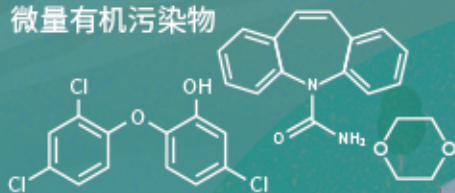


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物(PM_{2.5})中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质(DOM)液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
... 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
... 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
... 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量:以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐臻, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI)的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙屹, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
... 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅(Pb)污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
... 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析

郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 中-荷未来污水处理技术研发中心, 北京 100044)

摘要: 高附加值经济价值回收产物胞外聚合物(EPS)提取可以有效推动剩余污泥资源化目标. EPS 除可替代传统藻酸盐应用于食品、医药、纺织、印染、造纸和日化等行业外,它在阻燃方面独特的性能已展现出用作高端航空器防火涂层的诱人潜力. 这得益于 EPS 本身复杂的化学结构与物质成分,其优异的相容性、黏附性和生物合成性等优势使它的阻燃与环保性能可能优于市场目前已应用上各种阻燃剂. 因此,系统分析和总结 EPS 的阻燃特性机制对其广泛应用极具现实意义. 首先,在总结市售现有各类阻燃剂之优缺点基础上,对比分析 EPS 阻燃特性以及应用潜力. 其次,在阐述 EPS 中磷(P)元素与类藻酸盐(ALE)物质阻燃原理的情况下,厘清 EPS 胞外蛋白的协同阻燃过程,以揭示 EPS 阻燃性能的可能机制. 以此为基础,随之综合评价 EPS 阻燃特性,并与其他阻燃剂横向对比,总结 EPS 作为阻燃剂的优势所在. 最后,为进一步提高 EPS 用作表面涂层阻燃材料性能,提出增加 EPS 磷元素含量、提高和纯化 EPS 中 ALE 以及优化 EPS 与基质的修饰策略.

关键词: 胞外聚合物(EPS); 防火材料; 阻燃特性; 磷(P); 类藻酸盐(ALE); 胞外蛋白

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2583-12 DOI: 10.13227/j.hjkk.202010178

Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant

HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, SHI Chen, WU Yuan-yuan

(Sino-Dutch R&D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment, Ministry of Education, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: High value-added extracellular polymer substance (EPS) extracted from excess sludge can effectively promote resource recovery from wastewater. EPS can replace traditional alginate in the food, medicine, textile, printing and dyeing, papermaking, and household chemicals industries. Moreover, its unique performance as a flame retardant has shown attractive potential for aircraft including space shuttles. This is due to the complicated chemical structure and composition of EPS, the excellent compatibility, adhesion, and other advantages of which could yield environmental-friendly flame-retardants. Therefore, a systematic analysis and summary on the mechanisms of EPS as flame retardants is of significance for future application. On the basis of the advantages and disadvantages of other fire-resistant materials on the market, the characteristics and application potential of EPS are analyzed and summarized. Second, the possible fire-resistant mechanisms of phosphorus and alginate-like substance (ALE) in EPS are revealed, and the synergistic flame-retardant effects of extracellular-proteins are also elucidated. Based on this, the flame-retardant characteristics of EPS are comprehensively evaluated and compared with other fire-resistant materials. To further improving the performance of EPS as a flame-retardant material, some modification strategies are proposed, such as increasing their phosphorus content, purifying and enhancing the content of ALE in EPS, and optimizing the modification methods of EPS on their substrates.

Key words: extracellular polymeric substance (EPS); fire-resistant material; flame-retardant properties; phosphorus (P); alginate-like substance (ALE); extracellular-protein

从视剩余污泥为一无是处的“废物”到认识到其实污泥是资源与能源的载体的观念转变,使污水处理走上了可持续发展的目标. 剩余污泥主要由细胞及其胞外聚合物(EPS)组成, EPS 约占污泥干重的 10%~40%^[1]. EPS 包含多糖、蛋白质(结构蛋白或胞外酶)、核酸、脂质、腐殖质及其他部分胞内物质^[2]; 这些物质通过静电作用力、氢键结合、离子吸引力和生物化学等作用形成紧致高密网状结构; 作为微生物的保护层,这些物质可抵御外部重金属和有毒化合物等不利因素侵袭^[3]. EPS 这种复杂成分与结构可使其作为高附加值产品回收并应用成为可能^[4].

有研究表明,提取自好氧颗粒污泥的 EPS 具有较高的经济价值,可用作各类防水和防火材料^[5,6].

实验分析显示, EPS 防火性能符合美国联邦航空条例(FAR)飞机内部阻燃材料阻燃要求. 虽然普通活性污泥 EPS 性能略微逊色,但其亦可媲美甚至替代市场现有大部分阻燃剂^[5],所以研究 EPS 阻燃特性,分析其可能来源于其中所包含的磷元素和有机物(多糖和蛋白质类等)及其复杂的化学结构. 然而,现有研究缺少对 EPS 物质阻燃机制清晰的认识,对其阻燃效果及其未来可能应用方式也未十分明确,这势必会阻碍 EPS 作为高附加价值物质的提取、回收及应用. 为此,有必要根据现有研究总结并分析 EPS 作为表面涂层防火材料的作用机制与实

收稿日期: 2020-10-25; 修订日期: 2020-11-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51878022)

作者简介: 郝晓地(1960~),男,博士,教授,主要研究方向为可持续污水处理技术, E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

际效果,以期为未来研究及应用勾勒出研发方向。

在总结当前不同阻燃剂应用与实际效果以及发展趋势的基础上,首先阐明 EPS 物质作为阻燃剂应用之前景;其次,深入剖析 EPS 成分与结构特性并总结 EPS 阻燃的机制与过程;随后,与传统阻燃剂比较后归纳 EPS 用作阻燃剂之优势与性能;最后,挖掘可能提升 EPS 阻燃性能的手段与方法。以此为目的,以期为未来广泛深入研发 EPS 防火材料奠定理论与应用基础。

1 阻燃剂应用与效果

各种不同阻燃剂已被广泛应用于塑料与纺织工业中。目前,市场上使用的阻燃剂多是无机阻燃剂,主要为氢氧化铝/镁,市场份额达 38%;其次是溴化和氯化物组成的卤化阻燃剂,占比 31%;而有机磷阻燃剂份额仅为 18%;其他无机磷、氮和锌基阻燃剂则更少^[7]。无机氢氧化铝/镁阻燃剂等具有良好抑烟甚至消烟性能,具有无卤、无毒和不挥发等安全和环保优点,但它们的应用填充量较大、在加工成型时流动性差^[8],也会降低合成材料的再加工和机械性能^[9]。卤素阻燃剂具有相对良好的性能和适中的价格,尤其是它们与聚合物具有极高的相容性,但是卤素阻燃剂在应用时会产生大量烟雾和有毒有腐蚀性气体(溴化阻燃剂,如多溴二苯醚燃烧会产生溴化二苯并二噁英和溴化二苯并呋喃等,也会释放具有腐蚀性的卤化氢气体^[10]),不利于火灾救援,其安全性和环保等也备受争议^[11]。

近年来,较为环保的非卤化产品替代传统卤化阻燃剂成为一种趋势^[7]。磷系阻燃剂凭借低烟、低毒和高效阻燃效果等已获得市场好评,成为当前研究的热点。磷系阻燃剂应用最广的是磷酸酯和膦酸酯类,它们资源丰富,价格低廉,与高聚物相容性好,具有增塑和阻燃双重效用;而膦酸酯类阻燃剂化学稳定性强,耐水和耐溶剂,阻燃性能持久^[12]。有机磷阻燃剂阻燃原理主要是表面受热时与基质材料反应产生结构更趋稳定的交联状固体物质或炭化层,从而阻止聚合物进一步热解的同时隔绝内部热分解产物继续参与燃烧过程,但是,磷系阻燃剂也存在挥发性强和遇热稳定性差等缺点^[13]。

其他阻燃剂主要为以上阻燃剂的改进或复合,典型的膨胀型阻燃剂便是一种以氮、磷为主要成分的新型复合阻燃剂,该类阻燃剂在受热时发泡膨胀阻燃之作用机制与磷系阻燃剂相同,也存在氮和磷的协同阻燃的作用,是一种高效低毒环保型阻燃剂,在纺织品阻燃应用极具潜力^[14]。然而,这种膨胀型阻燃剂与聚合物相容性较差,会导致基质材料的物

理力学性能和电性能降低^[10]。

此外,也有研究表明,生物大分子,如蛋白质(乳清蛋白、酪蛋白和疏水蛋白等)、多糖和脱氧核糖核酸修饰后可应用于织物,特别是纤维素等棉、聚酯和涤棉混纺物上,已显示出意想不到的阻燃/抑燃特性。有机高分子的阻燃机制可能是其特殊化学成分经加热或暴露于火焰后与基质交互反应,形成稳定和具有保护作用的炭层,进而限制氧气交换和织物挥发可燃性,表现为对纺织阻燃性的有效提高^[15]。

