

包埋固定化微生物厌氧反应器启动特性研究

吴秉韬, 周伟丽*, 张振家, 承雪航, 董亚梅, 迟莉娜

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 为克服难降解废水厌氧微生物反应器启动初期生物易流失和启动过程缓慢的缺点, 将厌氧絮状污泥进行固定化包埋作为厌氧反应器的接种污泥处理有毒难降解的 PTA 废水, 同时考察固定化细菌在厌氧反应器启动过程中的变化特性. 结果表明, 经过 136 d 的运行, 反应器在 COD 有机负荷为 $3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 水力停留时间为 3~4 d 的运行条件下, PTA 废水的 COD 去除率可以达到 75%~85%, 且系统具有比较好的稳定性和生物量保持能力. 另一方面, 胞外聚合物 (EPS) 的变化、产甲烷菌 DNA 特异性扩增和包埋颗粒的扫描电镜观察结果表明, 虽然包埋载体在一定程度上限制了传质速度, 但包埋颗粒中的厌氧微生物在微生物相和数量上都仍有显著的变化和增长.

关键词: 包埋; 固定化; 厌氧反应器; PTA 废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2946-06

Start-up Characteristics of the Anaerobic Reactor Seeded with Immobilized Microorganisms

WU Bing-tao, ZHOU Wei-li, ZHANG Zhen-jia, CHENG Xue-hang, DONG Ya-mei, CHI Li-na

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to overcome the disadvantages of the anaerobic reactor such as slow growth and long start-up, the flocculent anaerobic sludge was embedded and used as the seed sludge in the anaerobic treatment of PTA wastewater with the objective of keeping biomass in the reactor. The start-up characteristics of the UASB reactor were investigated. During the 136 days' running, COD removal rate of PTA wastewater achieved 75%-85% at the volumetric loading rate (COD) of $3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ and the hydraulic retention time (HRT) of 3-4 day. The anaerobic system had good stability and biomass retaining ability. On the other hand, variations of EPS, SEM observation and methanogens DNA in sludge granules verified the growth of immobilized bacteria in both quantity and microorganism morphology, although mass transfer through the immobilization media was to some degree limited.

Key words: embedding; immobilization; anaerobic reactor; PTA wastewater

厌氧生物处理是最有效和最经济的高浓度有机废水处理工艺之一. 但厌氧反应器中的厌氧微生物对有毒物质和环境条件较为敏感, 且相对于好氧微生物, 厌氧微生物生长缓慢, 轻质污泥极易随出水流失, 导致厌氧反应器的初次启动过程缓慢, 极大地限制了厌氧反应器的应用^[1].

近几年, 由于生物固定化技术的飞速发展^[2], 许多研究者将生物固定化技术引入各种好氧反应器. 固定化技术的引入可以较快有效地提高反应器内的微生物量, 因而在生物脱氮领域有着广泛的应用. 廖雪义^[3]采用固定化分离纯化的高效菌株分别进行硝化和反硝化的研究, 短时间内有效提高了脱氮效率. 宋忠喜等^[4]将厌氧氨氧化菌固定在折流板反应器进行生物脱氮, 污水氨氮脱除率达到 99%, 总氮脱除率达到 90.5%.

此外, 固定化技术引入反应器可以形成人工的颗粒污泥, 因而在有毒或难降解的工业废水处理中得到很好地运用. 龙峰^[5]采用海藻酸钠固定化污泥

引入生物流化床处理直链烷基苯磺酸盐 (LAS) 废水, 得到了较好的处理效果, 而且显著提高了反应器耐冲击负荷能力. 唐宁^[6]将内源营养物质与硫酸盐还原菌 (SBR) 包埋固定化用于处理含锌硫酸盐废水, 研究表明生物固定化后对有毒物质的承受能力和降解能力都有明显的提高.

但是, 至今人工固定化技术在厌氧生物处理领域尤其是在实际废水厌氧处理中的应用较少, 本试验将人工固定化技术引入厌氧反应器处理难降解的高浓度有机废水, 以期克服启动初期轻质污泥易随出水流走以及启动过程缓慢的缺点, 并对反应器中包埋颗粒污泥中厌氧微生物的变化特性进行探讨, 为厌氧技术的进一步发展提供实践依据.

