

EPS 分析方法及其膜污染特性研究进展

胡以松, 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:近年来膜生物反应器(MBR)的研究与实践表明,胞外聚合物(EPS)与活性污泥的性质密切相关,是影响膜污染的重要物质.针对目前 EPS 提取方法不统一、组分化学分析存在缺陷及其膜污染特性的认识不足等问题,介绍了 MBR 中 EPS 的提取方法、组成、特性分析方法和影响因素,并分析了 EPS 的膜污染特性.通过文献研究,以期对 EPS 特性获得更全面的认识,为实际运行的 MBR 工艺的优化及膜污染控制等提供一定的理论依据.

关键词:膜生物反应器;污水处理;EPS;SMP;膜污染

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2013)02-0245-08

胞外聚合物(EPS)是污水生物处理中一类极为重要的有机物.它以多糖和蛋白质为主要成分,还包含少量的腐殖质、糖醛酸和 DNA 等^[1-2].通常可以分为两大类,与细胞体紧密结合的结合性胞外聚合物(BEPS)和悬浮于混合液中的溶解性胞外聚合物(SEPS)^[3-4].EPS 可以通过各种桥接作用,把微生物聚集在一起,从而形成巨大的三维结构,应对外界环境压力,基质不足时可以作为碳源和能源物质^[2,5-6].它是决定污泥絮体物化和生物性质的关键物质,在活性污泥中具有重要作用^[7].

MBR 是一种广泛应用的新型高效的污水处理与回用工艺,将传统的生物处理技术与膜高效分离作用相结合,显著提高了出水水质和工艺的稳定性,同时由于膜的截留作用延长了难降解大分子物质的水力停留时间,加强了系统对其的去除效果^[8-10].但另一方面,膜的高效截留作用也使 MBR 成为一个相对封闭的系统,污水生物处理过程产生的部分 EPS 有可能被膜所截留,在系统中积累,进而对工艺的处理效果、微生物活性和膜污染等产生影响.

目前 MBR 中主要的研究重点和难点在于膜污染及控制,EPS 被认为是影响膜污染的控制因素^[9,11-14],对于 EPS 特性的研究中仍然存在着许多问题,主要包括以下几个方面:(1)EPS 的提取和含量的测定方法众多,没有标准的方法便于研究成果的比较;(2)对于 EPS 特性的研究上出现了许多新型的方法,需要与传统方法比较,继续探索各种方法的有效性.(3)对于 EPS 的膜污染特性的认识还存在争议.本文针对 MBR 这种相对封闭的系统中 EPS 的提取、表征及膜污染特性进行研究.

1 EPS 的定义

根据 Laspidou 等^[15]提出的统一理论,如图 1 所示,活性污泥是由活性微生物、惰性微生物、BEPS 和 SEPS 或溶解性微生物代谢产物(SMP)所构成的复杂的体系.原水中的基质进入活性污泥系统后,经过微生物的代谢活动产生能量、合成新的细胞体、BEPS 和与基质利用相关的产物(UAP).同时微生物的内源代谢会使得细胞裂解,产生 BEPS 和不可降解的细胞残留物, BEPS 可以部分水解为与微生物(衰减)相关的产物(BAP).上述转化过程中产生 UAP 和 BAP,其可降解部分仍可以作为基质被活性微生物循环利用.该理论认为 EPS 包括 BEPS 和 SEPS,SEPS 与 SMP 是相同的物质,由 UAP 和 BAP 组成.

污水生物处理过程中大多数的微生物都会产生 EPS,参与生物絮体的形成,它们存在于细胞表面

收稿日期:2012-11-21 修改稿日期:2013-03-26

基金项目:国家自然科学基金资助重点项目(50838005);国家自然科学基金资助项目(51178376)

作者简介:胡以松(1986-),男,河南信阳人,博士研究生,主要从事 MBR 污水处理技术研究.

或者游离于混合液中, EPS 是污泥絮体的重要组成部分, 它的生成与降解同外界环境及微生物的生存状态密切相关, 比如微生物代谢活动、细胞裂解和吸附作用等^[6-7]. EPS 的主要作用包括: 粘附于细胞表面维持絮体结构、保护絮体免受不利环境因素的影响、截留水分、吸附并提供营养物质、胞外酶降解大分子物质便于微生物代谢作用等^[2,5].

