进展与实用技术。

本套丛书在策划和出版过程中,得到了实验室许多前辈的指导和帮助,以及实验室成员的大力支持,也得到了科学出版社等出版机构的大力支持,在此一并表示感谢。

“半世纪风雨兼程,六十载春花秋实”。本套丛书的出版,既是对以往实验室成果的总结,也是对未来实验室发展的鞭策。实验室将秉承“以人为本,自主创新,重点跨越,引领未来”的方针,继续为我国城市水系统可持续发展做出应有的贡献。



2011年10月

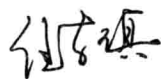
序

水资源是人类生产和生活中不可缺少的自然资源,也是生物赖以生存的环境资源,随着水资源危机的加剧和水环境质量不断恶化,水资源短缺已成为当今世界备受关注的环境问题之一。

絮凝剂广泛应用于工业废水及饮用水处理等环保领域,特别是城镇用水及工业废水处理。研制高效、无毒、无二次污染的绿色絮凝剂已成为目前环境科学与工程领域中的热点问题之一。而微生物絮凝剂因其独特的优良品质,在饮用水安全供给,工业、城市污水深度处理和水资源回用领域中,具有广阔的应用前景以及巨大的市场需求。近年来,我国采取一系列措施加大对生物技术创新和生物产业发展的支持力度,包括出台《“十一五”生物技术的发展规划》和《“十二五”生物技术的发展规划》,均强调重点发展高性能的水处理絮凝剂、混凝剂等生物技术产品,这给复合型微生物絮凝剂的研究及应用创造了很好的政策环境。

微生物絮凝剂的研发是环境生物技术领域研究的热点之一,且微生物絮凝剂也是具有广泛应用前景的绿色净水剂。马放教授领导的微生物絮凝剂课题组成立于1996年,从事微生物絮凝剂的研发和应用工作,使哈尔滨工业大学成为全国开展该研究较早的高校之一。2003年,该课题组创新性地提出了复合型微生物絮凝剂(compound microbial flocculant)的概念。所谓复合型微生物絮凝剂是以农业废弃物秸秆类纤维素等为发酵原料,利用纤维素降解菌群和产絮凝菌菌群组成的复合型微生物絮凝剂产生菌菌群,进行二段式发酵,实现纤维素糖化段与絮凝剂产生菌产絮段的耦合,生产高效复合型微生物絮凝剂。在充分调研和可行性论证的基础上,又提出了一套具有自主知识产权的完整工艺路线,并申请了多项国家发明专利。

《复合型微生物絮凝剂》是马放教授及其团队总结了18年研究的成果,该书详细介绍了产絮凝菌的生理生态,基于廉价底物的复合型微生物絮凝剂的制备和复合型微生物絮凝剂在给水、生活污水及工业废水处理领域的应用等内容。作为马放教授的同事及兄长,很高兴看到其研究成果能够出版。该书为我国系统介绍复合型微生物絮凝剂提供了新资料,是作者辛勤工作的结晶,相信它对推动我国微生物絮凝剂研究事业有一定借鉴意义。



2013年6月

前 言

水处理技术的核心是水处理材料,水处理的创新往往是以新型水处理材料的研发为标志。絮凝剂作为一种良好的水处理材料,广泛应用于城镇用水及工业废水处理、发酵工程、制药工程、化工冶金以及矿选工程等领域,特别是在城镇用水及工业废水处理中,絮凝(混凝)过程是应用最普遍的关键环节之一。因此,研制高效、无毒、无二次污染的新型絮凝剂已成为目前环境科学与工程领域的热点问题之一。哈尔滨工业大学马放教授及其团队在 20 世纪 90 年代中期就开展了微生物絮凝剂的相关研究,并取得了一系列具有自主知识产权及特色的研究成果,达到了国际先进水平。因此,在总结马放教授及其团队前期研究成果的基础上,最终完成了《复合型微生物絮凝剂》一书的写作,旨在对复合型微生物絮凝剂这一新型绿色净水剂的制备、原理、应用及发展进行详尽、清晰的阐述,并希望能够填补我国在该领域的图书空白。

