DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201607077

东江水膜污染物质的确定及污染机理研究

杨海燕[1,2], 王 灿[3], 赵 焱[1], 鄢忠森[2], 佘沛阳[1], 梁 恒[2], 徐叶琴[1], 李圭白[2]

(1.广东粤海水务股份有限公司,广东 深圳 518021;2.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090;
3.青岛理工大学 环境与市政工程学院,山东 青岛 266033)

摘 要: 为探讨东江水中引起超滤膜污染的成分及其污染机理,分别于旱季(11月底)和雨季初期(3月底)对东江水进行超滤膜污染试验,分析原水、超滤出水及化学清洗液亲疏水性及分子质量分布等水质特性,并采用膜堵塞模型对膜污染数据进行拟合.高效液相色谱(HPSEC)联合分峰技术(peak fitting)对水质进行分析发现,东江水中有机物的主要组分为生物聚合物(98 ku)、腐殖质(1 200 u)、腐殖质基本单元(610 u)及低分子中性物质(270 u).尽管雨季时东江水的生物聚合物和腐殖质组分较旱季时有所增多,两时期试验中的主要膜污染物质都是具有亲水性的生物聚合物及低分子中性物质.膜堵塞模型拟合膜污染过程的结果表明,生物聚合物在膜表面形成滤饼层及低分子中性组分标准堵塞(窄化膜孔)导致膜污染.

关键词: 东江水;膜污染物质;亲疏水性;分子质量分布;膜污染模型

中图分类号: X131 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2017)08-0008-07

Identification of foulants and fouling mechanisms for ultrafiltration of Dongjiang River water

YANG Haiyan[1,2], WANG Can[3], ZHAO Yan[1], YAN Zhongsen[2], SHE Peiyang[1], LIANG Heng[2], XU Yeqin[1], LI Guibai[2]

(1.Guangdong GDH Water Co.,Ltd., Shenzhen 518021, Guangdong,China; 2.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3.School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong,China)

Abstract: To identify the foulants for ultrafiltration of Dongjiang River water, as well as their fouling process, hydrophobicity and molecular weight distribution of feed, permeate and chemical washing solution were analyzed both in rainy and dry season. High performance size exclusion chromatography (HPSEC) combined with peak fitting was employed as a tool to separate water sample into portions with different molecular weights. The results showed that biopolymers (98 ku), humic substances (1 200 u), building blocks (610 u) and low molecular-weight neutrals (270 u) were the main components in raw water from Dongjiang River, in which the amount of biopolymers and humic substances was higher in rainy season than that in dry season. More importantly, biopolymer and low molecular-weight neutrals were identified the main foulants in total and irreversible fouling during ultrafiltration of Dongjiang River water in both dry and rainy seasons. Furthermore, fitness between fouling data and four classic filtration modeling indicated that cake layer blocking by biopolymer and standard blocking by low molecular-weight neutrals caused fouling during ultrafiltration of Dongjiang River.

Keywords: Dongjiang River; foulants; hydrophobicity; molecular weight distribution; fouling modeling

超滤技术具备卓越的颗粒、胶体和微生物截留性能,能有效去除两虫和提高饮用水的生物安全性,成为城市饮用水净化处理的重要技术之一[1].然而,由于污染物沉积在膜表面或膜孔内形成的膜污染,会导致超滤水处理系统处理效率的下降和能耗的增加;无法通过物理清洗手段去除的不可逆膜污染,只能利用化学药剂进行清洗.化学清洗增加化学药剂消耗及制水成本[2];还导致水厂超滤化学清洗期间供水能力的下降甚至中断,影响系统的稳定运行;此外频繁的化学清洗更会对超滤膜产生损伤,大大缩短其使用寿命[3].因此,膜污染,特别是化学清洗才能清除的不可逆膜污染问题,一直是研究的热点和难点.

了解造成膜污染的主要污染物性质及其污染机理是膜污染控制的基础.大量文献报道了各类水体中造成膜污染的主要成分及其性质[4-11],早期研究认为天然有机物(NOM)中的疏水性成分(主要是腐殖酸)具有显著膜污染作用[4,7],如 Chen 等[7]发现分子质量相对高的疏水性化合物是超滤膜通量快速下降的因素.近年不少研究发现 NOM 中的亲水中性有机物[5-6,12-13],特别是多糖、蛋白质等有机物,也可能是造成膜污染的重要成分.Fan 等[14]研究发现

收稿日期: 2016-07-19
基金项目: 中国博士后科学基金(2015M581453)
作者简介: 杨海燕(1986—),女,博士后;
梁 恒(1979—),男,教授,博士生导师;
李圭白(1931—),男,博士生导师,中国工程院院士
通信作者: 李圭白,liguibai@vip.163.com

低分子质量的芳香性亲水中性分子是 NOM 中最重要的膜污染物质.但由于天然水体水质成分的时空差异,加上膜材料、运行工艺的差异,关于水中关键膜污染物仍没有共识.

