毕 贞,宋 歌,黄 勇.胞外聚合物在吸磷/释磷过程中的作用机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6602-6616.
Bi Z, Song G, Huang Y. The role of extracellular polymeric substances in phosphorus adsorption processes [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6602-6616.

胞外聚合物在吸磷/释磷过程中的作用机制

毕 贞[1,2],宋 歌[1],黄 勇[1,2*] (1.苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏 苏州 215009；2.城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室,江苏 苏州 215009)

摘要：尽管生物除磷系统和生物膜磷富集系统的长期研究结果已证实了胞外聚合物(EPS)的重要作用,然而对其在吸磷/释磷过程中的作用机制,尤其是围绕 EPS 是否具有独立于细胞吸磷/释磷的能力,以及 EPS 中是发生生物化学反应还是物理化学沉淀作用这两方面尚存在争议. 本文综述了现有 EPS 吸磷/释磷作用机制相关研究的主要成果,并基于磷及其化合物在环境中的迁移转化特性,结合近年来在序批式生物膜去除富集磷系统中所观察到的重要现象,对 EPS 吸磷/释磷作用机制提出了新的假说:即氧化还原条件调控下,磷的结合/固定与离解/迁移的物理化学过程,是 EPS 在生物吸磷/释磷过程中的主导性作用机制,而磷在 EPS 与溶液间的迁移过程主要受扩散的支配.利用新假说,可以清晰地描述磷在 EPS 与溶液间的迁移转化过程,澄清文献中的相关争议和质疑,为阐释生物除磷过程中 EPS 的作用提供了新的理论视角.

关键词：胞外聚合物；聚磷菌；磷迁移与转化；生物除磷；生物膜
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6602-15

The role of extracellular polymeric substances in phosphorus adsorption processes.

BI Zhen[1,2], SONG Ge[1], HUANG Yong[1,2*] (1.School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China；2.National and Local Joint Engineering Laboratory of Municipal Sewage Resource Utilization Technology, Suzhou 215009, China).

China Environmental Science, 2025,45(12)：6602~6616

Abstract：Although long-term studies on enhanced biological phosphorus removal systems and biofilm-based phosphorus enrichment processes have established the crucial involvement of extracellular polymeric substances (EPS), the mechanisms by which EPS participate in phosphorus uptake and release remain debated. Key points of contention include whether EPS exhibit independent phosphorus sequestration and release capabilities distinct from cellular metabolic activities, and whether biochemical reactions or physico-chemical precipitation processes dominate within EPS. This review summarizes major findings from previous research on phosphorus uptake and release mechanisms mediated by EPS. Based on the transport and transformation behavior of phosphorus and its compounds in environmental systems, as well as critical phenomena recently observed in sequencing batch biofilm reactors for phosphorus removal and enrichment, a new hypothesis is proposed: under redox-regulated conditions, the dominant mechanism of EPS in biological phosphorus cycling involves physico-chemical processes of binding/fixation and dissociation/mobilization, while phosphorus migration between EPS and the aqueous phase is primarily diffusion-driven. This hypothesis offers an integrated framework for explaining phosphorus translocation and transformation between EPS and the solution, helps to reconcile existing controversies and unanswered questions in the literature, and provides a novel theoretical basis for understanding the role of EPS in biological phosphorus removal processes.

Key words：extracellular polymeric substances (EPS)；polyphosphate-accumulating organisms (PAOs)；phosphorus migration and transformation；biological phosphorus removal；biofilm

城市污水中的磷是一种宝贵的可再生资源,其回收利用对缓解全球磷矿资源短缺和防治水体富营养化具有重要意义.目前从城市污水中回收磷主要采用侧流回收模式,即在主流污水处理系统中利用常规的强化生物除磷(EBPR)活性污泥污水处理工艺将磷去除并转移至污泥中,再从系统产生的富磷剩余污泥(侧流)中提取回收磷.这种模式存在提取步骤多、磷回收率低等问题,不利于从城市污水中高效回收磷.近年来,基于序批式生物膜系统的同步去除富集磷工艺引起学术界广泛关注.其工艺原理是利用聚磷生物膜的吸磷/释磷作用,在好氧阶段将污水中的磷吸收到生物膜中,在厌氧阶段则将生物膜中的磷释放到回收液中,通过反应器的好氧/厌氧交

收稿日期：2025-05-20
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51938010)
* 责任作者, 教授, yhuang@mail.usts.edu.cn

替运行,在主流污水处理系统中同步实现磷的去除与富集[1-3].这一工艺流程简单、磷回收效率高、有机碳消耗量少并且污泥产量极少,颇具应用前景.在此工艺研发的早期,为了强化聚磷微生物(PAOs)的释磷效果,研究者通过投加高浓度碳源或者延长厌氧水力停留时间的策略[4-7],但这增加了运行成本.随后的研究发现,通过提高生物膜蓄磷量手段,可以在"低碳源投加"条件下获得与"高碳源投加"相同甚至更高的磷释放浓度[8-9].这一发现为实现低碳源条件下磷的高倍富集提供了新的技术途径,同时也对传统的生物除磷理论提出了质疑和挑战.依据传统的以 PAOs 细胞代谢为核心的生物除磷理论,磷的吸收/储存机制以及厌氧释磷与碳源利用紧密关联,且遵循特定的化学计量关系[10-11].因此,磷的释放量受限于可利用的碳源量.有关生物除磷的研究表明,除了 PAOs 细胞的吸磷/释磷作用之外,胞外聚合物(EPS)在生物除磷中也发挥了重要作用[12].EPS 作为微生物聚集体的重要组成部分,其化学组成和空间结构为磷的转化和储存提供了环境.上述发现很可能与 EPS 在生物膜吸磷/释磷过程所发挥的作用密切相关.尽管文献中对 EPS 在生物除磷过程的重要作用有大量证据并形成了广泛共识,但对其作用机制仍存在诸多争议,至今并未形成清晰的认知和共识.总体而言,文献中的观点主要在两个重要问题上存在疑惑和争议:一是 EPS 是否能独立于细胞进行主动的吸磷/释磷?二是 EPS 中是发生了聚磷合成/分解的生化反应,还是发生了磷的化学沉淀等物理化学反应?尤其是这两者在吸磷/释磷过程中发挥了怎样的作用,迄今为止的文献并未给出完整清晰的阐释.

基于此,本文综述了现有微生物胞外聚合物 EPS 在吸磷/释磷过程中作用及其机制研究的主要成果,基于磷及其化合物在环境中的迁移转化特性,结合近年来在序批式生物膜去除富集磷系统中所观察到的重要现象,对 EPS 吸磷/释磷作用机制提出了新的假说,旨在完善现有生物除磷理论,为城市污水中磷的高效去除和回收技术提供理论支撑.

1　EPS 在生物吸磷/释磷过程中的重要作用

EPS 是存在于微生物细胞外部的黏性物质,主要来源于微生物的代谢产物、衰亡自溶产物,以及从污废水中吸附的有机物等[11,13].根据与细胞的结合方式,EPS 可分为结合型和可溶性两类:结合型 EPS 包裹细胞表面,可溶性 EPS 则微弱结合或溶于溶液.结合型 EPS 进一步可分为紧密结合型(TB-EPS)和松散结合型(LB-EPS),前者与细胞表面紧密稳定结合,后者呈松散黏液层状[14].EPS 不仅在微生物聚集[15]、碳源/营养保存[16]和细胞保护[17-19]中发挥多种功能、也在生物吸磷/释磷过程中起到重要贡献.

在生物除磷系统中,EPS 是活性污泥磷储存的主要场所,其中的含磷量甚至高于细胞的含磷量.对 EPS 中磷含量的定量研究揭示了不同系统间的显著差异.在活性污泥的研究中,采用阳离子交换树脂(CER)法提取 EPS 的结果显示,在好氧末期,EPS 对污泥总磷(TP)积累的贡献率约为 6.6%~13%[20-22].Wang 等[23]通过加热法提取了序批式颗粒污泥反应器内的 EPS,其中磷含量占污泥总含磷量的 30%;采用超声波法和 CER 法提取活性污泥中 LB-EPS 和 TB-EPS,发现 LB-EPS 与 TB-EPS 中磷含量分别占污泥总含磷量的 4.67%~14.5%与 47.12%~56.83%[24],部分研究发现 EPS 结合的总磷含量占污泥总磷含量可以超过 50%[25-27].在反硝化除磷系统中观察到生物絮体中绝大部分的磷都储存于 EPS 中,其中 TB-EPS 中含磷量占比达到 60%~80%, LB-EPS 的含磷量为 4%~10%,细胞含磷量最大仅为 34%[28];在序批式同步去除富集磷生物膜系统中,EPS 中的磷储量更高,可达到生物膜含磷量的 50%~79.0%[29-31].

与活性污泥相比,生物膜(包括颗粒污泥)系统通常具有总磷含量,即“高蓄磷量”特征.通过现有文献分析不难发现,性能良好的 EBPR 污泥的磷含量通常在 47.06~49.72mg/g VSS[20];生物膜磷富集系统则能达到更高水平,其磷含量可超过活性污泥数倍[10,29],其厌氧释磷浓度可达到 150~250mg P/L[9,29].这种“高蓄磷”特征暗示在此情况下 EPS 可能扮演了超越传统细胞代谢理论的核心角色.从 EPS 比磷含量(mg/mg-EPS)角度分析,活性污泥单位质量 EPS 的最大总磷含量相对较高(0.09~0.35mg/mg-EPS),而颗粒污泥(0.024~0.071mg/mg-EPS)和富集磷生物膜(0.14~0.29mg/mg-EPS)的比磷含量则相对较低(表 1).因此,尽管颗粒污泥和生物膜 EPS 的比磷含量可能不及活性污泥,但其较高的总 EPS 含量导致 EPS 整体对总磷积累的贡献率反而更为显著.例如,颗粒污泥 EPS 对总磷积累的贡献率据报道可达

19%~47%[23,27],而富集磷生物膜系统的贡献率更高,可达 50%~86.58%[29-31].

