



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201906109

中图分类号 X703

文献标识码 A

陆薇儿, 修光利. 钙离子存在下胞外聚合物及其模拟溶液在膜污染中的差异[J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 1003-1012.

LU Wei'er, XIU Guangli. Differences of extracellular polymeric substances (EPS) and model solution with regard to membrane fouling in the presence of Ca^{2+} [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(4): 1003-1012.

钙离子存在下胞外聚合物及其模拟溶液在膜污染中的差异

陆薇儿^{1,2}, 修光利^{1,2,3,*}

1. 华东理工大学, 上海市环境保护化学污染物环境标准与风险管理重点实验室, 上海 200237

2. 华东理工大学, 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237

3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092

第一作者: 陆薇儿(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 膜生物反应器。E-mail: y30171130@mail.ecust.edu.cn

*通信作者: 修光利(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 大气污染化学等。E-mail: xiugl@ecust.edu.cn

摘 要 针对膜生物反应器膜污染的问题, 为探究模拟物质替代实际物质的可行性, 以胞外聚合物 (EPS) 及其模拟溶液 (BSA+SA) 为研究对象, 对比了钙离子 (Ca^{2+}) 存在下胞外聚合物及其模拟溶液在膜污染中的差异, 考察了 EPS-Ca^{2+} 和 BSA+SA-Ca^{2+} 在粒径分布、官能团、流变特性和膜污染行为等方面的差异。结果表明: Ca^{2+} 使得溶液粒径变大, 且 EPS-Ca^{2+} 的平均粒径大于 BSA+SA-Ca^{2+} 的平均粒径; 不同官能团与 Ca^{2+} 发生作用导致红外光谱中特征峰发生偏移; BSA+SA-Ca^{2+} 水胶体系统结构更稳定, 随着应变的增大, 胶体结构被破坏的程度较轻; 在微滤过程中, 相同操作条件下, BSA+SA-Ca^{2+} 的膜污染现象更为严重。进一步采用 Hermia 过滤模型拟合发现, EPS-Ca^{2+} 和 BSA+SA-Ca^{2+} 分别对中间堵塞模型和滤饼层过滤模型的拟合程度最高。上述结果可为膜污染过程中胞外聚合物及其膜污染机理研究提供参考。

关键词 胞外聚合物; 膜污染; 钙离子; 牛血清白蛋白; 海藻酸钠; 恒压过滤

近年来, 膜技术已广泛应用于海水淡化、给水处理、污水深度处理等领域, 而膜污染仍然是制约膜技术进一步发展的重大挑战之一。膜表面结垢使渗透通量降低^[1], 导致了更高的能量需求和运行成本^[2-3], 须不断进行清洗, 进而减少膜的使用寿命。膜污染是由膜孔隙及膜面上微生物、胶体、溶质和细胞碎片的不良沉积和积聚引起的^[4-5], 尽管通过膜改性等防污性能的改善可以一定程度上减缓膜污染, 但膜渗透性的增强效果有限^[6-7]。

微生物胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 被认为是造成膜生物反应器膜污染的关键物质^[8]。EPS 组成非常复杂, 主要由大分子有机物组成, 如多聚糖类、蛋白类和核酸等, 其表面具有大量的活性官能团和疏水区域, 具有极强的吸附和络合能力。在膜污染过程中, EPS 会与其他胶体物质在膜表面积累形成致密的胶体层^[9-10], 因此, EPS 的结构和特性会显著影响膜污染的程度。最初研究人员^[8-9] 通过提取实际 EPS 来研究 EPS 的主要组分对膜污染的影响, 但由于提取 EPS 耗时长、效率低且不同提取方法结果不统一, 因此, 改用模拟 EPS 溶液 (蛋白质、多糖、腐殖酸或其组合) 来开展膜污染机理等方面的研究工作。实际 EPS 和模拟 EPS 溶液的差异随着研究的深入逐

渐开始得到关注,目前公开的报道较少。JIANG等^[11]研究了EPS与海藻酸钠在胶体性质上的差异,但是实际EPS与二元甚至多元模拟溶液之间的差异尚不清楚,因此,探究实际EPS和模拟EPS溶液之间的区别具有重要意义。

有研究^[12-14]表明,二价阳离子与EPS密切相关,阳离子会桥联EPS中带负电荷的官能团,从而增加EPS和悬浮颗粒间的初始吸附,有助于聚集和稳定生物聚合物,导致胶体和聚合物尺寸增加,其中最常见的阳离子为 Ca^{2+} 。已有研究^[15]表明, Ca^{2+} 的存在可显著增加从芽孢杆菌、假单胞菌、沙雷氏菌和耶尔森氏菌等菌种中提取的EPS的絮凝能力,表明 Ca^{2+} 的存在会对絮凝作用产生影响,从而影响膜的过滤效果。目前,针对二价阳离子,特别是 Ca^{2+} 存在下实际EPS和模拟EPS的研究较为广泛,但关于对这两者在 Ca^{2+} 存在下的差异研究却鲜有报道。本研究采用牛血清白蛋白(bovine serum albumin, BSA)和海藻酸钠(sodium alginate, SA)的组合作为模拟溶液,与实际提取的EPS在 Ca^{2+} 存在的条件下进行比较,采用多种测试分析手段比较两者的粒径分布、官能团、流变特性以及膜污染行为,以期深入认识实际EPS与模拟EPS的差异,旨在探究模拟EPS能否真正替代实际EPS,从而为膜生物反应器污染物质的模拟研究提供理论依据,为膜污染过程中胞外聚合物及其机理研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 胞外聚合物EPS的提取与测定