收稿日期: 2008-11-27; 修订日期: 2009-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50808121)

作者简介: 吴秉韬 (1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废水厌氧生物处理, E-mail: wu_bingtao@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: weilizhou@sjtu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 原水水质

采用某化纤厂的精对苯二甲酸(PTA)生产废水.原水的水质见表 1.可以看出,该废水的 BOD₅/COD 为 0.6 ~ 0.7, 有较好的好氧可生化性,但其 COD 较高,直接用好氧法处理能耗很高.而原水中所含有机物(原水经 GC-MS 分析结果列于表 2)又会对厌氧微生物产生抑制.废水 pH 值较低,废水中的营养物质(N、P 等)含量很低.虽然废水本身所含悬浮物量并不高,但由于在 PTA 生产工艺中需要加入锰盐和钴盐作催化剂,废水中 Mn、Co 含量较高,投入碱剂即产生黑色的沉淀物.

表 1 PTA 废水的水质/mg·L⁻¹

Table 1 Characteristics of the raw wastewater/mg·L ⁻¹					
项目	测定值	项目	测定值	项目	测定值
温度/℃	35 ~ 40	SS	188	VSS	106
pH	5.5 ~ 6.5	BOD ₅	4 100 ~ 5 200	Mn	14 ~ 20
COD	5 900 ~ 7 800	TN	0.30 ~ 2.17	Co	15 ~ 25

表 2 PTA 废水 GC-MS 分析结果

Table 2 Components of PTA wastewater through GC-MS analysis						
化合物名称	苯酚	苯甲酸	对甲基苯甲酸	苯酐	油酸酰胺	
色谱峰面积百分数/%	11.04	5.29	17.88	42.94	4.2	

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示.UASB 反应器的有效容积为 16 L,内径 110 mm,有效高度为 1.7 m,反应器通过夹套水使温度保持在 36℃ ± 1℃.本试验所用的污泥取自扬子石化 UASB 反应器的厌氧絮状污泥,性状与消化污泥相似,但由于经过了较长时间的搁置,活性较差.本试验中采用将污泥与胶体状的高分子材料均匀混合速凝后切割而成的包埋颗粒作为本小试厌氧反应器的接种污泥,颗粒为边长 3 mm 的立方小块.废水经适当稀释后,加入一定量的营养元素和微量元素进入反应器,NaHCO₃ 被用作为缓冲碱剂使进水维持在 pH 6.0 ~ 6.5.

1.3 分析方法

每日取厌氧反应器出水样分析其 pH、COD、碱度以及挥发性脂肪酸(VFA);每隔一段时间从反应器底部第一取样口(距底部 10 cm 处)取包埋污泥样进行胞外聚合物(EPS)和 DNA 分析.

出水的 COD 测定按照标准方法(GB 11914-89)进行;碱度采用酸碱指示剂滴定法测定(HZ-HJ-SZ-0130);pH 值测定采用精密 pH 试纸;VFA 采用滴定

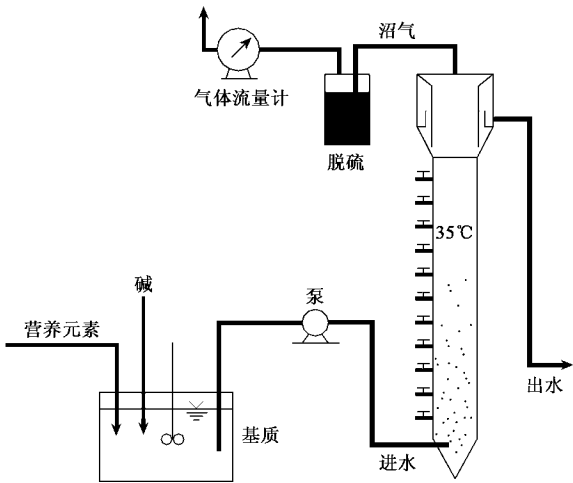


图 1 试验装置

Fig.1 Experimental layout

法分析^[7];胞外聚合物(EPS)的抽出采用冷却抽出法^[8],而 EPS 中的蛋白质分析采用经典的 Folin 酚蛋白分析法^[9],多糖分析则采用硫酸-恩酮试剂吸光度法^[10,11];采用十二烷基硫酸钠-苄基氯法从研磨碎的包埋颗粒中提取微生物 DNA^[12,13],进行 PCR 扩增,再经凝胶电泳和紫外投射成像分析细菌 DNA;为观察包埋颗粒内的微生物相,将包埋颗粒样品首先进行逐级脱水,冷冻真空干燥,喷金,然后在扫描电镜(SEM, JEOL: JSM-6360LV)下观察微生物相.

