

胞外多聚物对活性污泥絮凝性能影响的研究进展*

李海松^{1,2} 闻岳^{1*} 曹阿生¹ 周琪¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要 活性污泥的絮凝性能直接影响出水 SS 浓度, 而胞外多聚物(EPS)是影响活性污泥絮凝性能的重要因素。从 EPS 的组分及其化学性质入手, 结合现有的活性污泥絮凝机制评价了 EPS 在活性污泥絮凝性能中的重要作用, 系统分析了 EPS 组分对污泥絮凝性能的影响, 以及 EPS 产量和组分的影响因素, 并就近年来的研究热点——松散层 EPS、致密层 EPS 与活性污泥絮凝性能的关系进行了归纳, 还对利用 EPS 提高活性污泥絮凝性能的技术应用进行了总结。最后, 对该领域的研究方向进行了展望。

关键词 胞外多聚物 活性污泥 絮凝性能

Research progress of the influence of extracellular polymeric substances on the flocculation properties of activated sludge

LI Haisong^{1,2}, WEN Yue¹, CAO Asheng¹, ZHOU Qi¹. (1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092; 2. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan 450001)

Abstract: The effluent SS is greatly affected by the flocculation properties of activated sludge, while the extracellular polymeric substances (EPS) are the key element determining the activated sludge flocculation properties. The importance of EPS to the activated sludge flocculation properties is discussed based on the composition, chemical characteristics of EPS and the current flocculation theories. The influence of EPS composition to the activated sludge properties and the elements affecting the output and composition of EPS are systematically analyzed. Furthermore, the present research focus such as the relationship of loose bed EPS (LB-EPS) and tight bed EPS (TB-EPS) to the activated sludge flocculation properties are summarized, the application of EPS on the activated sludge flocculation is also presented. At last the prospect in this topic is proposed.

Keywords: extracellular polymeric substances; activated sludge; flocculation properties

我国绝大部分城市污水处理厂都采用活性污泥法工艺, 而活性污泥絮凝性能直接影响出水 SS 浓度, 是城镇污水处理厂出水稳定是否能达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准的关键因素。有调查结果显示, 有 70%~90% 的活性污泥系统的二沉池遇到过各种泥水分离问题^[1]; 根据活性污泥微生物细胞物质组成, 系统出水中每毫克 SS 含有的 BOD₅ 为 0.2~1.0 mg、含氮约 0.06~0.12 mg、含磷约 0.027 mg^[2]。因此, 出水 SS 不仅会导致受纳水体中 DO 的消耗, 也是出水氮、磷污染物的来源之一。此外, 出水 SS 还会携带重金属和病原菌等污染物。

导致活性污泥泥水分离效果差的原因主要有 3 个^[3]: 丝状菌引起的污泥膨胀; 胞外聚合物(EPS)产量过剩引起的污泥膨胀; 由于絮体絮凝性能较差, 形成细小絮体和分散生长的细菌。

本研究讨论的是非污泥膨胀原因导致的活性污泥絮凝性能变化。活性污泥是有机的生命体, 环境条件的变化会促使其产生物理、化学和生物性质变化, 而这些性质是影响其絮凝性能的关键因素^{[4]21, [5]}, 因而活性污泥比一般胶体的絮凝机制要复杂的多。EPS 被公认为是决定活性污泥物理化学性质的主要因素^[6]。这主要是由于一方面 EPS 是活性污泥中有机物的主要成分, 另一方面 EPS 位于活性污泥的外围, 影响着絮体颗粒间的反应。研究表明, 活性污泥的细胞只占到活性污泥中有机物质量的 2%~20%^{[7], [8]412}, 且它们被 EPS 形成的网状结构所缠绕^[9], 因此大部分研究认为 EPS 是影响其絮凝性能的主要原因^[10]。