剩余污泥胞外聚合物(extracellular polymer substance, EPS)是指一种复杂的有机物混合物,其主要成分为多糖和蛋白质等物质,亦可表现出较好的阻燃能力^[5],其将提取自活性污泥与好氧颗粒污泥的两种 EPS 物质喷涂到亚麻织物上亦显示出较好的阻燃特性。颗粒污泥 EPS 已达到航天飞机内饰物阻燃标准,而普通活性污泥与现有阻燃剂性能不相上下,揭示出 EPS 具有不凡的阻燃特性^[5]。

2 EPS 阻燃机制与过程

从上述各种阻燃剂材料特性初步判断, EPS 阻燃机制很可能与其中含磷(P)以及复杂的有机物结构等相关。

2.1 含磷(P)阻燃原理

EPS 物质中含有大量 P 元素,了解和分析其成分与含量将有助于获悉 EPS 阻燃机制与效果。

剩余污泥中 P 来源主要存在两种途径:①生物聚磷;②化学磷沉淀;前者主要发生于聚磷菌(PAOs)新陈代谢过程,以聚磷酸盐(poly-P)形式储存于细胞内,而后者主要沉积在细胞外 EPS 结构中, EPS 中的 P 含量如见表 1 所示。文献[16]采用扫描电镜结合能谱仪(SEM-EDS)观测生物除磷工艺(EBPR)活性污泥,发现 EPS 中 P 占污泥总 P(TP)质量的 27%~30%;有研究发现^[17], EBPR 系统好氧结束段污泥 EPS 中 P 质量为 0.06~0.09 mg·mg⁻¹(以 EPS 计),占污泥 TP 的 13%;还有研究采用离子交换树脂法(CER)提取活性污泥 EPS^[18],测得 P 占污泥 TP 的质量分数为 6.5%~10.5%。然而, Wang 等^[19]用热提取法提取 EPS 后发现, EPS 中 P 占活性污泥 TP 的质量分数高达 22%~47%,好氧颗粒污泥 EPS 中 P 质量分数亦高达 20%~44%;更有甚之,龙向宇等^[20]采用超声波-阳离子交换树脂法提取不同来源污泥 EPS,测得其中 P 质量竟高达污泥 TP 的 34%~57%。对比目前市场磷系阻燃剂中 20%~30%的 P 质量占比^[21], EPS 中的 P 含量刚好处于同一水平。

污泥 EPS 中 P 成分较为复杂,张志超等^[25]利用核磁共振磷谱(³¹P-NMR)对 EPS 中磷化合物形态进行了分析和定量;按照磷化合物结构可分为正磷酸盐(ortho-P)、焦磷酸盐(pyro-P)、磷单脂(mono-P)、聚磷酸盐(poly-P)和 DNA 磷等 5 种形式,其中,聚磷酸盐(poly-P)又可细分为聚磷末端磷(end poly-P)和聚磷中部磷(middle poly-P);亦可直接将磷化合物分为无机磷和有机磷两大类.表 2 中列出了不同形式 P 在 EPS 中的质量占比,可以看出,不同工艺剩余污泥 EPS 中 P 含量差别较大;但整体上看,活性污泥 EBPR 系统 EPS 中 P 主要以聚磷酸盐形式存在,而传统活性污泥(CAS)系统主要为正磷酸盐^[25].因此, EPS 中的 P 基本上以无机磷形式存在.

表 1 污泥 EPS 中 P 含量

Table 1 Phosphorus content contained in EPS			
污泥种类	EPS 提取方法	EPS 中 P 占比/%	文献
EBPR 剩余污泥	离心	27 ~ 30	[16]
EBPR 好氧段末端	CER	13	[17]
活性污泥	CER	6.6 ~ 10.5	[18]
活性污泥	CER	6.4 ~ 7.3	[22]
活性污泥	加热法	22 ~ 47	[23]
活性污泥	超声波 + CER	34 ~ 57	[20]
颗粒污泥	甲醛-NaOH	19 ~ 44	[24]
颗粒污泥	加热法	45.4	[19]

表 2 不同来源污泥 EPS 中 P 的存在形式^[25]

Table 2 Different phosphate forms in different activated sludge			
磷形态	CAS 污泥 EPS/%	A ² /O 污泥 EPS/%	A ² /O-MBR 污泥 EPS/%
正磷酸盐	58.97 ± 1.21	17.85 ± 1.49	17.89 ± 1.21
焦磷酸盐	23.38 ± 1.31	29.39 ± 2.02	27.29 ± 2.39
聚磷末端磷	14.98 ± 0.97	7.45 ± 0.35	8.08 ± 0.24
聚磷中部磷	2.67 ± 2.75	45.31 ± 2.22	46.74 ± 1.43

分析磷系阻燃剂阻燃可能机制,可总结为:①生成热稳定物质,形成保护层,降低氧气扩散等过程;②脱水炭化,降低火焰到凝聚相的热传导;③挥发性磷化合物释放减缓燃烧反应.

2.1.1 生成热稳定物质

EPS 含有大量磷酸基团(游离磷酸基团、蛋白质磷酸基团和脱氧核糖核酸磷酸基团等),其作为涂层与亚麻织物等燃烧过程中会转变磷高聚物形式,生成新的沉淀形式,如碳酸羟基磷灰石等^[26].碳酸羟基磷灰石是一种惰性物质,具有极高的热稳定性,它本身就是一种出色的阻燃材料,包裹到有机物表面后可起到很好的阻燃效果^[27],由此推测,碳酸羟基磷灰石很可能是颗粒污泥 EPS 涂层亚麻编织物阻燃特性的主角之一.

在颗粒污泥 EPS 本森(Bunsen)垂直燃烧实验中,红外光谱(FTIR)对残留灰分分析结果表明,蛋

白氨基酸基团被全部消耗而无法检出,但能检测到磷酸盐基团和碳酸盐基团存在^[5].进一步分析得知,本森垂直燃烧实验温度高达 850℃,否定了碳酸钙的存在(在 825℃ 温度下 CaCO₃ 均被分解为 CaO 和 CO₂);对剩余灰分进行 X 射线荧光衍射(XRD)分析显示,颗粒污泥 EPS 涂层亚麻织物燃烧后确实存在碳化羟基磷灰石[Ca₁₀(PO₄)₆(CO₃)]^[5].有研究解释了碳酸羟基磷灰石的生成原因:藻酸盐(EPS 主要成分物质)燃烧会导致环境中 CO₂ 浓度升高,促进—OH 基团反应而被 CO₃²⁻ 取代,进而生成碳酸羟基磷灰石结构^[28].

但无法否认是否存在其他稳定性物质[如白磷钙石(WHT)、鸟粪石和磷酸铁等]也对 EPS 阻燃特性做出了贡献^[26],因为有研究也发现,镁和磷元素最初共同存在于有机聚合物中,经过高热可能会形成一种新的形式沉淀,但仍需进一步研究^[26].也有研究表明在 EBPR 污泥中证实了上述各种稳定矿物成分存在,当然这也取决于污泥类型,进水特性和运行等条件对污泥 EPS 的生成影响^[6].

然而,分析絮状污泥 EPS 中并未找到碳酸羟基磷灰石的存在迹象^[5],这可能是絮状污泥 EPS 阻燃效果较弱于颗粒污泥 EPS 的原因之一.虽然絮状污泥与颗粒污泥形成过程均存在生物聚磷现象,但是,颗粒污泥内部 pH 值在 9 ~ 11 时可能存在碳酸盐和磷酸盐共沉淀,会营造有利于羟基磷灰石生成的环境^[29,30].另一方面,颗粒污泥核内网状纤维结构稳定状态更利于羟基磷灰石沉淀过程的发生,而松散的絮状活性污泥显然不利于羟基磷灰石形成^[6].Mañas 等^[31]在研究中观察到好氧颗粒污泥中存在明显白色结晶沉淀物,其主要成分为羟基磷灰石.