《复合型微生物絮凝剂》一书,在全国首次集中阐述复合型微生物絮凝剂的制备、特性及其在环境保护等方面的应用实例,内容以微生物絮凝剂产生菌为研究对象,旨在利用先进的发酵制备方法,廉价废弃物资源开发天然无毒害的新型生物材料。本书所涉及的生物絮凝剂由细菌发酵而来,故称之为微生物絮凝剂。全书共分为四篇。第一篇(第 1 章)为复合型微生物絮凝剂总论篇,作为起点范畴篇,分析了微生物絮凝剂存在的问题,以及该瓶颈如何激发微生物絮凝剂的产生与发展。第二篇(第 2~4 章)为复合型微生物絮凝剂的生理生态篇,本篇把重心放在了对微生物絮凝剂产生菌的介绍,包括微生物絮凝剂产生菌的选育方法、发酵条件、影响因素以及微生物絮凝剂活性成分分析等。第三篇(第 5~7 章)为基于廉价底物的复合型微生物絮凝剂制备篇,列举了可被利用的廉价底物种类及其预处理方式,“两段式发酵”制备复合型微生物絮凝剂的工艺参数、影响因素等。第四篇(第 8~9 章)为复合型微生物絮凝剂在水处理领域的应用篇,列举并总结了复合型微生物絮凝剂在水处理方面的应用效果,阐述了其作用方式及机理,并对复合型微生物絮凝剂的安全性进行评价并建立了企业标准。总之,本书系统地介绍了复合型微生物絮凝剂的特性,并归纳总结了其在环境污染治理等方面的应用,有助于增进读者对这类新兴材料的理解与认识。

本书由马放、杨基先、王爱杰统稿,王立、邱珊、李昂、李大鹏、邢洁、李立欣等参与编写工作。同时,王薇、王雪、王琴、王丽、王丽丽、李大鹏、李立欣、李淑更、邢洁、朱艳彬、张笑晨、张惠文、张金凤、吴丹、吴波、孟路、郑丽娜、迟熠、金超、魏薇等在研究生期间的工作成果为完成本书提供了重要的数据及资料。特别是李立欣、邢洁在资料收集整理、统稿中付出了辛勤的劳动。在此一并表示感谢。

本书的编写一直得到任南琪院士的关怀,任南琪院士在百忙之中为本书欣然作序并担任本书的主审,在此,全体编写者表示衷心的感谢!

本书的编写和出版得到了国家高技术研究发展计划(“863”计划)(No. 2009AA062906)、城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题(No. 2010TX03和 No. 2010DX09)以及国家自然科学基金委员会创新研究群体(No. 50821002)的资助,在此深表谢忱!

本书在写作过程中参考了大量的教材、专著以及国内外相关资料,在此对这些著作的作者表示感谢。

由于本书是首次探索性编写,且限于著者知识水平和能力,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

著 者

2013年6月

目 录

丛书序 序 前言

第一篇 复合型微生物絮凝剂总论篇

第 1 章 总论	3
1.1 国内外常规凝剂的研究现状	4
1.1.1 无机絮凝剂的研究及发展	4
1.1.2 有机高分子絮凝剂的研究及发展	6
1.1.3 常规絮凝剂存在的问题	8
1.2 国内外微生物絮凝剂的研究现状	9
1.2.1 微生物絮凝剂的发展简史	10
1.2.2 微生物絮凝剂产生菌种类	12
1.2.3 微生物絮凝剂的分类及结构性质	14
1.2.4 微生物絮凝剂的化学组成	15
1.2.5 微生物絮凝剂的安全性	15
1.2.6 微生物絮凝剂的絮凝机理	16
1.2.7 微生物絮凝剂絮凝效果的影响因素	18
1.2.8 微生物絮凝剂的发酵生产工艺	20
1.2.9 微生物絮凝剂的优势	20
1.2.10 微生物絮凝剂在水处理中的应用	23
1.3 微生物絮凝剂的发展趋势及展望	27
1.4 复合型微生物絮凝剂的内涵及研究进展	29
1.4.1 复合型微生物絮凝剂的开发历程	29
1.4.2 复合型微生物絮凝剂的生产工艺及技术	29
1.4.3 复合型微生物絮凝剂的内涵	30

