

生物炭对活性污泥中 SMP 和 EPS 的组成及脱氮除磷的影响

陈金媛 刘学文 吕菊锋 吕伯昇 魏秀珍*

(浙江工业大学 环境学院 杭州 310014)

摘要: 采用 SBR 工艺, 研究不同生物质原料制成的生物炭粉末对活性污泥中的溶解性微生物产物(SMP)、胞外聚合物(EPS)的组成[蛋白质(PN)、多糖(PS)]及其含量的影响; 分析活性污泥 MLVSS/MLSS 的变化以及污水氮、磷的含量。结果表明: 添加的生物炭起到连接污泥絮体的作用, 菌胶团尺寸增大, 污泥中微生物量明显增多。添加生物炭的活性污泥溶解性微生物产物(SMP)中蛋白质的含量减少了 62.3%~76.6%。胞外聚合物(EPS)中蛋白质的含量增加了 17.8%~32.8%, 含有更多的氨基酸或蛋白质中的色氨酸、酪氨酸以及苯丙氨酸。猪粪生物炭(PMB)对活性污泥影响最大, 污泥 EPS 的冻干物中含有更多的芳香族化合物及核酸类物质。添加生物炭后, 活性污泥对氮的转化效率提高, 氨氮更快地转化为亚硝态氮并使其达到较高的浓度, 并且对磷也有更好的去除效果。

关键词: 活性污泥; 生物炭; 溶解性微生物产物; 胞外聚合物

DOI: 10.13205/j.hjgc.202009022

EFFECT OF BIOCHAR ON COMPOSITION OF SMP AND EPS IN ACTIVATED SLUDGE AND NITROGEN AND PHOSPHORUS REMOVAL

CHEN Jin-yuan, LIU Xue-wen, LV Ju-feng, LV Bo-sheng, WEI Xiu-zhen*

(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Effect of biochar powders prepared from different biomass materials on the composition (content of protein (PN) and polysaccharide (PS)) of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymers (EPS) in activated sludge were studied using SBR process. MLVSS/MLSS changes of activated sludge and the nitrogen and phosphorus content of wastewater were analyzed. The results showed that the content of protein in activated sludge SMP decreased by 62.26%~76.58% after adding biochar, and the content of protein in activated sludge EPS increased by 17.83%~32.84%. However, the effect of biochar on the content of PS in activated sludge was not obvious. Activated sludge added with biochar contained more amino acids or tryptophan, tyrosine and phenylalanine in the protein. Pig manure biochar (PMB) showed the most obviously effect on activated sludge, and there were more aromatics and nucleic acids in the freeze-dried EPS. The added biochar acted as the connecting bridge which increased the size of sludge flocs, changed the growth and metabolism environment of the microorganisms. Then, the amount of microorganisms in the sludge increased significantly, and the conversion efficiency of nitrogen was improved obviously. Ammonia nitrogen was converted to nitrite nitrogen rapidly and reached a relative high concentration. At the same time, the activated sludge showed better phosphorus removal effect after adding biochar.

Keywords: activated sludge; biochar; soluble microbial products; extracellular polymeric substances

收稿日期: 2019-09-05

基金项目: 浙江省重大科技专项重大社会发展项目(2015C03007)。

第一作者: 陈金媛(1963-),女,博士,教授,主要研究方向为水污染控制。cjl1128@zjut.edu.cn

* 通信作者: 魏秀珍,副教授。xzwei@zjut.edu.cn

0 引言

生物炭具有高的比表面积、孔容和孔径,具有丰富的羧基、酚羟基等表面含氧官能团^[1],同时能释放一定量的N、P、K等元素,可以改善微生物的生长代谢环境^[2,3]。近年来,生物炭在环境修复过程中的大量应用,使其不可避免地进入污水系统,有可能改变活性污泥中微生物的生长代谢环境。

生物炭在环境中的应用前人已经做了较多研究,王向前等^[4]以生物炭及改性生物炭为添加物质,发现在水环境中,不同原材料及条件下制成的生物炭与重金属离子之间的作用不同。Sima等^[5]将生物炭作为投加物质,发现添加生物炭可以使得活性污泥具有好的沉降性能,并且有利于活性污泥反硝化作用。但是,关于生物炭影响活性污泥中溶解性微生物产物(SMP)和胞外聚合物(EPS)的研究较少。活性污泥EPS有助于微生物分泌的相关酶的保留和积累,对活性污泥絮凝与稳定具有重要作用^[6,7]。SMP主要产生于基质分解和微生物的内源呼吸过程,SMP含量与出水水质有重要的关系^[8]。