实验所用颗粒污泥取自某污水处理厂曝气池,采用阳离子交换树脂法(CER)提取实际胞外聚合物EPS。将30 mL污泥在4℃以6 000 r·min⁻¹离心15 min,将沉淀的污泥重新悬浮在30 mL含有2 mmol·L⁻¹ Na₃PO₄、4 mmol·L⁻¹ NaH₂PO₄、9 mmol·L⁻¹ NaCl和1 mmol·L⁻¹ KCl的缓冲溶液(pH=7.0)中^[16],加入阳离子交换树脂(Dowex® Na⁺, Sigma-Aldrich),在4℃下以200 r·min⁻¹搅拌1 h。然后通过重力分离取出CER,最后在4℃下以10 000 r·min⁻¹离心15 min,除去剩余的污泥和CER,得到上清液经0.45 μm滤头过滤后即为EPS,以备实验使用。

蛋白质测定采用修正后的Lowry法,以牛血清白蛋白作为标准;多糖测定采用苯酚硫酸法,以无水葡萄糖作为标准^[17],将蛋白和多糖的总量作为EPS的总量,所有的指标重复测定吸光度。在本研究中,实际提取的胞外聚合物蛋白含量为(116±2.28) mg·g⁻¹,多糖含量为(16±1.86) mg·g⁻¹,将胞外聚合物的实际提取液记为EPS。

1.2 模拟EPS溶液的配制

实验采用牛血清白蛋白(BSA)模拟蛋白,海藻酸钠(SA)模拟多糖,配置与实际提取的EPS组分含量相同的模拟溶液用作实验料液,记为BSA+SA。所有相关试剂全部购自上海阿拉丁试剂,为分析纯级,实验用水均为MilliQ超纯水。

1.3 恒压过滤实验

在相同的操作条件(0.1 μm PVDF, T=25℃, pH=7.0, TMP=0.2 MPa)下,对提取的实际EPS溶液和模拟溶液BSA+SA进行恒压过滤并测定其膜通量随时间的衰减曲线。实验采用孔径为0.1 μm的平板PVDF膜(Millipore, 美国),实验前,将膜在超纯水中浸泡6~10 h,以去除表面的保护物质。恒压过滤装置主要由40 L的氮气瓶、减压阀、缓冲瓶、50 mL的Millipore超滤杯(8050, Amicon, 美国)、电子天平(JA21002, 上海越平科学仪器有限公司)和计算机组成。操作压力由高压氮气钢瓶提供,减压阀用于控制恒压操作;缓冲瓶用于防止压力过大;进料液从超滤杯上端进入,滤液过膜后流入天平上的烧杯中;天平与计算机超级终端连接,实时记录滤液质量变化,再通过折算为体积,最后根据式(1)计算膜通量。

$$J = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

式中: J 为膜通量, $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; ΔV 为过滤滤液体积差值, cm^3 ; A 为过滤面积, cm^2 ; Δt 为天平计重时间差, s 。

恒压过滤过程一般可以用4种模型进行描述: 完全堵塞模型、滤饼层过滤模型、标准堵塞模型和中间堵塞模型^[18]。4种过滤模型可归纳为简单的数学形式, 如式(2)所示。

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = k \left\{ \frac{dV}{dt} \right\}^n \quad (2)$$

式中: dt/dV 为收集单位滤液所需要的时间, $\text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$; k 为常数; $n=0, 1, 1.5, 2$, 分别对应滤饼层过滤模型、中间堵塞模型、标准堵塞模型和完全堵塞模型。膜过滤堵塞模型的分析使用 Origin 软件拟合获得。

1.4 测试与表征方法

使用 Zetasizer Nano ZS(英国马尔文公司) 测量粒径及其分布。样品在测量前用孔径为 $0.22 \mu\text{m}$ 的微滤膜进行过滤; 采用 Nicolet 6700(美国赛默飞公司) 傅里叶红外光谱仪对组成进行分析, 测试前须将样品进行真空冷冻干燥, 然后将样品与溴化钾混合研磨后进行压片, 对样品进行扫描, 扫描分辨率为 4 cm^{-1} , 测定波数为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$; 采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(日本日立公司) 表征膜的表面形貌, 测试前将样品固定在样品台上, 为了提高样品的导电性能, 采用喷金处理后将样品放入扫描电镜中观察形貌; 流变行为在 Haake Mar III 型流变仪(美国赛默飞公司) 上测定, 流变仪通过水浴控制温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 测试使用套筒, 进行动态应力扫描和频率扫描以研究流变特性。