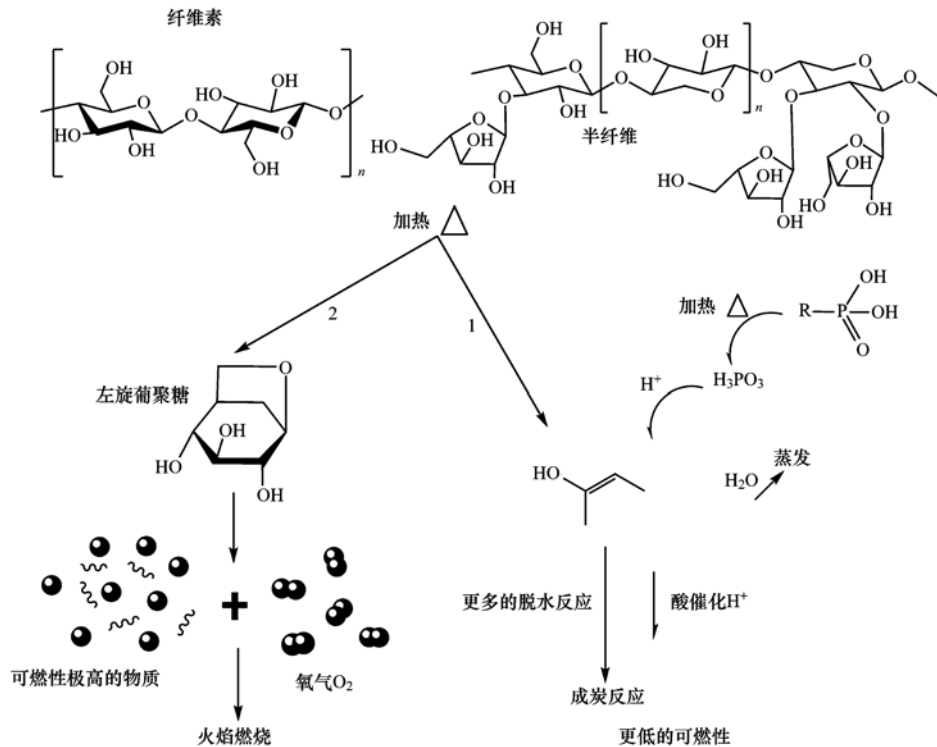
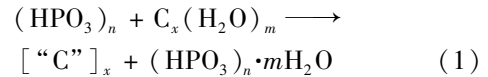
2.1.2 促进脱水炭化

EPS 存在磷酸基团可以促进织物炭化过程,进而减缓燃烧内沿.Kim 等^[5]在燃烧实验中发现了有趣现象,无论是颗粒污泥 EPS 还是絮状污泥 EPS,都表现为直接降低织物分解温度,使织物在较低温度下便开始分解;这种低温环境并未达到织物燃烧温度,意味着织物等有机物只能通过厌氧机制热解(炭化)^[21]而非燃烧,从而间接达到阻燃效果;这种先低温分解后炭化的两步或多步物质分解是炭化体系一个重要基本特征,这种缓慢的炭化分解速度也就保证了完整炭化和良好阻燃效果^[32].

因此,推测 EPS 阻燃机制也与织物炭化作用有关.以纤维素织物为例,其热解过程存在两种竞争性反应(如图 1):①纤维素脱水反应炭化;②解聚反应形成左旋葡聚糖^[21].前者反应产物焦炭在织物表

面会形成致密的高热稳定性泡沫层,可起到绝缘层作用,隔绝热源和气源,阻止内部材料进一步燃烧^[9];后者解聚反应分解虽也会形成一些焦炭,但大部分产物为分子量极低、且可燃性极高的物质,这些物质与氧气反应会维持燃烧和火焰传播过程。显然,从阻燃角度分析,当然希望尽可能促进第一步

反应而抑制第二步反应. EPS 热解释放所形成的磷酸基团,刚好与纤维素表面—OH 基团发生下述式(1)反应,可促进纤维素脱水炭化反应并抑制左旋葡聚糖生成反应。



纤维素通过解聚和脱水,在有磷系阻燃剂存在的情况下反应向2个方向进行,最终成炭

图1 纤维素热解反应^[21]

Fig. 1 Pyrolysis process of cellulose

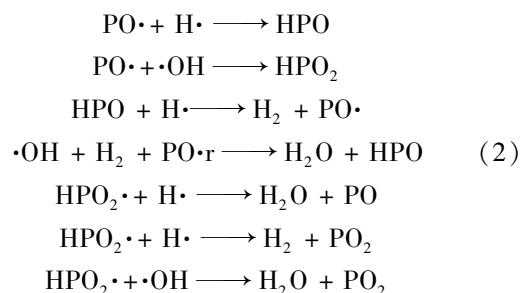
从脱水炭化角度而言,存在磷酸基团和—OH 基团炭化反应即可发生,这意味着 EPS 并不仅仅可用作纤维素织物涂层材料,也可广泛应用于含氧高聚物,如沥青、橡胶、皮革和一些塑料等^[12],这就为 EPS 作为表面阻燃剂拓展了应用渠道. 从 EPS 角度看,无论是絮状污泥 EPS 还是颗粒污泥 EPS 均含有磷酸基团,均具有较大的阻燃应用潜力。

2.1.3 挥发性磷化合物抑制

有研究表明,磷酸基团除可能作为上述炭化过程催化剂外,还可以直接抑制火焰. EPS 中含磷基团受热分解逐步发生如下变化:EPS(磷化合物)→磷酸→偏磷酸→聚偏磷酸. 燃烧初期磷酸和偏磷酸在聚合物表面覆盖与空气隔绝,高聚物分解完成后形成聚偏磷酸是不易挥发的稳定化合物,具有较强酸性和脱水性,促进成炭^[12]。

热分解过程中还会使聚合物受热分解释放出挥发性磷化合物. 质谱分析表明,此时环境氢原子($\text{H}\cdot$)浓度会大大降低,说明 $\text{PO}\cdot$ 可以捕获 $\text{H}\cdot$, 即,

$\text{PO}\cdot + \text{H}\cdot = \text{HPO}^{[33]}$. Sonnier 等^[33] 研究某种复合材料(PES/F-MVP),证实燃烧过程挥发性磷化合物释放现象,它与 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 作用可减缓燃烧. 这种阻燃机制与卤素阻燃剂(特别是卤化氢类)非常类似^[32]: 含磷化合物在高温下释放的 $\text{PO}\cdot$ 捕获了气相中促进燃烧反应的 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$, 阻断或减缓了烃类分支或燃烧链式反应,从而减少热量产生而抑制燃烧,反应生成的水蒸气也降低了表面温度并稀释气相可燃物浓度,具体反应过程见式(2)^[32]。



2.2 类藻酸盐(ALE)阻燃机制

EPS 除传统的含磷阻燃机制外,其核心组分胞外

多糖物质(主要成分为类藻酸盐: alginate, ALE)可以为 EPS 阻燃特性做出较好地贡献. 有研究表明,不同污泥 ALE 含量差异较大,一般介于 10%~40% 挥发性固体(VSS)质量,且颗粒污泥 ALE 含量高于普通活性污泥^[6,34,35],这也是颗粒污泥 EPS 阻燃效果优于活性污泥的重要原因之一. 如图 2 所示,典型 ALE 化学结构呈现纤维长链态,其阻燃机制可归纳为:①炭化阻燃;②基团反应;③凝胶稳定;④生成沉淀.

2.2.1 炭化阻燃

一般认为 ALE 在 300℃ 左右会发生炭化反应,热解产生多个中间产物小分子,一部分形成焦炭,另

一部分促进成炭^[37]. 这种 ALE 在燃烧过程中自身较高程度的炭化特性会导致其一旦离开火源,火焰则很快自熄自灭^[38]. 此外,ALE 纤维本身极限氧指数可高达 34%,意味着其纤维结构并不易熔融,燃烧过程缓慢,拥有良好的热稳定性^[39]. 有研究发现燃烧前后 ALE 总热释放量(THR)和热释放速率(HRR)降低^[40];扫描电镜(SEM)检测发现燃烧后 ALE 残基结合紧密,表面孔洞较少;这或许是 ALE 在燃烧过程形成一层具有粘性的残层(主要是炭化物质),阻断火焰和 ALE 物质之间的热传递,实现了较好的阻燃效果.