基于此,本研究选用不同生物质原料制成的生物炭,通过检测活性污泥SMP和EPS中的蛋白质、多糖含量以及监测污泥MLVSS/MLSS的变化、反应器运行过程中氮、磷的变化趋势,分析生物炭添加对活性污泥SMP与EPS组成及脱氮除磷性能的影响,从而

为探索生物炭在活性污泥环境中的作用提供参考。

1 实验部分

1.1 反应器及运行方式

采用4套规格相同的SBR反应器,反应器有效容积5L,高700mm,内径100mm。污泥从底部排出,每个周期换水80%,运行周期为8h,其中曝气6h,沉淀1h,进出水各30min。接种污泥取自杭州市某污水处理厂,每个反应器接种混合污泥量为3000mg/L(SS)。

模拟污水组分: ρ (COD)(葡萄糖)为500mg/L、 ρ (NH_4^+-N)(NH_4Cl)为30mg/L、 ρ ($\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$)(KH_2PO_4)为8mg/L、 ρ (Ca^{2+})(CaCl_2)为7mg/L,微量元素溶液0.1mL/L。微量元素组分: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、EDTA、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mg}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 浓度分别为:8.0、0.50、0.035、0.10、5.0、0.036、0.10、0.050、0.64g/L。驯化活性污泥至其状态稳定,投加生物炭,每次投加0.1g,直至污泥状态稳定,依据排泥情况补加生物炭,保持污泥中生物炭含量稳定。

1.2 生物炭材料

生物炭以猪粪、水稻秸秆、水稻稻壳为原材料,热解法制得猪粪生物炭(pig manure biochar, PMB)、秸秆生物炭(rice straw biochar, RSB)、稻壳生物炭(rice husk biochar, RHB),主要理化性质如表1所示^[9]。

表1 生物炭主要理化性质

Table 1 Main physical and chemical properties of biochar

生物炭种类	原材料	主要结构	pH	(O+N)/C	电导率/(mS/cm)	比表面积/(m^2/g)	总孔容/(cm^3/g)	平均孔径/nm
RHB	稻壳	石英、方解石、钠长石	7.15±0.01	0.175	4.36±0.13	3.35	0.0127	151.3
RSB	秸秆	石英、方解石、钠长石	10.4±0.05	0.193	4.54±0.06	7.47	0.0202	108.1
PMB	猪粪	二氧化硅、碳酸钙、方解石、钠长石、白云石	7.97±0.03	0.215	0.586±0.033	6.30	0.0291	184.5

1.3 测定指标与方法

1.3.1 常规水质指标的测定

COD、 NH_4^+-N 、TN、TP以及污泥指标MLSS、MLVSS、SV30、SVI采用《水质和废水监测分析方法》(第四版)中推荐的方法进行测定^[10]。pH、DO分别采用酸度计(HI98191, Hanna®, Italy)和溶解氧测定仪(HI9146, Hanna®, Italy)测定, NO_2^--N 、 NO_3^--N 采用离子色谱仪(ICS-1100, Thermo)检测。使用电子显微镜(DS-Ri2, Nikon)对活性污泥镜检。

1.3.2 EPS与SMP的提取与测定

1) 提取: SMP: 采用离心过滤法提取; EPS: 采用加热法提取^[11]。

2) 测定: 蛋白质使用Lowry法进行测定^[12],以牛血清蛋白作为标准物质; 多糖以苯酚-硫酸法进行测定,以葡萄糖作为标准物质^[13]。DNA以二苯胺法进行测定^[14],以DNA钠盐作为标准物质。采用总有机碳分析仪(TOC-L CPN)对SMP与EPS中的溶解性有机碳(DOC)进行分析。采用UV-Vis分光光度计(TU-1810)在200~800nm对EPS进行全扫描,分析EPS的蛋白组成。使用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700)扫描为400~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,分析EPS冻干物的官能团构成。采用真空冻干机(FD-1A-50)对EPS进行冷冻干燥。

2 结果与分析

2.1 污泥镜检

图 1 为活性污泥的镜检照片, 添加生物炭的活性污泥(b-RSB, c-PMB, d-RHB) 中, 菌胶团黏附在生物炭周围。与对照组(a-CON) 对比, 生物炭在活性污泥絮体中起到连接作用, 菌胶团保持较大的尺寸, 改变了微生物的生长代谢环境。菌胶团尺寸结构的增大可以增强污泥絮体在水压和剪切力作用下的机械强度, 同时尺寸结构大的菌胶团可以抵抗曝气时的剪切力, 在水流的高速湍流下使微生物得以保留在反应器内。尺寸结构大的污泥絮体可以减少微生物流失, 污泥稳定性提高, 并且有利于污泥的沉降^[15,16], 此结论在对污泥沉降性能的研究中得到证实。