2 结果与讨论

2.1 添加 Ca^{2+} 前后 EPS 与 BSA+SA 粒径的差异

图1和表1分别为 EPS 和 BSA+SA 加入 Ca^{2+} 前后的粒径分布图和平均粒径值。从图1和表1可知, 添加 Ca^{2+} 前 EPS 粒径主要集中在 $90 \sim 200 \text{ nm}$, 平均粒径为 $(146 \pm 7) \text{ nm}$; BSA+SA 粒径分布为 $30 \sim 200 \text{ nm}$, 平均粒径为 $(131 \pm 16) \text{ nm}$, 比 EPS 的粒径分布范围稍宽, 两者粒径接近, 单峰尺寸分布基本重叠。

添加 Ca^{2+} 后, EPS- Ca^{2+} 粒径分布为 $300 \sim 900 \text{ nm}$, 平均粒径增大至 $(498 \pm 21) \text{ nm}$; 而 BSA+SA- Ca^{2+} 则主要集中在 $200 \sim 800 \text{ nm}$, 平均粒径为 $(384 \pm 11) \text{ nm}$, 两者粒径范围差异更明显, 且 EPS- Ca^{2+} 的平均粒径大于 BSA+SA- Ca^{2+} 的平均粒径。加入 Ca^{2+} 后, EPS 的平均粒径从 $(146 \pm 7) \text{ nm}$ 增加到 $(498 \pm 21) \text{ nm}$, 而 BSA+SA 的平均粒径仅增加了 253 nm , 这可能是由于模拟溶液选用成分较为简单的牛血清白蛋白和海藻酸钠作为蛋白和多糖的替代物, 而从实际颗粒污泥中提取的 EPS 蛋白和多糖组分则较为复杂。

当 Ca^{2+} 添加到溶液后, 溶液的平均粒径增大, 粒径分布范围变宽, 这是由于 Ca^{2+} 会与海藻酸钠的碳链结构相互作用, 形成有高度组织性的结构体并在邻近的海藻酸钠分子间产生架桥作用, 最后形成一个密实的凝胶网状结构体^[19], 因此, 当 Ca^{2+} 存在时, 溶液中的多糖会与 Ca^{2+} 协同形成稳定

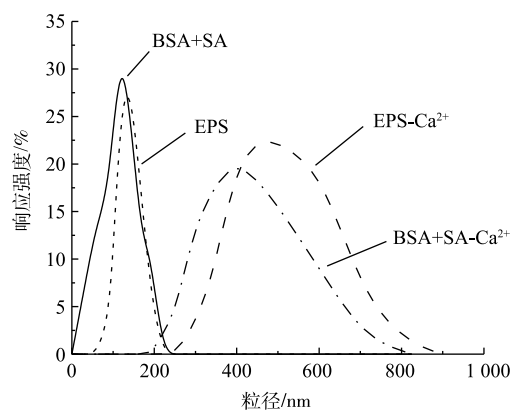


图1 EPS、BSA+SA 添加 Ca^{2+} 前后的粒径分布 (Ca^{2+} 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 1 Particle size distribution of EPS and BSA+SA in the absence and presence of Ca^{2+} (Ca^{2+} concentration is $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

胶体, 导致平均粒径明显增大; 同时二价阳离子 Ca^{2+} 易与溶液中带负电的官能团结合, 从而减少电荷斥力, 使高聚物分子间易于聚合, 使得溶液分子粒径明显增大。已有研究^[20-21]发现, 溶液加入 Ca^{2+} 后, 高分子趋于卷缩成团, 使得溶液颗粒相互积聚, 粒径增大, 这与本研究结果一致。

2.2 添加 Ca^{2+} 前后 EPS 与 BSA+SA 官能团的差异

图2为 BSA+SA、EPS 及其加入 Ca^{2+} 后形成的水胶体红外谱。如图2所示, 红外光谱中均出现了蛋白质、多糖等多聚物分子内部 O—H 伸缩振动吸收峰 ($3\ 300\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$)、多糖分子内 C—H 伸缩振动吸收峰 ($2\ 900\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$)、羧基团中的 C=O 的伸缩振动吸收峰 ($1\ 400\ \text{cm}^{-1}$), 而位于 $1\ 650$ 、 $1\ 540$ 、 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 附近振动峰为典型的酰胺谱带(酰胺 I、II 和 III), $1\ 000\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰则对应糖苷键 C—O—C 的拉伸振动。本研究获得的特征官能团的吸收峰与其他研究^[22-23]无明显差异, 表明 EPS 的官能团组成与大多数研究相似, 其组成物质主要为蛋白质和多糖。

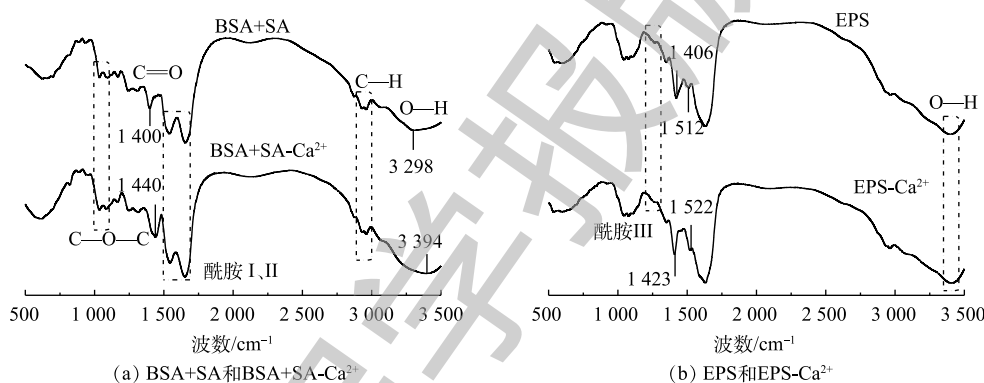


图2 加入 Ca^{2+} 前后 EPS 与 BSA+SA 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of BSA+SA and EPS in the absence and presence of Ca^{2+}