2 EPS 的提取方法及组分分析

对于 SEPS 或 SMP 的提取较为简单, 常采用离心加过滤的方法进行提取. BEPS 与细胞体紧密结合, 需要采取物理方法或化学的方法使其从细胞体表面分离下来. 常用的物理方法包括高速离心法、超声法、热提取法和阳离子交换树脂法 (CER) 等^[1,16-18]. 化学方法包括硫酸提取法、氢氧化钠提取法、乙二醇四乙酸 (EDTA) 法、甲醛-氢氧化钠法和戊二醛法等^[2,19-20]. 由于 EPS 中核酸的唯一来源为死亡细胞, 因此其含量的高低可用于监测细胞自溶的状况, 判断提取方法对细胞的破坏程度^[2]. 表 2 归纳了文献中常用的 BEPS 的提取方法及其特点. 总体来说, 物理方法提取量低于化学法, 而化学法因化学提取剂的添加易使样品受到污染, 同时也会对某些组分的测定产生干扰.

考虑到化学提取方法会对提取的 BEPS 产生污染同时也影响到其后续的特性分析, 物理提取方法因简便无污染而应用较广, 如 CER 法和低温 (60℃) 热提取法^[17-19].

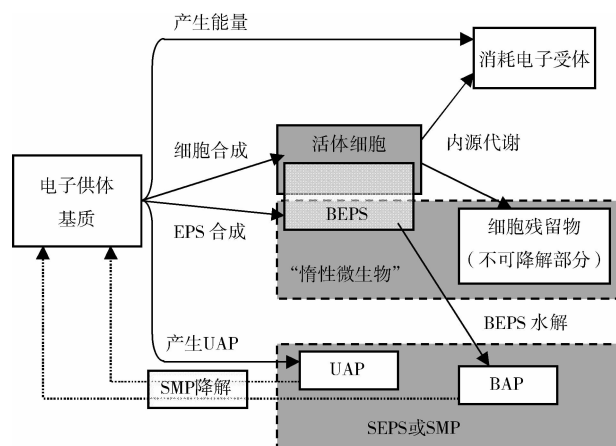


图 1 活性微生物、EPS、SMP 和惰性微生物的转化关系^[15]

Fig. 1 Relationships between active biomass, EPS, SMP and inert biomass

表 1 EPS 提取方法及效果

Tab. 1 Effect of EPS extraction methods

提取方法	提取效果	参考文献
物理方法		
超声提取法	提取效率低	[16][18]
热提取法	提取效率高, 提取温度高易导致细胞破碎	[17][18]
阳离子交换树脂法 (CER)	提取效率较高, 温和, 细胞破坏小	[1]
超声-CER 法	组合法对提取效率的强化作用不显著	[18][19]
化学方法		
硫酸提取法	提取效率高	[20]
氢氧化钠提取法	细胞破坏严重	[1][17]
EDTA 法	提取效率高, 但对蛋白质和 DNA 的测定产生影响	[17][18]
甲醛-氢氧化钠	细胞破坏小, 提取量多	[2][17][18]
戊二醛法	提取效率高, 细胞破坏小, 对糖类的测定有影响	[21]
组合法		
甲醛-超声法	细胞破坏小, 提取效率不高	[2]

众多的研究表明, EPS 主要为多糖和蛋白质, 还包含少量其他物质, 其中蛋白质和多糖占到总量的 70%~80%. 蛋白质含量的测定常用 Folin-酚试剂法^[22], 多糖含量的测定常用蒽酮法^[23], DNA 的含量常用二苯胺显色法^[24]. 对于活性污泥 EPS 的含量与污泥种类、运行条件、EPS 的提取方法和组分测定方法密切相关. 表 2 为文献中 SEPS 及 BEPS 的组分含量, 分析发现研究中常采用模拟的生活污水、EPS 提取方法很多并且有不同程度的修改, BEPS 的浓度一般高于 SEPS, 但不同试验条件下得到的 EPS 含量相差较大, 不利于文献的比较分析, 因此很有必要将 EPS 的提取方法和测定方法进行规范化.

