



厌氧膜生物反应器处理市政污水中试系统中溶解性微生物产物特性及膜污染行为

罗鸿^{1,2}, 薛晶晶^{1,2}, 雷振^{1,2,✉}, 陈荣^{1,2}

1. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

摘要 溶解性微生物产物 (soluble microbial products, SMP) 引起的膜污染是限制厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR) 工程化应用的主要原因。基于大型中试 AnMBR 污水处理工程, 考察了 SMP 的物质组成及荧光特性, 解析了膜及膜上污染物对 SMP 的截留特征, 揭示了 SMP 中不同有机组分的膜污染行为及污染层特征。结果表明: AnMBR 高效稳定运行时 SMP 平均质量浓度为 $(119.3 \pm 10.0) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以溶解性有机碳计), 主要是分子质量 (molecular weight, MW) $\geq 100\ 000 \text{ Da}$ ($77.3 \pm 8.1\%$) 的大分子, 组分为木质素及富羧基脂环分子类 (45.2%)、蛋白质及氨基糖类 (26.1%) 和脂质类 (14.0%)。膜及膜上污染物对 SMP 具有较高的截留率 ($83.7 \pm 5.4\%$), 其中 $\text{MW} \geq 100\ 000 \text{ Da}$ 的大分子截留率达到 98.8% , 其他中小分子截留率为 $10\% \sim 26\%$ 。耗散型石英晶体微量天平分析发现大分子在膜界面吸附量高, 是 SMP 中引起膜污染的主要组分; 中小分子 ($\text{MW} < 100\ 000 \text{ Da}$) 形成的膜污染层更密实, 导致了膜通量快速降低和不可逆污染。本研究深入揭示了 AnMBR 中 SMP 特性及膜污染行为, 为高效膜污染控制方法开发提供参考。

关键词 厌氧膜生物反应器; 中试工程; 溶解性微生物产物; 膜污染

厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR) 集成了膜分离与厌氧生物处理技术, 是污水处理系统实现“水质可持续、能源回收、资源循环、环境友好”目标的重要途径^[1-2]。然而, 膜污染导致的通量降低和运行成本增加严重制约了 AnMBR 的稳定运行和工程应用^[3]。大量研究表明, 溶解性微生物产物 (soluble microbial products, SMP) 在膜表面及膜孔中的积累是导致膜污染的重要原因^[4-5]。

SMP 是微生物在正常的代谢活动及衰亡的过程中释放出的溶解性有机物^[6], 其组成复杂, 主要包括蛋白质、多糖、脂类、核酸、腐殖酸、有机酸及氨基酸等物质^[7]。不同进水水质、不同反应器类型及其运行条件等会引起 SMP 分子质量、可生物降解性、亲疏水性、螯合性、表面电荷强度等特性改变^[8-10], 从而影响其膜污染行为^[11]。目前已有许多研究采用光谱与质谱等分析手段研究 SMP 的组成成分, 并利用原子力显微镜和扫描电子显微镜等技术进一步解析其在膜表面形成污染层的结构特征^[7,12], 揭示膜污染机理。但是, 目前关于 SMP 膜污染行为的研究通常采用海藻酸钠、牛血清蛋白、富里酸等模型污染物^[10,13], AnMBR 中 SMP 特性及膜污染行为的研究均基于实验室小试实验^[14], 这在很大程度上缺乏对实际生产的指导意义。

基于此, 本研究以 AnMBR 处理市政污水中试系统中的 SMP 为研究对象, 多尺度识别了其中的有机成分组成情况, 解析了不同组分的膜截留特征, 揭示了各组分的膜污染行为, 以期为膜污染控制方法开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 AnMBR 处理市政污水中试工程概况

内置浸没式 AnMBR 示意图如图 1 所示, 该中试系统包含总体积分别为 10 m^3 和 19 m^3 的栅后调节池

收稿日期: 2023-11-04; 录用日期: 2024-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52300064); 中国博士后科学基金资助项目 (2022MD723811); 陕西省博士后科研项目 (2023BSHEDZZ263)

第一作者: 罗鸿 (1999—), 女, 硕士研究生, luohong@xauat.edu.cn; ✉通信作者: 雷振 (1991—), 男, 博士, 副教授, leizhen@xauat.edu.cn

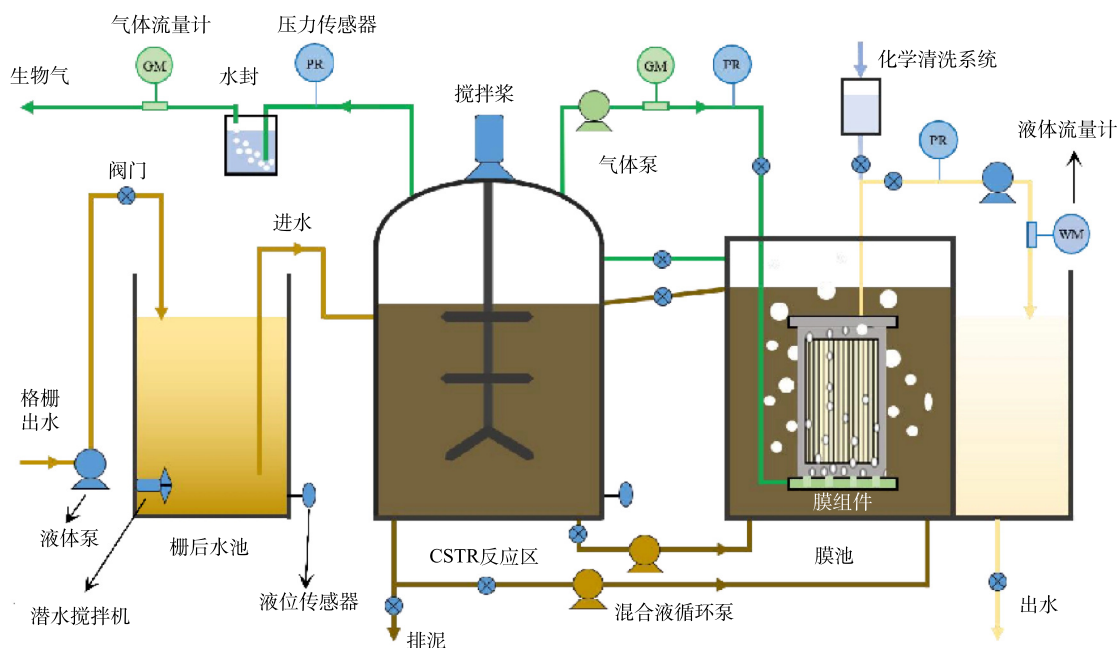


图1 AnMBR 中试系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the pilot-scale AnMBR