但是, 目前对 EPS 在影响活性污泥泥水分离效果中所起的作用还缺乏了解, 有的研究结果甚至互相矛盾, 比如有的研究认为 EPS 含量和活性污

第一作者: 李海松, 男, 1980 年生, 博士研究生, 研究方向为水污染控制理论与技术。* 通讯作者。

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2008ZX07316-002)。

泥絮凝沉降性能呈正相关^[4,21],而有的研究认为两者呈负相关,甚至有研究认为两者没有关系^{[11,339,12],[13]91,[14]240}。较早期的大部分研究认为EPS含量越少,活性污泥的沉降性能越好;近些年,较多的人认为影响活性污泥絮凝沉降性能的主要因素是絮体的表面电荷和EPS的组成、疏水性,而不是EPS含量^{[11]339,[15]}。

1 EPS的组分及与活性污泥絮凝性能的关系

EPS源于微生物分泌物、细胞表面物质的脱落物、溶菌、环境中物质的吸附^{[8]412,[16]},所以EPS组分很复杂,不但和微生物絮体本身有关系,还和环境关系密切。EPS由多种大分子聚合物(蛋白质、碳水化合物、腐殖质、核酸)组成,但各种研究得出的EPS中各组分占的比例有很大的差别。有研究得出EPS的主要组分是蛋白质和碳水化合物^{[14]240},也有研究得出腐殖质也是EPS的主要组分之一^[17],还有研究认为EPS中蛋白质、碳水化合物的质量比一般在0.2~5.0^{[8]416}。正是由于EPS由大分子聚合物组成,所以可以用于制备生物絮凝剂^[18,19]。

有研究发现,活性污泥的絮凝性能和EPS的组分变化关系很大。EPS的组分变化主要由微生物在衰减期分泌的蛋白质、糖类、DNA、RNA的变化引起。EPS中的大分子聚合物含有大量的官能团,这些官能团可以参加生化反应^[20],如pH的增加会导致EPS中官能团(如蛋白质和碳水化合物中羧基)的电离^[21]。同时由于EPS中大分子聚合物含有羟基、羧基、磷酸盐等,所以絮体表面带负电荷^[22]。由于不同官能团的化学性质不同,所以EPS的组分影响活性污泥的絮凝性能。

目前,对于EPS组分与活性污泥絮凝性能的关系的研究较多。大部分研究表明,蛋白质、腐殖酸对增强活性污泥的疏水性有利^[23],而多糖更多的表现为亲水性。BADIREDDY等^[24]认为,糖醛酸在EPS中含量越高,絮体间的排斥力越大,活性污泥的絮凝效果越差。而对于EPS中蛋白质对活性污泥的絮凝性能的影响还存在分歧,较多的研究认为,蛋白质含量的增加有利于絮凝。有研究发现,活性污泥絮体的表面电荷和Zeta电位随着蛋白质、腐殖质含量的增加而增加,但碳水化合物含量和絮体表面电荷及Zeta电位的相关性很小。周琪等^{[25]78}认为,EPS中蛋白质含量越少,活性污泥的絮凝性能就越好。但也有文献报道,EPS中蛋白质含量较多时活性污泥絮体的疏水性增强。可见,蛋白质含量对活性污

泥絮凝性能的影响规律并不确定,这可能与氨基酸的种类不同有很大关系。

值得指出的是,对于EPS的组分很多研究结果不一致,尤其是碳水化合物、蛋白质的质量。实际上,这和水质、提取方法、分析工具等都有很大关系^[26,27],尤其是EPS的提取方法严重影响着提取效率和提取的物质种类。到目前为止,还没有统一的EPS提取方法,最常用的是阳离子交换树脂(CER)法^[28]。由于各种提取方法的提取效率和提取出的EPS种类有差别,也使得很多采用不同提取方法得到的EPS组分结果无法比较。鉴于EPS的提取难度和效率,WILEN等^[29]认为在解释活性污泥絮凝性能时,采用活性污泥中聚合物性质和数量分析,比仅分析EPS的组分和数量更有意义。

2 EPS组分和产量的影响因素

EPS的组分和产量对活性污泥的絮凝性能有着重要的影响。总体来说,很多运行控制条件都会对EPS的组分和产量产生影响,比如污泥龄(SRT)、污泥负荷、碳源和氮源等^[30]。在各种影响因素中,废水水质和SRT扮演着尤为重要的角色。