表 2 EPS 的主要组分含量
Tab.2 Main components content of EPS

SEPS (mg/gVSS)		BEPS (mg/gVSS)		污水种类	BEPS 提取方法	参考文献
蛋白质	多糖	蛋白质	多糖			
7.95	9.12	20.4	8.46	市政污水	阳离子交换树脂法	[25]
3.3	12.9	59.5	24.3	模拟生活污水	热提取法	[26]
3.4	12.5	16.8	35	模拟市政污水	阳离子交换树脂法	[27]
—	—	58.3	38.5	模拟生活污水	热提取法	[28]
—	—	73	30	模拟生活污水	热提取法	[29]
—	—	57—88	24—29	生活污水	阳离子交换树脂法	[30]
—	—	101—116	22—24	模拟生活污水	甲醛-氢氧化钠法	[31]

3 EPS 特性及分析方法

上述 EPS 组分(蛋白质、多糖和 DNA)的定量分析,是基于传统的比色法. 众多研究者应用比色法进行 EPS 的定量分析和膜污染相关性的研究,得到了相互矛盾的结果^[32],这当然与试验条件不同及 EPS 的复杂性质相关,同时也表明仅采用传统化学分析方法来表征 EPS 的性质是不够的. 许多方法被应用到 MBR 中 EPS 的特性分析上,比如溶解有机碳(DOC)/总有机碳(TOC)、比紫外吸光度(SUVA)、有机碳平均氧化状态(MOS)、荧光激发发射光谱法(EEM)、傅里叶变换红外光谱法(FTIR)、核磁共振(¹³C NMR)、凝胶渗透色谱法(GPC)和柱色谱分析法等^[33-44].

DOC 或者 TOC 的测定简单、易行、可靠,有研究者认为可以采用该方法取代测定 EPS 组分的繁琐的化学分析法^[33],但 TOC 法只能反映总体有机碳含量,不能提供组分的具体信息,因此有很大的局限性.

SUVA 为 UV₂₅₄ 与 TOC 的比值,具有饱和构造的有机物(非紫外消光性)容易生化降解,而具有非饱和构造的有机物(紫外消光性)不易生化降解,因此 SUVA 可以概略地表示单位 TOC 的有机物中具有非饱和构造成分的多寡,与有机物的芳香性或亲疏水性相关,可以用来进行定性分析. Jiang 等^[34]对污泥上清液和膜出水的 SUVA 进行比较发现,亲水性 PVDF 膜对亲水性物质的截留作用高于疏水性物质,导致出水 SUVA 显著增大.

测定 TOC 和 COD 后,根据 $MOS=4(TOC-COD)/TOC$,计算得到 MOS,可以大致反映出有机物的氧化状态. Wang 等^[34]对 EPS 的 MOS 进行研究,表明其主要成分是多糖和蛋白质, Jiang 等^[35]也认为亲水性 PVDF 膜倾向于截留还原态物质,引起出水 MOS 的升高.

EEM 分析有一系列的优点,包括高灵敏度、良好的选择性和对样品的破坏小等,它能够对具有荧光特性的有机物进行定性和定量分析,因此成为了更全面的理解 MBR 中 EPS 荧光特性的重要手段. 根据 Chen 等^[36]对荧光峰五个区间的划分,EEM 图谱可以反映出类蛋白质、类腐植酸和类富里酸三大类物质. 众多研究表明类蛋白质和类腐植酸存在于 EPS 中^[34-35,37-38]. 将 MBR 中 SEPS 和出水的 EEM 光谱图比较发现,膜对类蛋白质的截留率高于类腐植酸^[34-35]. 由于多糖类物质无荧光特性,因此 EEM 无法用于 EPS 多糖的分析.

FTIR 常用于有机物官能团的分析,从而可以反映有机物的主要结构及种类,是一种常用的混合物定性分析方法. Wang 等^[34]研究了 BEPS 的 FTIR 光谱图,发现了多糖与蛋白质官能团的存在,其他研究者用 FTIR 对于 SEPS 的研究中发现了类似的结果^[39].