由于 EPS 和 BSA+SA 中的羧基、羟基、糖苷键等可与 Ca^{2+} 发生配位作用形成蛋壳模型^[24], 因此, 红外谱图中特征官能团的位置会发生细微变化。BSA+SA 中 C=O 伸缩振动吸收峰位于 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$, 加入 Ca^{2+} 后向右偏移至 $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$, 波数的偏移量远远大于 $4\ \text{cm}^{-1}$ 的分辨率, 与 SARTORI 等^[25]报道的研究结果一致。而原本位于 $3\ 298\ \text{cm}^{-1}$ 的 O—H 吸收峰向右偏移至 $3\ 394\ \text{cm}^{-1}$, 可能是由于 Ca^{2+} 具有很强的通过 O—H 基团与多糖结合的能力, 导致 Ca^{2+} 与羟基发生配位作用^[26]; 此外, 也有研究^[27]表明, Ca^{2+} 与溶液中的 Na^+ 发生离子交换也可导致吸收峰偏移。对于实际提取的 EPS, $1\ 406\ \text{cm}^{-1}$ 为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 加入 Ca^{2+} 后, 该峰向高波数位移 $17\ \text{cm}^{-1}$, 这与 EPS 中羧基和 Ca^{2+} 的桥联作用有关^[28]。不同的是, 原本位于 $1\ 512\ \text{cm}^{-1}$ 的 N—H 吸收峰向高波数偏移至 $1\ 522\ \text{cm}^{-1}$, 表明 EPS 中酰胺的确与 Ca^{2+} 发生了相互作用。通过红外谱图可知, EPS 和 BSA+SA 主要的官能团种类相似, 但添加 Ca^{2+} 后, 红外光谱图在表征官能团特征峰区域时差别较大, 产生红外偏移的官能团不同, 说明与 Ca^{2+} 发生作用的官能团种类不同。

2.3 添加 Ca^{2+} 前后 EPS 与 BSA+SA 流变行为的差异

图3(a)是 EPS- Ca^{2+} 和 BSA+SA- Ca^{2+} 水胶体黏弹性模量随应变扫描曲线。由图3(a)可见, BSA+SA- Ca^{2+} 的弹性模量 G' 、黏性模量 G'' 均比 EPS- Ca^{2+} 的模量高且相差 2 个数量级, 表明 BSA+SA-

Ca^{2+} 水胶体具有较强的水胶体结构。当应变在 0.01%~1% 变化时, G' 和 G'' 的曲线平稳, 为线性黏弹区。在线性黏弹区, 2 种水胶体的 $G' > G''$, 说明水胶体的弹性占主导地位, “固体”性质相对明显。随着应变的逐渐增大, G' 与 G'' 逐渐减小, 且 G' 降幅显著高于 G'' 降幅, G' 和 G'' 相对大小仍为 $G' > G''$, 但两者差值逐渐变小, 直至达到临界点, 表明水胶体结构内部发生了实质性变化。EPS- Ca^{2+} 的临界应变约为 50%, 而 BSA+SA- Ca^{2+} 的临界应变仅为 25%, 这是由于 BSA+SA- Ca^{2+} 水胶体系结构较稳定, 随着应变增大, 胶体结构被破坏的程度较轻。交点过后, G' 和 G'' 持续下降, 但黏弹性模量值相对大小呈现 $G' < G''$, 说明此时已转变为黏性主导。

图 3(b) 为 EPS- Ca^{2+} 和 BSA+SA- Ca^{2+} 黏弹性模量频率扫描曲线。由图 3(b) 可见, 在频率扫描范围内 $G' > G''$, 表明样品均能形成水胶体结构。在整个频率范围内, BSA+SA- Ca^{2+} 水胶体的模量 G' 和 G'' 对频率的相关依赖性低。随着频率的增加, 模量 G' 、 G'' 呈现出极小的增幅趋势且 G' 和 G'' 互相平行, 说明频率的大小对水胶体结构基本不产生影响, BSA+SA- Ca^{2+} 具有较好的稳定性。但在高频区, 随着频率的增加, EPS- Ca^{2+} 的 G' 、 G'' 出现骤减和骤增, 表明 EPS- Ca^{2+} 的结构体系容易被破坏, 这与图 3(a) 的结果一致。