不同研究中 EPS 与细胞中总磷含量的相对大小差异显著,这可能与污泥源、有机负荷、污泥龄、溶解氧、pH 值等多种因素有关,同时 EPS 的分离和提取方法不同也是影响测定结果的重要因素[32].目前普遍采用的 EPS 提取技术有物理法(包括超声法、离心法和加热法)、化学法(NaOH/甲醛提取、EDTA 提取法、阳离子交换树脂提取)和生物酶法(蛋白酶/多糖酶处理)[33].原位测定需要保持酶的原始状态和位置,而提取过程可能会导致细胞破裂、内容物外渗,或改变 EPS 和生物膜的三维结构,使得酶与底物的接触方式改变,或者某些辅助因子丢失,从而影响活性.化学提取法和生物酶法都受到环境 pH 值和温度的显著影响:pH 值直接影响提取剂的效能(如阳离子交换树脂 CER 的效率受 H^+浓度影响),大部分生物除磷系统的 EPS 是在低 pH 值条件下进行提取,能有效溶解与金属离子(如 Ca^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+})结合的磷酸盐(如磷酸钙、磷酸铁/铝沉淀),提高总磷的提取率,但同时可能导致部分有机磷(如磷酸单酯、多聚磷酸盐)水解为正磷酸盐,使得测定的有机磷含量偏低,无机磷含量偏高.低温(4℃)或室温(20~ 25℃)提取可以最大程度抑制微生物活性和酶活性,防止提取过程中由于 EPS 降解导致的有机磷矿化、多聚磷酸盐水解问题,但是对某些紧密结合的磷(特别是金属沉淀)提取效率可能较低.也有研究者采用加热的 ESTA 法进行提取,可能会破坏 EPS 结构、溶出部分金属磷酸盐、蛋白质复合物,导致磷含量结果偏高[34-35].

相较于 PAOs 细胞内主要以长链聚磷酸盐(poly−P)形态储存磷, EPS 中磷形态更加复杂和多样,主要包括正磷酸盐(ortho−P)、聚磷(poly−P)、焦磷酸盐(pyro−P)和有机磷、磷单质[36-37].在不同研究中,不同形态的磷含量差异显著.部分研究结果表明 ortho−P 是 EPS 中的主要磷形态,占比可达 89%~94%[38].但 Zhang 等[21-22]在 EBPR 系统中借助^{31}P 核磁共振(NMR)波谱分析发现,在厌氧−好氧循环过程中,EPS 中 poly−P 和 pyro−P 的含量显著高于 ortho−P.与普通活性污泥的 EPS 相比,EBPR 污泥 EPS 中的磷形态也有所差异,在 FITR 光谱分析中出现了明显的 P−O 特征峰,表明 EPS 中存在含量丰富的 pyro−P[21,39-40].此外,由于 EPS 富含大量电负性功能基团,如羧基、磷酸基团 ,易于吸附水体中带正电的金属阳离子(如 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}等)[41],因此 EPS 中磷含量及磷形态很大程度上受到环境中金属离子强度的影响,尤其是 ortho−P、poly−P 等无机磷与金属离子的沉淀/络合作用[42-43].正是基于金属离子与含磷基团的配位化学特征,有研究者提出了 EPS 吸磷/释磷作用的“物化沉淀”假说(下文 3.3).

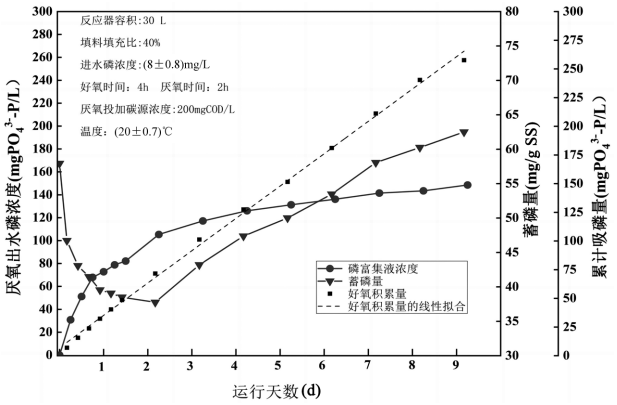


图 1 生物膜吸磷/释磷的行为特征曲线[45]

Fig.1 The behavior characteristic curve of phosphorus adsorption and desorption by biofilms[45]

在 EBPR 生物除磷系统中,随着好氧条件和厌氧条件的交替,EPS 中含磷组分及其含量也呈现周期性变化[44],这与细胞内的磷转化规律相似.Wang 等[23]研究发现,好氧阶段结束后,PAOs 细胞和 EPS 中的含磷量同步上升,EPS 中约 44.5%的磷以 ortho−P 形态存在;厌氧条件下,随着细胞内 poly−P 分解为 ortho−P 并释放到胞外,EPS 中 ortho−P 含量也同步下降越 6.5%,总磷含量减少.在本课题组所开展的序批式同步去除富集磷生物膜系统研究中,EPS 磷含量动态变化现象体现得更为明显:在一个厌氧−好氧周期内,EPS 中总磷含量变化幅度是细胞内总磷量变化的 1~6.4 倍[29-30].研究还观察到,在磷富集周期(即从更换新的富集液开始直至其中磷浓度不再上升,为一个富集周期)初始,存在明显的富集液磷浓度快速上升阶段.此时生物膜吸磷量小于释磷量,导致蓄磷量明显下降,表现为快速释磷特征;当蓄磷量下降到某一最低值后,又开始缓慢回升.与之相对应,富集液磷浓度表现为缓慢上升,呈现出缓慢释磷特征.此时,生物膜吸磷量大于释磷量、导致蓄磷量逐渐上升,高生物膜蓄磷量推动富集液磷浓度不断提高,直至

某一峰值[29,45].这种在一个磷富集周期内,磷富集液浓度和生物膜蓄磷量的动态变化,称之为生物膜吸磷/释磷的行为特征(图 1).在上述生物膜厌氧释磷的动态过程中,碳源消耗量与磷的释放量并不遵循固定的比例关系,即无论是在快速释磷阶段还是缓慢释磷阶段,碳源消耗量并未随磷释放量的变化而变化,而是保持相对稳定.综上,生物膜吸磷/释磷的行为特征显然既不是由于在磷富集周期内 PAOs 的生物量变化所致,也不是由于 PAOs 的吸磷/释磷特性变化所致,只有可能是生物膜中 EPS 在吸磷/释磷过程中所起作用的结果.研究结果表明,生物膜蓄磷量的提高促进了磷富集液浓度的提升,从而使系统可以在低碳源投加条件下获得与高碳源投加相同甚至更高的磷释放浓度.

上述在生物除磷系统中获得的 EPS 与 PAO 细胞相对含磷量、磷的迁移量、磷的组成与形态及其在不同的好氧/厌氧条件下的动态变化,都明确显示出 PAOs 并非生物除磷过程中唯一的作用主体,EPS 在生物吸磷/释磷过程中也扮演着重要的角色.近年来在序批式生物膜同步去除/富集磷工艺系统中的新研究进展,尤其是提高生物膜蓄磷量对厌氧释磷的强化作用以及生物膜吸磷/释磷行为特征的发现,为 EPS 在生物吸磷/释磷过程中具有重要作用提供了新的有力证据.

然而 EPS 所起的重要作用是通过什么途径实现的,通过何种物理/化学或生物反应发挥了作用,现有研究对 EPS 在生物吸磷/释磷过程中的作用机制存在不同解释,下文对主要观点及其存在的问题进行了概述.

表 1　EPS 储存 P 的贡献

Table 1　Contribution of EPS to P storage

系统/污泥类型	EPS 提取方法	EPS 中最大单位质量 TP 含量(mg P/mg EPS)	EPS 含量 (mg/gSS)	对污泥/生物膜 TP 积累的贡献(%)	参考文献
EBPR 活性污泥	CER	0.09	47.06~49.72 (VSS)	13	[20]
EBPR 活性污泥	CER	–	–	6.6~10.5	[21]
EBPR 活性污泥	CER	0.35	14.65~24.20 (VSS)	6.4~7.3	[22]
EBPR 活性污泥	热提取	0.25	124~143 (VSS)	22~47	[23]
SBR 活性污泥	超声/CER	–	–	LB: 4.67~14.5; TB: 47.12~56.83	[24]
活性污泥	超声波-CER 法	–	–	34~57	[25]
EBPR 颗粒污泥	甲醛-NaOH	0.024	159.3~427.1 (VSS)	19~44	[26]
EBPR 颗粒污泥	热提取	0.071	229.41 (VSS)	45.4	[27]
SBR 颗粒污泥	热提取	–	–	30	[27]
DPR 活性污泥	改进热提取	–	–	LB: 4~10; TB: 60~80	[28]
序批式同步去除富集磷生物膜	CER	–	–	69.2~79.0	[29]
序批式同步去除富集磷生物膜	CER	0.29	99~155	50~77.0	[30]

2　EPS 在生物吸磷/释磷中作用机制的研究进展

目前,关于 EPS 在生物吸磷/释磷过程中的作用机制主要有三种观点:观点一认为 EPS 自身并无吸磷/释磷的作用,磷在其中的迁移、转化是依赖细胞的吸磷/释磷行为实现的,EPS 仅作为细胞与液相主体间物质扩散的介质或通道,储存和截留部分磷.第二种观点认为 EPS 中存在能够催化 poly-P 合成与分解的胞外酶,实现 poly-P 在胞外的生物转化过程.第三种观点认为 EPS 中发生了生物诱导的矿化沉淀,形成了结合在 EPS 中的矿化磷复合物.

2.1　细胞主导假说

此类观点认为生物的吸磷/释磷行为是由细胞主导完成的,EPS 并不能独立于细胞主动进行吸磷/释磷作用,而是作为磷在液相与细胞间的迁移所必经的介质或通道,起到保留和储存磷的作用.许多研究者用这一假说解释了生物絮体 EPS 中含磷量丰富的现象[20,46-53].