2.1 废水水质

EPS的组分依赖于废水水质。这一方面是指废水中的物质直接吸附在EPS中,如KEIDING等^[31]认为,某污水处理厂活性污泥EPS中的腐殖质就主要来源于废水本身;另一方面是指废水中的物质会刺激微生物产生一定成分的EPS,如BURA等^[32]发现,废水中COD:N:P影响EPS的组成、疏水性和表面电荷。不同基质对EPS的产量有影响,以葡萄糖为基质比以乙酸钠为基质的EPS产量大^{[33]1025}。进水水质不同的活性污泥的EPS含量差别很大,JORAND等^[34]发现,城市污水处理厂活性污泥的EPS比啤酒厂污水处理系统中活性污泥的EPS蛋白质高60%(质量分数)。研究结果表明,在纯培养条件下,EPS的主要成分是糖类,在活性污泥混合培养环境下,EPS的主要成分是蛋白质^{[25]79}。

2.2 SRT

SRT是活性污泥系统控制的最重要条件之一,也是活性污泥的微生物种类和性质的决定性影响因素,所以它也是影响EPS的重要因素。但目前SRT对EPS产量的影响尚无定论^[35,36]。

LIAO等^{[11]339}认为长SRT的污泥具有较高的疏水性和较少的表面负电荷。EPS中蛋白质、碳水化合物的质量比也随SRT的增加而增加,但EPS

的总量与 SRT 并没有关联;他还在 SRT 对 EPS 的物理化学性质、疏水性、表面电荷等的影响研究中发现,在较短的 SRT(4、9 d)下,EPS 中碳水化合物含量非常高,而蛋白质含量非常低。这可能是因为短的 SRT 下,碳源消耗不完全,多余的碳源被转化成碳水化合物储存在 EPS 中。KAZY 等^{[37]586}对细菌进行单独研究时发现,EPS 的合成受细菌生长阶段的影响。很多研究都发现了相似的 EPS 合成规律,即胞外多聚糖粘液的产生依赖于细菌的生长阶段,因为这些多聚物只有在细菌指数生长期的后期才能被检测出,而含量在细菌的生长稳定期达到最大值^[38,39]。SRT 调控是控制活性污泥微生物生长阶段的最主要方法,故会影响 EPS 的合成。

2.3 其他

因为活性污泥微生物会对各种环境中的刺激因子产生反应,所以 EPS 的产量、组成的影响因素还包括很多环境因素,如金属离子、微生物种类和温度。有研究表明,EPS 产量与一些离子浓度有很强的相关性。在金属离子存在的情况下,很多种细菌合成的 EPS 量或 EPS 组成会发生变化。KAZY 等^{[37]583}发现,EPS 的产量和组成因菌种不同而不同;金属离子浓度不同也会影响 EPS 的产量。面对各种不利环境,EPS 产量会增加,如假单胞菌在饥饿、脱水、抗生素存在情况下会超量产生 EPS^[40]。LIAO 等^[41]的研究发现,在相同的 DO 条件下,高温污泥的 EPS 含量高于中温污泥。

3 EPS 与现有的活性污泥絮凝机制的关系

活性污泥的絮凝机制不仅与胶体化学相关,还与微生物本身特性密切相关。与活性污泥絮凝相关的机制主要有 DLVO 理论、疏水作用力机制、胞外多聚物架桥和多价阳离子盐桥作用机制。而 EPS 在现有的几种活性污泥絮凝机制中都提供了相应的理论支撑。

根据 DLVO 理论,活性污泥絮体之间存在静电斥力和范德华力,分别产生排斥势能和吸引势能,两者大小皆与絮体间距有关,而絮体能否发生絮凝取决于总势能,当布朗运动能克服排斥势能峰时,絮体才能发生絮凝^[42]。由于 EPS 中含有羧基、羟基、磷酸基、磺酸基等,使得活性污泥絮体表面带有负电荷,所以絮体之间产生静电斥力,因此 EPS 成为 DLVO 理论的基础。由于 EPS 中含有较多带有负电荷的官能团,所以 EPS 含量的增加和它的 Zeta 电位、表面负电荷密切相关。根据 DLVO 理论,表面