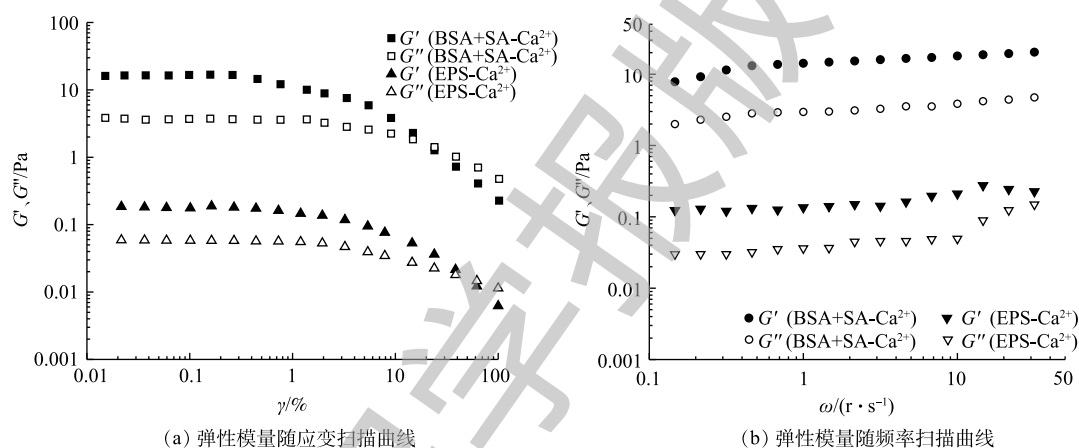


图 3 EPS- Ca^{2+} 和 BSA+SA- Ca^{2+} 黏弹性模量曲线

Fig. 3 Viscoelastic modulus curves of EPS- Ca^{2+} and BSA+SA- Ca^{2+}

2.4 添加 Ca^{2+} 前后 EPS 与 BSA+SA 对膜污染行为的差异

对 EPS 和 BSA+SA 进行恒压膜过滤实验来观察膜污染的行为差异, 采用 SEM 对比原始 PVDF 膜、EPS 污染后和 BSA+SA 污染后的膜面形貌, 结果如图 4 所示。由图 4(a) 可见, 原始 PVDF 膜面疏松多孔, 孔与孔之间相互贯通。EPS 和 BSA+SA 污染后的膜面明显截留了污染物质, 导致膜孔堵塞, 孔隙率降低, 如图 4(b) 和图 4(c) 所示。EPS 基本将膜孔完全覆盖并且在膜表面形成了污染

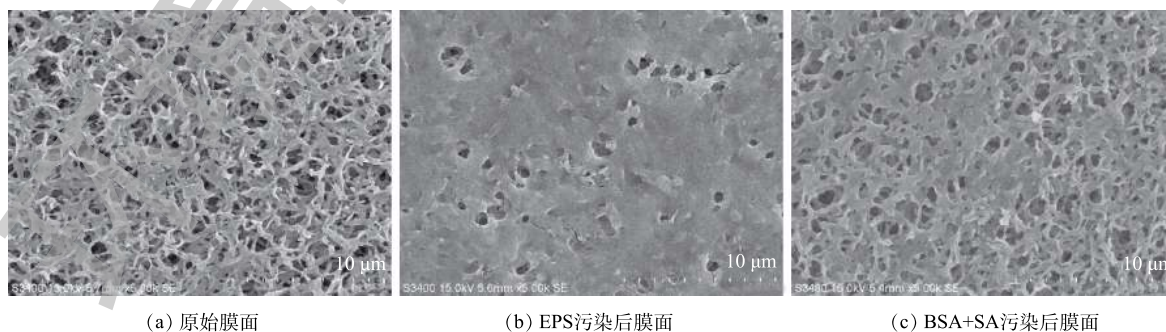


图 4 膜扫描电子显微镜照片

Fig. 4 SEM images of membranes

层,而BSA+SA污染后的膜面仅部分膜孔被堵塞,与EPS污染后的膜面相比,BSA+SA对于膜面的污染程度更轻。

图5(a)为EPS和BSA+SA恒压过滤实验中膜通量随过滤时间的变化曲线。由图5(a)可见,BSA+SA在极短的时间内膜通量迅速下降,在过滤开始5 s后,已下降至初始值($650 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$)的0.58倍,之后逐渐趋于平稳,在300 s之后,通量稳定在 $250 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$;而EPS在过滤初始阶段膜通量下降较慢,但随后持续下降,直至稳定后,通量为 $90 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。EPS恒压过滤后通量降低了近86%,而BSA+SA仅为61%,EPS对膜面的污染程度更为严重,与SEM表征的膜表面污染程度结果一致。图5(b)是加入 Ca^{2+} 后的膜通量随时间的变化曲线。如图5(b)所示,EPS- Ca^{2+} 和BSA+SA- Ca^{2+} 均呈现出在短时间内快速下降的通量衰减趋势,FT-IR结果证实溶液中的蛋白质类物质含有多种含氧官能团,这些官能团的存在可使得溶液具有与 Ca^{2+} 发生离子交换和络合作用的能力,导致粒径的增大;当溶液中存在大量的大粒径污染物质时,随着污染物质不断积累在膜表面,导致有效过滤面积减小,使得通量迅速下降。但BSA+SA- Ca^{2+} 引起的通量衰减快于EPS- Ca^{2+} 所引起的通量衰减,当过滤时间达到100 s时,BSA+SA- Ca^{2+} 引起的通量衰减达到80.8%,明显高于EPS- Ca^{2+} 的通量衰减47.7%。随后膜通量缓慢下降,可能是已经形成了污染层,压差被加厚和压实的污染层逐渐抵消。当膜通量保持平稳时,EPS- Ca^{2+} 的通量衰减达到了87%,而BSA+SA- Ca^{2+} 的通量衰减达到90%。换言之,BSA+SA- Ca^{2+} 的膜污染潜能要高于EPS- Ca^{2+} 的膜污染潜能,这主要是因为BSA+SA- Ca^{2+} 水胶体系结构较稳定,不易被破坏,造成膜污染现象较严重。