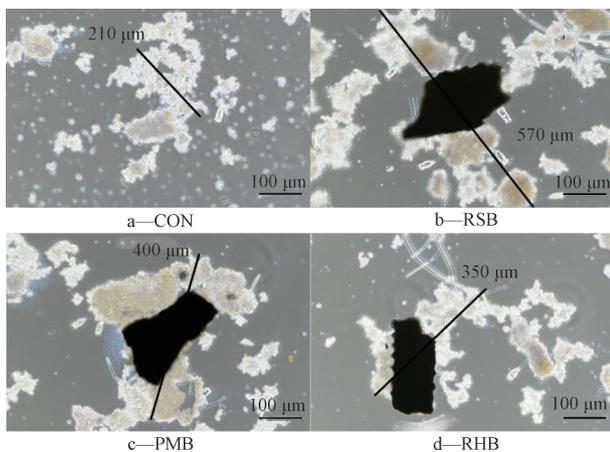


图 1 不同活性污泥镜检照片

Figure 1 Microscopic photos of different activated sludge

2.2 生物炭对污泥 MLVSS/MLSS 及 SVI 的影响

图 2 为活性污泥培养过程中 MLVSS/MLSS 的变化趋势。可知: 活性污泥驯化 40 d 左右稳定, 此时活性污泥 MLVSS/MLSS 达到 85.6%~86.6%。投加生物炭 20 d 后污泥达到新的稳定状态, 活性污泥 MLVSS/MLSS 的比值增大, 生物炭的添加促进了污泥微生物量的增长。运行 20 d 后, 对照组的 MLVSS/MLSS 为 (87.2±1.5)%, 添加 PMB 组的 MLVSS/MLSS 可达到 (93.7±1)%, 添加 RSB、RHB 的分别为(91.4±1.5)%、(90.2±0.5)%。MLVSS/MLSS 的增加说明活性污泥性能得到改善, 微生物的生长繁殖得到了促进^[17]。污泥絮体尺寸结构增大会减少污泥有机质向外部环境的释放, 是 MLVSS 增加的原因之一^[18]。

图 3 为污泥 SVI 的变化趋势。可知: 添加生物炭前污泥的 SVI 值为 55.1~58.6 mL/g, 维持反应器原运行条件不变, 投加生物炭后活性污泥 SVI 开始下

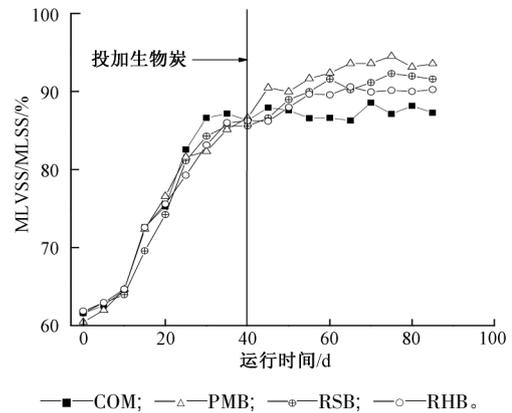


图 2 不同活性污泥 MLVSS/MLSS 变化趋势

Figure 2 MLVSS/MLSS change of different activated sludge

降。运行至 65 d 时添加生物炭的活性污泥 SVI 值为 38.4~42.4 mL/g, 与对照组相比, 添加生物炭的活性污泥沉降性能更好。有研究认为, 沉降性能改善可能是污泥絮体和小颗粒凝聚形成较大的颗粒^[19], 这将增强污泥絮体和不可压缩絮体的形成^[20]。生物炭在污泥絮体中起到连接作用, 使污泥絮体结构增大, 沉降性能变好, 污泥稳定性提高。

