

李济吾, 蔡伟建. 2011. CMC-膨润土交联固定镰刀菌反应器对对氯苯酚废水的降解特性[J]. 环境科学学报, 31(6):1248-1253

Li J W, Cai W J. 2011. 4-Chlorophenol removal in a bioreactor using CMC-Bentonite gel immobilized *Fusarium* sp. [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(6):1248-1253

CMC-膨润土交联固定镰刀菌反应器对对氯苯酚废水的降解特性

李济吾^{1,*}, 蔡伟建²

1. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310035

2. 浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310035

收稿日期: 2011-01-18

修回日期: 2011-02-06

录用日期: 2011-02-28

摘要: 采用 CMC-膨润土交联方法固定镰刀菌, 研究了其固定方法对 4-CP 废水的降解效果, 考察了固定化生物反应器间歇与连续运行处理 4-CP 废水的降解性能. 结果表明, CMC-膨润土包埋固定镰刀菌对 4-CP 的降解速率最大; 反应器间歇运行时, 4-CP 的降解率随其初始浓度增加而有所下降, 浓度高于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-CP 降解过程基本上遵循零级反应动力学; 当反应器连续运行 12 h, 停留时间 6 h 时, 浓度 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-CP 被完全降解.

关键词: 固定化微生物; 镰刀菌; 对氯苯酚; CMC-膨润土交联

文章编号: 0253-2468(2011)06-1248-06

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

4-Chlorophenol removal in a bioreactor using CMC-Bentonite gel immobilized *Fusarium* sp.

LI Jiwu^{1,*}, CAI Weijian²

1. College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035

2. College of Food and Biology Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035

Received 18 January 2011;

received in revised form 6 February 2011;

accepted 28 February 2011

Abstract: An innovative CMC-bentonite gel immobilized *Fusarium* sp. was prepared and the removal rate of 4-chlorophenol by a bioreactor containing *Fusarium* sp. immobilized by various methods was investigated. The performance of the bioreactor was investigated at different hydraulic residence times (HRT) for various concentrations of 4-chlorophenol in wastewater, using both batch - recirculation and continuous flow operation. The 4-chlorophenol degradation rate for CMC-bentonite gel-immobilized *Fusarium* sp. was higher under the same conditions than three other tested immobilization methods and free cells. The removal rate decreased with increasing initial concentration of 4-chlorophenol in the bioreactor in batch - recirculation mode. A series of zero - order reaction equations are proposed to describe the biodegradation kinetics of 4-chlorophenol at high concentration in the bioreactor. In a series of bioreactor continuous flow experiments, the overall removal rate remained at about 100% after operation for 12 h with an initial concentration of 4-chlorophenol of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and an HRT of 6 h.

Keywords: immobilized microorganism; *Fusarium* sp.; 4-chlorophenol; CMC-bentonite gel

1 引言 (Introduction)

氯酚类化合物 (Chlorophenols, CPs) 被广泛应用于造纸、农药、医药等行业, 是典型的持久性有机污染物, 污染环境严重. 常用细菌 (Partha *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 1999a; Wen *et al.*, 2006)、真菌 (Hela

et al., 2002; Ehlers *et al.*, 2005) 等生物法处理氯酚废水, 但传统生物法存在着污泥膨胀, 微生物易流失与处理效果难稳定等问题. 选用活性炭、海藻酸钙等载体固定优势菌可保持微生物的高浓度与高活性, 有助于提高对氯苯酚的降解率 (Quan *et al.*, 2002; Gomez *et al.*, 2009; Partha *et al.*,

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (No. Y5100067)

Supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y5100067)

作者简介: 李济吾 (1964—), 男, 教授 (博士); * 通讯作者 (责任作者), E-mail: lijw258@sina.com

Biography: LI Jiwu (1964—), male, professor (Ph. D.); * Corresponding author, E-mail: lijw258@sina.com

2008),但常规固定载体普遍存在成本较高等问题而难以实际应用.采用膨润土、壳聚糖与羧甲基纤维素(CMC)等合成的CBC,固定镰刀菌后可提高苯酚的降解速率(李济吾等,2009),但因壳聚糖价格昂贵而使其成本难以大幅降低.镰刀菌能以对氯苯酚作为唯一碳源生长,耐受能力强,具有工程应用前景(Li *et al.*, 2011).本文利用价廉的CMC-膨润土交联材料固定镰刀菌降解对氯苯酚,通过实验确定其固定方法,考察了固定生物反应器间歇与连续运行处理对氯苯酚废水的降解性能,旨在提供一种高效经济实用的对氯苯酚废水处理办法.