珠三角地区作为我国经济发展最快的地区之一,超滤技术在该地区的给水工程案例越来越多,需要进行更多针对珠三角水源的超滤净水及膜污染控制的研究[15-16],促进超滤技术在该地区的应用发展.本文针对珠三角及香港地区的重要饮用水源东江水,在雨季和旱季开展超滤膜污染试验.通过系统测定原水、超滤出水及清洗液的有机物成分特征,分析超滤处理东江水过程中造成膜污染的污染物成分特征;并采用不同的污染模型模拟超滤膜污染过程,探讨其膜污染形成的过程及机理,为超滤技术在珠三角水厂的进一步应用提供更多的理论基础和数据依据.

1　试　验

1.1　试验水源

试验原水取自广东东莞某净水厂水源.该水源位于珠江水系东江下游段(东莞市上游河段),引自东深供水莲湖至旗领段供水管道.该水源整体水质较好,基本满足地表水环境质量标准中的 II 类水标准,可作为本地区低污染水源的案例.试验于旱季(2015 年 11 月)及雨季(初雨后,2016 年 3 月底)分别取原水进行膜污染试验,反映东江水不同时期的膜污染特性.试验期间水质指标如表 1 所示.

表 1　东江水源水质特点

Tab.1　Characteristics of Dongjiang River raw water

采样时间	pH	COD_{Mn}/(mg·L^{-1})	浊度/NTU	溶解性有机物/(mg·L^{-1})	SUVA/(L·mg^{-1}·m^{-1})	氨氮/(mg·L^{-1})
2015.11	7.14	2.17	13.7	1.58	1.84	0.04
2016.03	7.14	2.60	34.6	1.96	1.68	0.48

1.2　试验装置及流程

试验在东莞某净水厂进行,装置如图 1 所示,采用海南立升公司生产的 PVC 合金超滤膜(截留分子质量 100 ku,膜内/外径 1.1/1.7 mm,长度 40 cm,膜面积 23.15 cm^2).原水通过恒位水箱进入膜池,膜滤出水经过蠕动泵(BT100-2J)抽出进入清水箱.在膜组件和抽吸泵之间设置压力传感器(PTP708,佛山赛普特,中国)及真空泵,监测跨膜压差.该试验装置通过可编程控制器进行过滤、反冲洗的自动控制过程.试验采用恒定通量 35 L/(m^2·h)运行,每抽吸 1 h,进行气洗联合反洗 1 min,反洗水通量为 70 L/(m^2·h),气量为 70 m^3/(m^2·h).

超滤周期性运行 20 h 并进行反洗后,取出超滤膜丝,用 0.1 mol/L NaOH 溶液浸泡 12 h,将膜组件中物理清洗无法去除的不可逆膜污染物洗脱出来,调节清洗液 pH 至中性,置于 4 ℃冰箱保存.

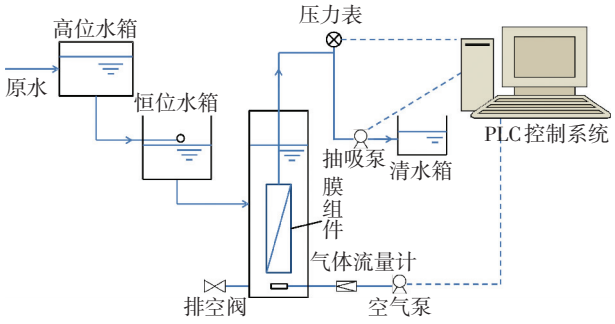


图 1　超滤试验装置示意

Fig.1　Schematic diagram of membrane filtration unit

1.3　膜污染表征及膜污染过程模拟

膜污染试验采用恒通量运行模式,以实验过程中跨膜压差增长速率来描述膜污染情况.其中,选取每实验周期物理清洗后开始稳定过滤时(60 s)的跨膜压差值计算不可逆膜污染增长速率,详细计算方法参照文献[17].

Hermia 推导出用于恒定过滤压力描述过滤通量下降的过滤堵塞模型,用于描述过滤过程中膜污染的现象[18].该模型后来发展出恒定通量运行下描述跨膜压差变化来模拟膜污染过程的形式[19].该模型主要有滤饼堵塞、完全堵塞、中间堵塞和标准堵塞等不同机理,数学表达式见表 2.

表 2　膜污染堵塞模型的方程式

Tab.2　Equations of four classic filtration models

模型	方程式
完全堵塞	$\frac{1}{\Delta p}=1-kV_s$
标准堵塞	$\frac{1}{p^{1/2}}=1-\frac{kV_s}{2}$
中间堵塞	$\ln\Delta p=kV_s$
滤饼堵塞	$\Delta p=1+kV_s$

注:p 为跨膜压差;V_s 为单位面积过滤体积

1.4　水质分析方法

1.4.1　有机物亲疏水性分析

试验采用 XAD 大孔径吸附树脂 XAD8、XAD4(Amberlite)和阴离子交换树脂IRA-958(Amberlite)串联法把水样分离成强疏水组分、弱疏水组分、极性亲水组分和中性亲水组分,具体操作流程参考文献[8].由于该水源中溶解性有机物浓度较低(表 1),为减少实验误差,进行亲疏水性分析前,采用旋转蒸发仪(N-1100V-WRE,EYELA,日本)在 50 ℃水浴

中对水样进行浓缩,至总有机碳质量浓度为~15 mg/L,浓缩水样经0.45 μm滤膜过滤后在4 ℃保存,并测定其总有机碳质量浓度.