2 结果与讨论

2.1 反应器运行状况

包埋固定化厌氧反应器的运行参数见表 3,运行性能见图 2.

运行开始时,进水 COD 维持在 2 000 mg·L⁻¹ 左右,水力停留时间(HRT)大控制在 3 ~ 4 d, COD 有机负荷保持在 1 kg·(m³·d)⁻¹ 以下.反应器运行的最初 13 d,出水的水质差, COD 的去除率较低,且有较大的波动(6.40% ~ 38.95%).这些现象表明,微生物对于新的基质和运行温度很不适应.

从第 14 d 开始,出水的 VFA 开始有所升高但中间有波动,出水 COD 的去除率慢慢升高,表明微生物驯化阶段的开始.到第 17 d, COD 去除率稳步上升到 50% 左右(35.9% ~ 53.4%), VFA 降低,表明微生物基本适应了新环境.从第 17 ~ 27 d, COD 去除率也基本维持在 50% 左右,没有进一步的升高,为改善基质的总体降解性能,从第 28 d 起,添加葡萄糖(以 COD 计)1 000 mg·L⁻¹.第 28 ~ 32 d, COD 去除率迅速提高到 75%,并且有着较好的稳定性.此后逐

表 3 厌氧反应器的运行参数

Table 3 Running parameters of the anaerobic reactor seeded with immobilized microorganisms					
时间/d	进水 COD/mg•L ⁻¹	流量/L•d ⁻¹	HRT/d	COD 负荷/kg•(m ³ •d) ⁻¹	来自葡萄糖的 COD/mg•L ⁻¹
1 ~ 12	1 950	4.7 ~ 7.0	2.3 ~ 3.8	0.57 ~ 0.94	
13 ~ 27	2 000	4.4 ~ 4.9	3.5 ~ 4.1	0.55 ~ 0.68	
28 ~ 36	3 000	4.5 ~ 4.8	3.5 ~ 3.8	0.84 ~ 0.90	1 000
37 ~ 40	4 000	3.9 ~ 5.0	3.4 ~ 4.3	0.98 ~ 1.25	1 000
41 ~ 52	5 000	3.4 ~ 6.4	3.0 ~ 5.0	1.06 ~ 2.01	1 000
53 ~ 61	5 500	4.0 ~ 4.6	3.7 ~ 4.2	1.38 ~ 1.57	1 500
62 ~ 75	7 092 ~ 7 550	3.9 ~ 7.6	3.5 ~ 4.3	1.83 ~ 3.38	1 500
76 ~ 90	7 777 ~ 8 693	3.5 ~ 5.2	3.2 ~ 4.9	1.81 ~ 2.83	2 000
91 ~ 104	6 777 ~ 8 350	3.9 ~ 6.5	2.5 ~ 4.1	1.70 ~ 3.36	1 000
105 ~ 114	7 331 ~ 7 460	4.7 ~ 5.4	3.0 ~ 3.4	2.21 ~ 2.46	
115 ~ 119	8 167	5.2 ~ 6.0	2.7 ~ 3.1	2.67 ~ 2.96	
120 ~ 129	6 300 ~ 6 534	5.7 ~ 7.9	2.0 ~ 3.2	2.06 ~ 3.10	
130 ~ 136	7 260 ~ 8 032	6.3 ~ 7.8	2.1 ~ 2.6	2.87 ~ 3.54	