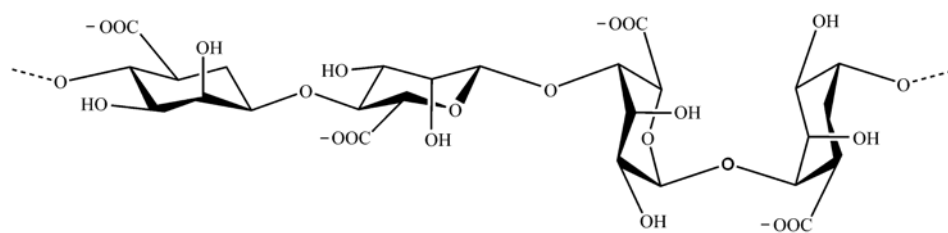


图 2 藻酸盐(ALE)化学结构^[36]

Fig. 2 Chemical structure of alginate (ALE)

2.2.2 基团反应

ALE 热分解过程大致分 4 步进行:①60~170℃ 下,ALE 脱去内部结合水(脱羟基反应);②220~280℃ 时,物质部分裂解发生脱羧反应;③300~370℃ 后,中间产物继续裂解、炭化;④560℃ 始,氧化生成 Na_2O ^[34]. 从 ALE 热分解反应可以看出,ALE 结构存在的大量羧基和羟基在燃烧时可大量吸收空气中水分,会降低织物表面温度,达到阻燃效果. 与此同时,羟基和羧基遇高温火源时,极易发生酯化反应脱羟基释放水分,也会伴随着物质表面温度的降低,且该过程可一定程度上促进炭化反应进行^[41]. 在 220~280℃ 期间,物质部分裂解发生脱羧反应,羧酸盐脱羧生成碳酸盐(如海藻酸钙可转换为碳酸钙)附着于纤维表面,形成保护屏障^[37];同时,ALE 糖苷键也会随机裂解,形成无水糖,裂解产物碎片重排、脱水、脱羧、脱羧、化学键断裂,缩合反应会产生不同低分子物质,如糖醛、二氧化碳(CO_2)和 2-乙酰氧基和 2,3-丁二酮等非常稳定的产物^[42]. 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和质谱联用热重分析仪(TG-FTIR-MS)分析得知,脱羧和酯化反应为同步进行;但从糖醛产率来看,脱羧反应要比酯化反应发生的概率更大^[42]. 无论如何,这些基团分解和重组的过程都伴随着大量吸热/放热反应发生,均可降低织物表面温度. 另外,酯化反应脱除的 H_2O 和脱羧反应产生的大量 CO_2 (占热分解失重的 91.6%) 可进一步稀释可燃气体与氧气浓度^[37].

2.2.3 凝胶稳定

ALE 交联阳离子(尤其是二价阳离子)可以结合 ALE 区段中钠离子的结合位点,从而发生交联并形成三维凝胶网络^[43]. 在同时存在二价和三价金属离子时,ALE 会形成坚固、刚性和有序的凝胶结构^[38]. 有研究对 ALE 凝胶热稳定性研究发现,质量分数为 3% 的 ALE 在 $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 和 2 mm 凝胶直径条件下,凝胶热稳定性最高^[44]. 同时,金属离子也可与糖醛酸残基发生离子作用,形成所谓“鸡蛋盒”结构(见图 3)^[42]. 这些凝胶特性可形成无定形团状结构,相互之间极易发生粘连,使得热传递阻力逐渐变大,可间接抑制火焰蔓延^[38]. 进言之,上述结构同时也具有良好亲水性和稳定性,使得 ALE 可以较好地黏附在织物表面形成涂层,起到很好的阻燃效果^[6].

2.2.4 生成沉淀

在 ALE 热分解过程中,金属离子会部分沉积在表面并在一定温度范围内起到保护和隔绝的作用. 例如,对于 ALE-Ca 涂层纤维,在 180~350℃ 会生成 CaCO_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;海藻酸铝和海藻酸铁分解产生氧化铝和氧化铁^[45]都可以作为保护层附着在纤维表面,从而阻止可燃性气体向外释放,并阻止外部氧气向内扩散,进而抑制纤维素热分解;随 Ca^{2+} 浓度升高,保护层致密程度会增加,阻燃效果也会相应增加^[37].

显然,EPS 中 ALE 复杂化学结构提高了 EPS 的

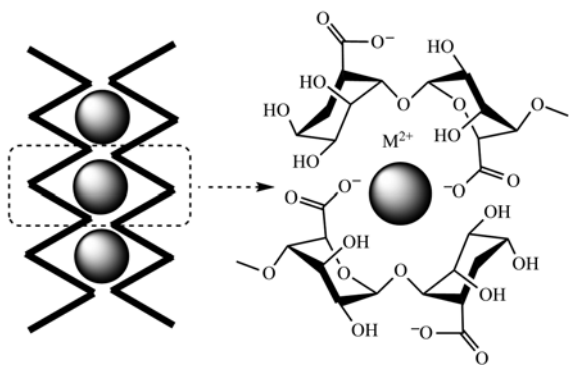


图3 金属离子与藻酸盐(ALE)形成的“鸡蛋盒”结构^[37]

Fig. 3 The “egg box” structure between metal ions and alginate (ALE)

阻燃特性。但是,目前有关 ALE 类物质阻燃机制的研究较少,需要进一步深入研究。

2.3 其他阻燃机制

2.3.1 胞外蛋白阻燃

除了 ALE 这种多糖物质,EPS 中发现的胞外蛋白(PN)亦能表现出良好阻燃性。淀粉样蛋白质物质化学和热稳定性都很强,即使在强变性试剂($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲 + $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素 + 3% SDS)中煮沸 60 min 也只会部分分解^[46]。

由于传统温和提取手段无法分离这种糖蛋白,所以,人们一直没有注意到此类物质为 EPS 贡献相当的结构强度和刚性。有研究表明,糖基化似乎使蛋白质更具有化学稳定性和耐热性^[46],这意味着它有着较强的阻燃性能,但其阻燃效果与过程机制还有待进一步研究。

2.3.2 协同阻燃

EPS 阻燃潜质也得益于 EPS 自身协同阻燃,这种“1 + 1 > 2”的协同作用主要发生在磷与氮之间以及磷与 ALE 之间。

(1) 磷与氮协同阻燃。磷阻燃过程主要发生在物质固相表面;若引入另一阻燃元素实现其在气相中阻燃将可能实现更为高效的阻燃效果。EPS 中存在较高含量氮(N)元素(源于蛋白质氨基酸等基团)在高温受热状态较易释放 CO_2 、 N_2 、 NH_3 和 H_2O 等不可燃气体,这些不可燃惰性气体可稀释环境中氧气以及聚合物受热分解产生的可燃物浓度;同时,热对流过程也会带走一部分热量,减缓燃烧;甚至含 N 链段与含 P 基团会生成含有 P—N 键中间体,是良好的磷酸化试剂,更易促进磷酸化反应,从而增强上述含磷炭化阻燃作用;此外,含 N 化合物还可以延缓凝聚相中磷化合物的挥发损失,加强 P 的氧化,放出更多惰性气体,提高阻燃性能^[9]。以酪蛋白为例,它是胶束结构中含有大量磷酸盐基团的聚氨基酸,其分解过程与聚磷酸铵相似,产生聚磷酸

和氨,这两种物质协同可发挥更好的阻燃效果。

(2) 值得一提的是 ALE 对于溶解态 P 具有很强的吸附作用,大量的磷酸盐可以沉积于这种多糖类物质表面^[47],从而进一步强化上述的含 P 阻燃过程。

3 EPS 阻燃效果评价

上述分析揭示了 EPS 具有复杂的化学结构与性质,推测 EPS 作为阻燃剂潜力很大。但是,如何判定和评价 EPS 阻燃效果与特性,并将之与目前商用阻燃剂优势比较也是研发工作需要阐明的问题。根据目前研究结果,以下总结 EPS 与目前商用阻燃剂性能对比。

3.1 阻燃表征

现有研究较少直接表征 EPS 阻燃特性,但可以借鉴其他材料阻燃表征方式评价 EPS 燃烧行为。

极限氧指数法(LOI)是表征材料燃烧行为的指数,可以使用氧指数测定仪测定^[48]。常用标准有欧洲 ISO-4589、日本 JISK-7201 以及中国 GB/T 5454-1997^[49]。

垂直燃烧法适用于有阻燃要求的服装织物、装饰织物和帐篷织物等阻燃性能的测定,是现如今最为普遍常用的测试方法^[50]。我国一般按照《纺织织物-阻燃性能测定-垂直法》(GB 5455-97)方法对 EPS 阻燃性能进行测试。另外,还有水平燃烧法、45℃ 燃烧法和 UL94 燃烧法等,它们的原理与结果大同小异^[51]。

此外,燃烧过程中 CO 释放量以及烟释放量(TSR)等指标也都是阻燃材料安全使用性能的重要衡量标准,可以进行如发烟性实验和防护性能实验等^[51]。

EPS 与表面基质材料的结合行为也需要在微观层面研究分析,有助于进一步理解、验证 EPS 热解和燃烧特性。用扫描电子显微镜(SEM)可观察 EPS 与表面材料结合情况,包括结合点位置和结合方式等,以分析涂层修饰手段的有效性^[21,33]。采用热解燃烧流动量热法(PCFC)可描绘 EPS 热释放速率曲线(HRR)和峰值热释放速率(pHRR),进而研究样品在微观尺度下的燃烧行为;曲线一般出现两个峰值,即初始最高峰和熄灭前另一个高峰,前者代表材料燃烧时炭化形成的炭层,它可阻隔、减弱热向材料内层传递,目的是表征材料的成炭性能^[48];采用热重分析法(TGA)描绘 EPS 热失重曲线可研究其热稳定性^[21],并且可以直观分析判断可燃性物质挥发速率。使用红外光谱仪(FTIR)可分析燃烧实验前后涂层材料,分析不同波峰代表剩余残炭中的官能

团,进而厘清 EPS 参与燃烧反应的内含物或基团^[5].