在 EBPR 活性污泥系统中, EPS 中的含磷量占生物絮体总蓄磷量的 15.7%~93.58%不等.Zhang 等[22]系统研究了在厌氧-好氧周期中磷在细胞、EPS 和溶液间的动态迁移与转化,经过好氧阶段,液相中

的 ortho-P 被污泥吸收,其中细胞中总磷含量由 63.1mg/g-SS 升高至 87.85mg/g-SS; EPS 中总磷含量由 0.93mg/g-SS 升高至 6.79mg/g-SS(约占污泥总磷的 5%~9%).经过厌氧处理,伴随着 poly-P 的分解与释放,细胞与 EPS 中 poly-P 的平均链长均缩短,EPS 中的磷以 poly-P 和 pyro-P 为主,推测是由于 poly-P 和 pyro-P 的分子量较大,与 EPS 亲和性更高,易被 EPS 吸附或拦截,而 ortho-P 更容易穿过 EPS 被释放到溶液.基于在厌氧、好氧交替环境下,EPS 中总磷含量、磷形态、平均链长等现象的周期性变化现象,以细胞主导、结合 EPS 作用的 PAOs 代谢模型为(图 2):在厌氧阶段,PAOs 利用细胞内储存的糖原和长链 poly-P 降解产生的 ATP 吸收溶液中的 VFAs 并将其储存为 PHA, ortho-P 由细胞释放经 EPS 最终进入溶液.在好氧条件下,PAOs 以储存的 PHA 为能量来源,经由 EPS 将溶液中的 ortho-P 吸收到细胞中,合成 poly-P.此外,细胞自溶也会导致胞内 poly-P 释放到 EPS 中, 这一过程还伴随着长链 poly-P 向短链 poly-P 的转化[22] .

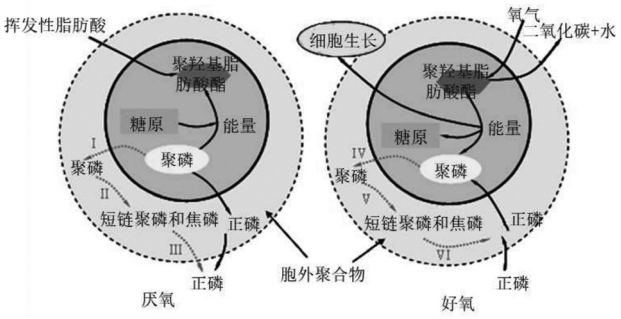


图 2 结合 EPS 的 EBPR 代谢模型[22]

Fig.2 EBPR metabolic model incorporating EPS[22]

在该模型中,生物吸磷/释磷作用是由细胞主导完成的,EPS 的蓄磷特性是细胞吸磷/释磷作用的结果呈现.然而该假说并未对 EPS 中 poly-P 的合成与分解现象给予地解释,尤其是 poly-P 合成与分解所需的能量来源以及胞外酶在这一过程中是否起到作用.

2.2 酶促反应假说

“酶促反应”假说是基于 EPS 中存在胞外酶的现象而提出的,该假说认为 EPS 中发生了由多聚磷酸激酶(PPK)和外多聚磷酸酶(PPX)催化的 poly P 合成与分解,因此 EPS 直接参与了生物吸磷/释磷过程.

在 Akiyama 等[54]、Hill 等[55]和 Lichko 等[56]在早期研究中就发现,在 EPS 外部的溶液环境中只检测到了 ortho-P,没有检测到 poly-P.这表明 poly-P 的降解主要发生在 EPS 内部,或者释放到主体溶液之前就被快速降解.Li 等[57]在分析 LB-EPS 和 TB-EPS 中磷化合物组分和含量的过程中进一步发现,在好氧阶段 TB-EPS 中截留的 K^+/Mg^{2+}-ortho-P 会合成长链的 K^+/Mg^{2+}-poly-P 化合物;在厌氧条件下,EPS 中的长链 K^+/Mg^{2+}-poly-P 化合物又会分解为短链 poly-P 和 ortho-P,这一过程伴随着 K^+和 Mg^{2+}离子的释放;上述过程被推测是 EPS 中的 PPK 与 PPX 酶催化完成的(图 3).Long 等[58]提出了基于 EPS 酶促反应的 PAOs 代谢模型(图 4),是“酶促反应”假说的代表性研究成果. 该模型详细描述了酶促反应下细胞、LB-EPS 和 TB-EPS 中磷的转化与迁移过程:在厌氧阶段,细胞中的 ortho-P 释放至 TB-EPS 中,而 TB-EPS 中的长链 poly-P 经 PPX 酶水解为短链 poly-P 后进一步水解为 ortho-P 或直接水解为 ortho-P 经 LB-EPS 释放至溶液中;在好氧阶段,溶液中的 ortho-P 经 LB-EPS 后进入 TB-EPS 通过 PPK 酶合成 poly-P,部分 ortho-P 进入细胞中.

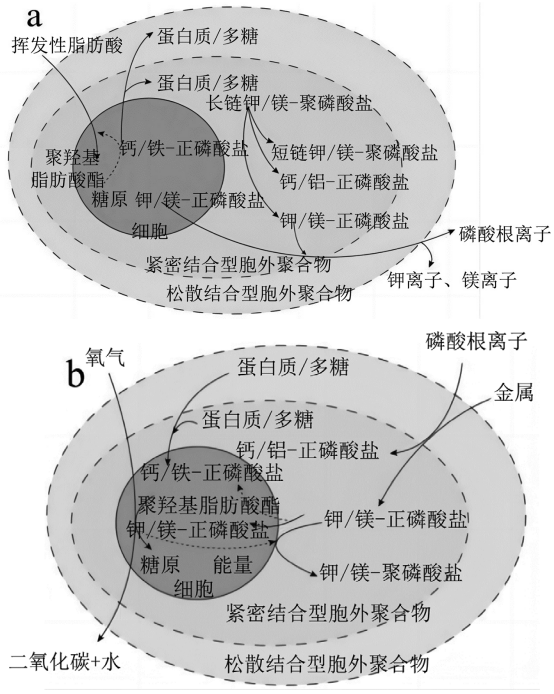


图 3 考虑 TB-EPS 和 LB-EPS 作用的 EBPR 代谢模型[57]

Fig.3 Supposed metabolic model for enhanced biological phosphorus removal (EBPR) with a consideration of the roles of TB-EPS and LB-EPS[57]

(a)厌氧条件;(b)好氧条件

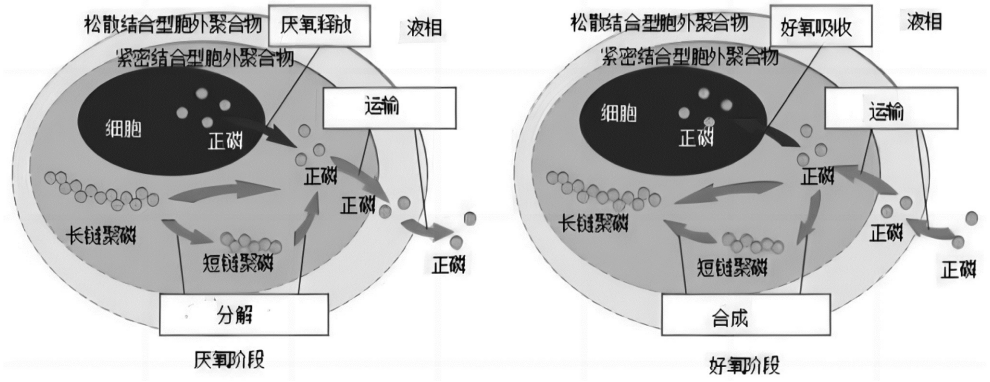


图 4　结合 EPS 的 EBPR 代谢模型[58]

Fig.4　EBPR metabolic model incorporating EPS[58]

“酶促反应”假说的核心观点是认为 EPS 中存在能够催化 ortho-P 和 poly-P 相互转化的 PPK 酶和 PPX 酶,然而关于这些胞外酶的来源目前并未达成共识.部分学者认为胞外酶可能是由细胞分泌后裂解渗漏到 EPS 中的;还有学者认为胞外酶是在 EPS 中原位合成的.Allison 等[59]基于细胞能量代谢的角度分析,指出细胞外 poly-P 合成过程需要大量能量,在缺乏相应能量回报的情况下,微生物合成胞外酶的可能性较小.近期, Ni 等[60]在序批式同步去除富集磷生物膜系统中对 EPS 中的胞外酶活性进行测定,但并未检测到 PPK 酶和 PPX 酶的活性.因此,EPS 中是否存在 poly-P 合成与分解的“酶促反应”仍难以定论,缺乏有力地实验证据.

综上,当前理论在解释 poly-P 的水解和合成过程中涉及的具体酶系统和能量代谢机制方面还有不足,EPS 中是否可以发生酶促作用下的 poly-P 分解与合成需要更多实验证据的支持.

2.3　物化沉淀假说

物化沉淀假说认为,EPS 通过其电负性官能团(羧基、磷酸基、羟基)的静电吸附、配位络合及金属离子桥接作用,高效吸附金属阳离子并直接/间接固定磷酸盐,这种双重作用使其成为生物吸磷/释磷过程的核心媒介,实现磷的存储与固定(图 5).由于 EPS 携带了多种电负性官能团(如羧基、磷酸基和羟基等),既可以直接结合带正电的磷酸根[61],也可以吸附金属阳离子再通过金属离子介导的物化沉淀过程间接吸附磷酸盐[62-64] .在中性条件下,EPS 吸附的金属阳离子可与磷酸盐反应生成难溶磷酸盐沉淀(如 $FePO_4$、$AlPO_4$).金属离子与含磷基团(主要是磷酸盐,包括无机磷酸盐和有机磷化合物)的配位作用是其重要的化学特征之一.这种配位作用的存在可能通过固态核磁共振谱(^{31}P NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等多种实验技术获得证据,比如:XPS 光谱分析显示,当磷酸盐中的氧原子与金属离子发生配位时,磷原子周围的电子云密度会发生变化,导致结合能发生位移;FTIR 分析结构显示游离磷酸盐(如 HPO_4^{2-}、PO_4^{3-})的 P-O 反对称伸缩振动通常在 1000~1100cm^{-1} 范围,当其与金属离子配位后,该峰会向低波数方向移动 10~ 50cm^{-1}.X 射线吸收精细结构(EXAFS)技术可以提供最直接的局部结构证据(键长、配位数),并以此区分金属离子与磷的配位化学结合类型(如外层络合或内球络合):在水铁矿表面形成的络合物中,Fe K- edge EXAFS 表征显示 Fe-P 原子间距约为 3.25Å[65],这表明磷酸盐与铁(氧)氢氧化物的结合属于内球络合;相比之下,Ca K-edge 和 Mg K-edge EXAFS 由于其较低的吸收边能量会导致 X 射线被水和有机基质强烈吸收,且荧光产额低,共同导致信噪比极差,通常难以直接、明确地检测到 Ca-P 或 Mg-P 配位壳层[66].研究推测 Ca^{2+}/Mg^{2+}可能通过“阳离子桥”作用,在连接 EPS 羧基和磷酸盐形成磷颗粒物的过程中起到关键作用.但是目前在生物 EPS 中直接利用 EXAFS 技术来解析金属离子与磷配位类型和机制的研究鲜有报道.