GPC 可以反映出有机物的分子量分布情况,在对复杂有机物的分析研究中起着重要作用. 分子量的分布可以反映出生化处理对有机物的降解及膜对不同分子量的有机物的截留情况,在对 MBR 膜污染物质的研究中应用广泛. EPS 分子量分布的研究中所用的尺寸排阻色谱柱及检测器(有机碳检测器、紫外检测器和示差折光检测器等)不同,得到的结果(保留时间及峰强度)差别较大,总体来说 EPS 呈现出双峰分布,即高分子量区>10 kDa 和低分子量区<1 kDa^[40].

¹³C NMR 已经广泛应用于天然有机物(NOM)的分析中,而在 MBR 中的应用很少,可能是因为通

常的小试 MBR 反应器难以提供足量的样品供分析及检测成本高造成的. 作为一种高新的检测技术, ^{13}C NMR 已经开始应用于 MBR 中膜污染物质的研究^[34,37,41].

柱色谱分析法是指采用不同极性的离子交换树脂对 EPS 进行分离,从而得到不同极性的组分. Liang 等^[42]采用该方法将 SEPS 根据亲疏水性的不同分为 4 类物质:疏水性腐植酸类、亲水性碱类、亲水性酸类和亲水性中性类,检测发现 SEPS 中疏水性腐植酸类含量最高,亲水性中性类其次,其他两类物质较少,并且经过膜过滤出水以疏水性腐植酸类为主. 而 Sun 等^[43-44]将 SEPS 中的疏水性物质进一步分为疏水性酸类、疏水性碱类和疏水性中性类,并研究了其膜污染特性.

通过对 EPS 分析方法的总结发现,各方法都具有各自的优缺点,比如:定性或者定量分析、对测定物质的局限性、样品用量的多少、预处理与否及检测成本的高低等问题. 综合应用这些分析方法,能够获得对 EPS 更加全面的认识,便于总结 EPS 行为及特性和膜污染的相关性,但仍有必要开发或者应用新型快捷的方法,为 MBR 的稳定运行提供及时的参考.

4 影响 EPS 浓度的因素

EPS 源于基质的利用和细胞衰减所产生的代谢产物,在 MBR 中 EPS 可以通过微生物吸附、降解等途径而减少,经膜分离作用而部分截留,处于动态变化的过程中. Barker 和 Stuckey 总结认为传统活性污泥法中众多的工艺参数(比如:进水浓度、水力停留时间(HRT)、污泥停留时间(SRT)、有机负荷率(OLR)、基质类型、温度、生物量和反应器类型等)都对 EPS 的生成产生影响^[45]. MBR 中影响 EPS 生成的因素很多,研究主要集中在基质类型、HRT、OLR、SRT、温度和剪切速率等方面.

McAdam 等^[46]比较了乙酸和乙醇作为碳源对絮体结构稳定性的影响,结果表明前者作为碳源时絮体稳定性差,产生了更多的小颗粒(胶体和溶解性物质),而后者作为碳源时强化了污泥絮体结构且絮体具有较好的抗剪切能力.

HRT 决定着 F/M 及污泥浓度,研究发现随着 F/M 的增加,污泥粘度及 BEPS 浓度增大,因为 BEPS 的形成与微生物生长相关、与基质的利用成正比^[15,47]. 当 HRT 由 10h 降低为 4h 时,污泥沉降性能差、膜污染加剧,分析认为是 EPS 含量增加和污泥粒径增大导致的^[48].

Zhang 等^[49]研究了稳定与波动 OLR 的不同情况对 EPS 及膜污染的影响,发现在污泥驯化阶段两组反应器中 EPS 浓度的差别不大,稳定运行阶段两反应器中 BEPS 浓度基本相同,而 OLR 波动的反应器中 SEPS 含量仅为稳定 OLR 的反应器中的一半,相应的膜污染速率也较低.