负电荷的增加会导致静电斥力的增加和降低反应能,使活性污泥的絮凝、压缩、沉降性能恶化^[43]。

疏水作用力又称为疏水吸引力,是指两疏水表面(如烃或氟化烃基团暴露于水中)之间存在的长程吸引力,其作用范围大于几十纳米。而对于疏水作用力的形成原因目前还不是很清楚^[44]。研究发现,细胞表面存在的疏水区域可以吸附疏水性的蛋白质和脂类^{[25]81}。疏水性的增加有利于污泥絮体的沉降,这是由于一方面疏水性的增加使细菌之间的粘附能力增强,使絮体的稳定性增加;另一方面细菌与水分子的极性作用减弱,降低了污泥絮体内部的含水率,增加了污泥絮体与水的密度差,从而提高了絮体的沉降速度。活性污泥絮体的疏水性即为 EPS 的疏水性,其大小取决于 EPS 的组成,所以 EPS 是活性污泥疏水作用力絮凝机制的主要理论支撑。

胞外多聚物架桥机制是重要的活性污泥絮凝机制之一。MCKINNEY^[45]较早发现胞外多聚物与细菌絮凝之间的关系,并认为由于多糖包裹在细胞壁外,从而降低了细胞的有效临界电势,并使细菌之间发生絮凝。ERIKSSON 和 HARDIN 曾提出了一个絮凝模型,根据这个模型可知,由于 EPS 的架桥作用连接了由于细胞间静电斥力形成的空隙,使微生物形成了絮凝早期的较松散的结构,当 EPS 合成量继续增加时,就会使微生物之间紧密结合,但 EPS 的量到达一定的程度后,微生物反而因为静电斥力而分散。胞外多聚物架桥机制主要解释了 EPS 的架桥与粘结作用对污泥絮凝的影响^[46]。

不论是细胞表面还是 EPS 都含有大量的阴离子团,成为金属阳离子的结合位点^[47],由于 EPS 的这种特性,使得胞外多聚物架桥作用的发挥与多价阳离子的盐桥作用密切相关。大量关于多价阳离子对活性污泥絮凝性能的研究表明,多价阳离子(尤其是 Ca^{2+})对活性污泥絮凝有明显的促进作用,具体表现为污泥絮体粒径变大、沉降性能变好,上清液 SS 浓度明显降低^[48-54],因此 Ca^{2+} 成为 EPS 对污泥絮凝能力影响研究中常见的添加剂^[55]。在活性污泥絮体中加入 EDTA 会导致絮体脱稳,主要是因为 EDTA 去除了絮体中起到盐桥作用的多价阳离子。单价阳离子尤其是 Na^+ 会对絮体产生破坏作用,单价阳离子的增加会由于离子交换的作用而使二价阳离子从絮体中被置换下来,从而阻止正常絮体的形成。多价阳离子盐桥作用的发挥与 EPS 的成分密切相关。有研究者指出,不同电荷的离子结合的 EPS 位置不同,且不同的金属离子吸附位置(羧基、磷酸盐)存在于带有负电荷或中性

的多糖中。总之, EPS 中的官能团就是阳离子的结合位点, 其官能团数量和种类的变化是影响多价阳离子盐桥作用的基础。

4 松散层 EPS(LB-EPS)、致密层 EPS(TB-EPS)对活性污泥絮凝性能的影响

由于 EPS 对活性污泥絮凝性能有多方面的影响, 所以很多研究者都对 EPS 的检测方法进行了研究^{[56]750}。EPS 的检测主要分为洗涤、提取、测量 3 个步骤^[57]。随着 EPS 提取方法的完善, EPS 的分层提取和研究工作取得了进展。WILKINSON^[58]早在 1958 年的研究中就提到 2 种 EPS: 一种是荚膜型 EPS, 紧贴于细胞壁表面; 一种是黏液型 EPS, 松散地附着在细胞壁外。在 1997 年, POXON 等^{[56]749-757}将 LB-EPS 和 TB-EPS 的概念清晰提出, 他们认为, 活性污泥由 2 层结构的 EPS 组成, 一层是紧密围绕在活性污泥菌体表面的紧致层, 称为 TB-EPS, 一层松散的粘附在紧致层外面的 LB-EPS。这 2 种 EPS 的组成和性质不同, 最外层由分散生长的微生物和将它们松散连接起来的易提取的 EPS 组成, 这层 EPS 会在大的剪切力下完全呈分散状; 内层由微生物和将它们紧密结合起来的 EPS 组成, 这层物质不能被剪切力破坏^[59]。