根据“物化沉淀”假说,EPS 在磷的吸附、释放、迁移和转化过程中起着关键作用.这一过程涉及金属离子的参与,以及磷在细胞、EPS 与溶液之间的循环.EPS 在此过程中表现出多重功能,包括充当离子屏障、螯合剂和沉淀位点.在 ortho-P 被细胞吸收与释放的过程中伴随着 Mg^{2+}和 K^+的同向迁移,而 Ca^{2+}则呈反向迁移[23,67-68],但是金属阳离子与 ortho-P 的

比例并不固定[51],表明 EPS 的含量及其组成会显著影响其结合磷的能力[19,23,69].

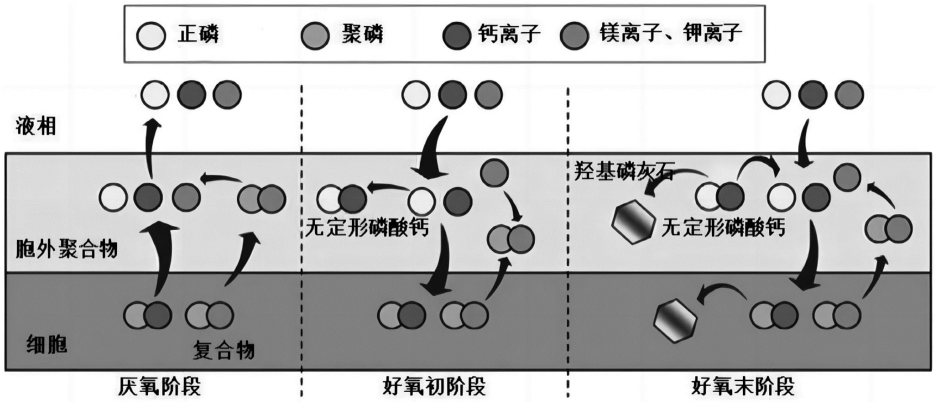


图 5 EBPR 污泥中 P 的迁移和转化过程中 P 与物质之间的相互作用[42]

Fig.5 P-mental interactions during P transportation and transformation in EBPR sludge[42]

在该假说中,pH 值是影响磷与金属离子相互作用的关键因素,可以调控磷在 EPS 中的吸附、结合和解吸过程:在 PAOs 厌氧释磷-好氧吸磷的过程中,溶液的 pH 值 在厌氧阶段呈中性,有利于 K^+和 Mg^{2+}等活性金属离子以及短链 poly-P 和 ortho-P 从 poly-P 复合物中释放,EPS 中的总磷浓度逐渐下降.在好氧吸磷时,EPS 内 PO_4^{3-}和金属离子的浓度升高,pH 值升高,促进了金属与磷酸盐的沉淀物的形成[42].这为探讨 EPS 的吸磷/释磷行为机制提供了新的视角,诸多环境因素,如温度[69]、溶解氧[70],pH 值[71]、氧化还原状态等皆有可能对 EPS-金属-磷系统的动态平衡产生影响.

总结现有文献中关于 EPS 吸磷/释磷作用机制的三种主要观点可以看出,每一种观点都有其局限性,并且都无法对一些普遍的、典型的实验现象给予合理充分地解释.例如,依照“细胞主导”假说,EPS 主要是作为储存磷的场所,其本身并不具有独立吸磷/释磷的能力.那么当好氧后期 EPS 中具有较高的含磷量时,磷应该在浓度差的作用下向溶液中释放,这与在实验室研究和实际工程中普遍观察到的吸磷现象相悖.对于“酶促反应”假说,尽管部分研究发现了 EPS 中存在与聚磷合成与分解相关的酶,但仍然缺乏确凿的能够证实 EPS 中存在类似细胞内的复杂的代谢调控机制,EPS 中的酶极有可能源自细胞溶出作用,该假说尤其无法解释 EPS 在聚磷合成中所需的能量来源[72].相较之下,尽管"物化沉淀"假说得到了一定的实验证据支持[16,73-77] ,但依据经典的化学沉淀原理,磷与金属形成的难溶沉淀物的化学平衡,主要受沉淀物的溶度积的支配;而现有支持该假说的文献,也仅强调了 pH 值条件对磷酸根与金属离子的结合与离解的调控作用.这些都难以解释生物除磷系统为什么会表现出好氧条件吸磷、厌氧条件释磷的行为,尤其无法解释大量研究中所呈现出的无论在好氧或厌氧条件下,EPS 中磷的迁移方向总是与该条件下 PAO 细胞磷迁移方向一致,且 EPS 中的磷迁移量往往大于细胞的磷迁移量这一在生物除磷系统中可以普遍观察到的现象.当然,依据现有的这些机制假说,更无法解释在序批式生物膜同步去除富集磷工艺系统中得到确认的“高蓄磷量对生物膜释磷的强化作用”和“在递增的磷浓度胁迫下生物膜吸磷/释磷的行为特征”的典型现象.因此,EPS 的吸磷/释磷作用机制仍然需要进一步深入探讨.

3 自然环境条件下金属磷化合物的迁移转化特性及主要影响因素

在生物处理系统中,作为聚磷微生物 PAO 与水中物质能量交换的中间介质,EPS 中磷的迁移转化,除了受 PAO 胞内磷的代谢过程所导致的磷吸收与释放作用的影响之外,也必定受其周边的物理与化学条件的重要影响.而磷与磷化合物之间的转化,其根本是取决于磷自身化学特性(例如结合与离解、沉淀与溶解、氧化与还原)及其与周边物质和环境条件的相互作用(例如金属离子、有机物中的特定官能

团、pH 值、氧化还原电位等).这些化学特性与相互作用具有普遍性和一般性.现有文献中,有大量有关磷及其化合物在自然环境中的迁移转化方面的研究成果,其中可能反映了这些化学特性及其与环境因子的相互作用,能够为揭示磷在 EPS 中的迁移与转化规律提供解码线索和关键启示.为此,在现有“物化沉淀”假说的基础上,梳理了自然环境下金属离子和有机物与磷的相互作用与迁移转化特性,尤其注重了氧化还原条件的影响.

3.1　环境中常见金属离子磷化合物及其迁移转化特性

在环境中,磷主要以无机磷和有机磷两种形态存在[78].无机磷主要包括正磷酸盐、焦磷酸盐和偏磷酸盐等[79].有机磷则涵盖了包括核酸、磷脂和腐植酸等在内的多种有机磷化合物[80-81].无机磷能与 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}等金属离子形成稳定的络合物或沉淀,这些化合物的溶解度和稳定性差异显著,直接影响了磷在环境中的迁移与转化.以土壤环境中存在含磷沉淀物为例[82-83],这些沉淀的溶解度积常数差异显著,反映了不同金属磷酸盐在环境中的稳定性差异(表 2).

表 2　某些土壤-磷肥反应产物的溶度积[82]

Table 2　Solubility products of some soil-phosphorus fertilizer reaction products[82]

含磷化合物	溶度积 K_{sp}
$AlPO_4·2H_2O$	21.5~22.5
$Al_2NH_4(PO_4)_2OH·2H_2O$	57.0
$Al_2K(PO_4)_2OH·2H_2O$	55.0
$Al_2(NH_4)_2H_2(PO_4)_2·18H_2O$	175.5
$Al_2K_3H(PO_4)_4·18H_2O$	178.7
$CaHPO_4$	6.66
$CaHPO_4·2H_2O$	6.56
$Ca_2H_2(PO_4)_2·5H_2O$	93.81
$Ca_{10}(PO_4)_2(OH)_2$	111.82
$Ca_6(PO_4)_6(OH)_2$ F2	120.86
$CaAlH(PO_4)_2·6H_2O$	39.0
$FePO_4·2H_2O$	35.35
$MgHPO_4·3H_2O$	5.82
$Mg_2(PO_4)_2·8H_2O$	25.20
$Mg_2(PO_4)_2·22H_2O$	23.10
$MgNH_4PO_4·6H_2O$	13.15
$MgKPO_4·6H_2O$	10.62

简单的镁磷酸盐迁移性较强,如 $MgHPO_4·3H_2O$;而复杂的铝磷酸盐、含水量高的磷酸盐以及磷灰石类矿物则相对稳定,如 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 和 $Ca_6(PO_4)_6(OH)_2F_2$,不易迁移;铁磷酸盐和某些铝磷酸盐处于中等稳定性水平,如 $FePO_4·2H_2O$ 和 $AlPO_4·2H_2O$.这些磷酸盐化合物的稳定性与 3.3 部分所述的 EPS 中观察到的金属离子-磷结合强度的规律相符.

3.2　氧化还原电位对金属含磷复合物形成/解离及迁移的影响

氧化还原电位是自然水体环境中影响磷迁移的关键因素之一[84-85].在沉积物-水界面处,氧化还原电位的变化直接影响铁、锰、钙等金属离子与磷的结合状态,是自然水体中磷循环最活跃的区域.在氧化条件下,磷与 Fe^{3+}结合沉淀,其迁移性大大降低;而在还原条件下,Fe^{3+}还原为 Fe^{2+}并与磷解离,导致磷的释放.Christophoridis 等[86]以湖泊-沉积物为研究对象,进一步证实了在相同 pH 值条件下,厌氧环境(低氧化还原电位)比好氧环境(高氧化还原电位)释放更多磷.大量研究证实,在缺氧或厌氧环境下磷的迁移潜力显著增加[87-91].这也是引起磷从沉积物向上覆水体释放的关键因素.此外,氧化还原电位还影响磷在沉积物中的结合形态及含量.在低氧化还原电位时,与铝、铁氧化物结合的磷(NaOH-P)和氧化还原敏感磷(BD-P)含量显著降低,而高氧化还原电位时则相反,这进一步证明了氧化还原条件变化对磷与金属离子的结合/解离过程的显著影响.