2 材料与方法(Material and methods)

2.1 材料与仪器

菌种为镰刀菌,是一种真菌,其培养条件与生理特性详见文献(李济吾等,2005).用含对氯苯酚的无机盐固体培养基驯化镰刀菌后,在无菌条件下刮取孢子至无菌水中,振荡分散成镰刀菌孢子悬液.实验接种的孢子悬液在600nm处的光密度为1.0(Cai *et al.*, 2007).

试剂:CMC-膨润土凝胶材料由膨润土(Bentonite)、羧甲基纤维素(CMC)等组成.它是由AlCl₃浓度2%、膨润土粒径100目、CMC/膨润土质量配比30等通过搅拌交联反应2h后加水而制成直径约5~10mm小球颗粒(李济吾等,2010);其密度范围为(0.975~1.168)×10³kg·m⁻³,热稳定性与酸碱稳定性好.CBC材料(李济吾等,2007),其它试剂还包括1g·L⁻¹4-CP溶液、4%海藻酸钙溶液、2%氯化钙溶液、3%AlCl₃溶液.

仪器:高速搅拌机(上海精科),TitraMate 20 pH测定仪(METTLER TOLEDO),电子天平(METTLER TOLEDO),LDZ5-2型低速自动平衡离心机(北京医用),DGG-9123A电热恒温鼓风干燥箱(上海森信),LRH-250 II 微电脑控制生化培养箱(广东医疗),SW-CJ-1F单人水平垂直两用净化工作台(苏州净化),DHZ-DA恒温振荡器(太仓),2450PC紫外可见分光光度计(岛津),自制固定化反应器.

2.2 固定化方法

CMC-膨润土包埋固定:取定量膨润土与适量孢子悬液混匀后,再与CMC溶液搅拌混匀交联反应固定后加水而制成.CBC吸附固定:取定量孢子悬液与CBC材料进行简单混合吸附以固定镰刀菌(李济吾等,2009).这2种方法中镰刀菌的接种量按孢子

悬液与固定材料的质量比为1/20来确定.海藻酸钙包埋固定:取4%的20mL海藻酸钙溶液,加入1mL孢子悬液,搅拌均匀后,用直径2mm、容量25mL的针筒吸入,然后滴加到2%的CaCl₂溶液中,使其凝固成固体小球,浸泡1h后水洗3次,放置备用.

固定镰刀菌后,各取湿重20g放入50mL含50mg·L⁻¹的4-CP的培养液中,于30℃,100r·min⁻¹下进行微生物降解摇床实验(各3组平行),以游离菌对4-CP的降解作为对照,以降解效果来确定适当的固定化方法.

2.3 实验装置

连续实验装置如图1所示.有机玻璃反应器的出水口高为70cm,内径为9cm,有效体积为2.86L,采用底部进水、上部出水的方式.为了确保降解起始条件一致,使用5个同样的反应器同时进行间歇实验.

采用CMC-膨润土包埋固定镰刀菌后,取其体积1L放入盛有50mg·L⁻¹4-CP模拟水样的反应器内,进行通气培养.待水样中4-CP浓度降为零后,继续添加定量4-CP溶液,使固定在材料上的微生物继续增值.再以流量50mL·min⁻¹4-CP模拟水样循环,曝气量为0.8mL·min⁻¹,经5d的动态培养后,待小球涨大表面产生大量白色菌丝的镰刀菌,即可用于间歇或连续处理4-CP废水实验,处理过程中溶液pH不调节,室温为25℃.