但长期关于 EPS 的相关研究中, 很少有专门针对 LB-EPS 在活性污泥絮体中作用的研究, 而是主要针对总 EPS 或 TB-EPS 的研究。但是总的 EPS 含量与活性污泥的絮凝、沉降性能的相关性并不是很好, 这也强调了 LB-EPS 对活性污泥絮体性能影响的重要性。

近几年, 一些研究者开始注意到 2 种 EPS 尤其是 LB-EPS 对活性污泥絮凝性能的重要影响, 因为虽然 TB-EPS 的含量比 LB-EPS 的含量大, 但是后者却是细胞反应和粘附的主要表面。相对于 TB-EPS, LB-EPS 的产量对活性污泥絮凝性能的影响大的多, 以 LB-EPS 形式存在的过量的 EPS 会造成细菌吸附能力较弱和絮体结构的脆弱。LB-EPS 对活性污泥絮凝性能影响很大, 其含量和出水 SS 浓度及污泥体积指数(SVI)呈正相关^{[33]1026, 1027}。但 LIU 等^[60]认为, LB-EPS 的增加降低了污泥的 Zeta 电位, 因此推测 LB-EPS 有利于活性污泥的絮凝。YU 等^{[61]3193}将 2 种 EPS 分离后, 分别絮凝悬浮的高岭土, 发现 TB-EPS 明显有利于促进悬浮高岭土的絮凝。但 SUBRAMANIAN^[62]的研究认为, LB-EPS 的絮凝能力高于 TB-EPS。由于逐渐认识到 2 种 EPS 性质的较大差

异, 近期越来越多的研究者将 EPS 细分为 LB-EPS、TB-EPS 2 个部分进行研究^[63-65]。

为了探究 2 种 EPS 对活性污泥絮凝性能影响的差别, 研究者还对 2 种 EPS 成分进行了分析, 但至今没有达成共识。LI 等^{[33]1025, 1026}的研究认为, 不论是对 TB-EPS 还是对 LB-EPS, 蛋白质都是其主要成分, 质量分数占到 40%~56%, 其次是腐殖质(占 30%~45%), 而多糖仅占到 10%~16%。YU 等^{[61]3196}研究认为, 97.5%~98.3%(质量分数)的蛋白质几乎都集中在 TB-EPS 中, 剩下的分布在上清液、粘液、LB-EPS 中。COMTE 等^[66]认为 LB-EPS、TB-EPS 的 C/N、碳、氮、磷含量不同, 但它们之间没有规律性或规律性不是很明显, 采用红外光谱仪分析 2 种 EPS 时发现, 两者的吸收峰相似, 说明它们有相似的官能团。SHAO 等^[67]通过采用离心和超声波的方法, 将活性污泥分成 4 个组分: 粘液、LB-EPS、TB-EPS、pellet。试验发现, 蛋白质主要分布在 pellet(80.7%, 质量分数, 下同)和 TB-EPS(9.6%)中, 而多糖在 4 个组分中分布较均匀。通过研究各种酶在以上组分中的分布得出, 蛋白酶主要集中在 pellet, 而 α 淀粉酶和 α 糖苷酶主要分布在 LB-EPS 中, 这和蛋白质等物质成分的分布相呼应。另外, 有研究者发现三价阳离子基本上都存在于 TB-EPS 中, 二价阳离子则主要存在于上清液中。

目前, 对影响 2 种 EPS 含量的研究还不多。相关的研究表明, 在 SRT、基质组成、污泥负荷变动的情况下, TB-EPS 含量变化很小, 而 LB-EPS 含量变化很大; 不论是以葡萄糖还是以乙酸为基质, 污泥的 TB-EPS 含量比较一致, LB-EPS 含量随着 SRT 的增加而减少^{[13]91, [33]1025}。