不同含磷金属氧化物的形成与解离对氧化还原电位的敏感程度有所差异.含磷锰氧化物受氧化还原电位影响显著,在氧化条件下与磷结合 ,而在还原条件下分解释放磷[92-93].然而,氧化还原电位对钙磷化合物的形成和解离过程的影响并不显著,原因在于钙磷化合物的溶度积显著低于其他金属磷化合物,这意味着它们具有强烈的沉淀倾向,在溶液中的离子浓度极低,因此,相比氧化还原电位,温度和 pH 值能够直接影响其溶度积从而对钙磷化合物形成和解离过程起着更为关键的影响.尽管如此,在特定的环境条件下,氧化还原电位仍可能通过改变溶液中其他离子的形态或浓度,间接影响钙磷的结合行为[94-95].此外,共存的硫化物可能通过形成 FeS 复合物影响铁磷结合,进一步复杂化了氧化还原条件对磷行为的调控机制.在强还原环境中,硫的存在可显著影响铁磷耦合,硫酸盐还原产生的硫化物可与 Fe^{2+}反应形成硫化亚铁(FeS).这一过程可能导致原

本吸附在铁氧化物上的磷被释放.然而,Kraal 等[96]的研究表明,在某些条件下,FeS 可能对磷具有一定的吸附能力,形成 Fe^{2+}–S–P 复合物,部分抵消磷的释放.

3.3 氧化还原电位与有机含磷复合物形成/解离及迁移的影响

溶解性有机质(DOM)可以通过吸附、桥联以及络合作用对磷起到固定作用,减少其迁移性,比如腐殖质可直接络合磷,也可以与 Fe^{2+}、Al^{3+}和 Ca^{2+}等阳离子结合后吸附磷,形成三元复合物[97-101].微生物作为复杂有机物则可以通过矿化作用将有机磷转化为无机磷,通过同化作用将无机磷转化为有机磷,从而促进或削弱磷在环境中的迁移性[102-106].氧化还原条件的变化同样会影响有机质的矿化速度,在好氧条件下,有机磷的矿化速率通常较快,磷在环境中的迁移性降低;而在厌氧条件下,有机质矿化速率降低,磷的迁移性增加.但是也有极少数的微生物在厌氧条件下仍然可以缓慢地分解有机质,并释放出结合态的磷[107].

此外,金属氧羟化物也会通过吸附作用使得 PO_4^{3-}和有机磷化合物吸附在其表面,并与 Fe^{3+}、Mn^{2+}和 Al^{3+}结合[108],形成复杂的有机含磷复合物.它们的结合强度和形式受到环境氧化还原条件的显著影响.在氧化条件下,PO_4^{3-}更容易被有机物吸附或通过化学沉淀的方式从水体中去除,形成稳定的化合物;而还原条件使得上述复杂有机含磷复合物倾向于解离,从而导致磷的释放.上述自然环境中矿化物的形成与解离过程表明了氧化还原电位对磷的迁移性的调控作用,从而影响了磷在环境中的分布和形态[91].但是,不同有机含磷复合物对氧化还原电位的变化响应尚不完全明确.

综上,通过分析磷及其化合物在不同自然环境中所表现出的化学特性,可以得出:磷具有在特定条件下与金属或有机物结合的化学特性,结合的形式是生成沉淀物或络合物.磷结合产物的结合与解离过程受氧化还原电位的影响,好氧条件下结合趋势更强,厌氧条件下解离的趋势占主导.显然,磷与金属离子、有机物中特定官能团的结合,减少了游离的 PO_4^{3-}的量,降低了磷的迁移性,而这些结合物则通过吸附、沉淀等物化作用得以固定于固相之中.

4 EPS 吸磷/释磷作用机制新假说

自然环境下磷与金属离子或有机物结合生成的磷复合物在氧化还原条件调控下的沉淀和离解过程,为解释磷其在 EPS 中的转化与迁移提供了重要启示,为理解 EPS 的吸磷/释磷行为提供了理论框架.基于此,本文提出了 EPS 在生物吸磷/释磷过程中的作用机制新假说,具体过程如图 6 所示.

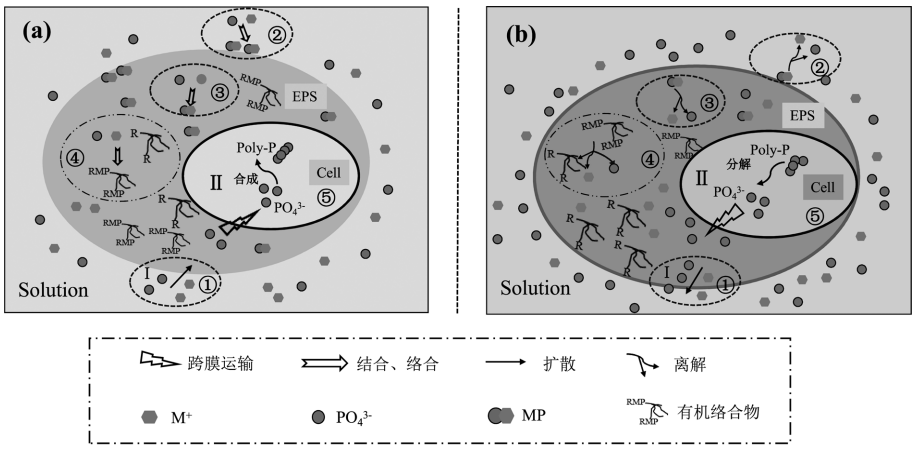


图 6 EPS 吸磷/释磷机制

Fig.6 Diagram of the mechanism of phosphorus absorption and release by EPS

a.好氧条件 b.厌氧条件

在图 6 中,M 表示可能与磷结合生成沉淀物或络合物的金属阳离子;R 表示组成 EPS 的有机物中所含有的特定官能团,其可能在特定条件下与磷结合或者与金属阳离子和磷形成三元复合物;MP 表示 PO_4^{3-}与 M 结合所形成的磷金属复合物,其化学内涵是指:金属与 PO_4^{3-}之间通过化学键形成的稳定络合

物或沉淀物,其键合形式可包含配位键(M←P)以及离子键或共价键(M−P);RMP 表示磷与有机物官能团结合形成的含磷有机复合物,以及磷和金属与有机物形成的三元复合物.

在好氧条件下(图 6a),M 与 PO_4^{3-}呈结合趋势,形成 MP;这一结合过程既可以发生在溶液中,形成的 MP 被吸附于 EPS 表面(图 6a 中过程②),也可以发生在 EPS 内(图 6a 中过程③);在氧化条件下,更有利于 EPS 中的特定有机物官能团直接络合磷,生成含磷有机复合物;也有利于金属阳离子与 PO_4^{3-}同时与 EPS 中特定的有机物官能团结合,形成三元有机磷络合物(RMP)(图 6a 中过程④),这一过程主要发生在 EPS 内部.在以上过程作用下,PO_4^{3-}以 MP 以及 RMP 复合物的形式被吸附、固定在 EPS 中,而 EPS 内自由迁移的 PO_4^{3-}浓度降低,使得溶液中的 PO_4^{3-}在浓度差的作用下向 EPS 中不断扩散迁移.在厌氧条件下(图 6b),EPS 中的 MP 以及 RMP 发生不同程度的解离,释放出 M 和 PO_4^{3-}(图 6b 中过程②③④),导致 EPS 中的 PO_4^{3-}浓度和 M 浓度上升,在浓度差的作用下推动 M 和 PO_4^{3-}向溶液中扩散迁移.上述机制意味着 EPS 与 PAO 细胞磷代谢类似,也表现出好氧吸磷、厌氧释磷的特性,而此特性是在氧化还原条件的调控下的主动行为,而不仅仅是伴随 PAO 吸磷/释磷过程的被动或连带过程.

上述 EPS 在生物吸磷/释磷过程中的作用机制新假说,并未影响或排斥 PAOs 细胞的吸磷/释磷作用.在此作用机制下,聚磷微生物 PAO 仍然遵照目前广泛接受的 Mino 理论完成聚磷代谢过程并与 EPS 进行包括磷在内的物质交换.图 6 中也简要地给出了与细胞磷代谢相关的磷迁移转化过程,即:在好氧环境下,PAO 细胞通过分解胞内的 PHA 获得能量,依靠主动运输并在 PPK 酶的作用下从 EPS 中吸收 PO_4^{3-}并合成 poly−P(图 6a 中过程⑤),在厌氧条件下 poly−P 在胞内酶的作用下分解成 PO_4^{3-},利用糖原 Gly 降解所产生的能量将 PO_4^{3-}释放至 EPS 中(图 6b 中过程⑤).值得注意的是, PO_4^{3-}在细胞与 EPS 间的跨膜迁移是需要消耗能量的主动运输过程,因而并不受 EPS 中 PO_4^{3-}浓度变化的制约,即在好氧条件下,尽管由于上述结合过程导致 EPS 中 PO_4^{3-}浓度处于较低水平,PAO 细胞仍能通过能量推动的主动跨膜运输获得足够的 PO_4^{3-}以满足 poly−P 合成的需求;在厌氧条件下 PO_4^{3-}向胞外的释放也遵循类似的原理.然而,PO_4^{3-}在 EPS 与溶液间的迁移是受浓度差调控的扩散过程.综合上述 EPS 和 PAO 吸磷/释磷的作用原理,可以将生物膜的吸磷/释磷过程看作是 PAO 细胞与 EPS 两个相互独立的吸磷/释磷过程协同作用的结果.

新机制与现有“物化沉淀”假说最重要的差别,在于明确强调了氧化还原条件对 EPS 中磷化合物结合与解离的调控作用.因而,在不同氧化还原条件下 EPS 中含磷复合物的结合/固定与离解/迁移这一物理化学过程成为生物吸磷/释磷的过程中的关键作用机制.这一观点不仅是受到磷在自然环境中所呈现出的化学特性的启示,其合理性也能得到热力学的支持.在好氧(高 E_h)条件下,Fe^{2+}被氧化为 Fe^{3+}并与磷酸盐形成磷酸铁沉淀的反应具有很强的热力学驱动力.以矿物相磷酸铁矿($FePO_4 \cdot 2H_2O$)为例,其沉淀反应的标准吉布斯自由能变化$\Delta G^\circ \approx -125.6$kJ/mol[109-110].这表明在标准条件下,该反应是高度自发的.在厌氧(低 E_h)条件下,Fe^{3+}被还原为溶解度高得多的 Fe^{2+},导致 $FePO_4$ 沉淀溶解,磷被释放.因此,氧化还原电位的变化可以激发关键金属离子(尤其是铁)的价态和反应活性的变化,从而驱动了 EPS 中磷的吸附与解吸.尽管目前还难以获得 EPS 非均相体系中磷沉淀/络合反应的吉布斯自由能ΔG,但这一由氧化还原电位驱动的结合−解离机制是符合热力学规律的.