3.2 阻燃特性

现有直接描述 EPS 阻燃特性的实验研究还很少. Kim 等^[5]把提取自活性污泥与颗粒污泥的两种 EPS 物质按照 EPS 水溶液 3% (质量分数)比例喷涂到亚麻织物上,风干 72 h 后进行 Bunsen 垂直燃烧实验,以研究涂层亚麻织物的燃烧特性,结果显示,活性污泥 EPS 和颗粒污泥 EPS 涂层亚麻织物的灭火和熔体滴落时间均为 0 s,烧焦长度分别为 260 mm 和 130 mm. 美国联邦航空条例中运输类飞机座舱内部阻燃材料阻燃性能要求灭火时间和熔体滴落时间应分别 < 15 s 和 < 3 s,燃烧长度应 < 152.4 mm (6 英寸) (US-FAR 25.853 标准),污泥 EPS 灭火时间和熔体滴落时间参数显然符合飞机内饰材料标准,但烧焦长度仅颗粒污泥 EPS 符合要求. 这一阻燃特性实验结果初步证明, EPS 确实具有较好阻燃特性.

上述实验研究进一步观察织物燃烧后,发现均存在放热现象,在两种 EPS 涂层亚麻织物均出现了红光(阴燃)现象,且颗粒污泥 EPS 涂层亚麻织物阴燃时间非常短,大约是絮状污泥 EPS 的 1/4. 结果说明,颗粒污泥 EPS 涂层对热量传递起到了屏蔽作用;进一步细致观察发现,絮状污泥 EPS 涂层亚麻织物阴燃过程沿表面呈现出一定的路径,这可能是因为活性污泥 EPS 结构较颗粒污泥松散所出现的阴燃裂缝^[5].

总之,颗粒污泥 EPS 阻燃效果明显优于絮状污泥,这可能是颗粒污泥微生物自我聚集形成了具有良好的包裹性、黏附性和延展性结构所致;颗粒污泥 EPS 这种网状纤维基质(纤维直径约为 40 ~ 50 nm)^[5]错综缠绕更有利于形成连续层状涂层覆盖于织物表面,导致较好的阻燃特性. 然而,絮状污泥 EPS 是块状拼接纤维聚集而成,表面可观测到细微裂缝,块状直径约 80 ~ 100 nm,其裂缝长度达 300 000 nm,宽度可达 45 ~ 50 nm^[5],所以,较难形成颗粒污泥状表面连续层状结构,涂层到织物表面后会出现裂缝间隙,放热阴燃可以发生在这些间隙中,从而影响絮状污泥 EPS 阻燃效果.

对市场上热门喷涂型阻燃材料——聚氨酯泡沫燃烧测试(采用 KS-5004 建筑材料水平燃烧测试仪)结果显示,其平均燃烧时间为 10 s,燃烧长度为 130 mm,似乎还略逊于 EPS^[52]. 这意味着颗粒污泥 EPS 具有较大的阻燃市场潜力.

3.3 潜力分析

从以上 EPS 物质阻燃特性机制归纳可知, EPS

物质阻燃不仅取决于 P 含量多寡,其它成分与复杂结构(藻酸盐类、淀粉样蛋白等)也让 EPS 阻燃性能别具一格,使其具有较大应用潜力. 对比市场阻燃剂材料, EPS 具有以下 7 大优势.

(1)与氢氧化铝等金属阻燃剂比较, EPS 阻燃材料来源于微生物代谢,具有绿色环保、易降解优势,阻燃效果好,相对用量减少,不会影响材料本身物理机械性能;同时,经处理后的 EPS 溶液本身无色无味,扩大了修饰其他材料的应用空间和加工特性.

(2)与其他含卤阻燃剂或磷系阻燃剂对比, EPS 磷物质分子量较高(如聚磷酸盐等),具有不易挥发、热稳定性好、且不产生有毒气体等特点,可弥补某些阻燃剂燃烧烟雾大的缺陷.

(3) EPS 除含有大量 P 元素外,还含有大量蛋白质类物质,这些物质在燃烧过程中可实现较好的 N-P 协同阻燃效果,其作用远高于化工材料单一组分合成所产生的阻燃作用^[9].

(4) EPS 含有大量天然多糖高分子(如 ALE 等),具有多羟基碳链结构,代替纤维织物直接炭化脱水形成焦炭,与磷基团脱水炭化作用协同,比单一磷系阻燃剂或卤素阻燃剂效果更佳^[53].

(5) EPS 作为阻燃剂表面涂层材料具有优良的耐水性(防水性),可增加涂层材料使用寿命. 目前市场含磷阻燃剂(如 poly-VPA)涂层表面干附着力很好,但水浸实验后附着力较差,阻燃剂成分极易被冲刷. 工程上一般采用与疏水性单体共聚方式来提高涂层湿附着力,但是以降低物质一定防火性能为代价^[54]. 而 EPS 中结构性糖类物质(ALE 等)既有亲水性又有疏水性;亲水性多糖端会牢固地附着于纤维表面,而疏水性球状结构脂类则朝外衍生;水滴浸入后疏水基团斥力会使水分子保持水滴状而起到耐水性能,防止冲刷^[6].

(6) EPS 中存在“交联剂”成分,蛋白结构上多种官能团可提供更多与阳离子和其他有机物结合位点和作用点,增加了与更多材料相容性可能;多糖和淀粉样蛋白等的水凝胶特性在 EPS 与表面材料接枝时发挥交联稳固作用,可增强 EPS 物质吸附粘合力^[6,46].

(7) EPS 为微生物合成有机成分,作为阻燃剂使用流入自然环境很容易被生物降解,这一点是市场现有阻燃剂(如卤代等无机阻燃剂)无法比拟的. 因此, EPS 作为阻燃剂的环保性毋庸置疑.

然而,也正是因为 EPS 独特结构特征,某些情况下并不适用于特定金属或塑料等材料表面阻燃修饰,且现阶段 EPS 提取、回收和应用技术距离实现

其完全替代其他阻燃剂还有一定差距。

4 EPS 阻燃性能提升策略

EPS 虽具有优于市场阻燃剂之潜力,但从应用经济性角度考虑应进一步探究阻燃能力提升方式,以降低获取的经济成本.从机制出发,阻燃性提升一方面可以通过提高 EPS 中 P 含量,亦可考虑提高和纯化 EPS 中与阻燃相关的物质成分(如 ALE 和淀粉样蛋白质等).另一方面,需要考虑 EPS 与基质织物结合方式,尽可能保证在基质性能基础上提高修饰物整体阻燃性能。

4.1 富磷 EPS 提取

有研究表明,物质中 P 含量越高,热速率释放峰值($pHRR$)便会降低,而热解后焦炭量将会增加^[21].这意味着 EPS 含 P 量越高,其阻燃效果可能越好。

不同提取方法将导致 EPS 提取中 P 含量出现差异.将实验室培养 EBPR 污泥分别采用甲醛/NaOH、超声、EDTA、加热和阳离子交换树脂(CER)等 5 种方法与直接离心方式进行比对,分别表征所提取到的 EPS 中 P 含量. CER 法在加入 $70\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 CER/VSS 计),并在 $500\sim 600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心转速下提取 6 h,获得的 EPS 中 P 含量约占污泥 TP 的质量分数为 $6.6\%\sim 10.5\%$;而其他提取方法 EPS 中 P 含量相对较低或者完全破坏细胞壁,导致 EPS 提取“失效”^[18],各种方法提取结果示于图 4.不同形态污泥 P 含量也不尽相同,有研究表明,活性污泥 EPS 含 P 质量(以 EPS 计,下同)为 $0.09\sim 0.35\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$,高于颗粒污泥的 $0.024\sim 0.071\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$,这可能是因为颗粒污泥的 EPS 产量远高于活性污泥,导致单位 EPS 中 P 含量降低;因此颗粒污泥中 TP 累积量($\text{TP}_{\text{EPS}}/\text{TP}_{\text{Sludge}}$ 高达 45.4%)普遍高于活性污泥^[55]。

此外,其他诸如 C:N:P^[56]、进水基质^[34,57]、

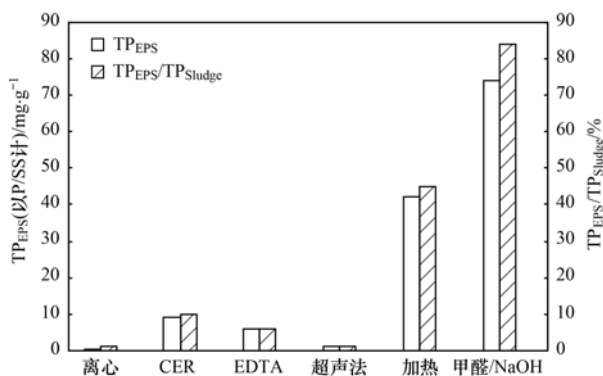


图 4 EPS 不同提取方法中 P 含量对比^[18]