5 利用 EPS 提高活性污泥絮凝性能的技术应用

利用 EPS 提高活性污泥的絮凝性能方面的应用主要体现在 2 个方面: (1)通过调节工艺控制条件, 改变 EPS 含量及其成分, 从而提高污泥本身的絮凝性能。近些年的研究表明, 随着活性污泥 EPS 中蛋白质与多糖质量比的增大, 上清液浊度出现下降的趋势^[68]。蛋白质与多糖质量比也与污泥的表面负电荷呈负相关, 与污泥的疏水性呈正相关^[69]。因此, 在活性污泥系统的运行及好氧颗粒污泥形成的工程实践中, 可通过调控污水水质、SRT、进水方式等条件, 使微生物产生的 EPS 具有较高的蛋白质与多糖质量比, 以利于颗粒污泥的形成和稳定。(2)通过提取活性污泥或特殊菌种的 EPS 制成微

生物絮凝剂,从而提高污泥的絮凝效果^[70]。由于微生物絮凝剂具有降解性能好、应用广泛、成本低、操作简单及不会导致二次污染等优点,因此越来越受到关注。

6 结论与展望

EPS作为活性污泥的主要成分,是影响活性污泥絮凝性能的重要因素。但由于生物种类、基质类型、环境因素、运行条件和EPS提取方法的多样性,造成EPS对活性污泥絮凝性能影响方面的研究难度较大,有时得出的结论也不一致。近年来,研究者一方面对EPS各种化学组分以及其各自对活性污泥絮凝性能影响进行了较多的研究,另一方面对经过细分的EPS(TB-EPS、LB-EPS)对活性污泥絮凝性能的影响进行了探索,研究逐渐呈现细化和深入的趋势。

今后,EPS对活性污泥絮凝性能的影响在以下几个方面的研究还有待加强:(1)虽然目前对过多的LB-EPS不利于絮凝已经达成共识,但是对2种EPS的产生机制及各种环境和控制变量对LB-EPS、TB-EPS的影响缺乏系统研究;(2)EPS化学成分与絮凝性能的细化研究有待进一步开展,如含有不同种类氨基酸的蛋白质对絮凝性能的影响,各种官能团如羟基、羧基、磷酸基、磺酸基等对絮凝性能的影响等;(3)各种离子对EPS产量、成分和性质的影响。研究发现,不同的离子尤其是金属阳离子,可以干扰微生物的新陈代谢,从而影响其分泌的EPS,对于该现象的产生原因和控制要素目前还不是非常清楚;(4)微生物种群结构与空间分布特征对活性污泥絮凝性能的影响。

参考文献:

- [1] LIAO Baoqiang. Physicochemical studies of microbial flocs[EB/OL]. [2011-10-30]. www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk1/tape3/.../NQ49831.pdf.
- [2] TAEBIHARANDY A, SCHROEDER E D. Analysis of structural features on performance of secondary clarifiers[J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 1995, 121(12): 911-919.
- [3] WIL N B M, LUMLEY D, MATTSSON A, et al. Relationship between floc composition and flocculation and settling properties studied at a full scale activated sludge plant[J]. Water Research, 2008, 42(16).
- [4] GOVOREANU R. Activated sludge flocculation dynamics: on-line measurement methodology and modelling[D]. Belgium: Ghent University, 2004.
- [5] JIN B, WILEN B M, LANT P. A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 95(1/2/3): 221-234.
- [6] MORGAN J W, FORSTER C F, EVISON L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges[J]. Water Research, 1990, 24(6): 743-750.
- [7] PARK C, NOVAK J T. Characterization of activated sludge extracellular polymers using several cation-associated extraction methods[J]. Water Research, 2007, 41(8): 1679-1688.
- [8] RASZKA A, CHORVATOVA M, WANNER J. The role and significance of extracellular polymers in activated sludge. Part I: literature review[J]. Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica, 2006, 34(5).
- [9] JORAND F, ZARTARIAN F, THOMAS F, et al. Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated-sludge flocs[J]. Water Research, 1995, 29(7): 1639-1647.
- [10] WILEN B M, JIN B, LANT P. Relationship between flocculation of activated sludge and composition of extracellular polymeric substances[J]. Water Science and Technology, 2003, 47(12): 95-103.
- [11] LIAO B Q, ALLEN D G, DRÖPP I G, et al. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability[J]. Water Research, 2001, 35(2).
- [12] MIKKELSEN L H, KEIDING K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering[J]. Water Research, 2002, 36(10): 2451-2462.
- [13] YANG Shufang, LI Xiaoyan. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on the characteristics of activated sludge under non-steady-state conditions[J]. Process Biochemistry, 2009, 44(1).
- [14] LIU Yan, FANG H H P. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2003, 33(3).
- [15] YUAN Shijie, SUN Min, SHENG Guoping, et al. Identification of key constituents and structure of the extracellular polymeric substances excreted by bacillus megaterium TF10 for their flocculation capacity[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(3): 1152-1157.
- [16] NGUYEN T P, HANKINS N P, HILAL N. Effect of chemical composition on the flocculation dynamics of latex-based synthetic activated sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(2): 265-274.
- [17] FRØLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. Water Research, 1996, 30(8): 1749-1758.
- [18] 余荣升, 徐龙君. 微生物絮凝剂的现状与前景分析[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(2): 77-79.
- [19] 刘立帆, 聂锦旭. 中国微生物絮凝剂的生产研究现状[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(4): 276-288.
- [20] LIU Yan, FANG H H P. Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 80(7): 806-811.
- [21] SHENG Guoping, YU Hanqing, LI Xiaoyan. Stability of sludge flocs under shear conditions: roles of extracellular polymeric substances (EPS) [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, 93(6): 1095-1102.
- [22] KARA F, GURAKAN G C, SANIN F D. Monovalent cations and their influence on activated sludge floc chemistry, structure, and physical characteristics[J]. Biotechnology and Bioen-