当 MBR 中 SRT 由 20 d 增大到 60 d 时,SMP 对于膜污染的贡献率降低^[50]. Liang 等^[42]比较了 3 个 SRT 下(10 d, 20 d 和 40 d) SMP 的特性,发现低 SRT 更容易导致 SMP(蛋白质和多糖)的积累和膜污染的加剧. 采用 EEM 研究了不同 SRT 下溶解性有机物(DOM)及 BEPS 的变化,发现两者均由类蛋白质和类腐植酸组成,且 DOM 中的类蛋白质峰强度与 TMP 具有很强的相关性,低 SRT 对应着高的峰强度和膜污染速率^[51]. 虽然也有研究认为长 SRT 不利于膜污染控制,但大多数的研究倾向于认为随着 SRT 增加 SMP 的浓度会降低.

Rosenberger 等^[52]研究了温度对 MBR 工艺的影响,发现低温下 MBR 混合液中多糖含量增加会引起膜污染速率的增大. 当 SRT 为 13d 时,低温下(12.7℃)膜污染以物理可恢复污染为主(与混合液中 DOM 浓度有相关性),而高温下(21.7℃)以物理不可恢复污染为主^[37].

Wang 等^[35]发现随着剪切速率的增大(112~146 s),BEPS 由 178 增大到 199 mg/gSS,SCOD 由 33 mg/L 增大到 94 mg/L,并且随着剪切速率和时间的增加 BEPS 和 SCOD 还会进一步增大. Trussell 等研究表明低 SRT(10 d)时剪切速率对 EPS 释放的影响更大^[30]. 曝气冲刷膜丝是控制膜污染的有效途径,但同时也会引起污泥絮体的破碎和 EPS 的释放,因此在 MBR 运行过程中应选择适宜的曝气强度,既可以避免能源浪费又不会严重破坏污泥絮体的结构.

上述的研究表明,EPS 的浓度与 MBR 工艺中的众多参数相关,因此通过选择合适的运行参数及优化运行条件来控制 EPS 浓度和膜污染是可行的.

5 EPS 的膜污染倾向

膜污染是限制 MBR 广泛应用的瓶颈,引起一系列的问题,比如:导致膜通量的下降和跨膜压差(TMP)的升高,膜组件的清洗和使用寿命的减少,维护及运行费用的增加等^[29,53].从 MBR 技术的出现开始,膜污染及其控制一直是研究的重点.最早关于膜污染的研究集中在污泥特性方面(混合液悬浮固体 MLSS,粘度,疏水性等),而后研究者才认识的 EPS 对膜污染的重要性.膜污染的表征方法也在不断发展,主要有:临界通量法、TMP 的变化和膜污染阻力分析,显微观察法(扫描电镜、原子力显微镜和激光共聚焦显微镜等)等^[54-55].根据文献的研究结果,将 EPS 与膜污染的相关性进行了总结,如表 3 所示.

从表 3 可以看出, BEPS 对于膜污染的影响问题还存在争议, 尽管 BEPS 对活性污泥絮体特性(沉降性能、絮凝性能、亲疏水性、表面电荷和粘度)和膜污染有一定的影响,但是污泥混合液成分复杂,不能认为 BEPS 是影响膜污染的唯一因素.从改善污泥特性方面考虑,对于 BEPS 的研究与控制还是很有必要的.随着对污泥混合液特性研究的深入,近年来 SEPS 逐渐引起了广泛的关注,自从被认为是重要的膜污染物质,SEPS(或者被称为 SMP、污泥上清液和 DOM 等)就成为了研究的热点.表 3 表明 SEPS 对膜污染的影响显著,同时也是膜出水中有机物的主要成分,无论是从 MBR 出水排放还是深度处理回用的角度来考虑,仍需要深入研究 SEPS 的特性及浓度控制方法.

