

## 膜处理微藻有机产物的研究进展

于红<sup>1</sup> 张亚雷<sup>1,2\*</sup> 周雪飞<sup>1,2</sup> 褚华强<sup>1</sup>

(1. 同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室 上海 200092)

(2. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室 上海 200092)

**摘要:** 微藻有机产物(Algogenic organic matter, AOM)由微藻释放,微藻暴发时 AOM 会成为水体中一种重要的污染物质。膜工艺处理微藻有机产物是一种效率高、效果好的处理工艺,然而 AOM 会阻塞膜孔道,降低膜通量并造成膜污染。本文综述微藻有机产物的组成、类别,不同的膜处理方法,并总结前人的研究成果,为如何提高膜处理微藻有机产物的效率提出建议。

**关键词:** 微藻, 微藻有机产物, 胞外产物, 膜工艺

## Recent review of membrane technology for algogenic organic matter treatment

YU Hong<sup>1</sup> ZHANG Ya-Lei<sup>1,2\*</sup> ZHOU Xue-Fei<sup>1,2</sup> CHU Hua-Qiang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(2. Key Laboratory of Yangtze Water Environment of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Algogenic organic matter (AOM) is released from algae cells. AOM could become a really significant pollutant when algae bloom. Membranes have emerged as a key means of water treatment with high efficiency and excellent effect. However, membrane fouling by AOM remains a critical factor limiting the efficiency of low pressure membrane treatment systems including microfiltration and ultrafiltration. This paper overviewed the components and categories of AOM, different membrane processes and former research conclusions. Some suggestion was also given to facilitate further study in this field.

**Keywords:** Algae, AOM, Extracellular algae organic matter, Membrane treatment process

湖泊、水库等水生态系统频繁暴发的富营养化是全球关注的一个水质问题,富营养化带来藻类的爆发性生长,大量的藻细胞会向水体环境中释放大量的有机物质,严重降低水质,引起水处理工程的关注<sup>[1-2]</sup>。常用于处理含藻污水的水处理工艺包括离

心、气浮、重力沉淀、絮凝和膜过滤等。传统工艺一般能量消耗都比较大,如离心和气浮等,对藻浓度较小的污水尤其不适合<sup>[3]</sup>;重力沉淀法不需要较高的能耗,但是处理效率低,藻体沉淀的含水率高,需要额外的处理。而絮凝法中添加的絮凝剂等化学

基金项目: 国家科技支撑项目(No. 2012BAJ25B02); 国家自然科学基金项目(No. 51208365, 21246001)

\*通讯作者: Tel: 86-21-65982503; ✉: zhangyalei@tongji.edu.cn

收稿日期: 2014-02-21; 接受日期: 2014-04-14; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2014-04-18

物质,可能会与微藻有机物发生反应,在一系列的处理过程中导致消毒副产物的产量增大,致使水质难以提高<sup>[4]</sup>。相比较而言,膜法处理不需要添加化学物质,消耗的能量也较离心、气浮等小得多,此外,采用微滤或超滤工艺,可以完全去除水中的微藻细胞以及部分有机产物,是一种更为合适的含藻污水处理工艺<sup>[3]</sup>。

另一方面,在膜过滤过程中,膜污染的形成会导致通量下降,膜的更换速率增加以及处理效率下降,从而增加膜法的处理成本,成为膜工艺的一大挑战。处理含藻污水时,微藻细胞、细菌以及微藻有机产物都会在膜上沉积造成膜污染。其中微藻细胞及细菌相较于有机物都处于细胞水平,体积较大,一般会被膜截留,并可以通过冲刷和反冲洗等方式去除<sup>[5]</sup>。微藻有机产物处于分子水平,组分和性质比较复杂,在膜污染的形成过程中可能发挥着重要的作用。采用离心分离的方法将微藻细胞及其他颗粒物除去,可以单独研究微藻有机产物对膜污染形成的影响。研究表明,微藻有机产物,尤其是其中的蛋白质、多糖等物质,容易附着在膜孔径中造成阻塞,或在膜饼层上累积降低饼层通透性,导致膜的渗透性大大降低,造成更为严重的不可逆性污染<sup>[6]</sup>,从而大大提高膜法处理的成本。

微藻有机产物对膜法处理含藻污水存在着严重制约,为了提高膜法的处理效率,降低更换频率和成本,有必要对微藻有机产物的性质组成及其在膜上的作用机理进行相关的研究。近年来研究微藻有机产物对膜的影响成为热门课题,本文对相关研究进行了综述,以便学者在前人的基础上进行针对性研究,探索解决微藻有机产物造成的膜污染的措施。