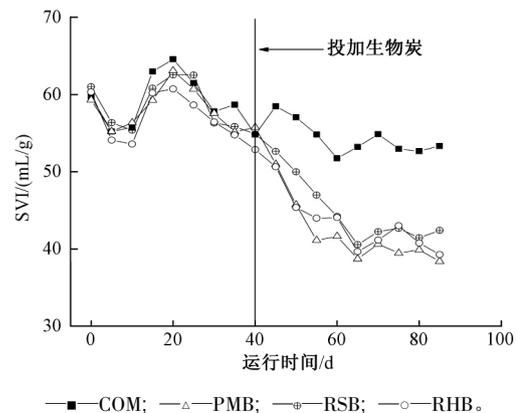


图 3 不同活性污泥 SVI 变化趋势

Figure 3 SVI change of different activated sludge

2.3 生物炭对污泥 SMP 和 EPS 的影响

2.3.1 生物炭对污泥 SMP 的影响

图 4 为活性污泥 SMP 的各组分含量, 使用 DOC 代表 SMP 的总有机物含量。SMP 的 DOC 测定结果与 SMP 各组分含量总量基本吻合, 说明蛋白质和多糖即是 SMP 的主要构成成分。可以发现, 对照组的 DOC 平均含量为 12.9 mg/g-VSS, 蛋白质的平均含量为 7.3 mg/g-VSS, 总体上对照组的 SMP 含量明显高于添加生物炭的各试验组, 添加 PMB 的实验组 SMP 的含量最低, 其他 2 组之间差别不明显。相较于对照组, 添加 PMB 的活性污泥 SMP 的蛋白质含量减少了

76.6% 添加 RSB、RHB 分别减少了 64.6%、62.3%，所以生物炭的添加会减少活性污泥的 SMP 含量，出水更易达标。尺寸结构越大的活性污泥絮体，微生物的种群结构越丰富，并且添加生物炭后活性污泥微生物含量增多，活性较强的微生物可以将部分 SMP 作为营养物质^[18]。污泥稳定的结构，也有利于 SMP 含量的降低^[18]。

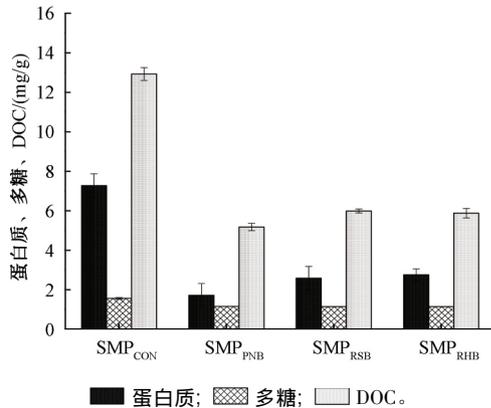


图 4 不同污泥 SMP 中各组分含量

Figure 4 Content of each SMP component in different activated sludge

2.3.2 生物炭对污泥 EPS 的影响

图 5 为活性污泥 EPS 各组分的含量。分析可知 EPS 的 DOC 测定结果与 EPS 各组分含量总量相吻合，说明蛋白质、多糖是构成 EPS 的主要成分。添加生物炭的活性污泥 EPS 中蛋白质含量更高，相比于对照组蛋白质的含量增加 17.8%~32.8%，最高的 EPS_{CON} 中可达到 31.7 mg/g-VSS。生物炭的添加对活性污泥中多糖含量的影响不明显。EPS 中的蛋白质主要来源于微生物分泌的各种酶^[21]，微生物量的增多使得 EPS 中蛋白质的含量增多。在水处理中，稳定性是指微生物聚集体抵抗水动力和机械剪切力的能力，有研究表明，EPS 的含量与污泥的稳定性呈正相关，EPS 含量越高说明污泥稳定性越好^[22]。

多糖增加 EPS 的持水量，不利于污泥脱水，蛋白质疏水有利于活性污泥的脱水^[23-24]，蛋白质/多糖 (PN/PS) 的比值可以间接说明活性污泥的脱水效率^[25]。图 5 中蛋白质/多糖 (PN/PS) 比值顺序为 PN/PS_{PMB}>PN/PS_{RSB}>PN/PS_{RHB}>PN/PS_{CON}。活性污泥添加生物炭后 PN/PS 增大，活性污泥具有更好的疏水性。SVI 的测定结果表明，添加生物炭活性污泥的沉降性能相较于对照组更好，这可能与污泥絮体的尺寸结构^[19]、活性污泥 EPS 各组分的含量都有关系^[25]。