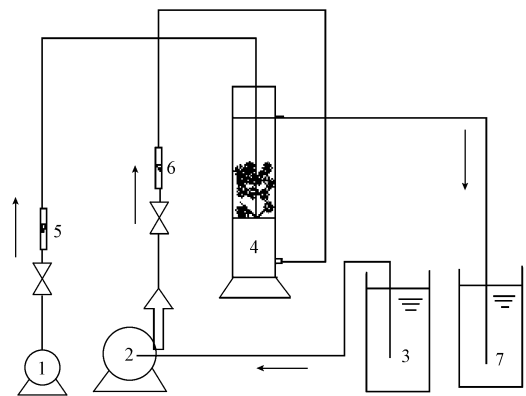


图1 连续运行固定化反应器(1.空气泵;2.水泵;3.进水罐;4.反应器;5.气体流量计;6.液体流量;7.出水罐)

Fig. 1 Continuous system of immobilized bioreactor (1. air pump inlet, 2. water pump inlet, 3. water container, 4. bioreactor, 5. gas flow meter, 6. water flow meter, 7. effluent container)

2.4 实验方法

间歇实验:4-CP初始浓度分别为50、75、100、

125 和 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 曝气量为 $0.8\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行试验, 定时取样分析负荷对苯酚降解率的影响.

连续实验: 选择曝气量 $0.8\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进水流量 $18\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行实验, 停留时间 4 h, 定时测定反应器进水与出水的 4-CP 浓度, 考察出水的 4-CP 浓度变化.

4-CP 浓度的测定采用 4-氨基安替比林法.

3 结果(Results)

3.1 固定化方法确定

3 种固定化方法与游离菌降解 4-CP 的实验结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 镰刀菌固定化后降解 4-CP 的速率均比游离菌的要好, 其中 CMC-膨润土包埋固定 HJ01 在 24 h 降解率达到 100%. 它们的降解速率大小顺序分别为 CMC-膨润土包埋固定 > CBC 吸附固定 > 海藻酸钙固定 > 游离菌. 图 3 是接菌前后的 CMC-膨润土材料, 由图 3b 可看出, 镰刀菌用 CMC 包埋固定后, 菌体长势良好. 因此, 后续实验中采用 CMC 包埋固定镰刀菌.

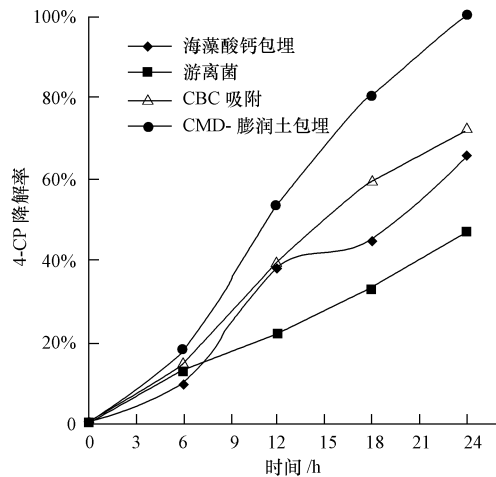
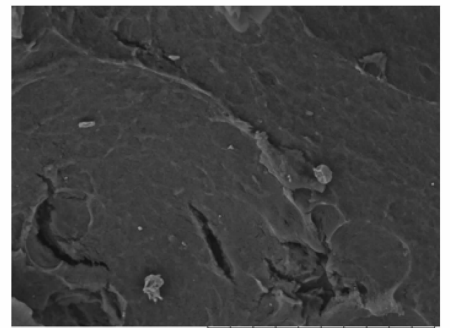


图 2 不同固定化方法与游离菌的降解对氯苯酚性能的比较

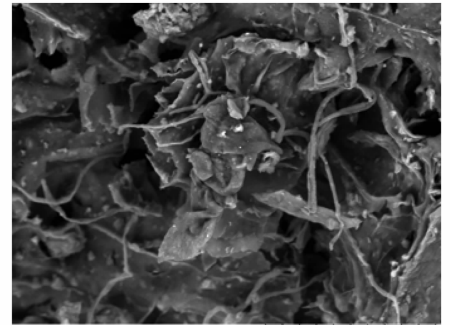
Fig. 2 Comparison of 4-chlorophenol degradation among different immobilization methods and free cells

3.2 间歇实验结果

3.2.1 负荷对对氯苯酚降解率的影响 对氯苯酚负荷对其降解率的影响如图 4 所示. 由图 4 可知, 在曝气量 $0.8\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、停留时间 4 h 的条件下, 4-CP 的降解率随着其进水浓度的增加而降低, 当进水浓度在 $50\sim 100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 固定化 HJ01 表现出良好的抗负荷能力, 4-CP 的降解率保持在 40% 以上. 当进水浓度大于 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 4-CP 的降解率下降明显.



a. 接菌前



b. 接菌后

图 3 CMC-膨润土固定镰刀菌前后电镜图

Fig. 3 SEM of CMC-Bentonite Gel Immobilized *Fusarium* sp.