- gineering, 2008, 100(2): 231-239.
- [23] 朱哲. 活性污泥絮体表面性质、形态结构及其沉降行为的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2008.
- [24] BADIREDDY A R, CHELLAM S, GASSMAN P L, et al. Role of extracellular polymeric substances in bioflocculation of activated sludge microorganisms under glucose-controlled conditions[J]. Water Research, 2010, 44(15): 4505-4516.
- [25] 周琪, 林涛, 谢丽, 等. 污水处理生物絮体絮凝沉淀机理分析的综述[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2009, 37(1).
- [26] YU Guanghui, HE Pinjing, SHAO Liming, et al. Enzyme activities in activated sludge flocs[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 77(3): 605-612.
- [27] ANTONELLI M, BIALEK K, TELI A, et al. Influence of thermal extraction of extracellular polymeric substances on cell integrity in activated sludge and membrane bioreactor samples[J]. Water Environment Research, 2011, 83(2): 100-106.
- [28] 葛利云, 邓欢欢, 高洪伟, 等. 活性污泥胞外聚合物提取方法的研究[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(9): 47-50.
- [29] WILEN B M, JIN B, LANT P. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties[J]. Water Research, 2003, 37(9): 2127-2139.
- [30] EHLERS G A C, TURNER S J. Evaluation of extracellular biopolymer and its impact on bioflocculation in activated sludge bioreactors[J]. Water Science and Technology, 2011, 63(4): 689-694.
- [31] KEIDING K, NIELSEN P H. Desorption of organic macromolecules from activated sludge: effect of ionic composition[J]. Water Research, 1997, 31(7): 1665-1672.
- [32] BURA R, CHEUNG M, LIAO B, et al. Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(4/5): 325-333.
- [33] LI X Y, YANG S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge[J]. Water Research, 2007, 41(5).
- [34] JORAND F, BOUE BIGNE F, BLOCK J C, et al. Hydrophobic/hydrophilic properties of activated sludge exopolymeric substances[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(4/5): 307-315.
- [35] NOPENS I. Modelling the activated sludge flocculation process: a population balance approach, in Department of Applied Mathematics[EB/OL]. [2011-10-30]. modeleau. fsg. ulaval. ca/.../modeleau/...s/govoreanuruxandra_phd. pdf.
- [36] WU Bing, YI Shan, ANTHONY G, et al. Microbial behaviors involved in cake fouling in membrane bioreactors under different solids retention times[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2511-2516.
- [37] KAZY S K, SAR P, SINGH S P, et al. Extracellular polysaccharides of a copper-sensitive and a copper-resistant *Pseudomonas aeruginosa* strain: synthesis, chemical nature and copper binding[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2002, 18(6).
- [38] LIAO B Q, ALLEN D G, LEPPARD G G, et al. Interparticle interactions affecting the stability of sludge flocs[J]. J. Colloid Interface Sci., 2002, 249(2): 372-380.
- [39] LISS S N, LIAO B Q, DROPO I G, et al. Effect of solids retention time on floc structure[J]. Water Science and Technology, 2002, 46(1/2): 431-438.
- [40] LIU Yu, TAY J H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment[J]. Biotechnology Advances, 2004, 22(7): 533-563.
- [41] LIAO B Q, LIN H J, LANGEVIN S P, et al. Effects of temperature and dissolved oxygen on sludge properties and their role in bioflocculation and settling[J]. Water Research, 2011, 45(2): 509-520.
- [42] 严煦世, 范谨初. 给水工程[M]. 4版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- [43] ZITA A, HERMANSSON M. Effects of ionic-strength on bacterial adhesion and stability of flocs in a waste-water activated-sludge system[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1994, 60(9): 3041-3048.
- [44] HERMANSSON M. The DLVO theory in microbial adhesion[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1999, 14(1/2/3/4): 105-119.
- [45] MCKINNEY R E. Biological treatment of sewage and industrial wastes[M]. New York: Reinhold Publishing Co., 1956.
- [46] MURTHY S N, NOVAK J T, DE HAAS R D. Monitoring cations to predict and improve activated sludge settling and dewatering properties of industrial wastewaters[J]. Water Science and Technology, 1998, 38(3): 119-126.
- [47] LAURENT J, CASELLASA M, CARR REET H, et al. Effects of thermal hydrolysis on activated sludge solubilization, surface properties and heavy metals biosorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(3): 841-849.
- [48] BIGGS C A, FORD A M, LANT P A. Activated sludge flocculation: direct determination of the effect of calcium ions[J]. Water Science and Technology, 2001, 43(11): 75-82.
- [49] NGUYEN T P, HILALA N, HANKINS N P, et al. Determination of the effect of cations and cationic polyelectrolytes on the characteristics and final properties of synthetic and activated sludge[J]. Desalination, 2008, 222(1/2/3): 307-317.
- [50] PEVERE A, GUIBAUDA G, VAN HULLEBUSCH E D, et al. Effect of Na^+ and Ca^{2+} on the aggregation properties of sieved anaerobic granular sludge[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 306(1/2/3): 142-149.
- [51] 朱哲, 李涛, 王东升, 等. $\text{Ca}(\text{II})$ 在活性污泥生物絮凝中的作用研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 612-616.
- [52] SANIN D, VESILIND P A. Bioflocculation of activated sludge: the role of calcium ions and extracellular polymers[J]. Environmental Technology, 2000, 21(12): 1405-1412.
- [53] PARK C, FANG Y, MURTHY S N, et al. Effects of floc aluminum on activated sludge characteristics and removal of 17 α -ethinylestradiol in wastewater systems[J]. Water Research, 2010, 44(5): 1335-1340.
- [54] NADARAJAH N, ALLEN D G, FULTHORPE R R. Composition of activated sludge settling and planktonic bacterial communities treating industrial effluent and their correlation to settling problems[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 88(5): 1205-1214.
- [55] LIU Xiaomeng, SHENG Guoping, LUO Hongwei, et al. Extracellular polymeric substances (EPS) in a hybrid growth membrane bioreactor (HG-MBR): viscoelastic and adherence characteristics[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(22): 8636-8643.
- [56] POXON T L, DARBY J L. Extracellular polyanions in digested sludge: measurement and relationship to sludge dewaterability[J]. Water Research, 1997, 31(4).

(下转第 89 页)