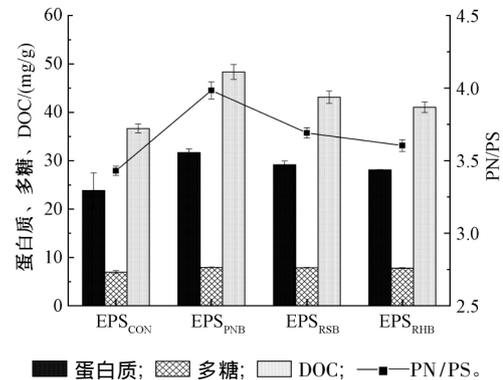


图 5 不同污泥 EPS 各组分含量

Figure 5 Content of each EPS component in different activated sludge

2.3.3 EPS 的 UV-Vis 和 FTIR 分析

1) EPS 的 UV-Vis 分析。

图 6 为活性污泥 EPS UV-Vis 全扫描，EPS 在紫外区的 210~220 nm 及 255~265 nm 存在明显的吸收带^[26]。4 种 EPS 在 210~220 nm 的吸光度没有明显差别，而 255~265 nm 的吸光度可看出，对照组 EPS 吸光度明显低于实验组。添加生物炭的污泥 EPS 中含有更多的氨基酸或蛋白质中的色氨酸、酪氨酸以及苯丙氨酸^[27]。产生影响最大的是 PMB，其次是 RHB 和 RSB。

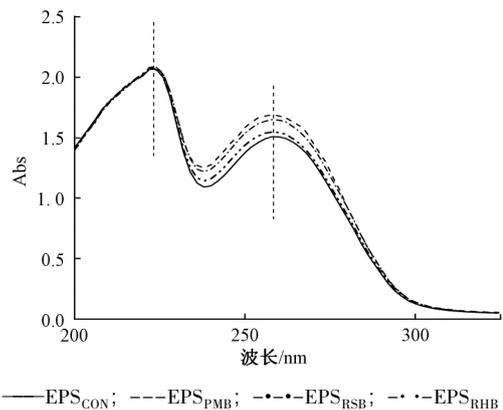


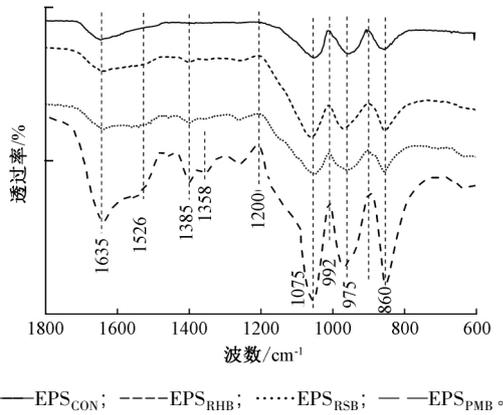
图 6 不同活性污泥 EPS 紫外光谱

Figure 6 UV-Vis spectrum of EPS in different activated sludge

2) EPS 的 FTIR 分析。

EPS 组分和官能团的信息主要集中于 FTIR 光谱的 1800~600 cm⁻¹，EPS 的 FTIR 光谱根据其官能团特征可分为 6 个主要区域^[28-30]。图 7 为添加不同生物炭活性污泥 EPS 红外光谱扫描。可知：添加生物炭活性污泥 EPS 与对照组存在区别。EPS_{PMB}、EPS_{RHB}、EPS_{RSB} 的 FTIR 光谱不存在明显的区别，表明 3 种 EPS 冻干物主要官能团基本类似。EPS_{PMB}、EPS_{RHB}、EPS_{RSB}、EPS_{CON} 在 1635、1075、975、860 cm⁻¹ 处

都出现谱带 因为 EPS 的蛋白质、多糖、脂质、DNA 和芳香族化合物等物质含有丰富的官能团,如 C=O、COO—、C—OH、C—O、C—O—C、—CO—NH—、C—N、N—H、—NH₂、O—P—O 等。1526 cm⁻¹ 的弱吸收波带仅在 EPS_{PMB} 和 EPS_{RSB} 中被检测出,说明 EPS_{PMB} 和 EPS_{RSB} 中含有更多的一CO—NH—。EPS_{PMB}、