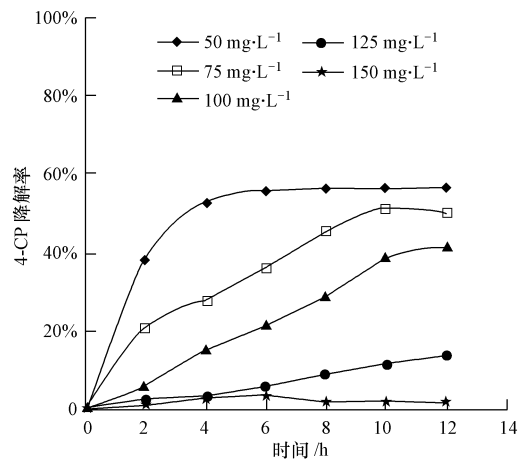


图 4 初始对氯苯酚浓度对对氯苯酚降解率的影响

Fig. 4 The 4-chlorophenol removal rate at different initial concentrations

3.2.2 降解稳定性 固定化镰刀菌 HJ01 降解 4-CP 间歇运行稳定性实验结果见图 5. 由图 5 可知, 浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-CP 在 2 d 内降解完全. 13 d 的反复间歇实验表明, 4-CP 都能够完全降解, 运行稳定性好, 由此可见 CMC-膨润土材料固定的微生物能够在一定的时间内保持较高的生物活性, 说明微生物在材料内部生长情况良好, 且材料对微生物

有一定的保护作用,使其具有较强的抗负荷冲击能力.

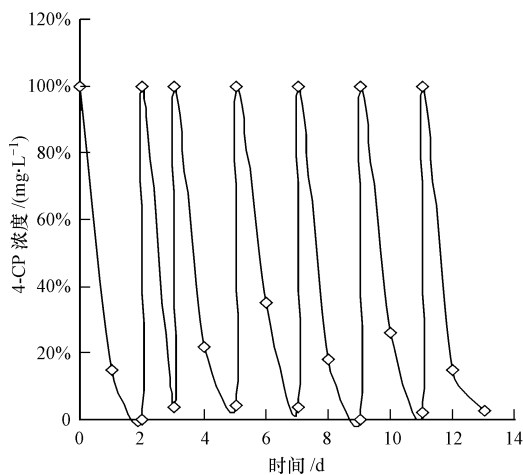


图5 固定化 HJ01 降解 4-CP 间歇稳定性

Fig. 5 The stability of 4-CP degradation by immobilized HJ01 in the batch-recirculation mode reactor

3.2.3 降解动力学 在间歇实验中,4-CP 浓度随时间的变化关系如图 6 所示,表 1 给出了 4-CP 降解的动力学方程.从表 1 中可看出,除浓度 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-CP 的降解过程遵循一级反应动力学外,其它浓度的 4-CP 降解过程基本上遵循零级反应动力学,但 4-CP 浓度 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其降解过程用零级反应动力学描述时相关性较差.对于不同初始浓度的 4-CP,降解速率常数不相同,这说明 4-CP 的生物降解与其初始浓度有较大关系,随着 4-CP 浓度的增加,其降解速率有所降低,达到一定浓度后,降解速率变得较小.