## 1 微藻有机产物的组成与性质

微藻有机产物(Algogenic organic matter, AOM)是微藻在生长过程中,通过正常的生理机制向细胞外分泌的,或是细胞死亡或裂解时释放到水体中的有机物质的总称<sup>[7]</sup>。AOM 可以分为胞内产物

(Intracellular algae organic matter, IOM)和胞外产物(Extracellular algae organic matter, EOM),EOM 的提取一般采用高速离心法,从上清液中获得;IOM 是细胞内的物质,提取 EOM 后将细胞破坏,悬浮再离心后获得上清液中的 IOM<sup>[8]</sup>。EOM 又可分为胞外溶解性产物(dissolved EOM, dEOM)和胞外附着型产物(bound EOM, bEOM)等,bEOM 是分泌到细胞外仍然附着在细胞表面的有机产物,dEOM 是从细胞表面脱落,溶解到水环境中的原 bEOM,也包括部分 IOM。污泥 EPS (Extracellular polymeric substances)研究领域表明,不同层次的有机产物性质和组成有较大差异,对膜污染的形成也存在不同的影响<sup>[9]</sup>,但在微藻 AOM 方面还未见大量研究,分层方法还未成体系。

组成微藻 AOM 包括低聚糖、多糖、蛋白质、多肽、氨基酸和腐植酸等<sup>[10]</sup>,在不同的藻种之间存在种间异质性<sup>[11]</sup>,但多数微藻的 AOM 都具有以负电性、亲水性物质占主导,蛋白质和多糖类含量高,芳香族化合物含量低,分子量分布广泛等性质。Li 等<sup>[12]</sup>发现,太湖蓝藻 AOM 的 78%为亲水性物质,蛋白质和多糖类含量较高,特征紫外吸光度 SUVA (Specific UV absorbance)值较低,分子量分布广泛,三维荧光光谱表明 AOM 中除了蛋白之外,在腐殖质相关峰上也有较强的响应。Henderson 等<sup>[13]</sup>分别研究了蓝细菌、绿藻和硅藻的 AOM 性质,发现 3 种藻类的 AOM 均以亲水性多糖和疏水性蛋白质为主要成分,SUVA 值均较低,AOM 均带负电(Zeta potential 均在-15—35 mV 之间)。对 IOM 和 EOM 分别研究时发现两者存在差别,IOM 和 EOM 的含氮量均较高,IOM 中大分子量物质占比较高,疏水性物质也较多,而 EOM 的脂类含量较高,氨基酸含量较低<sup>[14]</sup>。对 AOM 的组成和性质进行深入研究,是后续膜的选择、污染能力计算等研究的基础和前提,近年来在微藻有机产物分析领域有多种新兴技术得到广泛应用,表 1 对这些分析技术进行了总结和阐述。

表 1 微藻 AOM 分析新兴技术  
Table 1 Analytical techniques emerging in AOM research

分析技术 Analytical techniques	相关描述与应用 Descriptions	参考文献 References
三维荧光光谱 3D-EEMs	一种灵敏度和选择性都较高的分析方法,可分析微量样品,并且不会对物质结构造成破坏,用于测定 AOM 的物质组成,对蛋白质、腐殖质、富里酸等物质有特征峰	[15]
高效体积排阻色谱 HPSEC	可以用来表征 AOM 的分子量分布,并对提取方法进行评估,与其他分析手段联用(如红外光谱)可以用来描述分子量不同的组分的性质	[16]
傅里叶转换红外光谱 FTIR	用于表征微藻有机产物或微藻细胞表面的官能团,分析物质组成与变化	[17]
电位分析仪 Zetasizer	测定微藻有机产物在水中的 Zeta potential,分析物质的带电性	[18]
凝胶过滤色谱 GFC	用于表征 AOM 的分子量分布,灵敏度依据检测器有所不同	[19]