1.4.2 有机物分子质量分布分析

采用凝胶排阻色谱法(HPSEC)联合紫外检测器(UVD)和有机碳检测器(OCD)测量水中有机物的分子质量分布.分析系统为Shimadzu LC-20A,包括LC-20AD泵、SIL-10Ai进样器、SPD-20AV紫外检测器和GE Sievers 900 DOC在线检测器.色谱分离柱为TSK-GEL© G3000SWXL (7.8 mm×300 mm),进样量为100 μL,流动相为2.4 mmol/L KH_2PO_4,3.6 mmol/L $K_2H_2PO_4$和25 mmol/L Na_2SO_4,流速为0.5 mL/min,采用分子质量分别为210、3 610、7 540、34 700和126 700 u的标准聚苯乙烯磺酸钠样品(PPS)作为分子质量的标准样品.水样分析前先经过0.45 μm滤膜过滤.

由于天然有机物为复杂混合物,为解决不同分子质量组分可能出现峰重叠的问题,更准确计算不同分子质量组分的峰面积,利用PeakFit(Version 4.0)软件对水样分子质量数据进行分峰拟合处理(peak-fitting),并计算每个特征峰的信号面积,分析不同分子质量组分超滤处理前后的变化,具体处理方法及步骤参考文献[20-21].

1.4.3 其他水质分析

浊度采用HACH2100N浊度仪测量,紫外吸光度(UV_{254})采用WFZ UV-2102C型紫外可见分光光度计测量,溶解性有机碳(DOC)采用multi N/C UV HS总有机碳分析仪测量,高锰酸盐指数(COD_{Mn})采用酸性高锰酸钾法测定.

2 结果与讨论

2.1 东江水有机物特性

2.1.1 亲疏水性分析

2015.11和2016.03水样中有机物亲疏水性组分比例如图2所示.可以看出,两水样均以强疏水及中性亲水组分为主,与太湖、珠江(西江、北江)等地表水亲疏水性研究结果一致[8, 11, 22].同时,两水样中疏水组分和亲水组分比例有一定的差异.2015.11水样以疏水组分为主(60.6%),各组分比例呈现强疏水组分>中性亲水组分>弱疏水组分>极性亲水组分的顺序.另外,2016.03水样的亲水组分比2015.03中明显增多,水中以亲水性组分为主(>50%),且强疏水组分>中性亲水组分>弱疏水组分>极性亲水组分.天然水体中的天然有机物主要以腐殖质等为主,疏水组分的比例往往超过50%[23].何洪威等[22]在珠江流域溶解性有机物浓度、组分时空分布的研究中发现珠江各干流河流的疏水组分比例越往下游越低,东江下游广州河段疏水组分最低仅含20%.其认为水中疏水组分比例越低,受到污染的可能性越大.本水源疏水性组分在初雨后(2016.03水样)有所降低,可能由于降雨过程把流域内大量面源污染冲刷进入水体中,造成了一定程度的污染,改变了东江水的有机物组分构成.

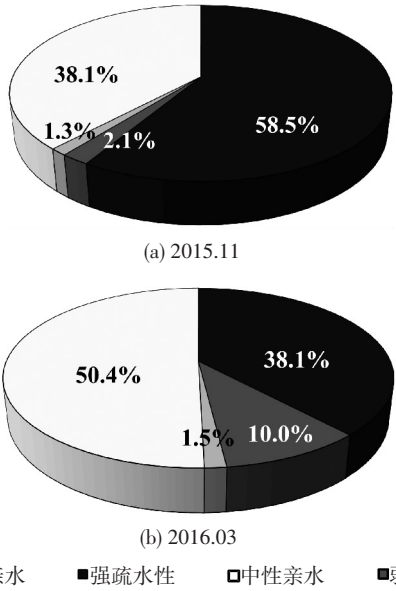


图2 不同时期东江水中不同组分的组成比例

Fig.2 Proportion of fractionations in raw water from Dongjiang River in periods

2.1.2 有机物分子质量分布

水中有机物分子质量分布对超滤过程中膜污染积累行为及净水工艺选择都有重要的影响[15, 24],成为反映膜污染物性质的重要指标.传统的凝胶色谱法采用紫外检测器(HPSEC-UVD),只能响应含有共轭双键和芳香结构的化合物,而采用有机碳检测器(HPSEC-OCD),所有含碳有机物均能有响应.通过分析紫外(HPSEC-UVD)检测器和总有机碳(HPSEC-OCD)检测器响应信号的异同,可以获取更多关于该有机物分子质量分布的信息[21, 25].