和 AnMBR 系统, AnMBR 系统由膜池和连续反应搅拌釜 (continuous stirred tank reactor, CSTR) 构成, 二者由连接管和混合液循环泵连通。本研究 AnMBR 系统的有效运行体积为 11.5 m^3 , 膜组件为 PVDF 材质平板膜, 有效膜面积为 120 m^2 , 膜孔径 $0.1 \mu\text{m}$, 膜抽吸模式为出水 8 min 、间歇 2 min , 膜平均通量为 $2.9 \sim 15.0 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 生物气体回流流量为 $40 \sim 100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 生物气冲刷膜表面强度为 $0.3 \sim 0.8 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。AnMBR 共设定 6 个运行工况, 对应的 HRT 分别为 24、18、16、12、10 和 8 h。进水水质情况如下: COD 为 $(320 \pm 40) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SCOD 为 $(145.0 \pm 37.7) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TS 为 $(620 \pm 130) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN 为 $(60.5 \pm 2.5) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TP 为 $(6.5 \pm 1.4) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。进水采用西安思源学院污水处理厂格栅出水, 污水类型主要为学校生活污水 (包括生活污水、洗浴废水、冲厕废水和粉碎的学生食堂餐厨垃圾)。

1.2 SMP 提取与超滤分级

SMP 提取: 每周采集反应器内污泥混合液, 置于预冷至 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷冻离心机, 在 $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下离心 30 min 得到上清液, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 聚醚砜 (PES) 滤头过滤, 滤液即 SMP 样品溶液。

超滤分级: SMP 样品溶液采用切割分子质量 (molecular weight, MW) 为 100 000、50 000、10 000、5 000、500 Da 的 PES 超滤膜 (摩速, 中国) 依次过滤, 然后测定每级分割膜滤液的溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 浓度。具体分级步骤如下: 将所要使用的各级 PES 超滤膜在超纯水中浸没 24 h ; 在 0.15 MPa 的恒压下, 将 $\text{MW}=100\ 000 \text{ Da}$ 的 PES 超滤膜置于搅拌式超滤杯 (MSC300, 摩速, 中国) 过滤超纯水 20 min ; 其后在 0.1 MPa 的压力下, 用少量经 $0.45 \mu\text{m}$ PES 滤头过滤的 SMP 样品溶液润洗超滤杯后再过滤, 控制磁力搅拌器速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 为避免浓差极化的影响, 进行连续搅拌且每张滤膜仅过滤 50 mL 水样, 弃用前 20 mL 水样后收集的滤液即为 $<100\ 000 \text{ Da}$ 的 SMP 溶液。用 $\text{MW}=50\ 000 \text{ Da}$ 的 PES 超滤膜根据上述步骤过滤 $<100\ 000 \text{ Da}$ 的 SMP 溶液, 即得到 $<50\ 000 \text{ Da}$ 的 SMP 溶液, 后依次采用 MW 为 10 000、5 000、500 Da 的 PES 超滤膜过滤上一级的 SMP 溶液, 即可得到不同分子质量的 SMP 溶液。

1.3 溶解性有机碳测定

在 1.2 节经过超滤分级的滤液中滴加 H_2SO_4 酸化并用氮气吹扫, 采用 TOC 分析仪 (multi N/C 2100, Analytik Jena, 德国) 测定溶解性物质的总有机碳 (total organic carbon, TOC), 每个样品重复测定 3 次, 相对标准偏差 $<2\%$ [15]。

1.4 三维荧光激发-发射矩阵分析

三维荧光光谱采用荧光分光光度计 (Hitachi F-7000, 日立, 日本) 测定, 具体扫描参数如下: 光电倍增

管电压为 700 V, 发射 (emission, Em) 波长扫描范围为 200~500 nm, 激发 (excitation, Ex) 波长扫描范围为 250~600 nm, 扫描间隔均为 2 nm, 狭缝宽度为 5 nm, 扫描速度为 12 000 nm·min⁻¹。

本研究采用平行因子 (parallel factor, PARAFAC) 分析法根据 3D-EEMs 荧光峰的识别位置将物质主要分为 7 种类型, 并根据 MURPHY 等^[16] 基于 PARAFAC 开发的 OpenFluor 荧光光谱共享平台, 将分析所得组分与 OpenFluor 数据库中以往报道的组分在线匹配 (Tucker's Congruence Coefficient, TCC≥0.95)^[17] 比对, 确定荧光成分。