Fig. 4 Comparison of P content in EPS extracted by different methods

pH ^[4]和温度^[17]等都会影响污泥中 EPS 含量,进而可能影响其中 P 的本底含量。

4.2 ALE 纯化与提高

阻燃剂的阻燃性能不仅仅与 P 含量有关,还与其热稳定性和阻燃剂核心分子在织物纤维体中通过性等相关^[21,33]. ALE 是 EPS 主要有机物阻燃成分,因此,了解 ALE 生成影响因素等环境条件将有助于提高 EPS 中 ALE 含量,进而提高污泥 EPS 的阻燃潜力。

污水处理工艺运行条件(如碳源、有机负荷、溶解氧和 pH)会直接影响污泥中 ALE 合成^[58].碳源不同导致污泥中菌群结构发生改变,进而影响 ALE 分泌,ALE 理化性质和分子结构也会产生差异^[59].吴振宇等^[60]的研究发现,以葡萄糖基质培养微生物所产生的胞外多糖量(ALE 为多糖高聚分子,以 MLSS 计,下同)为 $6.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而以蛋白胨培养的微生物产生的胞外多糖量是 $4.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.也有实验发现,有机负荷也会影响污泥 ALE 分泌;当有机负荷突然增加会刺激颗粒污泥分泌更多的环二鸟苷酸(c-di-GMP,一种促进颗粒污泥形成的物质,调节纤维素形成的信使分子^[61]),从而促进 ALE 进一步分泌^[62].溶解氧(DO)也会影响微生物代谢,从而导致 ALE 产量不同.有研究发现,DO 升高后 ALE 产量会增加^[63].也有研究表明^[64], pH 也会影响 ALE 合成;酸性条件下,EPS 中多糖质量下降约 30%,意味着 ALE 含量也下降;而强碱条件下,胞外多糖提取质量升高约 15%,导致 ALE 含量相应增加。

不同污泥形态也会影响污泥 ALE 合成与结构.有研究发现,颗粒污泥中 ALE 提取量 $[160\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,以 MLSS 计,下同]是絮体污泥提取量($72\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)的 2 倍多,而且二者 ALE 中古罗糖醛酸与甘露糖醛酸含量比值分别为 8:1 和 2:1,表明不同形态污泥 ALE 结构确实有所不同^[35]。

另一方面,不同提取方法也会导致 EPS 中 ALE 含量和性质变化,最早借鉴大型海藻(如海带)提取藻酸盐的方法有:钙凝离子交换法、钙凝酸化法、酸凝酸化法和酶解法^[65,66].随后,有研究首次借鉴酸凝酸化法采用高温碳酸钠以及酸析出和有机萃取方法成功从颗粒污泥中提取出 ALE 物质,其提取量高达 $(35.1\pm 1.9)\%$ (以 SS 计)^[67];再后来,文献^[6,34,35]继续深入研究和优化方法,增加提取物纯度,试图提高 ALE 物质作为表面涂料/防火涂层的性能^[5,6]。

不同的提取手法会影响所提取 EPS 结构的完整性以及 EPS 内具有阻燃功能的物质含量.对前者

完整性保证可能导致后者含量降低; EPS 在阻燃材料应用方面,二者对阻燃特性正向效益影响孰轻孰重,还有待进一步实验研究。

4.3 修饰手段

物质阻燃效果还不仅取决于自身阻燃特性,亦受限于与基质的结合方式,而结合方式直接决定阻燃基团或分子在燃烧过程中阻燃潜力发挥。有研究在 EPS 阻燃实验中直接采用 3% (质量分数) 的 EPS 水溶液,分 3 次喷涂到织物表面后风干 72 h 成型;该方法简易但展现出不俗的阻燃性能^[5]。若进一步优化 EPS 修饰织物方法,采用其他接枝 (graft) 方法,是否可实现更强的阻燃性能? 这有待于进一步实验验证。

目前存在许多工艺可使阻燃剂与表面材料结合,主要分为物理法和化学法。化学法是把纤维织物在 70 ~ 160℃ 下浸泡于含磷阻燃剂溶液 (质量分数为 5% ~ 10%) 中,约 2 h 左右成型^[21]。物理法包括 UV 照射、等离子体处理、溶胶-凝胶处理、伽玛或电子束照射等^[54,68~70],其中,较为有效的是辐射法,将织物浸入含磷阻燃剂溶液中,利用电子束辐射以不同剂量辐照使二者相互结合,最后水洗去除未结合分子物质^[21];辐射法主要是将磷酸基团被共价结合或聚合后“困”于纤维结构,能在不破坏织物基础上结合足量磷 (质量分数为 1.4%),从而提高阻燃性能。

合适溶剂参与可以控制阻燃剂在纤维素中渗透量,从而控制织物涂层材料最终 P 含量。通过扫描

电镜-能谱分析联用 (SEM-EDX) 接枝溶剂对纤维修饰的影响,有研究发现甲基磷酸酯 (MAPCI) 只会导致 P 存在于纤维表面,而并未渗透到纤维体结构之中,导致纤维素中心缺少 P 元素;相反,乙烯基磷酸二甲酯 (MVP) 使 P 元素分布于纤维素表面至内部纤维块^[33]。这意味着,选择合适溶剂对 EPS 与织物的接枝过程将可能直接影响最终 P 含量,而限制阻燃特性^[33]。

针对 ALE 特定涂层方法,存在钡、镍和钴离子交联织物涂层手段,具体过程如图 5 所示^[71]。ALE 作为一种阴离子聚电解质,与阳离子聚电解质 (PEI) 通过逐层组装方法 (LBL)^[72] 在棉织物表面形成涂层,该过程可以增强棉织物的稳定性;随后利用该方法在织物表面构建含 P 聚电解质而具有独特优势,利用钡、镍和钴离子交联 ALE 对织物进行涂层。为防止沉积,对棉织物水洗后室温下风干过夜;然后将底物分别在 PEI 和 ALE 溶液中交替浸泡 2 min,去除未结合化合物。这种两相交替浸泡可形成 PEI 和 ALE 双层膜结构。交替浸泡 10 次 (形成 10 层双膜结构) 后置于 5 mol·L⁻¹ BaCl₂、C₄H₆O₄Ni·4H₂O 或 C₄H₆O₄Co·4H₂O 水溶液中浸泡 2 h,水洗去除未反应的金属离子后烘箱 70℃ 干燥过夜,然后在干燥器吸收/去除剩余水分^[71]。该方法制备的阻燃织物燃烧效率明显比未处理织物要低,火焰蔓延率也要低 28%,燃烧实验中也明显观测到成炭效应,特别是测得 ALE 与钡离子交联的涂层织物拥有相当的阻燃性能。

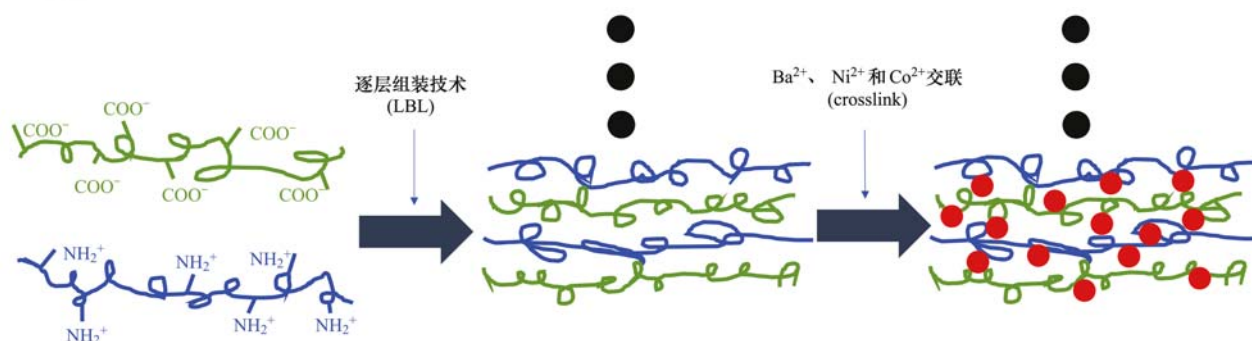


图 5 逐层组装方法 (LBL) 与钡、镍和钴离子交联藻酸盐 (ALE) 对棉织物涂层方法^[71]

Fig. 5 Schematic construction of alginate-based coatings and crosslinking of coatings by metal ions on cotton fabrics

5 结论与展望

(1) 剩余污泥 EPS 作为高附加经济价值物质提取将推动污水处理资源化目标。EPS 具有得天独厚的阻燃物质形成环境,其阻燃性能更是好过目前市场普遍销售的阻燃剂,特别是其可生物降解性是其它阻燃剂无法比拟的环保特性。EPS 中所含有的磷 (P) 占污泥总磷 (TP) 质量的 10% ~ 45%,且其形态