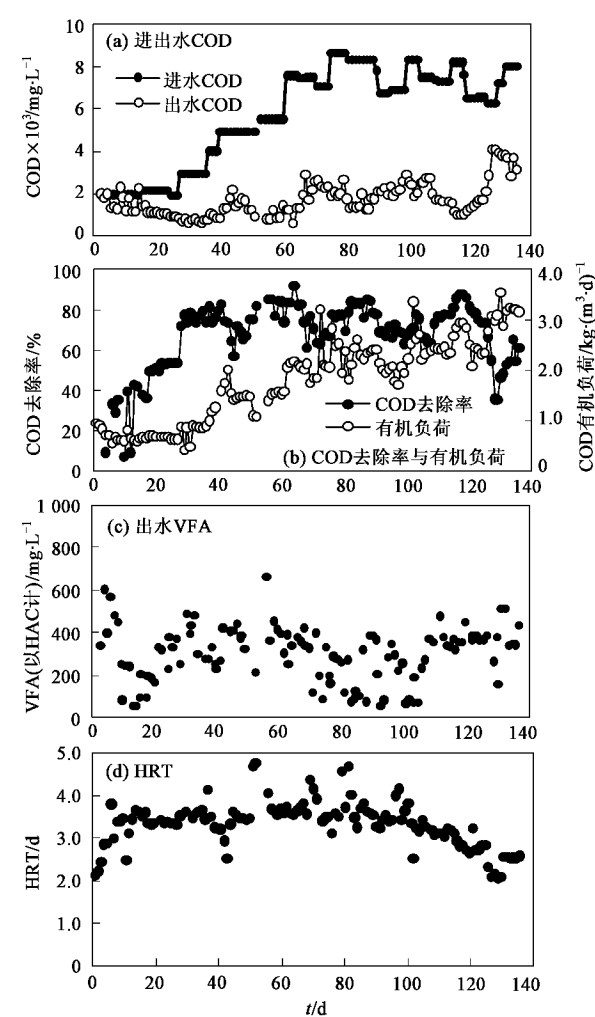


图 2 厌氧反应器的运行性能
Fig. 2 Running performance of the reactor

步提高负荷,葡萄糖的量保持不变,虽然每次提高进水 COD,都会引起去除率的小幅度降低,但从整体看,驯化后的反应器表现出较好的抗冲击负荷能力.

运行 62 d 后,废水不再稀释,原水直接加葡萄糖进入反应器, COD 去除率开始呈现下降趋势,到第 70 d 下降到 65%,并且此后的 1 周内没有明显的恢复趋势,因此提高葡萄糖的添加量(COD 由原来的 1 500 mg•L⁻¹ 提高到 2 000 mg•L⁻¹),以期提高去除率.此后,去除率一直维持在 75% 以上,系统运行稳定.这一现象表明投加葡萄糖作为共代谢基质可以很好地改善 PTA 废水的厌氧可降解性能.

第 91 d 和 103 d 逐渐降低葡萄糖的添加量,最后原水不添加葡萄糖直接进入反应器,可以看到 COD 去除率有一个明显的先降低后升高的趋势,同时 VFA 也相对于前期有所升高,反应器表现出一定的不适应.但是最终反应器内的微生物系统得以适应不添加葡萄糖的原水,去除率稳定在 75% ~ 80% .

本试验共进行了 136 d,实验的最后一个阶段(第 126 d 起),COD 有机负荷升到 3 kg•(m³•d)⁻¹,在第 126 d 试图将水力停留时间降低到 2.0 d, COD 去除率急剧下降到 50%,并且在此后的几天内没有恢复的迹象.随后,到 130 d 水力停留时间恢复到 2.5 ~ 3.0 d, COD 去除率迅速恢复到 60% 以上.因此,要保持较好的处理效果,此类废水的厌氧生物处理的水力停留时间应维持在 3.0 d 以上.

PTA 生产废水是由对二甲苯在醋酸钴和醋酸锰的催化作用下生产 PTA 的生产过程排水.这一过程中会产生一些中间产物和副产物,如苯酚和苯甲酸等物质一般分子量较大,多数对生物活动有抑制作用,不利于微生物的降解.其中,苯酚和对甲基苯甲酸均属于芳香族化合物,较难生物降解.在整个试验过程中,反应器内的 VFA 维持在较低的水平,没有

产生过高积累.而随着 HRT 的降低,VFA 的迅速降低也表明水解发酵阶段是该废水的厌氧降解反应的限速阶段.因此,此类废水的厌氧生物处理中可能因为必须保持一定的水力停留时间而无法达到较高的处理负荷.