第二篇 复合型微生物絮凝剂的生理生态篇

第 2 章 微生物絮凝剂产生菌	33
2.1 微生物絮凝剂产生菌特征	33

2.1.1	微生物絮凝剂产生菌的形态特征	33
2.1.2	微生物絮凝剂产生菌的菌落形态特征	34
2.1.3	微生物絮凝剂产生菌的生理生化特性	35
2.1.4	微生物絮凝剂产生菌的 Biolog 系统分析	35
2.1.5	微生物絮凝剂产生菌的 16S rDNA 鉴定	37
2.2	微生物絮凝剂产生菌产絮能力的遗传稳定性	37
2.2.1	微生物絮凝剂产生菌的连续传代稳定性实验	38
2.2.2	冰箱冷冻保存和室温保存对絮凝活性的影响	39
2.3	环境因素对微生物絮凝剂产生菌产絮能力的影响	39
2.3.1	发酵方式对菌株产絮能力的影响	39
2.3.2	发酵时间对菌株产絮能力的影响	40
2.3.3	初始 pH 对菌株产絮能力的影响	44
2.3.4	装液量对菌株产絮能力的影响	45
2.3.5	混合培养比例对菌株产絮能力的影响	46
2.4	营养元素对微生物絮凝剂产生菌絮凝活性和絮凝效果的影响	47
2.4.1	碳源对菌株产絮能力的影响	47
2.4.2	氮源对菌株产絮能力的影响	52
2.4.3	磷酸盐对菌株产絮能力的影响	52
第 3 章	微生物絮凝剂活性成分分析	54
3.1	微生物絮凝剂的理化特征	54
3.1.1	微生物絮凝剂产生菌胞外分泌物的电子显微观察	54
3.1.2	微生物絮凝剂在发酵液中的分布	56
3.1.3	微生物絮凝剂的热稳定性	56
3.1.4	微生物絮凝剂的 pH 稳定性	58
3.2	微生物絮凝剂活性成分分析	59
3.2.1	微生物絮凝剂化学特征的测定	59
3.2.2	微生物絮凝剂活性成分含量分析	60
3.2.3	微生物絮凝剂活性成分确定	60
3.3	微生物絮凝剂分离提取	61
3.3.1	有机溶剂的选择	61
3.3.2	有机溶剂沉淀条件的选择	61
3.4	微生物絮凝剂中游离蛋白质的去除	64
3.4.1	去蛋白质试剂的选择	64
3.4.2	去蛋白质条件的选择	64
3.4.3	去蛋白质后微生物絮凝剂的紫外光谱分析	67