1.5 傅里叶变换离子回旋共振质谱分析

SMP 样品经 0.22 μm 的滤膜过滤后用 1 mol·L⁻¹ 盐酸酸化至 pH = 2, 通过固相萃取法^[18] 进行预处理富集。测定前用 1 mL 体积比为 1:1 的甲醇水溶液 (或甲醇) 溶解样品, 取 200 μL 进行质谱分析。采用傅里叶变换离子回旋共振质谱 (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS) 检测待测样品, 检测参数设置如下: 进样方式为连续进样, 进样速度为 120 μL·h⁻¹, 磁场强度为 15.0 T, 离子源为电喷雾离子源 (ESI), 负离子模式, 毛细管入口电压为 -3.8 kV, 离子累积时间为 0.1 s, 扫描质量范围为 100~1 600 Da, 采样点数为 4 M 32 位数据, 时域信号叠加 300 次以提高信噪比^[19]。质谱数据进行内标校准后按照 S/N>4, C, H, O 元素个数不限, N3S1, 得到可能分子式结果, 保留 0.2≤H/C≤2.2 且 0≤O/C≤1.2 的分子式, 采用最小杂元素个数法筛选正确分子式, 分析 *m/z* 值范围在 100~800 Da 的质谱峰^[20]。

1.6 耗散型石英晶体微量天平实验

本研究使用耗散型石英晶体微量天平 (quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, QCM-D) 探究经超滤分级后不同分子质量 SMP 在 PVDF 膜界面的吸附行为及吸附层结构特征。首先使用超声浴清洗系统并用氮气吹扫干燥; 然后在 QCM-D 流动模块中安装 PVDF 涂层晶体芯片, 温度为 (23.0±0.5) °C, 蠕动泵流速为 0.1 mL·min⁻¹, 实时监测芯片的振动频率变化和能量耗散变化, 直至获得基线; 随后将 SMP 超滤分级后的溶液在 3 倍频下进行测定; 最后使用 QTools 软件解析吸附过程的信号, 并对数据进行分析。

1.7 常规指标分析

化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 采用快速消解分光光度法测定, 蛋白质 (PN) 和多糖 (PS) 的含量分别采用苯酚-硫酸法和福林-酚法测定。

污染物的截留率计算方法: 由于膜组件自身、膜表面污染层结构及膜孔内污染物共同的拦截作用, 可将反应器污泥混合液上清液中的物质部分截留在反应器内部, 污染物的截留率根据式 (1) 进行计算。

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{上}}}{C_{\text{出}}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: *R* 为污染物的截留率, %; *C*_上 为污泥混合液上清液中污染物的质量浓度, mg·L⁻¹; *C*_出 为出水中污染物的质量浓度, mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 SMP 的荧光特性和分子质量分布

本研究中 AnMBR 处理市政污水中试系统共运行 220 d, 进水 COD 为 (320±40) mg·L⁻¹。在 HRT 由 24 h 逐渐缩短至 8 h 过程中, 生物气中甲烷含量保持在 80% 以上, 甲烷产量为 0.25~0.31 L·g⁻¹, 出水 COD 为 (52.2±10.7) mg·L⁻¹, COD 去除率为 (81.6±3.4)%。较高的甲烷产量和 COD 去除率表明 AnMBR 处理市政污水中试系统能够高效稳定的实现有机物的甲烷化。

本研究中 AnMBR 污泥混合液中 SMP 质量浓度随运行时间的变化如图 2 所示。低温启动和升温阶段 (74~109 d), SMP 质量浓度由 (133.9±2.0) mg·L⁻¹ (以 DOC 计) 降低至 (118.6±1.9) mg·L⁻¹; 稳定运行 (112~220 d), 随着 HRT 逐渐降低, 有机负荷增大, 但 SMP 质量浓度仍能够稳定在 (119.3±10.0) mg·L⁻¹, 这是由于温度升高, 微生物代谢活性增加, 对 AnMBR 中有机物的代谢能力增强^[21]。如图 3 所示, 蛋白质和多糖是 SMP 的主要组分, 质量浓度分别为 (76.7±20.1) mg·L⁻¹ 和 (32.5±9.6) mg·L⁻¹, 共占总 SMP 的 90%, 这与以往的研究有一定的区别。实际污水处理厂膜生物反应器中 SMP (6.3~23.9 mg·L⁻¹) 和实验室规模 AnMBR 中 SMP (60~80 mg·L⁻¹) 的质量浓度维持在较低水平, 且多糖的质量浓度明显高于蛋白质^[22-23], 说明