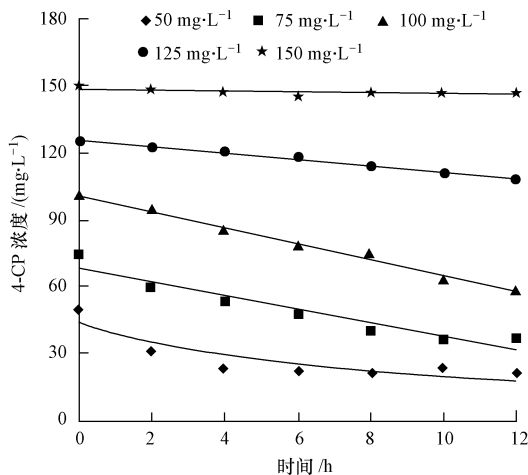


图6 固定化镰刀菌反应器对氯苯酚降解动力学

Fig. 6 Kinetics of 4-chlorophenol biodegradation in immobilized bioreactor

表 1 对氯苯酚降解的动力学方程

Table 1 Kinetics equations for the 4-chlorophenol biodegradation process

初始浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	动力学方程	速率常数 / h^{-1}	R^2
50	$C = -13.676\ln t + 44.306$	13.6760	0.8152
75	$C = -6.1314t + 74.797$	6.1314	0.9118
100	$C = -7.1321t + 107.445$	7.1321	0.9842
125	$C = -2.8482t + 128.300$	2.8482	0.9842
150	$C = -0.4000t + 148.730$	0.4000	0.2706

3.3 连续实验结果

3.3.1 停留时间对对氯苯酚降解率的影响 停留时间对 4-CP 降解率的影响如图 7 所示.由图 7 可知,停留时间对 4-CP 的降解有显著影响,当进水 4-CP 浓度 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 4-CP 浓度随着停留时间的增大而减小.停留时间为 6 h,运行 12 h,4-CP 基本降解完全,而停留时间为 1 h 时,4-CP 基本没有被降解.在工业应用中,选取合适的停留时间十分重要,停留时间越长,处理效果越好,但考虑到实际工程运行费用与后续工艺处理,适合的停留时间可选为 4 h.同时,由图 7 可见,固定化 HJ01 降解 4-CP 具有出水快速稳定的特点,在运行 2 h 后,出水 4-CP 浓度基本就达到了稳定,说明 CMC-膨润土材料生物亲和性好,材料内微生物含量高.

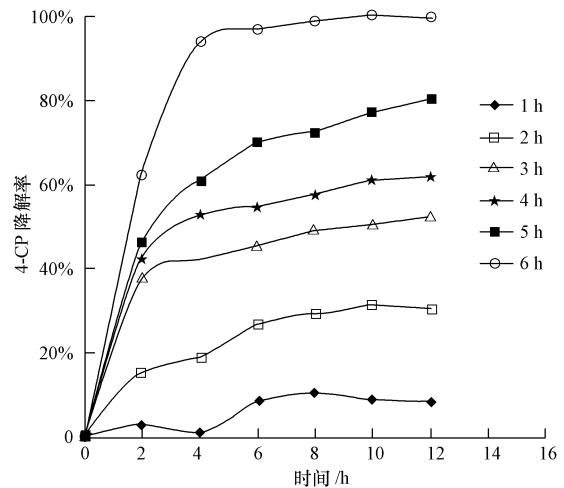


图7 停留时间对对氯苯酚降解率的影响

Fig. 7 4-Chlorophenol removal in the bioreactor using different hydraulic retention times

3.3.2 运行稳定性 反应器对 4-CP 降解运行稳定性实验结果如图 8 所示.实验条件:进水 4-CP 浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,曝气量 $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,停留时间 4 h,每隔 1 h 取样测定 4-CP 浓度.由图 8 可知,出水 4-CP

浓度在 2 h 后达到稳定,其降解率基本稳定在 60%~70%,在反应器连续 2d 运行期间,出水稳定,固定化材料也没有分散破裂的现象。

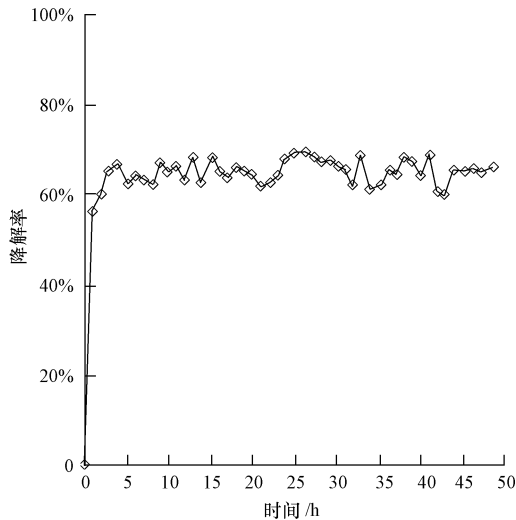


图 8 对氯苯酚降解运行稳定性

Fig. 8 The stability of removal of 4-chlorophenol in the continuous-flow bioreactor