图3显示了两时期东江水有机物分子质量分布测量结果.从HPSEC-OCD数据来看,两东江水样中有机物分子质量主要分布在3个区域:50~500 ku、0.5~3 ku以及100~400 u.其中,2015.11水样在100~400 u的区域响应值最强,在该分子质量区间含量最高.2016.03水样在50~500 ku、0.5~3 ku之间的响应值明显比2015.11水样要强,该分子质量的有机物含量有所上升,而100~400 u的强度比2015.11水样有所下降,2015.11水样除总有机物的浓度比2016.05水样低外,分子质量分布也存在一定的差异.与此同时,HPSEC-UVD数据显示2016.03水样的响应值均比2015.11水样强,而分子质量分布趋势一样,两时期中含对紫外有响应结构(苯环和不饱和结

构)的有机物的组成可能改变不大.水体中含有苯环和不饱和结构的有机物主要包括腐殖酸、富里酸、单宁酸、木质素等腐殖质类有机物和共轭二烯烃、不饱和醛酮类有机物以及部分芳香族蛋白质有机物[8].

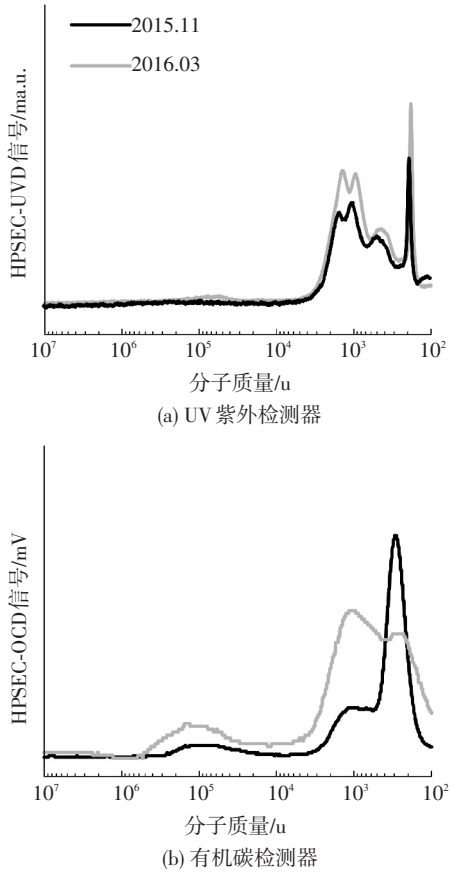


图 3　不同时期东江水有机物分子质量分布

Fig.3　Chromatograms of raw water from Dongjiang River in periods

研究者根据不同检测器(紫外、有机碳、有机氮)响应曲线的差异,结合天然有机物的组分及其分子质量等性质,将天然有机物分为生物聚合物(biopolymers)、腐殖质(humic substances)、腐殖质基本单元(building blocks)、低分子酸(low molecular-weight acids)和低分子中性物质(low molecular-weight neutrals)等组分[21].利用 peak-fitting 方法对水样分子质量数据进行处理,定量分析东江水不同时期有机物的主要组分及其比例.通过计算拟合,东江水中有机物分子质量出现 4 个明显的特征峰(图 4).由于峰 A(98 ku)在 OCD 检测器中有响应而在 UVD 中没有响应,且分子质量较大(>10 ku),被认为是多糖、氨基酸等的生物聚合物;峰 B (1 200 u)为小分子腐殖质类物质(humic substance)的特征峰,HPSEC-UVD 和 HPSEC-OCD 有较好的相关性;峰 C 位于 ~ 610 u,认为是腐殖质基本单元(building blocks);峰 D 位于 270 u,认为与低分子中性物质相关[20-21].对比两个东江水样分峰结果, 2016.03 水样中信号响应升高的主要是生物聚合物和腐殖质部分,而低分子中性物质有所下降.