## 2 AOM 类别对膜的影响

微藻种类、生长阶段以及生长条件等因素对微藻 AOM 的分泌均有影响。铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)是淡水湖泊水华的主导藻种,众多学者的相关研究均采用这一藻种,并获得了相对一致的研究结果,即铜绿微囊藻分泌的 AOM 在膜工艺处理含藻污水过程中会产生严重的污染<sup>[12]</sup>。小球藻也是藻处理工艺中常见的藻种,研究发现,在不同的膜工艺以及不同的微藻培养条件下,小球藻的有机产物均会导致膜通量下降和膜污染的加重<sup>[20-21]</sup>。Chiou 等<sup>[22]</sup>采用 3 种微藻作为研究对象,比较了小球藻(*Chlorella vulgaris*)、绿藻(*Chodatella* sp.)和蓝藻(*Microcystis* sp.)胞外有机物的性质和对超滤膜的影响,发现所研究的藻种尽管有相似的细胞形状和大小,产生的 AOM 量却存在很大差别,对膜的污染程度也不相同[3 种藻密度相同的藻液过膜的临界通量分别是 105、70、55 L/(m<sup>2</sup>·h)],其中蓝藻的 EOM 产量最大,使用超滤膜过滤时产生的膜污染也最严重。

对于同一种藻,不同生长环境中产生的 AOM 对膜的影响也存在差异。在不同氮磷比(1N:10P、1N:2P、1N:1P 和 2N:1P)的营养水平下培养铜绿微囊藻,并在静止期提取 AOM, AOM 的含量及组成、性质等因营养水平的不同而呈现一定规律,对膜污染的影响也有差别,氮磷比越小, AOM 的亲水性越强,导致的膜污染也越严重,其中在 1N:10P 水平下,该藻的 AOM 含量最高,其料液对膜污染

影响最大<sup>[19]</sup>。氮磷是藻类生长中极为重要的营养元素,上述研究说明,环境中氮和磷的比例不仅会影响藻细胞的生长速率,也会影响细胞生长过程中对营养物的吸收和产物释放,这对于微藻产业中的大规模培养与收集有重要的借鉴作用。

而对于 AOM 不同部分对膜的影响,也有学者进行了相关研究。Qu 等<sup>[18]</sup>采用重力离心法提取铜绿微囊藻的 dEOM 和 bEOM,先通过低速离心获得上清液中 dEOM,重新使藻体悬浮后再采用高速离心使 bEOM 溶解到上清液中,并分别研究两种成分的性质及对超滤膜的影响,成分分析结果发现 bEOM 含有的大分子量物质更多,疏水组分比例更大,而 dEOM 则含有 bEOM 中不存在的腐殖质, SUVA 值较大。采用超滤杯装置对 dEOM 和 bEOM 料液进行 3 次过膜循环后,两种样品在膜上被截留下的不可逆污染物分别达到各自有机物总量的 6.66%和 13.42%,可见 bEOM 产生的不可逆性污染更为严重。微藻培养体系中存在细菌等其他微生物, EOM 溶解到环境中后,会与其他物质发生反应或逐渐被微生物降解,性质发生改变,因此 dEOM 较 bEOM 不仅分子量变小,亲水性增强,还经过降解出现了腐殖质,使得 SUVA 值上升。提高膜法的处理效率不仅需要选择合适的时间,处理手段也需要相对温和,否则大量的 bEOM 释放到水体中会增大膜处理工艺的难度,提高成本。

不同的藻种,或是同一藻种在不同的培养条件下释放的 AOM,均能对过滤膜的性能产生影响,导致膜通量下降、膜污染等问题。但不同藻种的

AOM, 同一藻种 AOM 的不同部分对膜的影响方式和程度有所不同。研究 AOM 对膜的污染, 大多数学者仍停留在 AOM 整体阶段。类似污泥 EPS 方向的研究, 今后的方向将是对 AOM 明确分层, 分别研究各部分的性质与影响, 从而确定合适的藻处理方法。

### 3 滤膜材质及孔径的影响

微藻细胞直径较小, 大部分处于微米级别, 去除藻细胞及分子级别的有机产物要求采用的膜孔径较小。在含藻污水的处理工艺中, 常用到的是微滤和超滤。图 1 是相关文献中常见的膜过滤装置示意图<sup>[19]</sup>。

典型的微滤膜孔径在 0.1–10.0  $\mu\text{m}$  之间, 可以高效去除微藻细胞, 对 AOM 也有截留作用。Huang 等<sup>[19]</sup>采用 0.1  $\mu\text{m}$  孔径的混合纤维微滤膜截留铜绿微囊藻的 AOM, 发现不同氮磷营养水平下产生的 AOM 对膜通量均有影响, 过滤约 700 mL 各条件下的料液后, 膜通量均下降到初始通量的 30% 以下。Babel 等<sup>[21]</sup>分别采用孔径 0.45  $\mu\text{m}$  的疏水性纤维膜和亲水性聚乙烯膜, 研究小球藻对微滤膜膜污染和结块作用的影响, 发现小球藻 AOM 会提高维持通量的能耗, 还会增加不可逆性污染的形成。陶瓷微滤膜因其具有选择性高、机械稳定性和化学稳定性高的