4 讨论 (Discussion)

4.1 固定化方法对对氯苯酚降解的影响

微生物固定化方法对降解目标污染物的速率影响较大 (Vidya *et al.*, 2007), CMC-膨润土包埋固定镰刀菌对 4-CP 的降解速率最大,这是由于膨润土对 4-CP 具有一定的吸附能力,可减低水体 4-CP 的浓度,降低毒性,提高其降解效率.而海藻酸钙交联包埋固定的降解速率最小,主要是由于海藻酸钙交联后所得的材料密度较大,结构比较密实,传质系数小而影响菌的生长量;另外,在其固定化制作中使用了交联剂戊二醛,材料中小量残留的戊二醛可以与酶蛋白起交联反应,形成酶的蛋白质聚结态,部分地抑制了菌的生长及产酶.固定化镰刀菌后,其降解能力均提高,这与文献 (Wang *et al.*, 1999; Hela *et al.*, 2002) 用固定微生物降解 4-CP 的结论相类似。

4.2 负荷对降解对氯苯酚的影响

镰刀菌能以 4-CP 作为唯一碳源生长,且耐受能力较强 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (Li *et al.*, 2011), 镰刀菌固定化后其耐受能力有所增加 (达 $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。但是,随着 4-CP 浓度的增加,由于固定化载体容积负荷有限,使得 4-CP 降解率降低. 间歇实验中浓度高于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-CP 降解过程基本上遵循零级反应动力

学,这与文献 (Wang *et al.*, 2002) 的结论相一致。

4.3 反应器运行稳定性

固定生物反应器运行稳定性的影响因素很多,除了固定化方法、菌种等因素之外,停留时间与负荷对生物反应器去除目标污染物的影响比较显著 (Wang *et al.*, 1995; Oscar *et al.*, 2008). 如 Partha (Partha *et al.*, 2008) 研究了 USAB 反应器处理 4-CP 废水,当停留时间为 12h、4-CP 浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,4-CP 降解率高达 88.3%. 相比之下,在 4-CP 负荷与降解率较大的条件下,本实验结果的停留时间约为 6h,大幅减少了停留时间,说明固定菌种的方法可有效提高反应器的处理能力。

一般处理负荷波动对反应器运行稳定性影响较大 (Gonzalez *et al.*, 2001; Nurdan *et al.*, 2005; Fikret *et al.*, 2007). 对于生物反应器,在单位处理流量一定时,停留时间减少,则意味着处理负荷增加. 如图 7 所示,随着停留时间减少,虽然反应器的降解效率有所降低,但运行 2 h 后,出水 4-CP 浓度基本保持不变. 由图 8 可知,当停留时间为 4 h, 4-CP 负荷 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 时,出水 4-CP 浓度始终在一个定值上下波动,说明该固定化反应器的运行稳定性比较好。

5 结论 (Conclusions)

1) 在 4-CP 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床实验条件下,固定化方法与游离菌的降解 4-CP 速率由大到小的顺序为 CMC-膨润土包埋固定 > CBC 吸附固定 > 海藻酸钙固定 > 游离菌。

2) 反应器间歇运行时,4-CP 初始浓度对其降解率的影响很大,4-CP 降解率随着其初始浓度的增加而有所降低. 4-CP 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 在 2 d 内降解完全. 浓度高于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-CP 降解过程基本上遵循零级反应动力学。

3) 反应器连续运行时,停留时间为 4h 时, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-CP 总降解率稳定在 60%~70% 左右,出水 4-CP 浓度在 2h 后达到恒定,反应器运行稳定性较好。

责任作者简介:李济吾,男,博士,教授. 主要从事环境科学、环境污染控制等教学与科研工作,曾主持多项科研项目,已发表论文多篇,申请发明专利 10 项。

参考文献 (References):