基于本文提出的 EPS 吸磷/释磷的作用机制新假说,可以对前述在生物除磷过程中普遍观察到的现象给出合理的解释.首先,新假说明确了在不同氧化还原条件下,PO_4^{3-}从溶液向生物膜(同样包括活性污泥絮体或颗粒污泥)的迁移与相同条件下细胞的磷迁移方向是一致的,而既然细胞吸磷/释磷和 EPS 吸磷/释磷是两个独立的作用过程,所以在不同情况下这两者的含磷量和磷迁移量就完全可能不相同;也就是说,磷含量在 PAOs 细胞和 EPS 间分布的动态变化,取决于在不同情况下两者吸磷/释磷作用的相对强弱.对于序批式同步去除/富集磷生物膜系统中的“生物膜吸磷/释磷行为特征”,可以依照新假说做出如下解释:在磷富集周期起始时,生物膜蓄磷量历经前一周期的动态变化正处于最高蓄磷状态,此时新更换的富集液中 PO_4^{3-}浓度也极低低.在厌氧条件下,EPS 中的 MP

离解释放出PO_4^{3-},导致EPS与富集液(环境)之间形成较高的PO_4^{3-}浓度差(即扩散推动力较大),从而推动PO_4^{3-}快速由EPS向富集液迁移;在这一阶段,EPS厌氧释磷量大于好氧吸磷量,导致生物膜蓄磷量快速下降,表现为快速释磷阶段.随着富集过程的进行,生物膜蓄磷量下降,同时富集液中PO_4^{3-}浓度不断提高,此时在厌氧条件下EPS与富集液中的PO_4^{3-}浓度差不断缩小(即扩散推动力减小),PO_4^{3-}向溶液的释放速率减缓,生物膜释磷量减少,蓄磷量下降速率减缓;在整个磷富集过程中,好氧吸磷量由于进水磷浓度的制约,始终以相同的平均速率持续增加;当生物膜释磷量与吸磷量相同时,生物膜蓄磷量就达到了最低值.此后,由于好氧吸磷的持续进行,使得系统中的PO_4^{3-}量持续增加,使得磷在生物膜和富集液中分布的平衡不断更新,推动富集液磷浓度和生物膜蓄磷量同步提升,表现出慢速释磷的现象.值得注意的是,EPS中的磷在系统厌氧时主要以PO_4^{3-}的形态存在,而富集液PO_4^{3-}浓度的胁迫使之部分保留在生物膜中不能释放;而到了好氧时,只要溶液中的溶解氧浓度足够高,使EPS中处于好氧状态的区域相对越大,EPS中就会有越多的磷以结合态磷的形态存在,使之难以向溶液中释放,这在较高的蓄磷量情况下尤其重要.这一论述也是对序批式生物膜系统研究中的另一重要发现,即“提高溶解氧有助于强化好氧吸磷”[111-112]给出的合理解释.当系统长期运行达到相对稳定状态时,系统中聚磷微生物PAOs的量和活性也趋于稳定,因而其吸磷/释磷的代谢也相对稳定.由于EPS的吸磷/释磷过程是物理化学作用主导的,系统的碳源消耗主要用于维持微生物的生长和聚磷代谢过程,系统的碳源消耗速率也应处于相对稳定的状态,而与富集周期内系统历经“快速释磷”和“缓慢释磷”两个释磷速率差异巨大的动态过程并无直接关系.这就解释了在序批式生物膜系统的不同运行时期,生物膜释磷量与碳源消耗量之间并不遵循固定比例关系的实验现象.

通过上述有关生物膜吸磷/释磷的行为特征的阐述,可以得出这样的结论,即生物膜蓄磷量的提高,是在磷浓度逐步递增的释磷环境胁迫与高溶氧强化吸磷这两个重要条件的共同作用下才得以实现的,这与本课题组在大量实验研究中为提升生物膜蓄磷量所控制的系统运行条件完全一致.由于新假说所提出的物理化学作用主导的EPS吸磷/释磷机制,意味着提高EPS中游离的PO_4^{3-}与富集液PO_4^{3-}浓度差更有利于PO_4^{3-}向富集液扩散迁移,这就对“提高生物膜蓄磷量可以强化释磷,获得更高浓度的磷富集液”的作用机制问题给出了答案.进一步深入分析不难看出,在序批式生物膜系统磷富集周期的后期,PAO释磷对强化生物膜释磷的作用也是不可忽视的.因为在整个磷富集周期内,PAO细胞代谢的吸磷/释磷量保持相对稳定,而到磷富集周期的后期,PAO细胞释磷量在生物膜释磷中的占比就会提升,且这一释磷作用不受磷浓度胁迫的制约.这表明保证PAO的磷代谢活性,也有可能对提升系统的磷富集浓度具有正向作用.当然,这只是基于对生物膜吸磷/释磷作用的现有认知得到的理论分析结果,还需得到实验的证实.无论如何,在磷富集周期的末期,由于多种因素的影响与制约,生物膜蓄磷量和富集液磷浓度都不可能无限制地提高,这已经在大量的实验研究中得到证实,在不同的运行模式与参数、进水水质、环境条件下,会得到不同的富集液磷浓度的“极限值”,其中最具普遍性的现象,就是好氧出水磷浓度的升高.在研究过程中,当其接近了要求的磷排放浓度时,就预示者一个磷富集周期的结束,需要更换新的磷富集液. 因此,深化对生物膜吸磷/释磷作用机制的理解,对保证系统运行性能可以提供原则和策略性的指导,在实际中还需根据具体情况进行更为系统深入的研究.

不仅如此,新假说为近年来颇受关注的“高GAOs丰度与除磷效率关系的矛盾”问题提供了合理解释.在生物除磷系统中,传统一般认为PAOs丰度与除磷效率正相关,GAOs的过度增殖会损害除磷效率.但是也有研究发现“高GAOs丰度并不一定会导致生物除磷性能恶化”的现象[113-115],这引起了学界对GAOs在生物除磷系统中“负面角色”的质疑.根据新假说中,EPS在序批式生物膜系统的吸磷/释磷过程中起到了主导作用;而有报道认为GAOs具有更强的EPS分泌能力[113].因此,高丰度的GAOs可能是通过增加微生物群落EPS分泌量,从而维持良好的除磷效果.这进一步说明生物除磷是聚磷菌细胞代谢和EPS共同作用的结果.在以GAOs为优势菌的生物除磷系统中,EPS可能发挥了更为重要的作用,这对重新认识GAOs在生物除磷系统中的作用提供了新的视角.

5　结论与展望

在现有“物化沉淀”假说的基础上,结合自然环境下金属离子和有机物与磷的相互作用与迁移转化特性,本文提出了 EPS 在生物吸磷/释磷过程中的作用机制新假说:即氧化还原条件调控下,磷的结合/固定与离解/迁移的物理化学过程,是 EPS 在生物吸磷/释磷过程中的主导性作用机制,而磷在 EPS 与溶液间的迁移过程主要受扩散的支配.利用新假说,可以完整清晰地描述磷在 EPS 与溶液间的迁移转化过程,也可以澄清文献中的相关争议和质疑,尤其是生物除磷中细胞与 EPS 含磷量分布的变化、高生物膜蓄磷量对释磷的强化作用及其行为特征、高溶氧对生物膜吸磷的强化作用以及高 GAOs 丰度下的良好生物除磷性能等一系列被文献广泛报道的现象.然而,这一假说仍面临一个重要疑问:本课题组在研究中通过反复试验,证实了在厌氧释磷时,无论生物膜蓄磷量有多高、生物膜与富集液间的 PO_4^{3-}浓度差有多大,EPS 的释磷都需要有初始碳源投加的驱动才得以发生.对此,本文提出的 EPS 吸磷/释磷的作用机制无法给出解释.此外,该假说是基于对生物膜吸磷/释磷作用的现有认知得到的理论分析结果,还需得到实验的证实,这面临显著的技术挑战.当前缺乏有效的原位或非破坏性的表征技术,在不改变样品氧化还原状态的前提下,直接观察和量化 EPS 内部复杂组分的动态变化.同时,考虑到 EPS 提取方法对结果的潜在影响,如何准确评估 EPS 的真实作用仍然困难.

因此,未来的研究重点可以聚焦于:(1)开发原位表征技术,量化 EPS 内磷-金属复合物的形态与动态变化;(2)探究 EPS 内部金属离子与磷的配位结构与类型是解析生物 EPS 吸磷/释磷行为机制;(3)定量区分物理化学过程与细胞代谢(含碳源利用)对磷迁移转化的相对贡献;(4)阐明关键 EPS 组分(如多糖、蛋白质)在磷结合/解离中的具体功能.(5)开发新一代机理模型,模拟 EPS 基质内的离子扩散、氧化还原动力学和矿物沉淀-溶解平衡过程.

参考文献：

[1] Tian Q, Ong S K, Xie X, et al. Enhanced phosphorus recovery and biofilm microbial community changes in an alternating anaerobic/aerobic biofilter [J]. Chemosphere, 2016,144:1797-1806.

[2] Wong P Y, Cheng K Y, Krishna K C B, et al. Improvement of carbon usage for phosphorus recovery in EBPR-r and the shift in microbial community [J]. Journal of Environmental Management, 2018,218:569-578.

[3] 毕　贞,武　静,欧阳志康,等.聚磷生物膜法磷回收研究进展 [J]. 微生物学通报, 2022,49(8):3387-3400.
Bi Z, Wu J, Ouyang Z K, et al. Phosphorus recovery by polyphosphate-accumulating organisms biofilm system: a review [J]. Microbiology China, 2022,49(8):3387-3400.

[4] Zhao Q, Tian J, Zhang K, et al. Phosphate recovery from the P-enriched brine of AnMBR-RO-IE treating municipal wastewater via an innovated phosphorus recovery batch reactor with nano-sorbents [J]. Chemosphere, 2021,284:131259.

[5] Salehi S, Cheng K Y, Heitz A, et al. Re-visiting the Phostrip process to recover phosphorus from municipal wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,343:390-398.