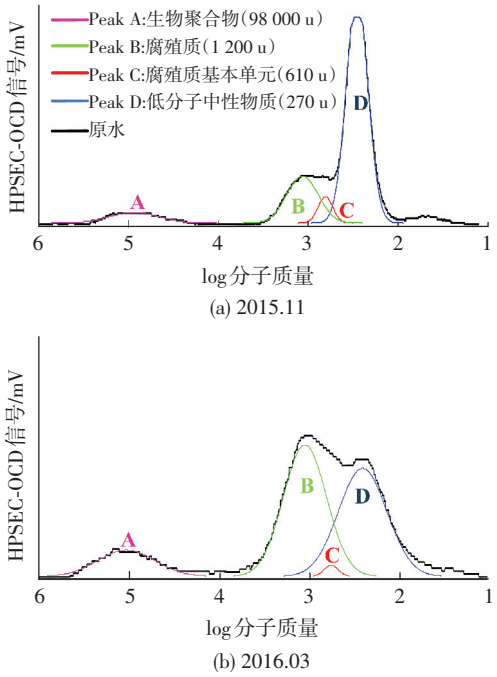


图 4　东江水有机物分子质量分布及其分峰拟合结果

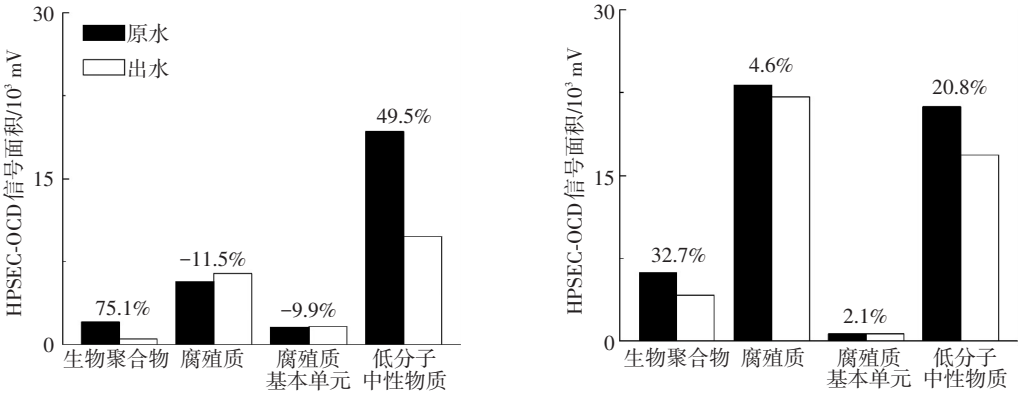
Fig.4　HPSEC-OCD chromatogram of raw water from Dongjiang River with peaking fitting in periods

2.2　超滤出水有机物性质

比较 2015.11 水样超滤处理前后的分子质量分布变化(图 5)发现,峰 B(腐殖质)和峰 C(腐殖质基本单元)的峰面积在超滤处理前后变化不大;峰 A(生物聚合物)和峰 D(低分子中性物质)峰面积分别减少 75.1%和 49.5%.该时期东江水超滤处理后生物聚合物及低分子中性物质部分被去除.同时,2016.03 水样中腐殖质类有机物的峰面积比例高达 45%,是该时期东江水中主要有机物组分,但峰 B(腐殖质)及峰 C(腐殖质基本单元)的峰面积在超滤前后并没有显著变化,超滤处理对这两部分去除作用不大;同时,峰 D 和峰 A 的峰面积同样有明显下降,该水样中低分子中性物质和生物聚合物组分能被超滤作用截留.上述结果表明,超滤对东江水有机物中的生物聚合物和低分子中性物质有一定的截留效果.另外,即使当水中的腐殖质组分(1 200 u)含量明显升高时,超滤作用对该组分仍然没有去除作用.水中的生物聚合物和低分子中性物质极可能被超滤截留在膜表面,成为膜污染的重要组分.

为进一步了解东江水在超滤处理前后不同分子质量组分的性质变化,测定了 2016.03 水样中主要亲疏水组分(强疏水组分及中性亲水组分)分子质量分布(图 6).数据显示,水样中的低分子中性物质(270 u,分峰数据没有显示)主要在中性亲水组分中有峰信号,而腐殖质(1 200 u)在强疏水组分和中性强疏水组分中均有峰信号,即东江水中的低分子中性物

质主要是中性亲水性质.值得说明的是,从超滤进出水的中性亲水组分和强疏水组分均可以看出,超滤处理对水中的腐殖质组分几乎没有截留,而对低分子中性物质及生物聚合物的截留作用比较显著.