废水的 pH 较低,pH 主要来源于 OH^- 碱度,因此对 pH 变化的缓冲能力比较差.启动初期需要投加较多的碱剂来增加缓冲能力,要维持出水在 7.0 以上,不加碱几乎是无法达到的.整个反应器的运行过程中,出水的 SS 一直很低,基本避免了普通厌氧反应器启动初期污泥严重流失问题.可以看到包埋固定化有利于在厌氧反应器内维持较高的生物量,加快厌氧反应器的启动.

2.2 反应器内的污泥量与微生物相的变化

反应器内包埋污泥颗粒中的微生物量以及微生物组成是评价包埋反应器启动是否成功的重要标志.本试验采用其他生产性 UASB 反应器内的厌氧絮状污泥进行固定化包埋作为本小试厌氧反应器的接种污泥,固定后包埋载体被切割机切割成边长为 3 mm 的立方小块.被包埋在载体内部的微生物能否顺利得到有机物、释放代谢产物并生长繁殖就成为本研究关注的问题.

扫描电镜照片(图 3)显示,用于接种的包埋污泥颗粒中仅仅能看到很少量的短小的杆状细菌[图 3(a)],生物量很低,活性较差.可能是由于原接种污

泥本身微生物量比较低,另一方面可能是因为本次包埋过程中使用的高分子材料和物化条件对细菌有着一定程度的杀伤作用而造成的.

运行到第 84 d,包埋颗粒的表面出现少量的丝状菌和杆菌[图 3(b)],相对于表面,内部只有很少量的杆菌[图 3(c)].表明包埋颗粒内的微生物经过对新的基质的适应期,正在逐步吸收有机物用于自身的生长和繁殖.同时可以观察到细菌集中生长于网状结构清晰可辨的部位,且颗粒内部的生物量明显少于表面,说明包埋颗粒的内部网络状的结构为微生物的生长代谢提供了物质交换的通道.但由于本研究中用到的包埋技术尚不成熟,包埋颗粒表面和内部均只能看到少量畅通有序的网道结构,大部分致密堆积的包埋体无疑将使包埋载体的传质速度受到限制.如果在以后的研究中能够通过提高材料的传质性能、结构均匀疏松程度和减小粒径来减小传质限制,包埋固定化的厌氧污泥将会进一步加快反应器启动速度.

反应器运行到 128 d,试验基本结束时,包埋颗粒的表面[图 3(d)]和内部有杆菌[图 3(e)]和球菌[图 3(f)]大量繁殖并占绝对优势.包埋颗粒内形成了相对复杂的生物系统,已经可以很好地利用 PTA 废水进行生长代谢和繁殖.同时,包埋颗粒中不同的生物相也表明厌氧包埋颗粒经历了复杂的生物驯化过程.