优势, 成为新兴的微滤膜种类<sup>[23]</sup>。研究发现采用陶瓷微滤膜处理含藻污水也会产生膜污染, 生长 35 d 蓝藻的 AOM 提取液可以使孔径 0.1  $\mu\text{m}$  的陶瓷微滤膜通量迅速下降到初始值的 30%, 不可逆性污染严重<sup>[24-25]</sup>。

超滤膜与微滤膜同属低压操作膜, 其膜孔径较微滤膜小, 截留分子量一般在  $10^3$ – $10^6$  Da。在含藻污水的处理工艺中, 超滤可以置于微滤之后, 用来去除透过微滤膜的细胞和有机产物。常用到的超滤膜主要有中空纤维聚氯乙烯膜(PVC), 聚偏氟乙烯膜(PVDF)和聚醚砜膜(PES)等。采用截留分子量 50 kD 的 PVC 膜收集小球藻, 发现小球藻的溶解性有机产物, 相对于藻细胞或细菌, 是膜阻塞的首要因素等<sup>[26]</sup>。Liang 等<sup>[27]</sup>采用截留分子量为 80 kD 的 PVC 膜处理富藻水库水, 未经预处理时, 超滤膜通量在运行 90 min 后可降低至 40% 左右, 研究者提出要提高 PVC 膜的运行能力, 采取预处理是一种有效的措施。Qu 等采用截留分子量 100 kD 的 PES 膜研究铜绿微囊藻 EOM 对膜污染的影响, 将 bEOM 和 dEOM 稀释到同一水平用超滤膜过滤, 膜通量分别可下降到 40% 和 30%, 其中 bEOM 料液造成膜污染虽然程度较 dEOM 低, 但其不可逆性更强<sup>[18]</sup>。同一研究团队进一步研究发现即使通过微滤膜预处理, EOM 料液也会造成 PES 超滤膜的严重污染, 使膜通量迅速降低, 并认为饼层形成、疏水性附着和膜孔堵塞是 EOM 造成膜污染的主要因素<sup>[28]</sup>。采用 PVDF 膜处理含藻污水也发现 EOM 对膜污染的形成和膜通量的下降有显著作用<sup>[29,12]</sup>。

除了微滤和超滤工艺外, 也有学者采用正渗透和压力延迟渗透、纳滤、动态膜<sup>[16,20,30]</sup>等工艺研究微藻有机产物的过膜影响, 结果都发现, 微藻有机产物对膜污染都有明显作用。由于 AOM 组成复杂性宽泛, 亲疏水性物质、大小分子量的物质以及饱和、不饱和物质等均存在, 才形成了 AOM 非常强的污染能力, 可使不同材质不同孔径的滤膜均产生严重的污染。

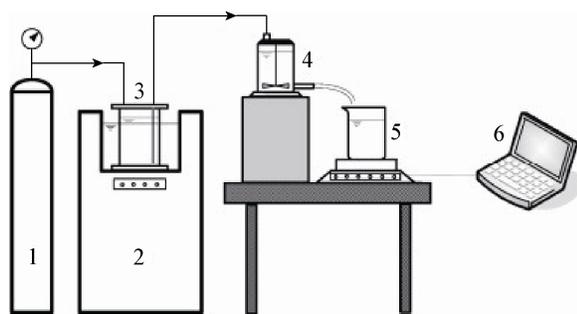


图 1 过滤装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the filtration setup

注: 1: 高纯  $\text{N}_2$ ; 2: 低温贮槽; 3: 4 L 料液罐; 4: 膜过滤容器; 5: 电子天平; 6: 电脑。

Note: 1: High purity  $\text{N}_2$ ; 2: Low-temperature storage tank; 3: 4 L water vessel; 4: Membrane filtration vessel; 5: Electronic balance; 6: Computer.