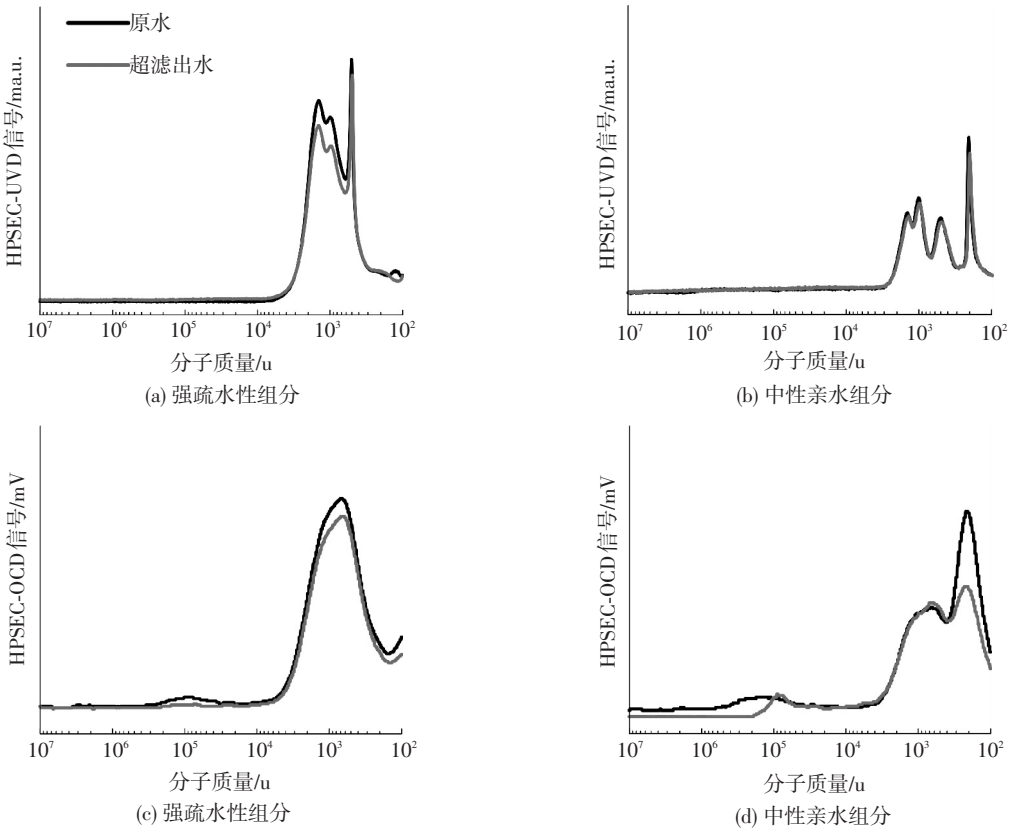


(a) 2015.11 (b) 2016.03

图中数字为超滤处理对该组分的去除率

图 5 不同时期东江水及超滤出水不同分子质量峰值的响应信号面积及去除率

Fig.5 Area and removal of peaks of HPSEC-OCD chromatograms with peak-fitting for the raw water of Dongjiang River and permeate during ultrafiltration



(a) 强疏水性组分 (b) 中性亲水组分

(c) 强疏水性组分 (d) 中性亲水组分

(a, b) UV 紫外检测器; (c, d) 有机碳检测器

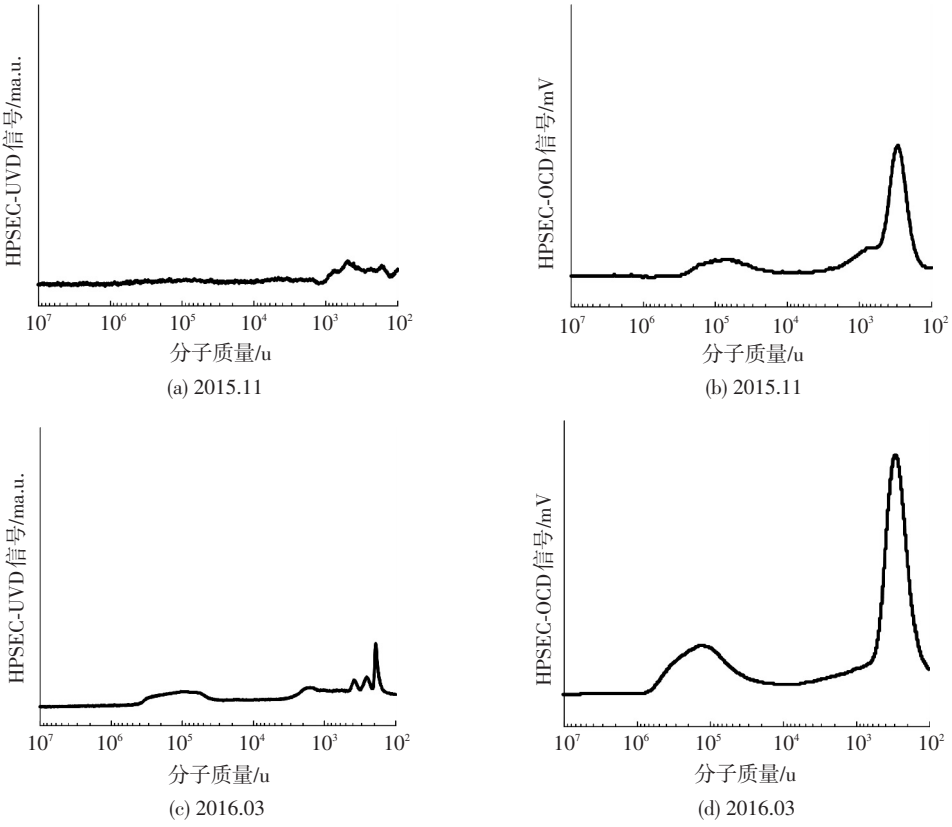
图 6 东江水强疏水性组分及中性亲水组分分子质量分布

Fig.6 Chromatograms of strong hydrophobics and neural hydrophilic fractions in feed and permeate during ultrafiltration of Dongjiang River water

2.3 化学清洗液成分分析

原水中被超滤截留的有机物由于分子质量、亲疏水性的差别,不是所有被截留的有机物都对不可逆膜污染有重要的贡献,相当一部分留在膜池溶液或者附着在膜表面(用物理清洗即可去除)[24].为了进一步确认东江水中吸附到膜表面(不可逆膜污染部分)成分,膜污染试验后期物理清洗后利用碱液对膜丝上的污染物进行洗脱.清洗液分子质量分布如图 7 所示.结果显示,两清洗液的分子质量分布情况完全一致,都出现生物聚合物和低分子中性物质的特征峰,即沉积在超滤膜上造成不可逆膜污染的主要成分是天然有机物成分中的生物聚合物和低分子中性物质.这一结果与原水及超滤出水的水质分析结果一致.