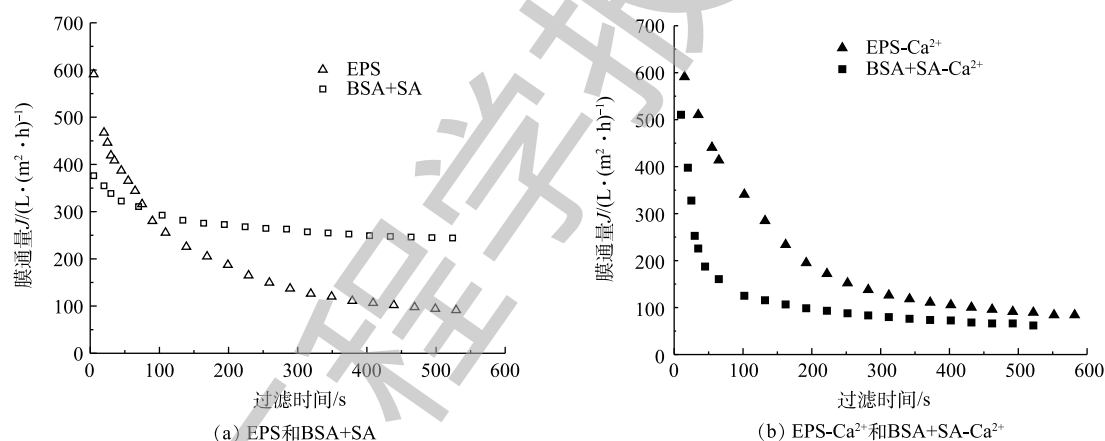
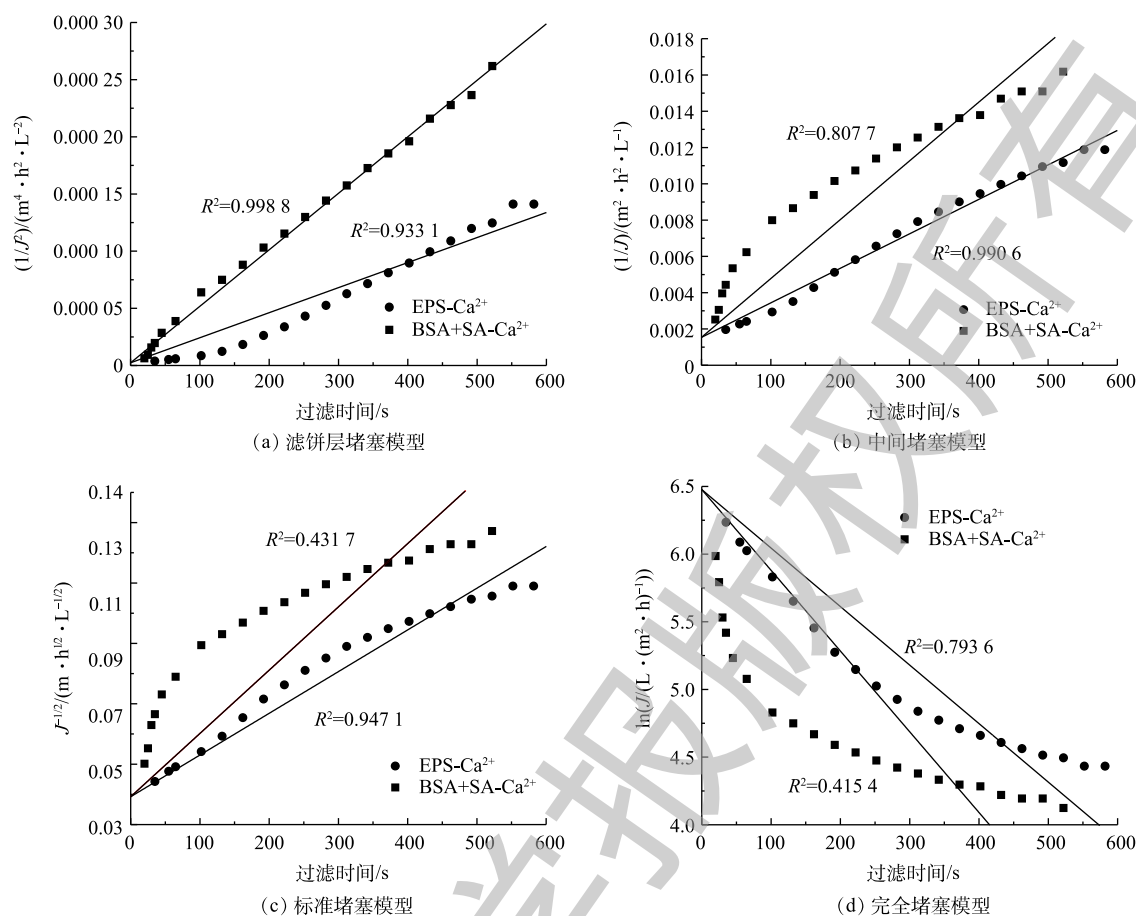