从磷酸盐、焦磷酸盐和磷单脂一直延伸至聚磷酸盐 (poly-P) 和 DNA 磷等,正是这种含磷特性使其具有生成热稳定物质、促进脱水炭化和发挥气相磷阻燃特性。进言之,EPS 中所含类藻酸盐 (ALE) 物质的复杂化学结构 (凝胶态无定形团状结构) 和丰富官能团 (羧基、羟基和羰基等) 在燃烧或热分解情况下炭化、脱水以及发生热稳定反应时可极大增强 EPS 自身阻燃性能。此外,EPS 其他结构,如蛋白质交联和

氮磷协同等,在从侧面提高阻燃性能方面也都优于市售其他阻燃剂。EPS 所有这些独有特性均为其作为高性能表面涂层防火材料奠定了应用基础。

(2)通过筛选污泥和选取合适的提取方法可以提高 EPS 磷含量以及功能性物质含量,进一步提高其阻燃性能和修饰性能,实现更高性能 EPS 阻燃物质回收。同时,在此基础上挖掘适宜的阻燃材料与保护基质的结合方法,以扩大 EPS 高效防火涂层的应用范围。

(3)事实上,EPS 作为表面涂层不仅可用作阻燃材料,亦可用作防水材料。多糖和蛋白质分子富含羟基和羧基等亲水官能团可增强 EPS 物质与织物的结合性能,它们所具有的相对较低表面电荷和较高整体疏水性能可增强织物的疏水性能。EPS 物质这种双性特征也能使其作为有发展前景的环保防水材料。而有关 EPS 在食品、医药、纺织、印染、造纸和日化等行业中的应用亦有可能解决藻酸盐物质传统上只能依靠从大型海藻中提取的尴尬处境。

参考文献:

- [1] Basuvaraj M, Fein J, Liss S N. Protein and polysaccharide content of tightly and loosely bound extracellular polymeric substances and the development of a granular activated sludge floc [J]. *Water Research*, 2015, **82**: 104-117.
- [2] Flemming H C, Wingender J, Szewzyk U, *et al.* Biofilms: an emergent form of bacterial life [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2016, **14**(9): 563-575.
- [3] 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.
- [4] More T T, Yadav J S S, Yan S, *et al.* Extracellular polymeric substances of bacteria and their potential environmental applications [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, **144**: 1-25.
- [5] Kim N K, Mao N T, Lin R, *et al.* Flame retardant property of flax fabrics coated by extracellular polymeric substances recovered from both activated sludge and aerobic granular sludge [J]. *Water Research*, 2020, **170**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115344.
- [6] Lin Y M, Nierop K G J, Girbal-Neuhauser E, *et al.* Sustainable polysaccharide-based biomaterial recovered from waste aerobic granular sludge as a surface coating material [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2015, **4**: 24-29.
- [7] Flameretardants-online. The flame retardants market [EB/OL]. <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market>, 2020-10-24.
- [8] 吴国华. 浅析阻燃剂的应用现状及发展前景 [J]. *科技资讯*, 2013, (34): 82-83.
- [9] 李玉芳, 伍小明. 有机磷系阻燃剂及其应用研究进展 [J]. *国外塑料*, 2013, **31**(11): 36-40.
Li Y F, Wu X M. Application research progress of organophosphorus flame retardant [J]. *World Plastics*, 2013, **31**(11): 36-40.
- [10] 张燕丽. 浅析阻燃剂的应用与发展 [J]. *科技视界*, 2019, (30): 231-232.
- [11] 李响, 钱立军, 孙凌刚, 等. 阻燃剂的发展及其在阻燃塑料中的应用 [J]. *塑料*, 2003, **32**(2): 79-83.
Li X, Qian L J, Sun L G, *et al.* Development of the flame retardants and their applications in the flame retarded plastics [J]. *Plastics*, 2003, **32**(2): 79-83.
- [12] 李娜娜, 姜国伟, 周光远, 等. 有机磷类阻燃剂的合成及应用进展 [J]. *应用化学*, 2016, **33**(6): 611-623.
Li N N, Jiang G W, Zhou G Y, *et al.* Synthesis and application progress of organic phosphorus-containing flame retardants [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, **33**(6): 611-623.
- [13] 张雪, 张园, 叶斐斐, 等. 磷系阻燃剂的发展及应用研究 [J]. *工程塑料应用*, 2015, **43**(11): 112-117.
Zhang X, Zhang Y, Ye F F, *et al.* Development and application research of phosphorus-containing flame retardant [J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, **43**(11): 112-117.
- [14] 王明清, 张军. 聚合物膨胀阻燃体系研究进展 [J]. *现代塑料加工应用*, 2003, **15**(3): 36-39.
Wang M Q, Zhang J. Research progress on intumescent flame retardant in polymer systems [J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2003, **15**(3): 36-39.
- [15] Alongi J, Bosco F, Carosio F, *et al.* A new era for flame retardant materials? [J]. *Materialstoday*, 2014, **17**(4): 152-153.
- [16] Cloete T E, Oosthuizen D J. The role of extracellular exopolymers in the removal of phosphorus from activated sludge [J]. *Water Research*, 2001, **35**(15): 3595-3598.
- [17] Li N, Ren N Q, Wang X H, *et al.* Effect of temperature on intracellular phosphorus absorption and extra-cellular phosphorus removal in EBPR process [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(15): 6265-6268.
- [18] Zhang H L, Fang W, Wang Y P, *et al.* Species of phosphorus in the extracellular polymeric substances of EBPR sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **142**: 714-718.
- [19] Wang R D, Peng Y Z, Cheng Z L, *et al.* Understanding the role of extracellular polymeric substances in an enhanced biological phosphorus removal granular sludge system [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **169**: 307-312.
- [20] 龙向宇, 方振东, 唐然, 等. 胞外聚合物在生物除磷中作用的研究 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(4): 784-789.
Long X Y, Fang Z D, Tang R, *et al.* Roles of extracellular polymer substances in biological dephosphorization [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(4): 784-789.
- [21] Hajj R, El Hage R, Sonnier R, *et al.* Influence of lignocellulosic substrate and phosphorus flame retardant type on grafting yield and flame retardancy [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, **153**, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104612.
- [22] Zhang H L, Fang W, Wang Y P, *et al.* Phosphorus removal in an enhanced biological phosphorus removal process: roles of extracellular polymeric substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(20): 11482-11489.
- [23] Wang Y Y, Qin J, Zhou S, *et al.* Identification of the function of extracellular polymeric substances (EPS) in denitrifying phosphorus removal sludge in the presence of copper ion [J]. *Water Research*, 2015, **73**: 252-264.
- [24] Wang Y Y, Guo G, Wang H, *et al.* Long-term impact of anaerobic reaction time on the performance and granular characteristics of granular denitrifying biological phosphorus removal systems [J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5326-5337.
- [25] 张志超, 黄霞, 杨海军, 等. 生物除磷污泥胞外多聚物含磷