综合上述东江水、超滤出水以及清洗液的水质分析表明,尽管东江水在不同时期水质出现一定的波动,但对不可逆膜污染有重要贡献的成分都是亲水性的生物聚合物以及低分子中性物质.



(a, c)UV 紫外检测器; (b, d) 有机碳检测器

图 7　化学清洗液中有机物的分子质量分布

Fig.7　Chromatograms of chemical washing solutions

2.4　膜污染机理分析

为进一步研究超滤处理东江水的膜污染过程,采用完全堵塞、中间堵塞、标准堵塞和滤饼堵塞 4 种膜堵塞过滤模型对超滤过程跨膜压差增长数据进行拟合,拟合曲线的相关系数如表 3 所示.

表 3　典型膜污染模型的回归分析

Tab.3　Regression analysis of membrane fouling models

模型	R^2			
	2015.11		2016.03	
	总污染	不可逆污染	总污染	不可逆污染
完全堵塞	0.276	0.634	0.427	0.724
标准堵塞	0.801	0.981	0.916	0.856
中间堵塞	0.596	0.901	0.841	0.820
滤饼堵塞	0.830	0.996	0.893	0.900

对于两时期总膜污染和不可逆膜污染,滤饼堵塞模型拟合曲线的相关系数较其他模型的大,相关性最好,该结果说明滤饼堵塞是最主要的膜污染机理.东江水中的生物聚合物分子质量(98 ku)与试验中超滤膜的孔径(0.01 μm,~100 ku)相当,极容易沉积在膜表面并积累形成滤饼层,造成膜污染.此外,水质分析结果表明,低分子中性物质对膜污染也有重要贡献.由于低分子中性物质分子质量只有几百 u,远小于膜孔径,其亲水性也很容易在超滤过程中沉积在膜孔内部,发生膜孔窄化,形成严重的不可逆膜污染.两时期不可逆膜污染的拟合相关系数分别为 0.981 和 0.856,说明了标准堵塞极可能在膜污染过程中发生,也证实了低分子吸附膜孔内使膜孔窄化的发生.此外,中间堵塞模型的拟合系数,除 2015.11 水样的总膜污染相关性较差外,其他相关系数均超过 0.8,中间堵塞也在膜污染过程起到一定的作用.综合模型拟合以及膜污染物性质分析,滤饼堵塞和标准堵塞是超滤处理东江水过程膜污染行为的主要机理(图 8).这一结果与 Qu 等[26] 和 Li 等[24] 的研究相同.

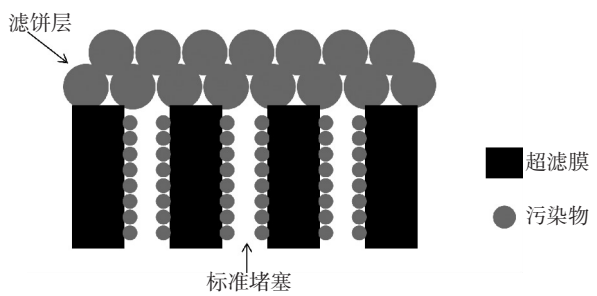


图 8　东江水膜污染机理示意

Fig.8　Schematic diagrams of fouling mechanism

3 结 论

1)有机物分子质量分布分析显示,东江水主要组分为生物聚合物(98 ku)、腐殖质(1 200 u)、腐殖质基本单元(610 u)和低分子中性物质(270 u).各组分比例在雨季和旱季有一定的差异:雨季时有机物浓度升高,生物聚合物和腐殖质组分比例升高.

2)东江水在不同时期有机物组成和比例有差异,但超滤进水、出水及清洗液的水质检测表明,PVC 膜处理东江水过程中的主要膜污染物是与膜孔径相当的生物聚合物和亲水的低分子中性物质.

3)超滤处理东江水过程中,生物聚合物等污染物在膜表面形成滤饼层,同时低分子中性物质由于其分子远小于膜孔径,在超滤过滤中通过吸附、沉积等方式进入膜孔造成膜孔内堵塞形成不可逆膜污染.

4)可适当采用前处理,如絮凝、活性炭吸附等强化对生物聚合物和低分子中性物质等对不可逆膜污染有重要贡献的污染物去除效果,降低超滤处理东江水过程的不可逆膜污染,减少化学清洗频率.

参考文献

[1] 李圭白, 梁恒. 创新与我国城市饮用水净化技术发展[J]. 给水排水, 2015, 41(11): 1-7.
LI G B, LIANG H. Innovation and development of urban drinking water purification technology [J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 41(11): 1-7.

[2] CROZES G, JACANGELO J, ANSELME C, et al. Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124(1): 63-76.

[3] COMMITTEE A R M R. Residuals management for low-pressure membranes [J]. Journal American Water Works Association, 2003, 95(6): 68-82.