#### 4 AOM 造成膜污染的因素分析

微藻的 AOM 在过膜时对膜均有一定的污染和阻塞。对膜上截留物及过膜前后含 AOM 溶液进行进一步研究可以了解何种物质更容易阻塞膜,以及造成膜污染和膜通量下降的主要原因。表 2 列出了近年来在膜处理微藻有机产物方面,各研究者针对不同因素作出的结论,综合比较了解 AOM 造成膜污染的主要因素,有助于今后对此类问题加以解决。由表 2 可以看出,AOM 的组成与性质,藻种的生长环境以及膜过滤中所使用的膜的性质差别,

均会对膜污染造成不同的影响。但不同的研究者有时会得出不同的结论,可能是因为在各自的研究中,研究者采用了不同的藻种、不同的膜工艺,以及研究了 AOM 不同的组分。

膜饼层的形成是 AOM 污染膜的主要机制,多糖类等有机物通过络合作用或是氢键作用与膜架桥,形成饼层,因而是多糖类成为污染膜的一种主要物质<sup>[36-37]</sup>,各种分子不仅阻塞膜孔道降低膜通量,同时也会累积在污染饼层上进一步降低饼层的渗透性,进而形成严重的膜污染<sup>[35,38]</sup>。

表 2 微藻 AOM 对过滤膜的影响因素分析  
Table 2 Factor analysis for effects of AOM on membrane

影响因素 Factor	结论 Conclusions	研究藻种 Algae species	参考文献 References
浓度 Concentration	料液的 AOM 浓度是膜污染的决定性因素	铜绿微囊藻	[31]
	EOM 含量越高,膜污染越严重,饼层可压缩性增强	小球藻	[21]
	不同的藻种,产生 AOM 越多的藻种,其料液的膜通量越低,膜污染越严重	普通小球藻,小球藻,蓝藻	[22]
组分 Components	蛋白类和多糖类物质是主要的污染物	窄隙角毛藻,铜绿微囊藻	[31]
	蛋白质和多糖组成的胶体,比自由的蛋白质或多糖对膜污染的影响更大	/	[32]
	在亲水性 PVC 膜上,多糖类比蛋白质类更易导致膜污染	小球藻	[26]
分子量与亲疏水性 Molecular weight & hydrophobicity	溶解性 AOM 通过进入细胞的空隙加重膜污染,而附着型 AOM 通过增加细胞表面的疏水性导致对膜的不可逆性污染	铜绿微囊藻	[18]
	大分子量的多糖类和蛋白质类更易产生膜污染	铜绿微囊藻	[19]
	附着型 AOM 分子量更高、疏水性更强,比溶解性 AOM 更易造成不可逆性污染,但溶解性 AOM 对膜通量的下降影响更大	铜绿微囊藻	[18]
	亲水性酸类单独过滤时最容易产生膜污染,与其他物质混合时作用效果下降;富里酸可能导致长期的不可逆污染	/	[33]
	强疏水性有机物对膜通量的影响最大,与分子量大的亲水性有机物相比,分子量小的疏水性有机物产生的膜污染较重	/	[34]
	疏水性物质更易产生膜的不可逆性污染,亲水性物质对膜通量的下降影响更大	铜绿微囊藻	[35]
	亲水性物质对膜通量影响更大,疏水性物质则更易形成不可逆性污染	铜绿微囊藻	[28]
	大分子量的中性亲水性组分导致超滤膜膜孔的堵塞,降低膜通量	蓝藻	[12]
	在分子量分布范围较宽的溶解性有机产物中,分子量相对较小的组分(7-11 kD)对膜通量的影响最大。	铜绿微囊藻	[26]
	环境条件 Ambient conditions	料液中 $Mg^{2+}$ 含量的增高会导致更严重的膜污染,并降低膜污染的可逆性	小球藻
	氮磷比例越低,微藻的亲水性产物越多,导致的膜污染越严重	铜绿微囊藻	[19]
膜孔径与膜的亲疏水性 Pore size and hydrophobicity of membrane	大孔径膜的膜通量下降更快,但吸附性污染物比例少,通量的恢复性更强;孔径小的膜产生的不可逆性污染更严重	铜绿微囊藻	[35]
	疏水性膜更易附着吸附性污垢,通量下降更快,膜的恢复性更差	铜绿微囊藻	[35]

注: / : 参考文献中未列具体藻种.

Note: /: No algae species specified in references.