[6] Lin Z, Wang Y, Huang W, et al. Single-stage denitrifying phosphorus removal biofilter utilizing intracellular carbon source for advanced nutrient removal and phosphorus recovery [J]. Bioresource Technology, 2019,277:27-36.

[7] Kodera H, Hatamoto M, Abe K, et al. Phosphate recovery as concentrated solution from treated wastewater by a PAO-enriched biofilm reactor [J]. Water Research, 2013,47(6):2025-2032.

[8] Zhang H, Bi Z, Pan Y, et al. Enhanced phosphorus storage in suspended biofilm by increasing dissolved oxygen [J]. Science of the Total Environment, 2020,722:137876.

[9] 单　捷,潘　杨,章　豪,等.基于生物膜法磷回收工艺厌氧释磷研究 [J]. 环境科学学报, 2020,40(8):2749-2757.
Shan J, Pan Y, Zhang H, et al. The anaerobic phosphorus release of biofilm-based phosphorus recovery process [J]. 2020,40(8):2749-2757.

[10] Lin Y, Wang R, Lou J, et al. Short-term effects of ciprofloxacin on enhanced biological phosphorus removal based on anaerobic and aerobic metabolism [J]. Desalination and Water Treatment, 2021,236:203-212.

[11] Comeau Y, Hall K J, Hancock R E W, et al. Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal [J]. Water Research, 1986,20(12):1511-1521.

[12] 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.

[13] Lv L, Wei Z, Li W, et al. Regulation of extracellular polymers based on quorum sensing in wastewater biological treatment from mechanisms to applications: A critical review [J]. Water Research, 2024,250:121057.

[14] Amyx-Sherer K, Reichhardt C. Challenges and opportunities in elucidating the structures of biofilm exopolysaccharides: A case study of the Pseudomonas aeruginosa exopolysaccharide called Pel [J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 2024,62(5):361-369.

[15] Liu Y Q, Liu Y, Tay J H. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules [J]. Applied Microbiology And Biotechnology, 2004,65(2):143-148.

[16] 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.

[17] 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.
[18] Vandana, Priyadarshanee M, Das S. Bacterial extracellular polymeric substances: Biosynthesis and interaction with environmental pollutants [J]. Chemosphere, 2023,332:138876.
[19] Siddharth T, Sridhar P, Vinila V, et al. Environmental applications of microbial extracellular polymeric substance (EPS): A review [J]. Journal of Environmental Management, 2021,287:112307.
[20] 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.
[21] 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.
[22] Zhang H L, Fang W, Wan Y P, et al. Phosphorus Removal in an Enhanced Biological Phosphorus Removal Process: Roles of Extracellular Polymeric Substances [J]. Environmental Science and Technology, 2013,47(20):11482−11489.
[23] Wang 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. Water Research, 2015, 73(0):252−264.
[24] 狄寿源,龙向宇,唐 然,等.疏松和紧密结合 EPS 在强化生物除磷中的作用 [J]. 中国给水排水, 2017,33(9):35−39.
Di S Y, Long X Y, Tang R, et al. Roles of loosely−bound and tightly−bound extracellular polymeric substances on enhanced biological phosphorus removal [J]. China Water & Wastewater, 2017,33(9):35−39.
[25] 方振东,龙向宇,唐 然,等.胞外聚合物结合磷效能的研究 [J]. 环境科学学报, 2011,31(11):2374−2379.
Fang Z D, Long X Y, Tang R, et al. The phosphorus−incorporating property of extracellular polymer substances [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011,31(11):2374−2379.
[26] Wang 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):5326−37.
[27] Wang R, Peng Y, Cheng Z, 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.
[28] Hou R R, Yang P, Qian S T, et al. Understanding the mechanism of denitrifying phosphorus removal from the perspective of intracellular carbon source and extracellular polymeric substances characteristics [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,367:133115.
[29] 杨婉静,潘 杨,陈 越,等.胞外聚合物在生物膜同步去除/富集磷酸盐系统中的作用 [J]. 环境科学学报, 2021,41(9):3437−3445.
Yang W J, Pan Y, Chen Y, et al. The role of extracellular polymer substances in simultaneous removal/enrichment of phosphate in biofilms system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021,41(9):3437−3445.
[30] 张 玥.蓄磷量对生物膜高倍富集磷酸盐的作用机制研究 [D]. 苏州:苏州科技大学, 2023.
Zhang Y. Research on the mechanism of phosphorus storage capacity in the high−efficiency enrichment of phosphate by biofilms [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2023.
[31] 陈 越.基于磷回收的生物膜强化蓄磷条件与机制研究 [D]. 苏州:苏州科技大学, 2022.
Chen Y. Research on conditions and mechanisms for enhanced phosphorus storage in biofilms for phosphorus recovery [D]. Suzhou, Suzhou University of Science and Technology, 2022.
[32] Oosthuizen D J, Cloete T E. SEM−EDS for determining the phosphorus content in activated sludge EPS [J]. Water Science and Technology, 2001,43(6):105−112.
[33] Ding Z J, Bourven I, Guibaud G, et al. Role of extracellular polymeric substances (EPS) production in bioaggregation: application to wastewater treatment [J]. Applied Microbiology And Biotechnology, 2015,99(23):9883−9905.
[34] D'abzac P, Bordas F, Van Hullebusch E, et al. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from anaerobic granular sludges: comparison of chemical and physical extraction protocols [J]. Applied Microbiology And Biotechnology, 2010,85(5):1589−1599.
[35] Liu H, Fang H H P. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges [J]. Journal of Biotechnology, 2002,95(3):249−256.
[36] Huang W L, Huang W W, Li H F, et al. Species and distribution of inorganic and organic phosphorus in enhanced phosphorus removal aerobic granular sludge [J]. Bioresource Technology, 2015,193:549−552.
[37] Song G, Bi Z, Liu Y, et al. Influence of operation sequences on phosphorus enrichment by polyphosphate accumulating organisms biofilm: Performance, phosphorus transfer and phosphate metabolism in biofilm [J]. Environmental Research, 2025,277:121560.
[38] Chen Y, Li L, Zhang Y, et al. Phosphorus absorption and release in biofilm sequencing batch reactor: The combined action of cells and extracellular polymeric substances and the characteristics of polymer metabolism [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022,49: 102979.
[39] Turner B L. Optimizing phosphorus characterization in animal manures by solution phosphorus−31nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Journal of Environmental Quality, 2004,33(2):757−766.
[40] Wang D, Li X, Yang Q, et al. Improved biological phosphorus removal performance driven by the aerobic/extended−idle regime with propionate as the sole carbon source [J]. Water Research, 2012,46(12): 3868−3878.
[41] Ren, T T, Liu,L, Sheng G P, et al. Calciumspatial distribution in aerobic granules and its effects on granule structure,strength and bioactivity. Water Research, 2008,42(13):3343−3352.
[42] Pokrovsky O S, Martinez R E, Golubev S V, et al. Adsorption of metals and protons on Gloeocapsa sp. cyanobacteria: A surface speciation approach [J]. Applied Geochemistry, 2008,23(9):2574−2588.
[43] Felz S, Kleikamp H, Zlopasa J, et al. Impact of metal ions on structural EPS hydrogels from aerobic granular sludge [J]. Biofilm, 2020,2: 100011.
[44] Wang X Y, Zhang J, Li L, et al. Formation mechanism of high biofilm phosphorus storage capacity and its effect on phosphorus uptake−release and carbon source consumption [J]. Bioresource Technology, 2024,412:131363.
[45] 宋 歌.胞外聚合物(EPS)吸释磷机制研究 [D]. 苏州:苏州科技大学, 2025.
Song G. The mechenism of extracellular polymeric substances in phosphorus adsorption and release processes [D]. Suzhou, Suzhou University of Science and Technology, 2025.
[46] 周 健,栗静静,龙腾锐,等.胞外聚合物 EPS 在废水生物除磷中的作用 [J]. 环境科学学报, 2008,28(9):1758−1762.
Zhou J, Li J J, Long T R, et al. Study on the action of extracellular polymeric substances (EPS) in biological phosphorus removal from wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008,28(9):1758−1762.
[47] 樊鹏超,曾 薇,纪兆华,等.城市污水厂活性污泥中胞外聚合物与工艺运行及污泥沉降性能的相关性分析 [J]. 环境科学学报, 2017,37 (8):2996−3002.

Fan P C, Zeng W, Ji Z H, et al. Correlation of extracellular polymeric substance (EPS) in Activated sludge of municipal wastewater treatment plants to process performance and sludge settleability [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(8):2996−3002.

[48] Long X Y, Tang R, Xie C X, et al. Content and species of extracellular phosphorus in activated sludge of biological phosphorus removal systems [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2019,28(5): 3779−3790.

[49] Yang F, Qu J W, Huang X X, et al. Phosphorus deficiency leads to the loosening of activated sludge: The role of exopolysaccharides in aggregation [J]. Chemosphere, 2022,290:133385.

[50] Bahgat N T, Wilfert P, Picken S J, et al. Impact of phosphorus on the functional properties of extracellular polymeric substances recovered from sludge [J]. Water Research, 2025,274:123019.

[51] Zeng F Z, Jin W B, Zhao Q L. Temperature effect on extracellular polymeric substances (EPS) and phosphorus accumulating organisms (PAOs) for phosphorus release of anaerobic sludge [J]. RSC Advances, 2019,9(4):2162−2171.

[52] Bahgat N T, Wilfert P, Korving L, et al. Integrated resource recovery from aerobic granular sludge plants [J]. Water Research, 2023,234: 119819.

[53] Wu G X, Rodgers M. Dynamics and function of intracellular carbohydrate in activated sludge performing enhanced biological phosphorus removal [J]. Biochemical Engineering Journal, 2010,49(2): 271−276.

[54] Akiyama M, Crooke E, Kornberg A. An exopolyphosphatase of Escherichia coli the enzyme and its ppx gene in a polyphosphate operon [J]. Journal of Biological Chemistry, 1993,268(1):633−639.

[55] Hill W E, Benefield L D, Jing S R. 31P−NMR spectroscopy characterization of polyphosphates in activated sludge exhibiting enhanced phosphorus removal [J]. Water Research, 1989,23(9):1177−1181.

[56] Lichko L P, Kulakovskaya T V, Kulaev I S. Two exopolyphosphatases of Microlunatus phosphovorus, a polyphosphate−accumulating eubacterium from activated sludge [J]. Process Biochemistry, 2002, 37(7):799−803.