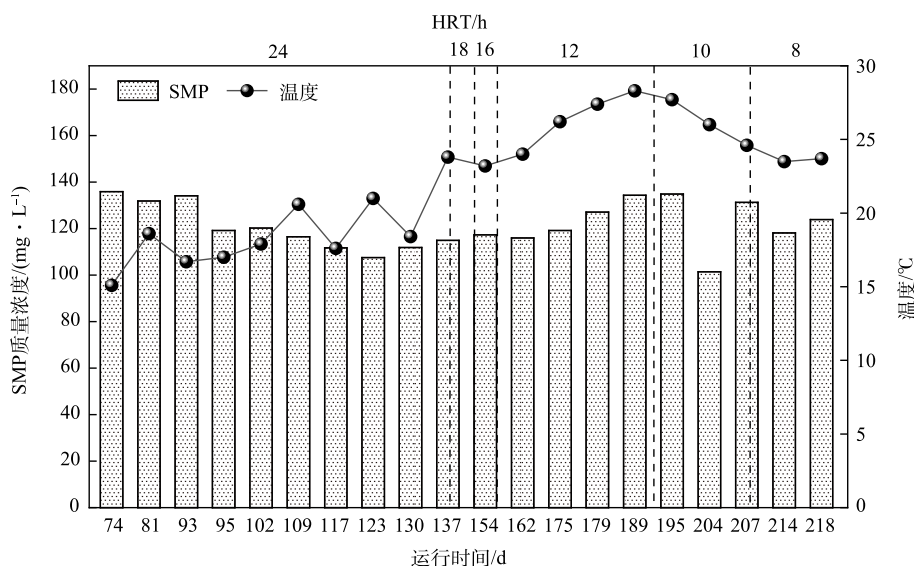


图 2 AnMBR 运行期间污泥混合液中 SMP 的质量浓度

Fig. 2 The concentration of SMP in sludge mixture during AnMBR operation

不同规模反应器中的 SMP 组成和含量存在显著差异。

基于三维荧光测试结果, 通过平行因子模型分析得到如图 4 所示结果。可见, SMP 包含 2 个荧光组分, 组分 1 属于类蛋白质 (类色氨酸)^[24-25], 其对应 2 个荧光峰处得到, Ex/Em 分别为 228/332 nm 和 278/332 nm, 通常认为是由微生物降解产生的代谢产物, 易与大分子蛋白质结合^[26]; 组分 2 属于类腐殖质^[27], 分为紫外光类腐殖质和可见光类腐殖质, 对应的 Ex/Em 分别为 242/446 nm 和 304/446 nm。其中组分 1 与组分 2 的最大荧光强度 ($F_{\max}$) 的相对含量分别为 $(88.8 \pm 0.8)\%$ 和 $(11.2 \pm 0.8)\%$, 显示 SMP 荧光物质组成主要为类色氨酸, 在实验室规模的 MBR 中存在相同的实验结果^[28]。

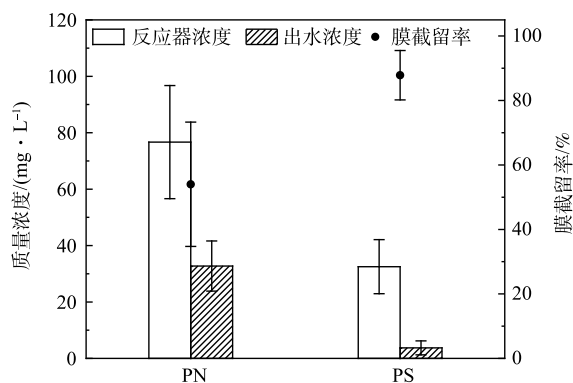


图 3 SMP 中 PN、PS 的质量浓度及其膜截留率

Fig. 3 The concentration and membrane interception rate of PN、PS in SMP

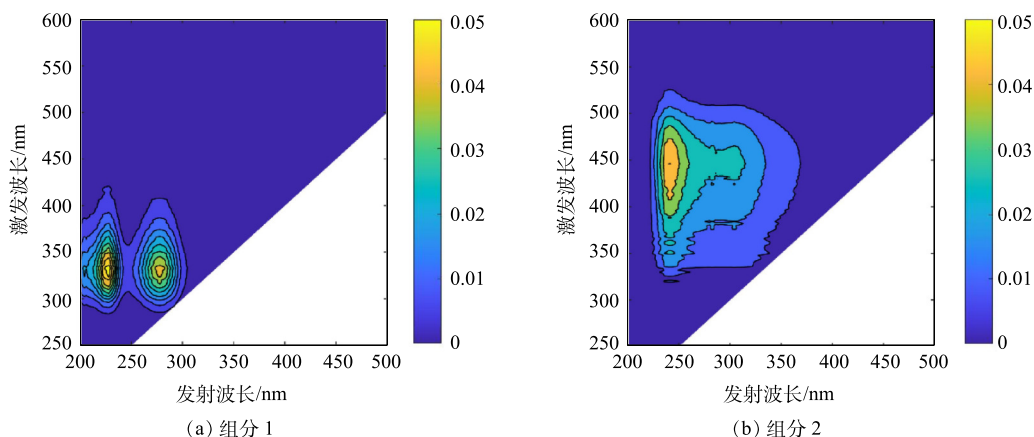


图 4 SMP 的荧光组成

Fig. 4 The fluorescence compositions of SMP

采用差减法计算 SMP 的表观分子质量分布, 结果如图 5 所示。SMP 以 $MW \geq 100\ 000$ Da 的大分子为主, 质量浓度为 $(93.6 \pm 10.2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 占比为 $(77.3 \pm 8.1)\%$ 。但在上升流浸没式 AnMBR 中 SMP 以 $MW < 1\ 000$ Da 的小分子为主^[29], 这可能与进水水质和 SRT 有关。本研究为实际污水, 污泥混合液中可能积累了基质降解过程中形成的中间产物, 而中间产物通常是大分子的衍生物^[30]。有研究发现污泥龄越长, 污泥混合液中的大分子有机物越多^[12], 本研究污泥龄较长, 故大分子较多。

2.2 不同分子质量 SMP 的荧光特性和有机组成特征

将超滤分级后 SMP 进行三维荧光-平行因子分析, 解析出不同分子质量 SMP 拥有的 2 个荧光组分同 2.1 节, 经差减后其最大荧光强度及占比如图 6(a) 所示。结果表明, 类色氨酸主要是 $MW \geq 100\ 000$ Da 的大分子, 占 88.6%, $MW < 500$ Da 的小分子