Cai W J, Li J W, Zhang Z. 2007. The characteristics and mechanisms of

- phenol biodegradation by *Fusarium* sp [J]. Journal of Hazardous Materials, 148: 38-42
- Ehlers G A, Rose P D. 2005. Immobilized white-rot fungal biodegradation of phenol and chlorinated phenol in trickling packed-bed reactors by employing sequencing batch operation [J]. Bioresource Technology, 96: 1264-1275
- Fikret K, Isil K. 2007. Para-chlorophenol containing synthetic wastewater treatment in an activated sludge unit: effects of hydraulic residence time [J]. Journal of Environmental Management, 84: 20-26
- Gomez M, Matafonova G, Gomez J L, et al. 2009. Comparison of alternative treatments for 4-chlorophenol removal from aqueous solutions; Use of free and immobilized soybean peroxidase and KrCl excilamp [J]. Journal of Hazardous Materials, 169: 46-51
- Gonzalez G, Herrera G, Garcia M T, et al. 2001. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of *Pseudomonas putida* [J]. Bioresource Technology, 80:137-142
- Hela Z, Marc L, Sami S. 2002. Degradation of 4-chlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* in free and immobilized cultures[J]. Bioresource Technology, 84: 145-150
- 李济吾,李峰. 2005. 降解酸性蓝 B 的镰刀菌(*Fusarium* sp.)HJ01 的分离和降解特性研究[J]. 环境科学学报, 25(12):1641-1646
- Li J W, Li F. 2005. Isolation of acid blue-degradation *Fusarium* sp. HJ01 and the studies on its degradation characteristics [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 25(12):1641-1646(in Chinese)
- 李济吾,蔡伟建. 2007. 一种废水处理用微生物固定化凝胶材料 [P]. 中国专利.200710067562.8. 2007-03
- Li J W, Cai W J. 2007. A bentonite gel material for immobilized microorganism for wastewater treatment [P]. China Patent. 200710067562.8.2007-03 (in Chinese)
- 李济吾,蔡伟建. 2009. 基于膨润土凝胶固定镰刀菌反应器对苯酚废水的降解特性[J]. 环境科学学报,29(5): 944-948
- Li J W, Cai W J. 2009. Phenol removal in a bioreactor using bentonite gel immobilized *Fusarium* sp. [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(5):944-948 (in Chinese)
- 李济吾,蔡伟建,朱凌. 2010. 一种有机废水处理用固定微生物载体材料 [P]. 中国专利.CN101708889A.2010-05
- Li J W, Cai W J, Zhu L. 2010. A CMC-bentonite gel material for immobilized microorganism for organic wastewater treatment [P]. China Patent. CN101708889A. 2010-05 (in Chinese)
- Li J W, Cai W J, Zhu L. 2011. The characteristics and enzyme activities of 4-chlorophenol biodegradation by *Fusarium* sp [J]. Bioresource Technology, 102:2985-2989
- Nurdan K P, Azmi T. 2005. Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized on activated pumice particles [J]. Process Biochemistry, 40:1807-1814
- Oscar U, Svetlana N, Enrique S, et al. 2008. Treatment of screened dairy manure by upflow anaerobic fixed bed reactors packed with waste tyre rubber and a combination of waste tyre rubber and zeolite: Effect of the hydraulic retention time [J]. Bioresource Technology, 99:7412-7417
- Partha S M, Gupta S K. 2008. Degradation of 4-chlorophenol in UASB reactor under methanogenic conditions [J]. Bioresource Technology, 99:4169-4177
- 全向春,张永明,王建龙,等. 2002. 气升式内循环蜂窝陶瓷反应器降解 2,4-二氯酚的研究[J]. 环境科学, 23(4): 42-46
- Quan X C, Zhang Y M, Wang J L, et al. 2002. Treatment of a 2,4-dichlorophenol contaminated wastewater in an air-lift inner-loop bioreactor [J]. Environmental Science, 23(4): 42-46 (in Chinese)
- Vidya K S, Ramanjaneyulu R, Srinikethan G. 2007. Biological phenol removal using immobilized cells in a pulsed plate bioreactor: Effect of dilution rate and influent phenol concentration [J]. Journal of Hazardous Materials, 149: 452-459
- Wang J L, Hou W H, Qian Y. 1995. Immobilization of microbial cells using polyvinyl alcohol (PVA)-polyacrylamide gels [J]. Biotechnology Techniques, 9(3):203-208
- Wang J L, Qian Y. 1999. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan cells [J]. Chemosphere, 38(13): 3109-3117
- Wen J P, Li H M, Bai J, et al. 2006. Biodegradation of 4-Chlorophenol by *Candida albicans* PDY-07 under anaerobic conditions [J]. Chinese J Chem Eng,14(6):790-795