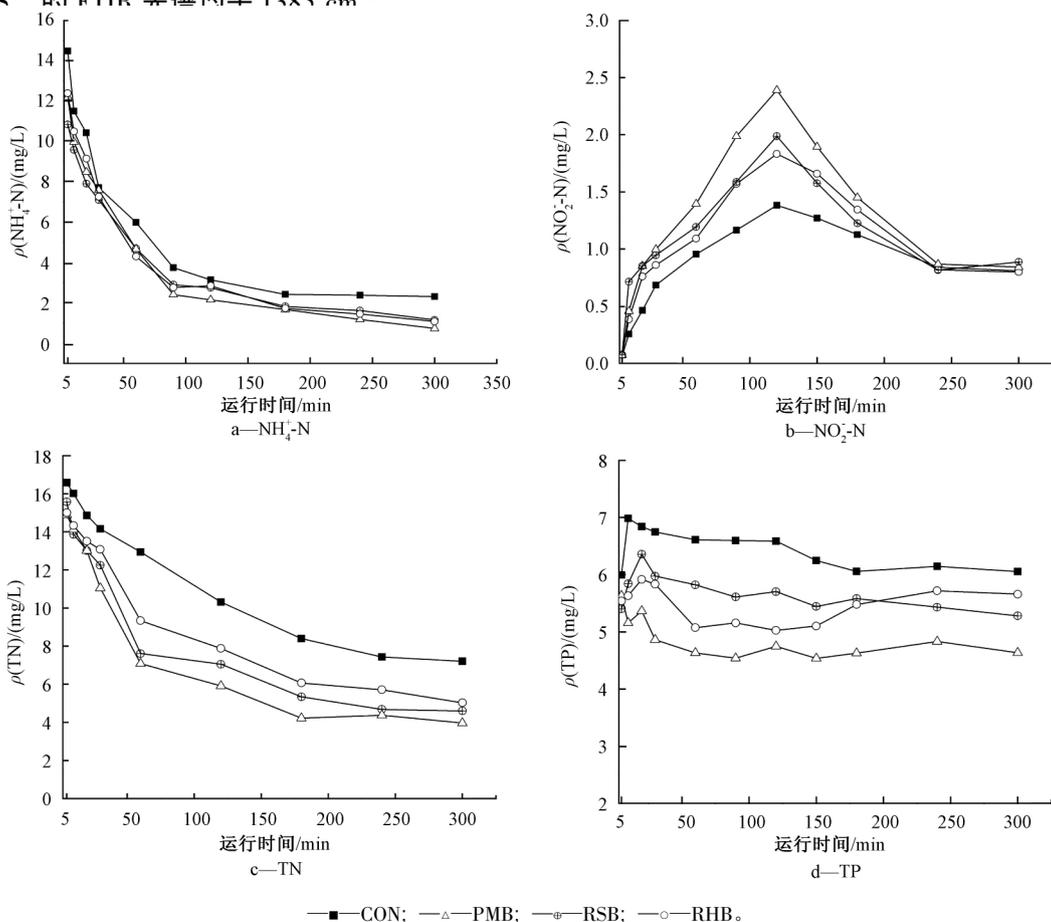
—EPS_{CON}; ----EPS_{RHB};EPS_{RSB}; -·-·-EPS_{PMB}。
图 7 添加不同生物炭活性污泥 EPS 红外光谱
Figure 7 FTIR spectrum of EPS in activated sludge added different biochar

处出现吸收波带,表明这 3 种 EPS 均存在诸如氨基酸和糖醛酸等含有 COO—的物质。EPS_{PMB} 975, 860 cm⁻¹ 处的吸收波带明显强于其他组,说明 EPS_{PMB} 含有更多的芳香族化合物及核酸类物质。综上所述,相较于对照组,添加生物炭活性污泥 EPS 中有更加丰富的官能团组成。

2.4 生物炭对氮形态变化及 TP 去除的影响

污水进入反应器后氨氮被活性污泥吸附,图 8a 为氨氮的浓度变化趋势。生物炭的添加提高了活性污泥对氨氮的去除率,投加不同生物炭对氨氮的去除差别不明显。图 8b、c 分别为亚硝态氮和总氮的浓度变化趋势。在进水结束后,添加生物炭的反应器中亚硝态氮的浓度快速增加,在运行 125 min 时达到最大浓度。对照组的亚硝态氮平均最大浓度为 1.38 mg/L,添加 PMB 的反应器中亚硝态氮平均最大浓度为 2.39 mg/L。添加 RSB 和 RHB 的反应器中亚硝态氮浓度介于两者之间。亚硝态氮浓度的差别与添加生物炭改变活性污泥的微生物环境,为微生物提供附着的载体,并且和活性污泥的微生物量有重要关系^[18]。

EPS_{RHB}、EPS_{RSB} 的 FTIR 光谱均于 1385 cm⁻¹



—■—CON; —△—PMB; —□—RSB; —○—RHB。

图 8 添加不同生物炭的 SBR 系统内氮、磷含量变化趋势
Figure 8 Change of nitrogen and phosphorus in SBR system added different biochar