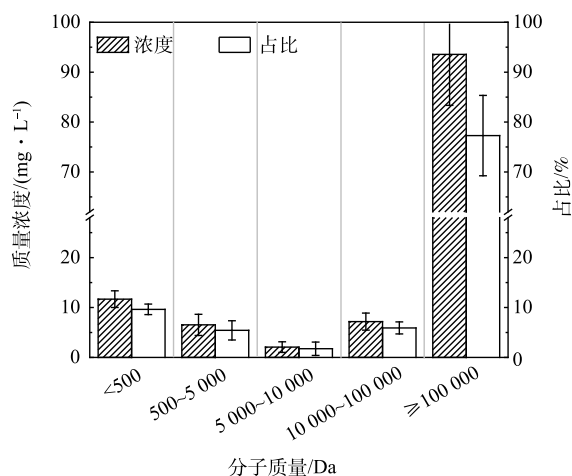
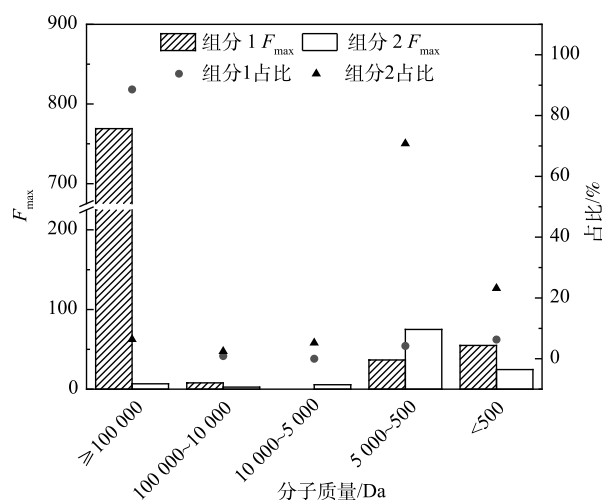
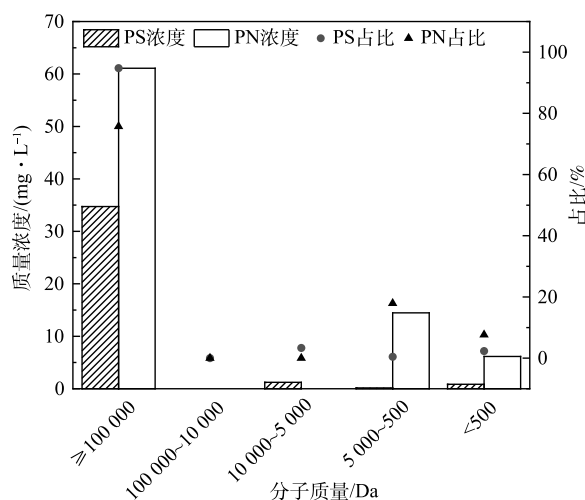


图 5 SMP 的分子质量分布

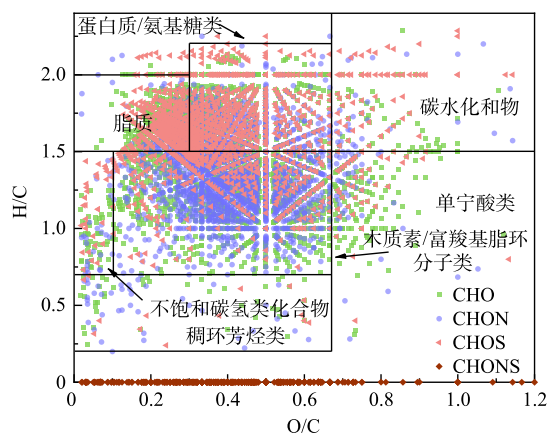
Fig. 5 The molecular weight distribution of SMP



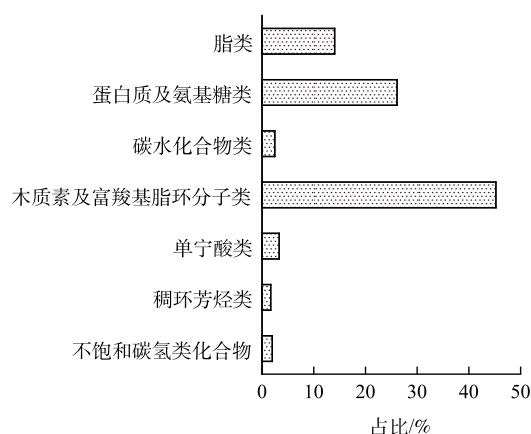
(a) 不同分子质量SMP荧光组分的 $F_{\max}$ 和占比



(b) 不同分子质量SMP中PN、PS的质量浓度和占比



(c) SMP中不同分子化合物的VK图



(d) 不同分子质量SMP的化合物类型

图 6 不同分子质量 SMP 的荧光特性和有机组成特征图

Fig. 6 Fluorescence characteristics and organic compositions of SMP with different molecular weights

占比很低 (6.3%)。类腐殖质主要是小分子, $500 \text{ Da} \leq \text{MW} < 5\,000 \text{ Da}$ 的占 70.8%, $\text{MW} < 500 \text{ Da}$ 的占 23.2%。超滤分级后各分子质量区间 PN、PS 质量浓度及占比如图 6(b) 所示。PN 的分布与类色氨酸相似, 大分子和小分子皆存在; PS 主要是大分子, 占总 PS 的 91%。

采用范克来夫伦 (van Krevelen, VK) 图将每个分子按不同 H/C 和 O/C 划分在不同区域^[31], 主要划分为 7 种化合物类型 (图 6(c)), 即脂类、蛋白质及氨基糖类、碳水化合物类、稠环芳烃类、木质素及富羧基脂环分子类、单宁酸类和不饱和碳氢类化合物。按照化合物类型对其进行半定量分析, 结果如图 6(d) 所示, SMP 的化合物类型中, 木质素及富羧基脂环分子类占比达 45.2%, 其次分别为蛋白质及氨基糖类 (26.1%) 和脂类 (14.0%), 单宁酸、碳水化合物、不饱和碳氢类化合物和稠环芳烃类占比极低, 这与 XU 等^[32]研究的实际污水处理厂沉淀池中有机物的物质类型相似。木质素类化合物为陆源有机物, 分子质量分布范围较广, 其化学组成和结构特征决定其具有较高的化学稳定性和难微生物降解性。富羧基脂环分子是水体中一类典型的惰性有机质, 主要为生物大分子的水解产物, 大多由羧基化的稠合脂环组成, 双键中氢原子含量很少^[33]。值得注意的是 SMP 中脂类的含量不低, 可能是由于与蛋白质和多糖相比, 脂质具有高结垢性质, 在 AnMBR 中更难降解^[34]。

2.3 SMP 的膜截留特征

稳定运行时出水中 SMP 的质量浓度为 $(19.3 \pm 6.2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, AnMBR 中 SMP 的截留率为 $(83.7 \pm 5.4)\%$, 说明膜及膜上污染物对污泥混合液中 SMP 具有较好的截留效果。出水中 PN 和 PS 质量浓度分别为 $(32.7 \pm 8.9) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(32.5 \pm 9.6) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 截留率分别为 $(54.0 \pm 19.3)\%$ 和 $(87.8 \pm 7.7)\%$ 。PS 比 PN 具有更高的截留率, 可能是 PS 黏性更大, 更容易在膜表面吸附并形成沉积层^[35]。