表 3 EPS 与膜污染的相关性

Tab. 3 The relationship between EPS and membrane fouling

EPS 种类	对膜污染的影响	参考文献
BEPS	BEPS 对滤饼层比阻有一定的影响	[56]
	BEPS 与膜污染阻力正相关	[48]
	LBEPS 对膜污染的贡献最大	[57]
	BEPS 对膜过滤无影响,相反 SEPS 影响更大	[58]
	当浓度<10mg/gSS 时,BEPS 与膜污染无相关性	[59]
SEPS	SEPS 比 MLSS 的影响更大	[60]
	SEPS 决定膜污染阻力	[61]
	SEPS 的浓度是决定膜污染潜能的主要因素	[62]
	SEPS 含量降低则污染指数降低	[63]
	膜污染速率与 SEPS 相关	[64]

6 结论及展望

MBR 工艺中 EPS 作为首要的膜污染物质,具有复杂的特性和膜污染倾向.目前对于 EPS 特性和膜污染控制的研究主要采用小试 MBR 进行短期处理合成污水的方式,大规模的 MBR 工艺的研究不足.虽然 EPS 的提取方法众多,但缺乏统一高效的方法,不利于研究成果的比较分析,提取方法需要规范化. EPS 组分浓度的测定通常采用化学分析方法,对于 EPS 特性的认识具有一定的局限性,因此需要引进和开发先进的分析方法来表征 EPS 特性,获得较为全面的认识,更好的揭示其与膜污染的相关性. EPS 与运行参数密切相关,因此应通过运行参数的优化来控制 EPS 的浓度,进而提升工艺的性能和膜污染的控制效果.

参考文献 References

- [1] FROLUND B, PALMGREN R, KEILING K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation ion exchange resin[J]. Water Res. , 1996, 30(8): 1749-1758.
- [2] LIU H, FANG H. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges[J]. J. Biotechnol, 2002, 95 (3): 249-256.
- [3] HIGGINS M J, NOVAK J T. The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: laboratory results[J]. Water Environ. Res. , 1997, 69(2): 215-224.
- [4] NIELSEN P H, JAHN A, PALMGREN R. Conceptual model for production and comparison of exopolymers in biofilm[J]. Water Sci. Technol. , 1997, 36(1): 11-19.
- [5] LIAO B Q, ALLEN D G, DROPPO I G, et al. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability[J]. Water Res. , 2001, 35(2): 339-350.
- [6] BROWN M J, LESTER J N. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge: effect of metal concentration[J]. Water Res. , 1982, 16(11): 1539-1548.

- [7] LIU Y, FANG H. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling and dewatering of activated sludge[J]. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2003, 33(3): 237-273.
- [8] JUDD S. The MBR Book; Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater treatment [M]. Oxford, Elsevier, 2006.
- [9] JUDD S. The status of membrane bioreactor technology[J]. Trends Biotechnol., 2008, 26(2): 109-116.
- [10] Le-Clech P, CHEN V, FANE A G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment[J]. J. Membr. Sci., 2006, 284(1/2): 17-53.
- [11] CHO B D, FANE A G. Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor[J]. J. Membr. Sci., 2002, 209(2): 391-403.
- [12] ZHANG J, CHUA H C, ZHOU J, et al. Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors[J]. J. Membr. Sci., 2006, 284(1/2): 54-66.
- [13] MIURA Y, WATANABE Y, OKABE S. Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater: Impact of biofilm formation[J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(2): 632-638.
- [14] YANG S, YANG F L, FU Z M, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by a novel sequencing batch moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment[J]. J. Hazard. Mater., 2010, 175(1/3): 551-557.
- [15] LASPIDOU C S, RITTMANN B E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass[J]. Water Res., 2002, 36(11): 2711-2720.
- [16] 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): 38-45.
- [17] SHENG G P, YU H Q, LI X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment system; A review[J]. Biotechnol. Advan., 2010, 28(6): 882-894.
- [18] COMTE S, GUIBAUD G, BAUDU M. Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties: Part I, Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods[J]. Enzyme Microb. Tech., 2006, 38(1/2): 237-245.
- [19] COMTE S, GUIBAUD G, BAUDU M. Effect of extraction method on EPS from activated sludge; An HPSEC investigation[J]. J. Hazard. Mater., 2007, 140(1/2): 129-137.
- [20] NEYENS E, BAEYENS J, DEWIL R, et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering [J]. J. Hazard. Mater., 2004, 106(2/3): 83- 92.
- [21] AZEREDO J. Methods to extract the exopolymeric matrix from biofilm; a comparative study[J]. Water Sci. Technol., 1999, 39(7): 243- 250.
- [22] HARTREE E F. Determination of protein; a modification of the Lowry method that gives linear photometric response[J]. Anal. Biochem., 1972, 48(2): 422-427.
- [23] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. Anal. Chem., 1956, 28(3): 350-356.
- [24] LI X Y, YANG S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge[J]. Water Res., 2007, 41(5): 1022-1030.
- [25] MALAMIS S, ANDREADAKIS A. Fractionation of proteins and carbohydrates of extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor system[J]. Bioresource Technol., 2009, 100(13): 3350-3357.
- [26] SOMBATSOMPOP K, VISVANATHAN C, AIM R. Evaluation of biofouling phenomenon in suspended and attached growth membrane bioreactor systems[J]. Desalination, 2006, 201(1/3): 138-149.
- [27] MENG F G, YANG F L. Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor[J]. J. Membr. Sci., 2007, 305(1/2): 48-56.
- [28] WANG Z W, WANG P, WANG Q, et al. Effective control of membrane fouling by filamentous bacteria in a submerged membrane bioreactor[J]. Chem. Eng. J., 2010, 158(3): 608-615.
- [29] Le-Clech P, JEFFERSON B, CHANG I S, et al. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor[J]. J. Membr. Sci., 2003, 227(1/2): 81-93.
- [30] TRUSSEL R S, MERLO R P, HERMANOWICZ S W, et al. Influence of mixed liquor properties and aeration

- intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations[J]. *Water Res.*, 2007, 41(5): 947-958.
- [31] JI L, ZHOU J. Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors[J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, 276(1/2): 168-177.
- [32] KIMURA K, NARUSE T, WATANABE Y. Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling[J]. *Water Res.*, 2009, 43(4): 1033-1039.
- [33] LYKO S, WINTGENS T, Al-Halbouni D, et al. Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor-characterisation of foulants and operational performance[J]. *J. Membr. Sci.*, 2008, 317(1/2): 78-87.
- [34] JIANG T, KENNEDY M D, SCHEPPER V D, et al. Characterization of Soluble Microbial Products and Their Fouling Impacts in Membrane Bioreactors[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(17): 6642-6648.
- [35] WANG Z W, WU Z C, TANG S J. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor[J]. *Water Res.*, 2009, 43(9): 2504-2512.
- [36] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [37] MIYOSHI T, TSUYUHARA T, OGYU R, et al. Seasonal variation in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater[J]. *Water Res.*, 2009, 43(20): 5109-5118.
- [38] WANG Z P, ZHANG T. Characterization of soluble microbial products (SMP) under stressful conditions[J]. *Water Res.*, 2010, 44(18): 5499-5509.
- [39] RAMESH A, LEE D J, HONG S G. Soluble microbial products (SMP) and soluble extracellular polymeric substances (EPS) from wastewater sludge[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, 73(1): 219-225.
- [40] HUANG X, LIU R, QIAN Y. Behaviour of Soluble microbial products in a membrane bioreactor[J]. *Process Biochem.*, 2000, 36(5): 401-406.
- [41] KIMURA K, YAMATO N, YAMAMURA H, et al. Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(16): 6293-6299.
- [42] LIANG S, LIU C, SONG L. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behavior, characteristics, and fouling potential[J]. *Water Res.*, 2007, 41(1): 95-101.
- [43] 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]. *J. Membr. Sci.*, 2012, 415-416: 336-345.
- [44] SHEN Y X, ZHAO W T, XIAO K, et al. A systematic insight into fouling propensity of soluble microbial products in membrane bioreactors based on hydrophobic interaction and size exclusion[J]. *J. Membr. Sci.*, 2010, 346(1): 187-193.
- [45] BARKER D J, STUCKEY D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems [J]. *Water Res.*, 1999, 33(14): 3063-3082.
- [46] McAdam E J, JUDD S J, CARTMELL E, et al. Influence of substrate on fouling in anoxic immersed membrane bioreactors[J]. *Water Res.*, 2007, 41(17): 3859-3867.
- [47] MENG F, SHI B, YANG F, et al. Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors[J]. *Bioproc. Biosyst. Eng.*, 2007, 30(5): 359-367.
- [48] CHAE S R, AHN Y T, KANG S T, et al. Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor(VSMBR) [J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, 280(1/2): 572-581.
- [49] ZHANG J, ZHOU J, LIU Y, et al. A comparison of membrane fouling under constant and variable organic loadings in submerged membrane bioreactors[J]. *Water Res.*, 2009, 44(18): 5407-5413.
- [50] LEE W, KANG S, SHIN H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors[J]. *J. Membr. Sci.*, 2003, 216(1/2): 217-227.
- [51] WANG Z W, TANG S J, ZHU Y F, et al. Fluorescent dissolved organic matter variations in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times[J]. *J. Membr. Sci.*, 2010, 355(1/2): 151-157.
- [52] ROSENBERGER S, LAABS C, LESJEAN B, et al. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment[J]. *Water Res.*, 2006, 40(4): 710-