TN 的变化趋势证实活性污泥添加生物炭后有利于污水中氮的去除。对活性污泥影响最大的是 PMB, 而 RSB 和 RHB 差别不明显, 但是相比对照组都具有明显的作用。

图 8d 为添加不同生物炭的 SBR 系统内 TP 的浓度变化趋势。有研究表明, 在一定范围内活性污泥对磷的吸附作用与 EPS 有重要的关系, EPS 浓度越高组成越复杂, 对磷的吸附作用越强^[25]。添加生物炭使活性污泥稳定性增强, EPS 含量增多^[22], 添加 PMB 的活性污泥 EPS 含量最多, 同时 TP 的去除率也最高, 其他组也有类似的趋势, 可以在一定程度上说明活性污泥添加生物炭有利于 TP 的去除。

3 结论

活性污泥添加生物炭后, 对活性污泥 SMP 和 EPS 各组分含量、沉降性能、氮磷去除效率进行研究, 结论如下:

1) 生物炭在活性污泥絮体中起到连接作用, 菌胶团保持较大的尺寸, 改变了微生物的生长代谢环境, 污泥中微生物含量增多。添加生物炭的污泥沉降性能远优于对照组, SVI 为 38.4~42.4。

2) 添加生物炭后活性污泥稳定性增强, EPS 中的蛋白质含量增高, 并且 EPS 的冻干物官能团组成更为复杂。添加生物炭后活性污泥对氮、磷的去除效果更好。而且相较于对照组, 添加生物炭后污泥的 SMP 含量降低, 有利于污水出水水质的改善。

3) 猪粪生物炭 (PMB) 对活性污泥沉降性能、SMP 和 EPS 含量以及污染物去除效率影响最大, 而秸秆生物炭 (RSB) 和稻壳生物炭 (RHB) 次之, 该差别可能是由不同生物炭理化性质的差别造成的。

参考文献

- [1] 张向前, 侯国军, 张玉虎, 等. 不同产地水稻秸秆制备生物炭结构特征及其理化性质[J]. 环境工程, 2017, 35(9): 122-126.
- [2] LIANG B, LEHMANN J, SOLOMON D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(5): 1719-1730.
- [3] JOHANNES L. Biochar for environmental management: science, technology and implementation [J]. Science and Technology; Earthscan, 2015, 25(1): 15801-15811.
- [4] 王向前, 胡学玉, 陈窃君, 等. 生物炭及改性生物炭对水环境中重金属的吸附固定作用[J]. 环境工程, 2016, 34(12): 32-37.
- [5] SIMA X F, LI B B, JIANG H. Influence of pyrolytic biocharon settleability and denitrification of activated sludge process [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2017, 30(3): 357-364.
- [6] 王浩宇, 张军, 丁一, 等. 膜生物反应器中 EPS 对污泥絮体形成的影响及其膜污染特性研究[J]. 环境工程学报, 2015, 9(2): 645-652.
- [7] CADORET A, CONRAD A, BLOCK J C. Availability of low and high molecular weight substrates to extracellular enzymes in whole and dispersed activated sludges [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31(1/2): 179-186.
- [8] 刘锐, 黄鑫, 范彬, 等. 膜-生物反应器中溶解性微生物产物的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(1): 1-7.
- [9] LIU Y X, YAO S, WANG Y Y, et al. Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: inter-comparison [J]. Bioresource Technology, 2017, 235: 332-337.
- [10] 国家环境保护总局, 水和废水监测方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 孙秀玥, 唐珠, 杨新萍. 活性污泥胞外多聚物提取方法的比较[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3306-3313.
- [12] 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.
- [13] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. Analytical Chemistry, 1956, 28(3): 350-356.
- [14] SUN Y, CLINKENBEARD K D, CLARKE C, et al. Pasteurella haemolytica leukotoxin induced apoptosis of bovine lymphocytes involves DNA fragmentation [J]. Veterinary Microbiology, 1999, 65(2): 153-166.
- [15] 陆慧锋. 耐盐厌氧氨氧化工艺性能及其机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [16] 邢雅娟. 生物除碳脱氮污泥组成、结构和性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [17] FAN J P, JI F Y, XU X Y, et al. Prediction of the effect of fine grit on the MLVSS/MLSS ratio of activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2015, 190: 51-56.
- [18] YU Z Z, HU Y S, DZAKPASU M, et al. Dynamic membrane bioreactor performance enhancement by powdered activated carbon addition: evaluation of sludge morphological, aggregative and microbial properties [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 75: 73-83.
- [19] HASAN S W, ELEKTOROWICZ M, OLESZKIEWICZ J A. Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR) [J]. Bioresource Technology, 2012, 120: 199-205.
- [20] KIM J S, LEE C H, CHUN H D. Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge [J]. Water Research, 1998, 32(11): 3443-3451.
- [21] QIAN J, LI K, WANG P F, et al. Toxic effects of three crystalline phases of TiO₂ nanoparticles on extracellular polymeric substances in freshwater biofilms [J]. Bioresource Technology, 2017, 241: 276-283.