图5 膜通量随过滤时间的变化

Fig. 5 Change of the membrane flux with filtration time

为深入研究两者在膜污染中的差别,利用HERMIA^[18]所提出的过滤模型进行拟合,恒压过滤过程的模型拟合及可决系数 R^2 结果见图6。如图6所示,EPS- Ca^{2+} 对中间堵塞模型、标准堵塞模型和滤饼层堵塞模型的拟合度较好;而BSA+SA- Ca^{2+} 则对滤饼层堵塞模型和中间堵塞模型呈现出较好的拟合趋势性,标准堵塞模型和完全堵塞模型拟合度都较差。EPS- Ca^{2+} 对中间堵塞模型的拟合度最好,说明有大颗粒参与堵塞膜孔,导致有效过滤面积下降,造成膜污染^[29];而BSA+SA- Ca^{2+} 最符合滤饼层过滤模型,这是由于膜孔内部逐渐堵满了颗粒,后续颗粒随着过滤的进行逐渐沉积到膜表面,膜表面形成凝胶层并不断压实,阻力不断上升,从而导致较严重的膜污染。同时,单一的污染模型并不能有效准确地描述膜污染的整个过程,因为膜孔堵塞、孔径减小和污染层的形成等均存在于整个恒压过滤过程中,但从膜通量曲线及模型拟合图可以明显观察到,在 Ca^{2+} 存在的条件下,实际EPS和模拟EPS的堵塞模型存在显著差异。

图6 EPS- Ca^{2+} 和BSA+SA- Ca^{2+} 恒压过滤过程的模型拟合Fig. 6 Models fitting of constant-pressure filtration behaviors of EPS- Ca^{2+} and BSA+SA- Ca^{2+}

3 结论

- 1) EPS- Ca^{2+} 的平均粒径大于BSA+SA- Ca^{2+} 的平均粒径, 加入 Ca^{2+} 后, 絮凝作用使得粒径都有所增大。
- 2) 在官能团特征峰区域, 与 Ca^{2+} 发生作用的官能团不同导致相应的特征吸收峰发生偏移。
- 3) BSA+SA- Ca^{2+} 水胶体体系结构较EPS- Ca^{2+} 更稳定, 导致了在膜污染行为中, BSA+SA- Ca^{2+} 絮体不易被破坏, 造成更严重的膜污染现象。
- 4) EPS- Ca^{2+} 对中间堵塞模型、标准堵塞模型和滤饼层堵塞模型呈现出较好的拟合度; 而BSA+SA- Ca^{2+} 则对滤饼层堵塞模型和中间堵塞模型拟合度较好。
- 5) 采用牛血清白蛋白(BSA)和海藻酸钠(SA)来模拟实际EPS组分存在不确定性, 未来还需要对EPS中多糖和蛋白的替代物进行进一步研究。

参考文献

- [1] WERNER C, KATURI K, ANANDA R H, et al. Graphene-coated hollow fiber membrane as the cathode in anaerobic electrochemical membrane bioreactors: Effect of configuration and applied voltage on performance and membrane fouling[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(8): 4439-4447.

- [2] CHENG D, NGO H H, GUO W, et al. Anaerobic membrane bioreactors for antibiotic wastewater treatment: Performance and membrane fouling issues[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 714-724.
- [3] SMITH A L, STADLER L B, LOVE N G, et al. Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 149-159.
- [4] MENG S J, FAN W H, LI X M, et al. Intermolecular interactions of polysaccharides in membrane fouling during microfiltration[J]. *Water Research*, 2018, 143: 38-46.
- [5] LIN H J, PENG W, ZHANG M J, et al. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives[J]. *Desalination*, 2013, 314: 169-188.
- [6] ZHAO C Q, ZHANG G Q, XU X C, et al. Rapidly self-assembled polydopamine coating membranes with polyhexamethylene guanidine: Formation, characterization and antifouling evaluation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 512: 41-50.
- [7] KIM H C, CHOI B G, NOH J, et al. Electrospun nanofibrous PVDF-PMMA MF membrane in laboratory and pilot-scale study treating wastewater from Seoul Zoo[J]. *Desalination*, 2014, 346: 107-114.
- [8] JEONG Y, KIM Y, JIN Y, et al. Comparison of filtration and treatment performance between polymeric and ceramic membranes in anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 199: 182-188.
- [9] GAO W J, QU X, LEUNG K T, et al. Influence of temperature and temperature shock on sludge properties, cake layer structure, and membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 421: 131-144.
- [10] CHEN J R, ZHANG M J, LI F Q, et al. Membrane fouling in a membrane bioreactor: High filtration resistance of gel layer and its underlying mechanism[J]. *Water Research*, 2016, 102: 82-89.
- [11] JIANG J K, MU Y, YU H Q. Differences in the colloid properties of sodium alginate and polysaccharides in extracellular polymeric substances with regard to membrane fouling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 535: 318-324.
- [12] MORE T T, YAN S, HOANG N V, et al. Bacterial polymer production using pre-treated sludge as raw material and its flocculation and dewatering potential[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 425-431.
- [13] KIM I S, JANG N. The effect of calcium on the membrane biofouling in the membrane bioreactor (MBR)[J]. *Water Research*, 2006, 40(14): 2756-2764.
- [14] CAO D Q, SONG X, FANG X M, et al. Membrane filtration-based recovery of extracellular polymer substances from excess