KIMURA 等^[36]发现分子质量分布对于 SMP 引起的膜污染影响显著, 故本研究分析了污泥混合液及出水中 SMP 的分子质量分布及膜截留情况, 结果如图 7(a) 所示。可以看出, 膜及膜上污染物对大分子有较好的截留效果, 其截留率高达 98.8%, 这些分子被膜截留在膜表面累积形成污染层。膜及膜上污染物对中小分子也有一定截留效果 (10%~26%), 可能是由于低分子质量的糖、醇类、醛类、酮类和氨基酸等可以促进膜表面分子质量更大的物质如生物聚合物的形成^[37], 从而被膜截留。

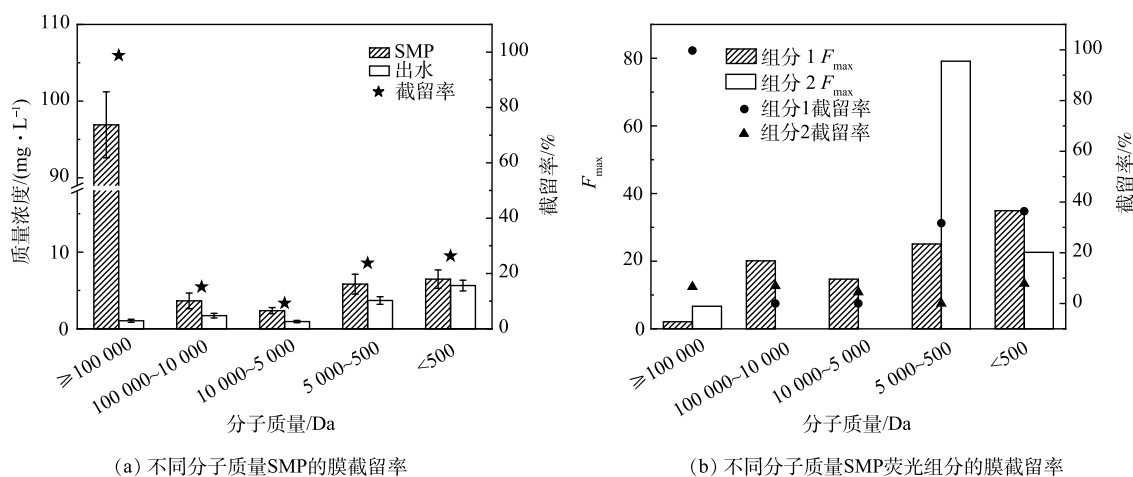


图7 AnMBR 中膜对 SMP 的截留效能

Fig. 7 SMP interception performance of membrane in the AnMBR

出水中不同分子质量的 SMP 中荧光成分分析结果表明, 类色氨酸中的大分子的截留率最高 (图 7(b)); $5\,000 \text{ Da} \leq \text{MW} < 100\,000 \text{ Da}$ 的中分子在出水中的质量浓度反而高于污泥混合液, 这可能是这类物质由大分子被微生物降解产生; 对 $500 \text{ Da} \leq \text{MW} < 5\,000 \text{ Da}$ 小分子也有一定的截留效果, 这可能归因于类色氨酸广泛的亲水性^[38]。类腐殖质的截留率较低, 这与腐殖质由中、小分子组成可以较容易地通过膜孔有关, 因此, 可能不会明显的参与膜污染^[39]。

2.4 基于膜界面吸附行为的 SMP 膜污染行为分析

使用 QCM-D 考察不同分子质量 SMP 的膜污染行为及其污染层特征。图 8(a) 为不同分子质量 SMP 在 PVDF 膜表面吸附的 Δf (振动频率变化量) 变化曲线, 可以看出大分子的 Δf 随时间变化较大, 说明分布在该分子质量区间的 SMP 吸附量最多, 而其他分子质量的组分的吸附量较少。由此, AnMBR 中大分子物质是 SMP 的主要膜污染组分, 从 2.3 节中不同分子质量 SMP 截留率也可以看出, 大分子几乎被全部截留。本研究与 KIMURA 等^[40] 研究结果相似, 大分子生物聚合物是 SMP 中引起膜污染的关键成分, 具有较高的膜污染概率。