720.

- [53] MENG F, CHAE S R, DREWS A, et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material[J]. *Water Res.*, 2009, 43(6): 1489-1512.
- [54] DREWS A. Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures[J]. *J. Membr. Sci.*, 2010, 363(1/2): 1-28.
- [55] FIELD R W, WU D, HOWEEL J A, et al. Critical flux concept for microfiltration fouling[J]. *J. Membr. Sci.*, 1995, 100(3): 259-272.
- [56] CHO J W, SONG K G, AHN K H. The activated sludge and microbial substances influences on membrane fouling in submerged membrane bioreactor: unstirred batch cell test[J]. *Desalination*, 2005, 183(1/3): 425-429.
- [57] RAMESH A, LEE D J, LAI J Y. Membrane biofouling by extracellular polymeric substances or soluble microbial products from membrane bioreactor sludge[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, 74(3): 699-707.
- [58] ROSENBERGER S, KRAUME M. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. *Desalination*, 2003, 151(2): 195-200.
- [59] YAMATO N, KIMURA K, MIYOSHI T, et al. Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials[J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, 280(1/2): 911-919.
- [60] ZHANG J S, CHUAN C H, ZHOU J T, et al. Effect of sludge retention time on membrane bio-fouling intensity in a submerged membrane bioreactor[J]. *Sep. Sci. Technol.*, 2006, 41(7): 1313-1329.
- [61] JEONG TY, CHA G C, YOO I K, et al. Characteristics of bio-fouling in a submerged MBR[J]. *Desalination*, 2007, 207(1/3): 107-113.
- [62] GENG Z, HALL E R. A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes[J]. *Water Res.*, 2007, 41(19): 4329-4338.
- [63] JANG N, REN X, CHO J, et al. Steady-state modeling of bio-fouling potentials with respect to the biological kinetics in the submerged membrane bioreactor (SMBR)[J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, 284(1/2): 352-360.
- [64] TRUSSELL R S, MERLO R P, HERMANOWICZ S W, et al. The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater[J]. *Water Res.*, 2006, 40(4): 2675-2683.

Research progress on analytical methods and membrane fouling properties of EPS

HU Yi-song, WANG Xiao-chang

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University
of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Nowadays membrane bioreactors (MBRs) have been increasingly applied for research and practical purposes. It was indicated that extracellular substances (EPS) had a close relationship with the properties of activated sludge, and were considered as a controlling factor of membrane fouling. There existed several issues during the characterization of EPS, such as no-standard extracting method, the disadvantage of conventional chemical analysis and insufficient recognition of EPS fouling potential. The extracting methods and compositions of EPS, methods for EPS characterization, factors influencing EPS production and their membrane fouling propensity were introduced in this study. Based on literature review, more comprehensive knowledge about EPS characteristics is obtained, which may provide valuable information for process optimization and fouling control in MBRs.

Key words: *membrane bioreactor; wastewater treatment; extracellular substances; soluble microbial products; membrane fouling*