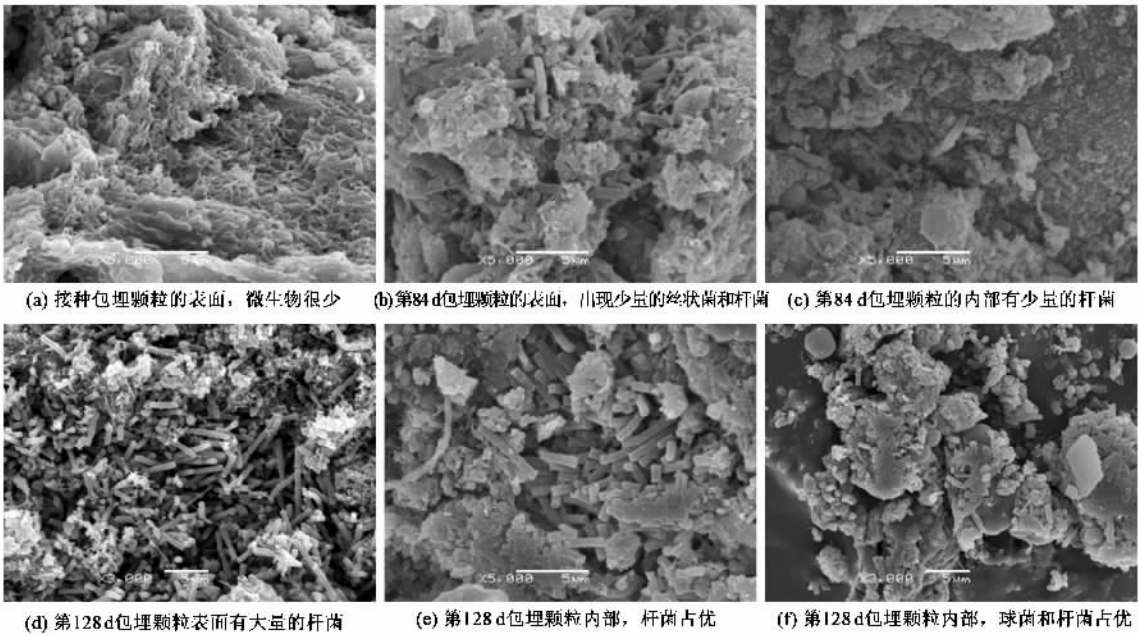


图 3 微生物相的变化

Fig.3 Changes of the microorganism morphology

2.3 胞外聚合物分析

胞外聚合物(EPS)是微生物在一定的环境条件下,在代谢过程中分泌的包围在微生物细胞壁外的高分子化合物^[14~16].EPS的主要有机成分是糖类和蛋白质,二者产生的 TOC 占总量的 70%~80%^[17].此外,还有核酸^[18~21]、脂类^[22]、腐殖酸、糖醛酸或氨基酸,以及无机成分^[23].EPS 可以在细胞外形成保护层,保护细胞免受外部环境的影响,同时,为饥饿环境中的细胞提供碳源和能量^[24,25].因此,EPS 可以对反应内部的微生物的生长状况及微生物的活动性起到很好的指示作用.研究显示^[26],环境条件如极端的温度变化,渗透冲击,毒物冲击都会刺激 EPS 的产生,以减轻环境压力.运行条件如过负荷^[27,28]、营养物质水平、基质种类的变化^[29]也会刺激微生物细胞产生 EPS.由于厌氧生物处理是由各种厌氧微生物协作完成的串联工序,微生物群落之间的不平衡生长无疑会导致后续降解环节的基质积累或匮乏,从而刺激该环节的工作微生物产生 EPS.因此,EPS 的含量能够间接地指示反应器内微生物群落的平衡增长和协调工作的情况.

本实验对不同阶段的包埋颗粒污泥的 EPS 变化进行分析.结果如图 4,接种包埋污泥的 EPS 含量($0.202\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$)很低.在运行的最初 12 d,EPS 含量迅速上升,其中蛋白质和多糖含量也都迅速上升.这些现象表明包埋颗粒污泥中的微生物正处于适应阶段.

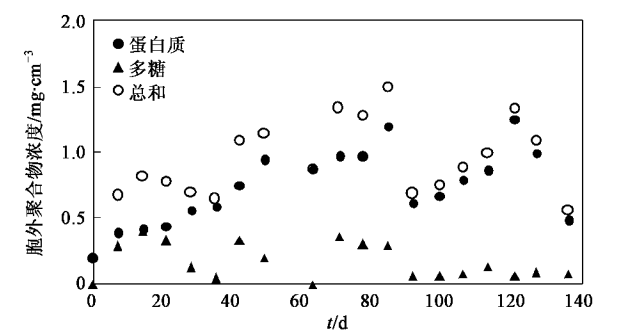


图 4 包埋颗粒中胞外聚合物的变化

Fig. 4 Variation of extracellular polymeric substances in the sludge

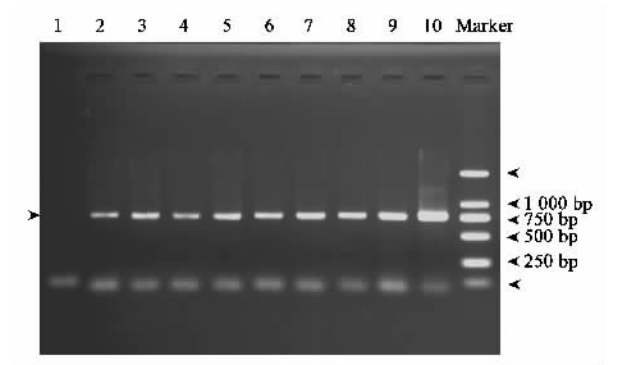
从第 13~26 d,EPS 总量稍有下降,蛋白质含量基本不变,多糖含量呈迅速下降的趋势.这说明微生物基本上已经适应新的环境.运行到第 28 d 加入葡萄糖提高负荷,EPS 含量急转升高.刚刚适应了新环境的微生物,受到环境条件的影响后,运行不稳定,EPS 浓度升高.一段时间后,多糖含量下降,蛋白质缓慢上升,说明微生物迅速适应新的环境条件.随着