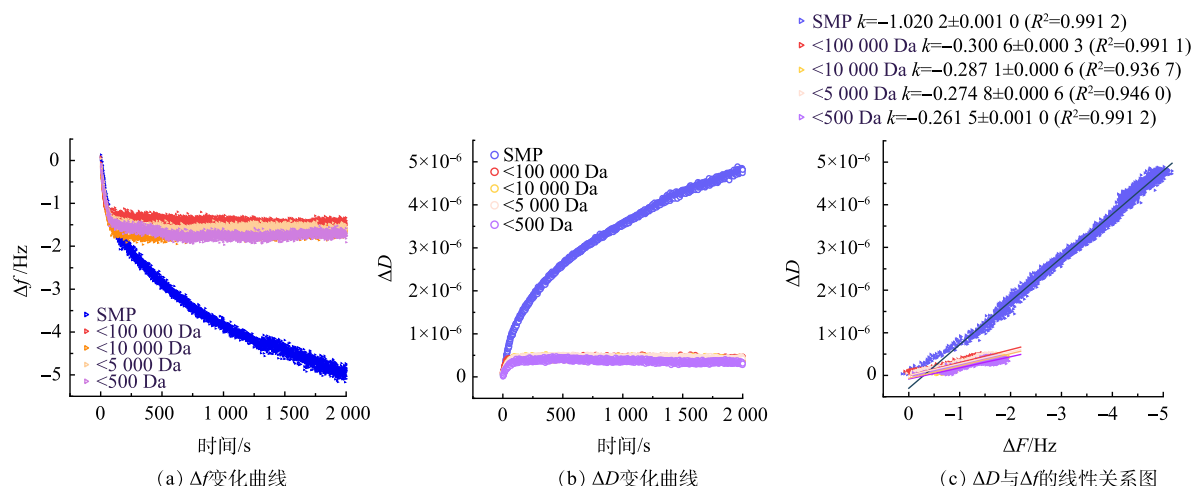


图 8 不同分子质量 SMP 在 PVDF 表面吸附的变化曲线

Fig. 8 Adsorption curve of SMP with different molecular weights on PVDF surface

耗散变化量 (ΔD) 表征的是 QCM-D 测试过程中芯片振动所需能耗损失, ΔD 的变化与吸附层的密实程度相关, 图 8(b) 为不同分子质量的 SMP 在 PVDF 表面吸附的 ΔD 变化曲线。由于 ΔD 的变化也与吸附量相关, 因此, 可以使用单位吸附量的耗散变化量 $|\Delta D/\Delta f|$ 来评价吸附层的结构特征, 结果如图 8(c) 所示, 拟合直线斜率 k 的绝对值即可反应 $|\Delta D/\Delta f|$ 。综合图 8(b)~(c) 的结果, $MW \geq 100\ 000$ Da 的分子对应的 k 值较大, 其形成的污染层结构较为松散柔软, 主要贴附在膜表面, 是形成凝胶层的主要物质; $MW < 100\ 000$ Da 的分子对应的 k 值较小, 其形成的污染层结构较为密实, 导致膜的不可逆污染。污染层结构与膜通量衰减速率相关, 过滤过程中若形成致密的污染层, 膜孔很快被堵塞, 膜通量将急剧下降; 若形成疏松的污染层, 膜通量衰减速度则相对较慢^[41], 故小分子 SMP 是极具膜污染潜力的。

3 结论

1) SMP 主要分布在 $MW \geq 100\ 000$ Da, 以木质素及富羧基脂环分子类、蛋白质及氨基糖类和脂质类为主, 类色氨酸 ($88.8 \pm 0.8\%$) 是其荧光物质的主要成分。

2) 膜及膜上污染物对 SMP 具有较高的截留率 ($83.7 \pm 5.4\%$), 其中 $MW \geq 100\ 000$ Da 的大分子截留率最高 (98.8%), 类色氨酸的截留率显著高于类腐殖质。

3) 耗散型石英晶体微量天平分析发现大分子在膜界面的吸附量最高, 是 SMP 的主要膜污染组分, 而中小分子形成的膜污染层更加密实, 导致膜通量快速降低和不可逆污染。