3.4.4	初步分离提取后微生物絮凝剂的絮凝活性	67
3.5	微生物絮凝剂的纯化	68
3.5.1	微生物絮凝剂纯化过程中的洗脱速度	68
3.5.2	微生物絮凝剂纯化过程中的收集量	69
3.5.3	微生物絮凝剂纯化过程中的上样量	70
3.6	微生物絮凝剂活性成分纯度的鉴定	71
3.6.1	纯化后的微生物絮凝剂	71
3.6.2	纯度鉴定——琼脂糖凝胶电泳法	71
3.6.3	紫外吸收光谱分析	72
3.7	微生物絮凝剂活性成分的相对分子质量测定	74
3.8	微生物絮凝剂活性成分的组成分析	76
3.8.1	基于薄层色谱法的微生物絮凝剂活性成分分析	76
3.8.2	基于气相-质谱法的微生物絮凝剂活性成分分析	77
3.9	微生物絮凝剂纯品的结构分析	81
3.9.1	基于红外光谱法的微生物絮凝剂活性成分结构分析	81
3.9.2	基于核磁共振法的微生物絮凝剂活性成分结构分析	84
第4章	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 发酵及环境条件优化	87
4.1	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 发酵条件优化	87
4.1.1	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 最佳发酵种龄	87
4.1.2	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 最佳发酵时间	88
4.1.3	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 最佳发酵温度	89
4.1.4	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 最佳 pH	91
4.1.5	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 最佳溶解氧	95
4.1.6	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 最佳摇床转速	97
4.1.7	微生物絮凝剂产生菌 F ⁺ 最佳装液量	98
4.2	微生物絮凝剂分批补料发酵技术	98
4.2.1	微生物絮凝剂分批补料发酵培养过程分析	99
4.2.2	补加碳源对微生物絮凝剂分批补料发酵的影响	101
4.2.3	补加氮源对微生物絮凝剂分批补料发酵的影响	108
4.2.4	微生物絮凝剂分批补料发酵效果与分批发酵效果对比	109
4.3	微生物絮凝剂产生菌的发酵动力学特性	110
4.3.1	微生物絮凝剂产生菌发酵动力学模型的选择	110
4.3.2	微生物絮凝剂产生菌发酵动力学方程求解与分析	113
4.3.3	微生物絮凝剂产生菌发酵动力学方程参数分析	120

第三篇 基于廉价底物的复合型微生物絮凝剂制备篇

第 5 章 复合型微生物絮凝剂生产工艺流程	123
5.1 利用秸秆类纤维素制备微生物絮凝剂的总体方案设计	123
5.1.1 开发利用秸秆类纤维素的重要意义	123
5.1.2 复合型微生物絮凝剂生产的工艺路线	124
5.1.3 复合型微生物絮凝剂生产工艺的关键步骤	125
5.2 纤维素降解菌的筛选及其发酵条件	126
5.2.1 纤维素降解菌的筛选	126
5.2.2 纤维素降解菌的菌种鉴定	135
5.2.3 纤维素降解菌的培养条件对还原糖产率的影响	142
5.2.4 羧甲基纤维素降解实验	146
5.3 秸秆类纤维素原料的预处理	150
5.3.1 秸秆预处理工艺优化	150
5.3.2 秸秆制取微生物絮凝剂产量分析	152
5.4 复合型微生物絮凝剂发酵工艺条件的优化	153
5.4.1 复合型微生物絮凝剂发酵工艺的最佳发酵时间	153
5.4.2 复合型微生物絮凝剂发酵工艺的最佳温度	156
5.4.3 复合型微生物絮凝剂发酵工艺的最佳 pH	158
5.4.4 复合型微生物絮凝剂发酵工艺的最佳摇床转速	159
5.4.5 纤维素发酵液灭菌和除菌处理对絮凝效果的影响	160
5.4.6 复合型微生物絮凝剂产生菌对纤维素发酵液成分的利用	160
5.5 提高复合型微生物絮凝剂产量的营养策略	162
5.5.1 总氮含量对絮凝效果的影响	162
5.5.2 补料后发酵液 C/N 的变化	163
5.5.3 葡萄糖含量对絮凝效果的影响	164
5.5.4 补加葡萄糖对复合型微生物絮凝剂生产的影响	164
5.5.5 利用不同底物生产的絮凝剂的絮凝率	167
第 6 章 廉价底物制备复合型微生物絮凝剂	168
6.1 复合型微生物絮凝剂产生菌 F+ 利用制氢废液制取微生物絮凝剂	168
6.1.1 材料和方法	168
6.1.2 微生物絮凝剂产生菌对制氢废液的利用情况	170
6.1.3 驯化微生物絮凝剂产生菌	171
6.1.4 驯化后微生物絮凝剂产生菌的发酵条件	173