反应器运行时间的增加,反应器内的微生物量达到了一定浓度,随后每次提高负荷对 EPS 的分泌有一定程度的刺激作用,但是从整体上看,反应器内的微生物表现出较好的耐冲击负荷能力.70 d 后,采用原水加葡萄糖直接进水,且负荷变动较为频繁,多糖有所波动但总体呈逐步下降的趋势,蛋白质呈直线上升趋势,反映微生物在继续适应没有葡萄糖的基质环境和新的负荷条件.

到第 90 d 以后,随着反应器运行条件的变化,虽然胞外聚合物总量有所波动,但多糖含量一直维持在很低的水平,表明反应器内微生物已经基本形成,且有着较强的耐冲击的能力.

2.4 产甲烷菌 DNA 分析

甲烷菌是厌氧生物处理过程中重要的微生物,它的生长情况决定有机物的厌氧分解能否进行彻底.本研究对包埋颗粒中微生物 DNA 进行了产甲烷菌 DNA 特异性 PCR 扩增和凝胶电泳.凝胶紫外线透射照片见图 5.对其中扩增条带亮度进行半定量分析表明,接种污泥中含有的产甲烷菌量较低,第 21 d 采样发现产甲烷菌比接种污泥略有提高.



泳道 1: 空白; 2: 种泥; 3: 第 21 d; 4: 第 35 d; 5: 第 49 d; 6: 第 70 d; 7: 第 84 d; 8: 第 99 d; 9: 第 115 d; 10: 第 127 d

图 5 产甲烷菌 DNA 扩增产物凝胶电泳图

Fig. 5 Gel electrophoresis of PCR amplifications of the methanogens DNA

在第 27 d 加入葡萄糖,改善了基质的厌氧可降解性.第 21~49 d,甲烷菌的增长有一定的波动,第 49~115 d,随着水质的变化,产甲烷菌的数量持续增长.第 127 d 可以看出产甲烷菌增长到较高的水平,结合观察到产气连续且较均匀,说明产甲烷菌已经比较适应废水,生物群落进入一个稳定的增长和代谢阶段.

3 结论

(1)采用包埋固定化厌氧生物反应器处理 PTA 废水.反应器经过近 136 d 的运行,在 COD 有机负荷

为 $3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 水力停留时间为 $3 \sim 4 \text{ d}$ 的运行条件下, PTA 废水的 COD 去除率可以达到 $75\% \sim 85\%$, 且系统具有比较好的稳定性和抗冲击能力。

(2) 投加葡萄糖作为共代谢基质可以改善 PTA 废水的厌氧可降解性能从而提高厌氧反应器的处理能力, 加快厌氧反应器的启动。

(3) 通过扫描电镜照片可以清楚直观地看到包埋颗粒的内部微生物相的变化。虽然载体在一定程度上限制了传质速度, 但仍然可以很好地保持反应器内的生物量。反应器运行 136 d 以后细菌数量和形态都发生了很大变化, 杆菌和球菌大量繁殖并占绝对优势。

(4) 从 EPS 含量的变化、特异性产甲烷菌的 DNA 片段的 PCR 扩增以及凝胶电泳照片分析, 可以清晰地观察到厌氧反应器启动过程中包埋颗粒内的厌氧微生物群落逐步适应新的基质和产甲烷菌增殖的过程。

参考文献:

- [1] 胡纪萃. 废水厌氧生物处理理论与技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003. 16-17.
- [2] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 1-10.
- [3] 廖雪义. 固定化微生物捷径脱氮的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2004. 41-44.
- [4] 宋忠喜. 短程硝化生物脱氮与反硝化除磷研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2006. 61-63.
- [5] 龙峰. 超滤膜-固定化细胞生物反应器处理 LAS 废水的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2002. 69-70.
- [6] 唐宁. 内聚营养源 SRB 污泥固定化技术处理高浓度含锌废水[D]. 长沙: 中南大学, 2004. 69-71.
- [7] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 509-519.
- [8] Kuba T, Furumai H, Kusuda T. Discussion on the extraction methods of extracellular polymer [J]. *Proc Environ Eng Res*, 1992, **29**: 114-116.
- [9] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with the folin phenol reagent [J]. *J Biol Chem*, 1951, **193**: 265-275.
- [10] Roe J H. The determination of sugar in blood and spinal fluid with anthrone reagent[J]. *Biol Chem*, 1955, **212**: 335-343.
- [11] Roe J H. The determination of dextran in blood and urine with anthrone reagent[J]. *Biol Chem*, 1954, **208**: 889-896.
- [12] Kageyama K, Komatsu T, Suga H. Refined PCR protocol for

- detection of plant pathogens in soil [J]. *J Gen Plant Pathol*, 2003, **69**: 153-160.
- [13] Zhou W, Koji K, Li F, *et al.* Monitoring of microbiological water quality by real-time PCR [J]. *Environmental Technology*, 2007, **28**: 545-554.
 - [14] Morgan J W, Forster C F, Evison L, *et al.* A Comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludge[J]. *Water Res*, 1990, **24**(6): 743-753.
 - [15] 徐红亮, 吴小鹰, 郑平. 胞外聚合物及其对废水生物处理的影响[J]. *环境科学与技术*, 2005, **28**(增刊): 121-122.
 - [16] Jia X S, Fang H P, Furumai H. Surface charge and extracellular polymer of sludge in the anaerobic degradation process[J]. *Wat Sci Technol*, 1996, **34**(5): 309-316.
 - [17] Urbain V, Block J C, Manem J. Bioflocculation in activated sludge a analytic approach[J]. *Water Res*, 1993, **27**(5): 829-838.
 - [18] Frølund B O, Palmgren R, Keiding K, *et al.* Extraction of extracellular polymeric substances from activated sludge using a cation exchange resin[J]. *Water Res*, 1996, **30**(8): 1749-1758.
 - [19] Dignac M F, Urbain V, Rybacki D, *et al.* Chemical description of extracellular polymers Implication on activated sludge floc structure [J]. *Water Sci Technol*, 1998, **38**(8-9): 45-53.
 - [20] Vallom J K, Mc Cloughlin A J. Lysis as a factor on sludge flocculation[J]. *Water Res*, 1984, **18**(11): 1523-1528.
 - [21] Nishikawa S, Kuriyama M. Nucleic acid as a component of mucilage in activated sludge[J]. *Water Res*, 1968, **2**(11): 811-812.
 - [22] Goodwin J A S, Forster C F. A further examination into the composition of activated sludge surfaces in relation to their settlement characteristic[J]. *Water Res*, 1985, **19**(4): 527-533.
 - [23] Gehr R, Henry J G. Removal of extracellular material techniques and pitfalls[J]. *Water Res*, 1983, **17**(12): 1743-1748.
 - [24] Benetti A D. Composition, fate and transformation of extracellular polymers in wastewater and sludge treatment process[D]. Faculty of the Graduate School of Cornell University, 2000.
 - [25] 倪丙杰, 徐得潜, 刘绍根. 污泥性质的重要影响物质——胞外聚合物(EPS)[J]. *环境科学与技术*, 2006, **29**(3): 108-110.
 - [26] 余萍, 于鑫, 耿启宏, 等. 废水生物处理出水中溶解性微生物产物的形成机制与特征[J]. *环境污染与防治*, 2006, **28**(5): 352-355.
 - [27] Zhou W, Imai T, Ukita M, *et al.* Effect of loading rate on the granulation process and granular activity in a bench scale UASB reactor[J]. *Bioresource Technol*, 2007, **98**: 1386-1392.
 - [28] Zhou W, Imai T, Ukita M, *et al.* Triggering forces for anaerobic granulation in UASB reactors[J]. *Process Biochem*, 2006, **41**: 36-43.
 - [29] Kuo W C, Parkin G F. Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment molecular weight distribution and nickel-chelating properties[J]. *Water Res*, 1996, **30**: 915-922.