- sludge and analysis of their heavy metal ion adsorption properties[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2018, 354: 866-874.
- [15] BALA S S, YAN S, TYAGI R D, et al. Extracellular polymeric substances (EPS) producing bacterial strains of municipal wastewater sludge: Isolation, molecular identification, EPS characterization and performance for sludge settling and dewatering[J]. [Water Research](#), 2010, 44(7): 2253-2266.
- [16] FROLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. [Water Research](#), 1996, 30(8): 1749-1758.
- [17] FROLUND B, GRIEBE T, NIELSEN P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 1995, 43(4): 755-761.
- [18] HERMIA J. Constant pressure blocking filtration law application to powder-law non-newtonian fluid[J]. *Transinstchemeng*, 1982, 60(3): 183-187.
- [19] LEE S, ELIMELECH M. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 980-987.
- [20] RENBI B, LEOW H F. Microfiltration of activated sludge wastewater: The effect of system operation parameters[J]. *Separation & Purification Technology*, 2002, 29(2): 189-198.
- [21] 李方, 吴亮, 杨波, 等. 盐类对模拟胞外聚合物(EPS)膜污染的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(3): 839-844.
- [22] 程战利, 武照远, 郭安, 等. A/O的SBR系统中不同方法提取EPS的效果分析[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(12Q): 149-153.
- [23] YANG F L, SHI B Q, MENG F G, et al. Membrane fouling behavior during filtration of sludge supernatant[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2010, 26(1): 86-93.
- [24] GRANT G T, MORRIS E R, REES D A, et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model[J]. [FEBS Letters](#), 1973, 32(1): 195-198.
- [25] SARTORI C, FINCH D S, RALPH B, et al. Determination of the cation content of alginate thin films by FT-IR spectroscopy[J]. [Polymer](#), 1997, 38(1): 43-51.
- [26] SAJJAD M, KIM K S. Studies on the interactions of Ca^{2+} and Mg^{2+} with EPS and their role in determining the physicochemical characteristics of granular sludges in SBR system[J]. [Process Biochemistry](#), 2015, 50(6): 966-972.
- [27] 张亚琼, 俞怡晨, 陆轶业, 等. 钙离子存在下海藻酸盐稀溶液的粘度性质[J]. [应用化学](#), 2006, 23(11): 1259-1263.
- [28] SOBECK D C, HIGGINS M J. Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation[J]. [Water Research](#), 2002, 36(3): 527-538.

[29] 余智勇, 文湘华. 厌氧膜生物反应器中亲疏水性有机物的膜污染特征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2471-2476.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Differences of extracellular polymeric substances (EPS) and model solution with regard to membrane fouling in the presence of Ca^{2+}

LU Weier^{1,2}, XIU Guangli^{1,2,3,*}

1. Shanghai Key Laboratory of Environmental Standards and Risk Management of Chemical Pollutants, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

2. National Environmental Protection Chemical Process Environmental Risk Assessment and Control Key Laboratory, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China

*Corresponding author, E-mail: xiugl@ecust.edu.cn

Abstract The scientific interests in membrane fouling of membrane bioreactors have increased drastically in recent years. In order to investigate the feasibility of simulating substances to replace actual substances, the present study compared the different performance of extracellular polymeric substances (EPS) and model EPS solution (BSA+SA) in the presence of Ca^{2+} on the membrane fouling. The differences in particle size distribution, functional groups, rheological properties and membrane fouling behaviors of EPS- Ca^{2+} and BSA+SA- Ca^{2+} were investigated systematically. The results showed that Ca^{2+} enlarged the particle size, and the average particle size of EPS- Ca^{2+} was larger than the that of BSA+SA- Ca^{2+} . Owing to the interactions between different functional groups and Ca^{2+} , the shift of the characteristic peaks in FT-IR spectrum occurred. By comparison of the rheological properties with EPS- Ca^{2+} hydrocolloid, the BSA+SA- Ca^{2+} hydrocolloid exhibited a more stable structure which presented a less destruction as the strain increased. In the microfiltration process, the membrane fouling of BSA+SA- Ca^{2+} was more serious under the same operating conditions. Through the data fitting with Hermia's filtration model, it was found that EPS- Ca^{2+} and BSA+SA- Ca^{2+} obeyed the intermediate blocking model and the cake formation model, respectively. The results would provide basic data for the research of EPS and its membrane fouling mechanism.

Keywords extracellular polymeric substances; membrane fouling; calcium ion; bovine serum albumin; sodium alginate; constant-pressure filtration