6.1.5	微生物絮凝剂产生菌对底物的利用	175
6.1.6	微生物絮凝剂成分分析	176
6.1.7	微生物絮凝剂与无机絮凝剂 $AlCl_3$ 联合作用机理研究	177
6.2	利用谷氨酸废液制备微生物絮凝剂	177
6.2.1	谷氨酸废液的来源和性质	178
6.2.2	谷氨酸废液培养基的配置与优化	180
6.2.3	环境因素对微生物絮凝剂产生菌 F+ 的影响	182
6.2.4	以谷氨酸废液为原料制取微生物絮凝剂	188
第 7 章	复合型微生物絮凝剂的絮凝形态学及絮凝机理解析	192
7.1	复合型微生物絮凝剂的絮凝形态学分析及其影响因素	192
7.1.1	复合型微生物絮凝剂的普通絮凝形态分析	192
7.1.2	Ca^{2+} 对复合型微生物絮凝剂的影响	196
7.1.3	投加方式对复合型微生物絮凝剂的影响	198
7.2	复合型微生物絮凝剂絮凝过程解析	201
7.2.1	水中胶体和颗粒的脱稳和凝聚	201
7.2.2	键合和吸附桥联作用形成絮凝体	204
7.2.3	网捕卷扫作用促进絮体的聚集和沉降	212
第四篇 复合型微生物絮凝剂在水处理领域的应用篇		
第 8 章	复合型微生物絮凝剂的生物安全性评价及企业标准	217
8.1	复合型微生物絮凝剂的生物安全性评价	217
8.1.1	复合型微生物絮凝剂的急性经口毒性实验	217
8.1.2	复合型微生物絮凝剂的致突变实验	219
8.1.3	复合型微生物絮凝剂的致畸实验	222
8.2	复合型微生物絮凝剂企业标准的建立	226
8.2.1	复合型微生物絮凝剂企业标准的使用范围	226
8.2.2	复合型微生物絮凝剂企业标准的规范性引用文件	226
8.2.3	复合型微生物絮凝剂企业标准的产品分类	226
8.2.4	复合型微生物絮凝剂企业标准的技术要求	227
8.2.5	复合型微生物絮凝剂企业标准的实验方法	228
8.2.6	复合型微生物絮凝剂企业标准的检验规则	229
8.2.7	复合型微生物絮凝剂包装、标志、运输和储存	229
第 9 章	复合型微生物絮凝剂的应用及工程示范	231
9.1	影响复合型微生物絮凝剂絮凝作用效果的关键因素	231
9.1.1	投加量对复合型微生物絮凝剂絮凝作用的影响	231

9.1.2	pH 对复合型微生物絮凝剂絮凝作用的影响	233
9.1.3	钙离子浓度对复合型微生物絮凝剂絮凝作用的影响	234
9.1.4	温度对复合型微生物絮凝剂絮凝作用的影响	236
9.1.5	存放时间对絮凝效果的影响	237
9.2	复合型微生物絮凝剂的应用	238
9.2.1	复合型微生物絮凝剂处理强酸性废水的絮凝效果	238
9.2.2	复合型微生物絮凝剂处理生活污水的絮凝效果	239
9.2.3	复合型微生物絮凝剂处理泥浆废水的絮凝效果	241
9.2.4	复合型微生物絮凝剂处理煤气及造纸废水的絮凝效果	245
9.2.5	复合型微生物絮凝剂处理松花江原水的絮凝效果	247
9.2.6	复合型微生物絮凝剂处理大庆中引水厂水源水的絮凝效果	247
9.2.7	复合型微生物絮凝剂处理含 PAM 废水	256
9.3	智能投药实时控制系统开发	257
参考文献		259
附录 1 3,5-二硝基水杨酸(DNS)比色法		266
附录 2 Ames 实验试剂及培养基		267

第一篇 复合型微生物絮凝剂总论篇