- 形态的核磁共振分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(2): 536-539.
- Zhang Z C, Hang X, Yang H J, *et al.* Study on P forms in extracellular polymeric substances in enhanced biological phosphorus removal sludge by ^{31}P -NMR spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, **29**(2): 536-539.
- [26] Kohutova A, Honcova P, Podzemna V, *et al.* Thermal analysis of kidney stones and their characterization [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, **101**(2): 695-699.
- [27] Lu B Q, Zhu Y J, Chen F, *et al.* Highly flexible and nonflammable inorganic hydroxyapatite paper [J]. Chemistry-A European Journal, 2014, **20**(5): 1242-1246.
- [28] Elliot J C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates [M]. Amsterdam: Elsevier, 1994. 213.
- [29] Montastruc L, Azzaro-Pantel C, Biscans B, *et al.* A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2003, **94**(1): 41-50.
- [30] Bellier N, Chazarenc F, Comeau Y. Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite [J]. Water Research, 2006, **40**(15): 2965-2971.
- [31] Mañas A, Biscans B, Spérandio M. Biologically induced phosphorus precipitation in aerobic granular sludge process [J]. Water Research, 2011, **45**(12): 3776-3786.
- [32] Schartel B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development? [J]. Materials, 2010, **3**(10): 4710-4745.
- [33] Sonnier R, Otazaghine B, Viretto A, *et al.* Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds [J]. European Polymer Journal, 2015, **68**: 313-325.
- [34] Lin Y M, de Kreuk M, van Loosdrecht M C M, *et al.* Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant [J]. Water Research, 2010, **44**(11): 3355-3364.
- [35] Lin Y M, Sharma P K, van Loosdrecht M C M. The chemical and mechanical differences between alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic flocculent sludge and aerobic granular sludge [J]. Water Research, 2013, **47**(1): 57-65.
- [36] Hay I D, Rehman Z U, Moradali M F, *et al.* Microbial alginate production, modification and its applications [J]. Microbial Biotechnology, 2013, **6**(6): 637-650.
- [37] 李喜梅. 海藻酸盐纤维的热性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2018.
- [38] 张伟, 马一龙, 周罗杰, 等. 海藻酸钠阻燃剂防火性能的实验研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2018, **26**(3): 65-68.
- Zhang W, Ma Y L, Zhou L J, *et al.* Experimental study of fire resistance of sodium alginate flame retardants [J]. Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2018, **26**(3): 65-68.
- [39] 秦益民. 海藻酸盐纤维的开发和应用[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, **33**(1): 19-23.
- Qin Y M. Development and applications of alginate fibers [J]. Journal of Chengdu Textile College, 2016, **33**(1): 19-23.
- [40] Zhang J J, Ji Q, Shen X H, *et al.* Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, **96**(5): 936-942.
- [41] 付琬璐, 李娜, 王杨松, 等. 改性海藻酸钠的研究应用[J]. 辽宁化工, 2020, **49**(2): 208-210.
- Fu W L, Li N, Wang Y S, *et al.* Research and application of modified sodium alginate [J]. Liaoning Chemical Industry, 2020, **49**(2): 208-210.
- [42] Liu Y, Li Z F, Wang J S, *et al.* Thermal degradation and pyrolysis behavior of aluminum alginate investigated by TG-FTIR-MS and Py-GC-MS [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, **118**: 59-68.
- [43] 陈小璇. 海藻酸盐基棉纤维涂层的构筑和防火性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- Chen X X. Study on the construction and fire resistance performance of alginate-based cotton fiber coating [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [44] Rakmai J, Cheirsilp B, Prasertsan P. Enhanced thermal stability of cyclodextrin glycosyltransferase in alginate-gelatin mixed gel beads and the application for β -cyclodextrin production [J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2015, **4**(4): 717-726.
- [45] Liu Y, Wang J S, Zhao J C, *et al.* The flame retardancy and thermal degradation behaviors of trivalent metal-alginate films [J]. Nanomaterials and Energy, 2014, **3**(1): 3-10.
- [46] Lin Y M, Reino C, Carrera J, *et al.* Glycosylated amyloid-like proteins in the structural extracellular polymers of aerobic granular sludge enriched with ammonium-oxidizing bacteria [J]. MicrobiologyOpen, 2018, **7**(6), doi: 10.1002/mb03.616.
- [47] Malicevic S, Pacheco A P G, Lamont K, *et al.* Phosphate removal from water using alginate/carboxymethylcellulose/aluminum beads and plaster of Paris [J]. Water Environment Research, 2020, **92**(9): 1255-1267.
- [48] 王立春. 新型含磷阻燃剂的合成及无卤阻燃交联 EVA 复合材料的制备与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- Wang L C. Study on the synthesis of novel flame retardants phosphorus-containing and preparation/properties of halogen-free flame retardant crosslinking EVA-based composites [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011.
- [49] 周志华, 李玉林, 薛露云. 阻燃纤维的现状与发展趋势[J]. 中国纤检, 2014, (11): 82-83.
- Zhou Z H, Li Y L, Xue L Y. The present situation and development trend of flame retardant fiber [J]. China Fiber Inspection, 2014, (11): 82-83.
- [50] 张阳. 聚合物材料燃烧性和阻燃性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- Zhang Y. A study on combustion and flame retardancy of polymer materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [51] 庄花卉. 阻燃针织物的阻燃性能及其测试方法研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
- Zhuang H H. Study on flame retardant properties and test methods of flame retardant knitted fabric [D]. Shanghai: Donghua University, 2020.
- [52] 魏亚星, 杨大峰, 刘国权, 等. 一种喷涂型阻燃聚氨酯泡沫材料研究[J]. 化工新型材料, 2015, **43**(5): 47-48, 51.
- Wei Y X, Yang D F, Liu G Q, *et al.* Research on a kind of spraying flame-retarded polyurethane [J]. New Chemical Materials, 2015, **43**(5): 47-48, 51.
- [53] 邵宁. 多糖阻燃材料的研究及其在再造烟叶中的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- Shao N. The study of polysaccharide flame retardant materials and its application in reconstitute tobacco sheet [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [54] Williams K, Ebdon J R, Kandola B K. Intumescent fire-

- retardant coatings for plastics based on poly (vinylphosphonic acid): improving water resistance with comonomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, **137**(1), doi: 10.1002/app.47601.
- [55] Li W W, Zhang H L, Sheng G P, *et al.* Roles of extracellular polymeric substances in enhanced biological phosphorus removal process[J]. *Water Research*, 2015, **86**: 85-95.
- [56] Kapagiannidis A G, Zafiriadis I, Aivasidis A. Effect of basic operating parameters on biological phosphorus removal in a continuous-flow anaerobic-anoxic activated sludge system [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2012, **35**(3): 371-382.
- [57] Caudan C, Filali A, Spérandio M, *et al.* Multiple EPS interactions involved in the cohesion and structure of aerobic granules[J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 262-270.
- [58] 邹声明. 强化获取剩余污泥中藻酸盐的技术研究[D]. 广州: 广州大学, 2018.
- Zou S M. Strengthen the technique of obtaining alginate from surplus sludge[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2018.
- [59] Fukuda K, Shi T L, Nagami K, *et al.* Effects of carbohydrate source on physicochemical properties of the exopolysaccharide produced by *Lactobacillus fermentum* TDS030603 in a chemically defined medium[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, **79**(4): 1040-1045.
- [60] 吴振宇, 刘峙嵘, 陶琴琴, 等. 有机底物对活性污泥胞外聚合物的影响[J]. *湿法冶金*, 2012, **31**(4): 216-219.
- Wu Z Y, Liu Z R, Tao Q Q, *et al.* Effect of organic substrate on extracellular polymeric substances from activated sludges [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2012, **31**(4): 216-219.
- [61] Ross P, Weinhouse H, Aloni Y, *et al.* Regulation of cellulose synthesis in *Acetobacter xylinum* by cyclic diguanylic acid[J]. *Nature*, 1987, **325**(6101): 279-281.
- [62] Yang Y C, Liu X, Wan C L, *et al.* Accelerated aerobic granulation using alternating feed loadings: alginate-like exopolysaccharides [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **171**: 360-366.
- [63] Flores C, Díaz-Barrera A, Martínez F, *et al.* Role of oxygen in the polymerization and de-polymerization of alginate produced by *Azotobacter vinelandii* [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, **90**(3): 356-365.
- [64] 郑蕾, 田禹, 孙德智. pH 值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(7): 1507-1511.
- Zheng L, Tian Y, Sun D Z. Effects of pH on the surface characteristics and molecular structure of extracellular polymeric substances from activated sludge [J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(7): 1507-1511.
- [65] 王孝华. 海藻酸钠的提取及应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
- Wang X H. Study on extraction and application of sodium alginate[D]. Chongqing: Chongqing University, 2004.
- [66] 田洪芸, 冯炜, 任雪梅, 等. 复合酶法提取褐藻酸钠的工艺研究[J]. *世界科技研究与发展*, 2016, **38**(2): 312-316.
- Tian H Y, Feng W, Ren X M, *et al.* Study on extraction process of sodium alginate by composite enzyme method [J]. *World Sci-Tech R&D*, 2016, **38**(2): 312-316.
- [67] 王琳, 林跃梅. 好氧颗粒污泥中细菌藻酸盐的提取和鉴定[J]. *中国给水排水*, 2007, **23**(24): 88-91.
- Wang L, Lin Y M. Extraction and identification of bacterial alginates in aerobic granulated sludge [J]. *China Water & Wastewater*, 2007, **23**(24): 88-91.
- [68] Tsafack M J, Levalois-Grützmacher J. Towards multifunctional surfaces using the plasma-induced graft-polymerization (PIGP) process: flame and waterproof cotton textiles [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(12): 5789-5795.
- [69] Alongi J, Ciobanu M, Malucelli G. Sol-gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimisation of the process and evaluation of the durability [J]. *Cellulose*, 2011, **18**(1): 167-177.
- [70] Hajj R, El Hage R, Sonnier R, *et al.* Grafting of phosphorus flame retardants on flax fabrics: comparison between two routes [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, **147**: 25-34.
- [71] Pan Y, Wang W, Liu L X, *et al.* Influences of metal ions crosslinked alginate based coatings on thermal stability and fire resistance of cotton fabrics [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, **170**: 133-139.
- [72] Li Y C, Schulz J, Grunlan J C. Polyelectrolyte/Nanosilicate thin-film assemblies: influence of pH on growth, mechanical behavior, and flammability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**(10): 2338-2347.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDs-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-jun, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)