- 13-19.
- [21] SLANA M , ŽIGON D , SOLLNER-DOLENC M. Enrofloxacin degradation in broiler chicken manure under field conditions and its residuals effects to the environment [J]. *Environmental Science & Pollution Research* , 2017 , 24(15) : 13722-13731.
- [22] AMINE E , MOHAMED H , AHMED K , et al. Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure: global perspectives on persistence , degradation , and resistance genes [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2018 , 359: 465-481.
- [23] WALTERS E , MCCLELLAN K , HALDEN R U. Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms [J]. *Water Research* , 2010 , 44(20) : 6011-6020.
- [24] ZHANG J C , ZENG G M , CHEN Y N , et al. Effects of physico-chemical parameters on the bacterial and fungal communities during agricultural waste composting [J]. *Bioresource Technology* , 2011 , 102(3) : 2950-2956.
- [25] GE J Y , HUANG G Q , HUANG J , et al. Modeling of oxygen uptake rate evolution in pig manure-wheat straw aerobic composting process [J]. *Chemical Engineering Journal* , 2015 , 276: 29-36.
- [26] YANG Z. Characterization of the dynamic thickness of the aerobic layer during pig manure aerobic composting by fourier transform infrared microspectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology* , 2014 , 48(9) : 5043-5050.
- [27] ZENG J , SHEN X , HAN L , et al. Dynamics of oxygen supply and consumption during mainstream large-scale composting in China [J]. *Bioresource Technology* , 2016 , 220: 104-109.
- [28] DORIVAL-GARCÍA N , ZAFRA-GÓMEZ A , NAVALÓN A , et al. Removal and degradation characteristics of quinolone antibiotics in laboratory-scale activated sludge reactors under aerobic , nitrifying and anoxic conditions [J]. *Journal of Environmental Management* , 2013 , 120: 75-83.
- [29] VANČAROVÁ M , MOEDER M , FILIPOVÁ A , et al. Biotransformation of fluoroquinolone antibiotics by ligninolytic fungi-Metabolites , enzymes and residual antibacterial activity [J]. *Chemosphere* , 2015 , 136: 311-320.
- [30] PRIETO A , MÖDER M , RODIL R , et al. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products [J]. *Bioresource Technology* , 2011 , 102(23) : 10987-10995.
- [31] PARSHIKOV I A , SUTHERLAND J B. Microbial transformations of antimicrobial quinolones and related drugs [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* , 2012 , 39(12) : 1731-1740.

(上接第138页)

- [22] 张倩,梁显林,梁止水,等.不同尺寸的玄武岩纤维填料的污水处理效能评价[J].*环境工程* 2019,37(9):24-29.
- [23] SHENG G P , YU H Q , LI X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review [J]. *Biotechnology Advances* , 2010 , 28(6) : 882-894.
- [24] SHIN H S , KANG S T , NAM S Y. Effect of carbohydrates to protein in EPS on sludge settling characteristics [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* , 2000 , 5(6) : 460-464.
- [25] ZHANG F , YANG H P , GUO D B , et al. Effects of biomass pyrolysis derived wood vinegar (WVG) on extracellular polymeric substances and performances of activated sludge [J]. *Bioresource Technology* , 2019 , 274: 25-32.
- [26] FLEMMING H C , WINGENDER J. The biofilm matrix [J]. *Nature Reviews Microbiology* , 2010 , 8(9) : 623-633.
- [27] WANG B B , LIU X T , CHEN J M , et al. Composition and functional group characterization of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge: the impacts of polymerization degree of proteinaceous substrates [J]. *Water Research* , 2017 , 129: 133-142.
- [28] 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.
- [29] YUAN S J , SUN M , SHENG G P , 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.
- [30] YIN C Q , MENG F G , CHEN G H. Spectroscopic characterization of extracellular polymeric substances from a mixed culture dominated by ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Water Research* , 2015 , 68: 740-749.