[57] Li D, Xi H. Layered extraction and adsorption performance of extracellular polymeric substances from activated sludge in the enhanced biological phosphorus removal process [J]. Molecules, 2019,24(18):3358.

[58] Long X, Tang R, Fang Z, et al. The roles of loosely−bound and tightly−bound extracellular polymer substances in enhanced biological phosphorus removal [J]. Chemosphere, 2017,189:679−688.

[59] Allison S D, Vitousek P M. Responses of extracellular enzymes to simple and complex nutrient inputs [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2005,37(5):937−944.

[60] Ni M, Chen Y, Pan Y, et al. Study on community structure and metabolic mechanism of dominant polyphosphate−accumulating organisms (PAOs) and glycogen−accumulating organisms (GAOs) in suspended biofilm based on phosphate recovery [J]. Science of the Total Environment, 2021,799:152678.

[61] Esparza−Soto M, Westerhoff P. Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass [J]. Water Research, 2003,37(10): 2301−2310.

[62] Liu H, 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.

[63] Yuncu B, Sanin F D, Yetis U. An investigation of heavy metal biosorption in relation to C/N ratio of activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,137(2):990−997.

[64] Guibaud G, Tixier N, Bouju A, et al. Relation between extracellular polymers composition and its ability to complex metals: Study of activated sludge in different conditions [J]. Water Research, 2003, 37(2):428−438.

[65] Waychunas G, Rea B, Fuller C. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993,57(10):2251−2269.

[66] Hiraoka N, Fukui H, Okuchi T, et al. EXAFS studies under high pressure by X−ray Raman scattering [J]. High Pressure Research, 2016,36(3):250−261.

[67] Barat R, Montoya T, Seco A, et al. The role of potassium, magnesium and calcium in the enhanced biological phosphorus removal treatment plants [J]. Environmental Technology, 2005,26(9):983−992.

[68] Choi H, Yu S, Lee S, et al. Effects of potassium and magnesium in the enhanced biological phosphorus removal process using a membrane bioreactor [J]. Water Environment Research, 2011,83(7):613−621.

[69] Wen W, Sun X, Sun S, et al. Release of phosphorus and nitrogen from Haihe River sediments [J]. Journal of Agro−Environment Science, 2008,27(1):295−300.

[70] Yan J, Jiang T, Yao Y, et al. Preliminary investigation of phosphorus adsorption onto two types of iron oxide−organic matter complexes [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016,42:152−162.

[71] Xia J, Jin X, Yang Y, et al. Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake, China [J]. Water Research, 2008,42(8/9):2251−2259.

[72] Chen F X, Lu S, Deng Y, et al. Different forms of phosphorous transformation and release prediction with environment factor in sediments from Lake Dongting, China [J]. Desalination and Water Treatment, 2021,214:402−412.

[73] Allison S D, Vitousek P M. Responses of extracellular enzymes to simple and complex nutrient inputs [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2005,37(5):937−44.

[74] Søndergaard M. Redox Potential [M]//Likens G E. Encyclopedia of Inland Waters. Academic Press, 2009:852−859.

[75] van der Grift B, Rozemeijer J C, Griffioen J, et al. Iron oxidation kinetics and phosphate immobilization along the flow−path from groundwater into surface water [J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2014,18(11):4687−4702.

[76] Heinrich L, Rothe M, Braun B, et al. Transformation of redox−sensitive to redox−stable iron−bound phosphorus in anoxic lake sediments under laboratory conditions [J]. Water Research, 2021,189: 134608.

[77] Parsons C T, Rezanezhad F, O'Connell D W, et al. Sediment phosphorus speciation and mobility under dynamic redox conditions [J]. Biogeosciences, 2017,14(14):3585−3602.

[78] Turner B L, Frossard E, Baldwin D S. Organic Phosphorus in the Environment [M]. CABI Publishing, 2005.

[79] Cade−Menun B J. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Talanta, 2005,66(2):359−371.

[80] Condron L M, Turner B L, Cade−Menun B J. Chemistry and dynamics of soil organic phosphorus [M]//Sims J T, Sharpley A N. Phosphorus: Agriculture and the Environment. ASA Special Publication No. 46, 2005:87−121.

[81] George T S, Giles C D, Menezes-Blackburn D, et al. Organic phosphorus in the terrestrial environment: A perspective on the state of the art and future priorities [J]. Plant and Soil, 2018,427(1/2):191-208.
[82] Sample E C, Soper R J, Racz G J. Reactions of phosphate fertilizers in soils [M]//Khasawneh F E, Sample E C, Kamprath E J. The Role of Phosphorus in Agriculture. ASA, CSSA, SSSA, 1980:263-310.
[83] Wild A. The retention of phosphate by soil. A review [J]. Journal of Soil Science, 1950,1(2):221-238.
[84] Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. Hydrobiologia, 2003,506 (1-3):135-145.
[85] Mortimer C H. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. I [J]. Journal of Ecology, 1941,29(2):280-329.
[86] Christophoridis C, Fytianos K. Conditions affecting the release of phosphorus from surface lake sediments [J]. Journal of Environmental Quality, 2006,35(4):1181-1192.
[87] Bostrom B, Andersen J M, Fleischer S, et al. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface [J]. Hydrobiologia, 1988,170(1): 229-244.
[88] Sundby B, Gobeil C, Silverberg N, et al. The phosphorus cycle in coastal marine sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37(6):1129-1145.
[89] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1998,43(4): 520-529.
[90] Smolders A J P, Roelofs J G M. Sulphate-mediated iron limitation and eutrophication in aquatic ecosystems [J]. Aquatic Botany, 1993, 46(3/4):247-253.
[91] Roden E E, Edmonds J W. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: Microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation [J]. Archiv für Hydrobiologie, 1997,139(3):347-378.
[92] Gächter R, Müller B. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface [J]. Limnology and Oceanography, 2003,48(2):929-933.
[93] Hupfer M, Lewandowski J. Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments - a long-lasting paradigm in limnology [J]. International Review of Hydrobiology, 2008,93(4/5):415-432.
[94] House W A. Factors influencing the extent and development of the oxic zone in sediments [J]. Water Research, 2003,37(9):2291-2304.
[95] Kleiner D. Phosphate uptake in prokaryotes: Specific transport systems in bacteria and archaea [J]. Microbial Ecology, 1993,25(3): 231-242.
[96] Kraal P, Burton E D, Bush R T. Iron monosulfide accumulation and pyrite formation in eutrophic estuarine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013,122:75-88.
[97] Liu Y, Guo Y, Song C, et al. The effect of organic matter accumulation on phosphorus release in sediment of Chinese shallow lakes [J]. Fundamental and Applied Limnology, 2009,175(2):143-150.
[98] Xiao W, Song C, Cao X, et al. Effects of air-drying on phosphorus sorption in shallow lake sediments, China [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2012,21(3A):672-678.
[99] Wang S R, Jin X C, Bu Q Y, et al. Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,128(2/3): 95-105.
[100] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration [J]. Nature, 1996,382 (6590):445-448.
[101] Nurnberg G K. Prediction of phosphorus release rates from total and reductant-soluble phosphorus in anoxic lake sediments [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1988,45(3):453-462.
[102] Guardado I, Urrutia O, Garcia-Mina J M. Interaction of soil humic acids with phosphate and aluminum(III) [J]. Soil Science Society of America Journal, 2007,71(6):1777-1783.
[103] Richardson A E, Simpson R J. Soil microorganisms mediating phosphorus availability update on microbial phosphorus [J]. Plant Physiology, 2011,156(3):989-996.
[104] Oberson A, Joner E J. Microbial turnover of phosphorus in soil [M]//Turner B L, Frossard E, Baldwin D S. Organic phosphorus in the environment. CABI Publishing, 2005:133-164.
[105] Sheng G P, Xu J, Luo H W, et al. Thermodynamic analysis on the binding of heavy metals onto extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge [J]. Water Research, 2013,47(2):607-614.
[106] O'Connell D W, Ansems N, Kukkadapu R K, et al. Changes in sedimentary phosphorus burial following artificial eutrophication of Lake 227, Experimental Lakes Area, Ontario, Canada [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2020,125(8):e2019JG005576.
[107] Capone D G, Kiene R P. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon catabolism [J]. Limnology and Oceanography, 1988,33(4part2):725-749.
[108] Spivakov B Ya, Maryutina T A, Muntau H. Phosphorus speciation in water and sediments [J]. Pure and Applied Chemistry, 1999,71(11): 2161-2176.
[109] Stumm W, Morgan J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd ed. [M]. Environmental Science and Technology (USA), 1996,179(11):A277.
[110] Patrick W, Khalid R. Phosphate release and sorption by soils and sediments: effect of aerobic and anaerobic conditions [J]. Science, 1974,186(4158):53-55.
[111] Bi Z, Wu J, Huang Y, et al. Influence of dissolved oxygen on phosphorus removal by polyphosphate-accumulating organisms biofilm: Performance and metabolic response [J]. Biochemical Engineering Journal, 2023,199:109048.
[112] Yang W, Shan J, Pan Y, et al. A new strategy for obtaining highly concentrated phosphorus recovery solution in biofilm phosphorus recovery process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022,112: 366-375.
[113] 毕 贞,钱萌萌,袁艺娜,等.聚磷生物膜中 GAOs 丰度变化对系统磷富集性能及代谢特征的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1601-1611.
Bi Z, Qian M M, Yuan Y N, et al. The effects of GAOs abundance to the systemmatic phosphorus enrichment performance and the metabolic characteristics in phosphorus-accumulating biofilm [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1601-1611.
[114] Song X, Yu D, Qiu Y, et al. Unexpected phosphorous removal in a Candidatus_Competibacter and Defluviicoccus dominated reactor [J]. Bioresource Technology, 2022,345:126540.
[115] 李 冬,解一博,高飞雁,等.调控内生正磷酸盐强化好氧颗粒污泥脱氮除磷 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10):5139-47.
Li D, Xie Y B, Gao F Y, et al. Regulating endogenous orthophosphate to initiate a synchronous short-pass nitrification and denitrification phosphorus removal granular sludge process [J]. China Environmental Science, 2023,43(10):5139-47.

作者简介：毕 贞(1986-),女,江苏苏州人,副教授,博士,研究方向为污水处理与资源化利用技术.发表论文 30 余篇.bizhen@mail.usts.edu.cn.