[4] NILSON J A, DIGIANO F A. Influence of NOM composition on nanofiltration [J]. Journal American Water Works Association, 1996, 88(5): 53-66.

[5] KIMURA K, HANE Y, WATANABE Y, et al. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water [J]. Water Research, 2004, 38(14/15): 3431-3441.

[6] LEE N H, AMY G, CROUE J P, et al. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM) [J]. Water Research, 2004, 38(20): 4511-4523.

[7] CHEN Y, DONG B Z, GAO N Y, et al. Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane [J]. Desalination, 2007, 204(1/2/3): 181-188.

[8] 喻瑶, 许光红, 林洁, 等. 太湖原水中膜污染物质的确定与表征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(11): 2067-2074.
YU Y, XU G H, LIN J, et al. Indentification and characterization of membrane fouling substances in Taihu Lake [J]. China Environmental Science, 2012, 32(11): 2067-2074.

[9] SHAO S, QU F, LIANG H, et al. Characterization of membrane foulants in a pilot-scale powdered activated carbon-membrane bioreactor for drinking water treatment [J]. Process Biochemistry, 2014, 49(10): 1741-1746.

[10] YAMAMURA H, OKIMOTO K, KIMURA K, et al. Hydrophilic fraction of natural organic matter causing irreversible fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes [J]. Water Research, 2014, 54: 123-136.

[11] 董秉直, 王劲, 喻瑶. 不同原水中膜污染物质的表征与确定[J]. 环境科学学报, 2014, 34(5): 1157-1165.
DONG B Z, WANG J, YU Y. Identification and characterization of membrane fouling substances in different raw water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(5): 1157-1165.

[12] CARROLL T, KING S, GRAY S R, et al. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment [J]. Water Research, 2000, 34(11): 2861-2868.

[13] 周贤娇, 董秉直. 不同组分的有机物对膜过滤通量下降的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 432-438.
ZHOU X J, DONG B Z. Effect of different organic fraction on membrane flux declines [J]. Environmental Science, 2009, 30(2): 432-438.

[14] FAN L H, HARRIS J L, RODDICK F A, et al. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes [J]. Water Research, 2001, 35(18): 4455-4463.

[15] 韩瑾, 李星, 杨艳玲, 等. 东江水源水有机物分子质量分布及其处理工艺选择[J]. 北京工业大学学报, 2013, 39(1): 87-91.
HAN J, LI X, YANG Y L, et al. Organic matter molecular weight distribution and process selection for the raw water of East River [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2013, 39(1): 87-91.

[16] 李凯, 田家宇, 叶挺进, 等. 混凝沉淀-浸没式超滤膜处理北江水中试研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, 44(2): 38-42, 51.
LI K, TIAN J Y, YE T J, et al. Pilot study on hybrid coagulation-sedimentation and immersed ultrafiltration for drinking water treatment from Bei River [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2012, 44(2): 38-42, 51.

[17] 常海庆, 梁恒, 贾瑞宝, 等. 水动力条件对 MBR 中超滤膜不可逆污染的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(12): 20-25.
CHANG H Q, LIANG H, JIA R B, et al. Effect of hydrodynamic conditions on hydraulically irreversible fouling of UF membrane in MBR [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014, 46(12): 20-25.

[18] HERMIA J. Constant pressure blocking filtration law application to powder-law non-Newtonian fluid [J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1982, 60: 183-187.

[19] HUANG H, YOUNG T A, JACANGELO J G. Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: Principles and methodology [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 42(3): 714-720.

[20] CHOW C W K, FABRIS R, VAN LEEUWEN J, et al. Assessing natural organic matter treatability using high performance size exclusion chromatography [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(17): 6683-6689.

[21] HUBER S A, BALZ A, ABERT M, et al. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. Water Research, 2011, 45(2): 879-885.

[22] 何洪威, 周达诚, 王保强, 等. 珠江水体中有机物分布, 组成及与消毒副产物生成的关系[J]. 环境科学, 2012, 33(9): 3076-3082.
HE H W, ZHOU D C, WANG B Q, et al. Relationship between dissolved organic carbon and DBP in the Pearl River water [J]. Environmental Science, 2012, 33(9): 3076-3082.

[23] PERDUE E M, RITCHIE J D. Dissolved organic matter in freshwaters [J]. Treatise on Geochemistry, 2003, 5: 605.

[24] LI L, WANG Z, RIETVELD L C, et al. Comparison of the effects of extracellular and intracellular organic matter extracted from Microcystis aeruginosa on ultrafiltration membrane fouling: Dynamics and mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24): 14549-14557.

[25] KAWASAKI N, MATSUSHIGE K, KOMATSU K, et al. Fast and precise method for HPLC-size exclusion chromatography with UV and TOC (NDIR) detection: Importance of multiple detectors to evaluate the characteristics of dissolved organic matter [J]. Water Research, 2011, 45(18): 6240-6248.

[26] QU F, LIANG H, ZHOU J, et al. Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from microcystis aeruginosa: Effects of membrane pore size and surface hydrophobicity [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 449: 58-66.

(编辑 刘 彤)