参考文献

- [1] 王旭. 厌氧膜生物反应器强化污水能源回收研究进展[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 2909-2911.
- [2] HAO X D, BATSTONE D, GUEST J S. Carbon neutrality: An ultimate goal towards sustainable wastewater treatment plants[J]. Water Research, 2015, 87: 413-415.
- [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] MAAZ M, YASIN M, ASLAM M, et al. Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: Novel configurations, fouling control and energy considerations[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 283: 358-372.
- [5] NABI M, LIANG H, ZHOU Q X, et al. In-situ membrane fouling control and performance improvement by adding materials in anaerobic membrane bioreactor: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 865: 161262.
- [6] NI B J, BRUCE E R, YU H Q. Soluble microbial products and their implications in mixed culture biotechnology[J]. *Trends in Biotechnology*, 2011, 29(9): 454-463.
- [7] 李士俊. 溶解性微生物产物对臭氧深度处理去除甲氧苄氨嘧啶的影响及机制研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2020.
- [8] MARTIN-GARCIA I, MONSALVO V, PIDOU M, et al. Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 382(1/2): 41-49.
- [9] 张雪宁. 可溶性微生物产物作为电子供体强化 SBR 脱氮的效能与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [10] LIANG S, LIU C, SONG L. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics, and fouling potential[J]. *Water Research*, 2007, 41(1): 95-101.
- [11] 罗玲, 袁野, 钟常明. MBR 过程溶解性微生物产物对膜污染影响研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(4): 1100-1106.
- [12] 董滨, 段妮娜, 何群彪. 不同泥龄下溶解性微生物产物对膜污染的影响[J]. *同济大学学报 (自然科学版)*, 2010, 38(3): 403-406.
- [13] ZHANG D Q, TRZCINSKI A P, KUNACHEVA C, et al. Characterization of soluble microbial products (SMPs) in a membrane bioreactor (MBR) treating synthetic wastewater containing pharmaceutical compounds[J]. *Water Research*, 2016, 102: 594-606.
- [14] 苗瑞. 溶解性有机物对超滤膜污染的微观作用力测试与机制解析[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [15] 金鑫. 臭氧混凝互促增效机制及其在污水深度处理中的应用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- [16] MURPHY K R, STEDMON C A, WENIG P, et al. OpenFluor- an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(3): 658-661.
- [17] 易军, 杨光, 潘红卫, 等. 平行因子法和区域积分法优选可溶性有机物三维荧光提取方法及时间[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(8): 2444-2451.
- [18] DITTMAR T, KOCH B, HERTKORN N, et al. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(6): 230-235.
- [19] 张森. 紫外/过氧化氢及活性炭工艺降解水中有机污染物研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- [20] LV J, ZHANG S, WANG S, et al. Molecular-scale investigation with ESI-FT-ICR-MS on fractionation of dissolved organic matter induced by adsorption on iron oxyhydroxides[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(5): 2328-2336.
- [21] LIU T, ZHENG X, TANG G, et al. Effects of temperature shocks on the formation and characteristics of soluble microbial products in an aerobic activated sludge system[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 158: 231-241.
- [22] SHEN Y X, XIAO K, LIANG P, et al. Characterization of soluble microbial products in 10 large-scale membrane bioreactors for municipal wastewater treatment in China[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415-416: 336-345.
- [23] HUANG Z, ONG S L, NG H Y. Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor at different SRTs for domestic wastewater treatment[J]. *Journal of Biotechnology*, 2013, 164(1): 82-90.
- [24] SHUTOVA Y, BAKER A, BRIDGEMAN J, et al. Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths[J]. *Water Research*, 2014, 54: 159-169.
- [25] CATALÁN N, PASTOR A, BORREGO C M, et al. The relevance of environment vs. composition on dissolved organic matter degradation in freshwaters[J]. *Limnology and Oceanography*, 2021, 66(2): 306-320.
- [26] 张博, 王书航, 姜霞, 等. 太湖五里湖水体悬浮物中水溶性有机质 (WSOM) 的荧光光谱组分鉴别及其与氮形态的关系[J]. *湖泊科学*, 2018, 30(1): 102-111.
- [27] PAINTER S C, LAPWORTH D J, WOODWARD E M S, et al. Terrestrial dissolved organic matter distribution in the North Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 630-647.
- [28] MAQBOOL T, QUANG V L, CHO J, et al. Characterizing fluorescent dissolved organic matter in a membrane bioreactor via excitation-emission matrix combined with parallel factor analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 209: 31-39.
- [29] MEDINA S C, ZAMORA-VACCA N, LUNA H J, et al. SMP production in an anaerobic submerged membrane bioreactor (AnMBR) at different organic loading rates[J]. *Membranes*, 2020, 10(11): 317.
- [30] SOH Y N A, KUNACHEVA C, MENON S, et al. Comparison of soluble microbial product (SMP) production in full-scale anaerobic/aerobic industrial wastewater treatment and a laboratory based synthetic feed anaerobic membrane system[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142173.
- [31] 何晨, 何丁, 陈春茂, 等. 傅里叶变换离子回旋共振质谱在溶解性有机质组成分析中的应用[J]. *中国科学: 地球科学*, 2022, 52(12): 2323-2341.
- [32] XU S K, WU Y T, BU L J, et al. Molecular insights towards changing behaviors of organic matter in a full-scale water treatment plant using FTICR-MS[J]. *Chemosphere*, 2023, 330: 138731.
- [33] HERTKORN N, BENNER R, FROMMBERGER M, et al. Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(12): 2990-3010.
- [34] XU B Y, NG T C A, HUANG S J, et al. Underestimation of extracellular lipid contribution to fouling in anaerobic membrane bioreactors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(7): 3036-3043.
- [35] KIMURA K, NISHIMURA S I, MIYOSHI R, et al. Application of glyco-blotting for identification of structures of polysaccharides causing membrane fouling in a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 180-186.
- [36] KIMURA K, TANAKA K, WATANABE Y. Microfiltration of different surface waters with/without coagulation: Clear correlations between membrane fouling and hydrophilic biopolymers[J]. *Water Research*, 2014, 49: 434-443.
- [37] LIU J B, ENG C Y, HO J S, et al. Quorum quenching in anaerobic membrane bioreactor for fouling control[J]. *Water Research*, 2019, 156: 159-167.
- [38] MAQBOOL T, SUN M M, CHEN L, et al. Exploring the fate of dissolved organic matter at the molecular level in the reactive electrochemical ceramic membrane system using fluorescence spectroscopy and FT-ICR MS[J]. *Water Research*, 2022, 210: 117979.

- [39] TIAN Y, LI Z P, LU Y B. Changes in characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in membrane bioreactor coupled with worm reactor: Relation to membrane fouling[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 62-69.
- [40] KIMURA K, KUME K. Irreversible fouling in hollow-fiber PVDF MF/UF membranes filtering surface water: Effects of precoagulation and identification of the foulant[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 602: 117975.
- [41] 王磊, 张静怡, 王旭东, 等. 天然有机物对 PVDF 超滤膜的污染行为及 AFM 表征[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(3): 1121-1125.

(责任编辑: 曲娜)

Characteristics of soluble microbial products and membrane fouling behavior in a pilot anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment

LUO Hong^{1,2}, XUE Jingjing^{1,2}, LEI Zhen^{1,2,*}, CHEN Rong^{1,2}

1. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an 710055, China;

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: leizhen@xauat.edu.cn

Abstract The membrane fouling caused by soluble microbial products (SMP) is the main reason limiting the engineering application of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). Based on a large pilot-scale AnMBR for wastewater treatment, this study investigated the compositions and fluorescence characteristics of SMP, analyzed the SMP interception characteristics of the membrane and membrane foulants, and revealed the membrane fouling behaviors and characteristics of the fouling layer formed by different organic components of SMP. The results showed that the average concentration of SMP in AnMBR was $(119.3 \pm 10.0) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (based on dissolved organic carbon) during the stable operation stage. Most of the SMP were macromolecules with molecular weights higher than 100 000 Da ($77.3 \pm 8.1\%$). The compositions of SMP contained lignin and carboxyl-rich alicyclic molecules (45.2%), protein and amino sugars (26.1%) and lipids (14.0%). The membrane and membrane foulants exhibited a high SMP interception rate ($83.7 \pm 5.4\%$), of which the macromolecules interception rate reached 98.8%, while that the low and medium molecules interception rates ranged from 10% to 26%. Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring indicated that macromolecules with high adsorption capacity at the membrane interface were the main components of SMP that caused membrane fouling. The fouling layer formed by low and medium molecules was dense, leading to a rapid decline in membrane flux and irreversible membrane fouling. This study revealed the characteristics and membrane fouling behaviors of SMP in AnMBR and provides a reference for the development of efficient membrane fouling control methods.

Keywords anaerobic membrane bioreactor; pilot-scale project; soluble microbial products; membrane fouling