为提高膜效率,降低膜污染,有必要对膜处理含藻污水采取一定的处理措施。微滤膜过滤小球藻时,采用铝盐絮凝的预处理方法,可以将饼层阻力降低 70%<sup>[39]</sup>。在进行微滤或超滤之前,采用较大孔径的微滤膜进行预过滤,也可降低膜污染<sup>[24]</sup>。以上的预处理方法均是从降低料液中 AOM 的浓度入手的。在过滤过程中,使气泡不断冲洗膜表面,削弱饼层形成与增长,也在微藻收集中得到应用<sup>[29]</sup>。

## 5 总结与展望

微藻有机产物 AOM 以蛋白质和多糖为主导成分,具有亲水性比例高、SUVA 值低以及分子量分布广等特点。从不同角度研究 AOM,可以把 AOM 划分为 IOM 和 EOM, EOM 又可划分为 dEOM 和 bEOM,不同藻种不同类别 AOM 的性质存在差异,对膜也有不同的影响。广泛应用的膜处理工艺为微滤和超滤,也有纳滤和动态膜等,研究证明 AOM 通过阻塞膜孔道,降低饼层通透性,对滤膜能够产生严重的污染,是膜法处理含藻污水的一大阻碍。不同类别的 AOM 对膜造成的污染程度及可逆性有所不同,主要影响因素可以归纳为: AOM 组分和浓度, AOM 的分子量和亲疏水性, AOM 的产生环境,以及过滤膜的孔径和膜表面亲疏水性。不同的研究者有可能得出不同的结论,主要是因为研究者的研究藻种、采用的膜工艺都有差别。对膜处理 AOM 进行预处理可以有效提高膜处理效率,降低膜工艺成本。过膜前添加絮凝剂或采用臭氧进行预处理,或者在过滤前采用膜孔较大的微滤膜预过滤都可以较好的减少 AOM 的膜污染。

随着水质要求的提高和含藻污水量的扩大,采用膜工艺处理含藻污水的技术将进一步得到研究和应用。基于以上的总结,笔者认为未来的研究可以着重关注以下几个方面:(1) 深入了解 AOM 的组成与性质。着重微藻有机产物的定量表达,明确界定 AOM 不同部分的范围,探究不同部分以及不同组分对膜过滤过程的影响方式,这不仅可以为如何选择膜的材质、孔径提供依据,也是扩大膜处理工艺的基础;(2) 针对含藻污水开发新型膜工艺。

含藻污水中有机物的特殊组成对膜工艺也产生了新的要求,针对 AOM 的成分及其性质,针对性地研发新的材质,选择合适的孔径,开展预处理手段和膜的再利用研究,对膜工艺的发展有着重要作用;(3) 建立数学模型深入机理研究,建模是水处理领域的一大趋势,由于 AOM 组分的复杂性及膜工艺本身固有特性,发展能为膜处理含藻污水工艺提供整体性理解和理论依据的模型是相当必要的,目前该领域的数学模型还较少,有待进一步发展。

## 参考文献

- [1] 张勇, 席宇, 吴刚. 溶藻细菌杀藻物质的研究进展[J]. 微生物学通报, 2004, 31(1): 127-131.
- [2] Zhang YL, Su HY, Zhong YN, et al. The effect of bacterial contamination on the heterotrophic cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* in wastewater from the production of soybean products[J]. Water Research, 2012, 46(17): 5509-5516.
- [3] Zhang XZ, Qiang H, Milton S. Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5297-5304.
- [4] Linag H, Gong W, Li G. Performance evaluation of water treatment ultrafiltration plants treating algae-rich reservoir water[J]. Desalination, 2008, 221(1/3): 345-350.
- [5] Rita KH, Simon AP, Bruce J. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae[J]. Water Research, 2010, 44(12): 3617-3624.
- [6] Babel S, Takizawa S, Ozaki H. Factors affecting seasonal variation of membrane filtration resistance caused by *Chlorella* algae[J]. Water Research, 2002, 36(5): 1193-1202.
- [7] Fogg GE. The extracellular products of algae[J]. Ocean Organism, 1966, 4: 195-212.
- [8] Li L, Gao NY, Deng Y, et al. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds[J]. Water Research, 2012, 46(4): 1233-1240.
- [9] Yu GH, He PJ, Shao LM, et al. Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(21): 7944-7949.
- [10] Pivokonsky M, Kloucek O, Pivokonska L. Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter[J]. Water Research, 2006, 40(16): 3045-3052.
- [11] Xu HC, Yan ZS, Cai HY, et al. Heterogeneity in metal binding by individual fluorescent components in a eutrophic algae-rich lake[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 98: 266-272.
- [12] Li T, Dong BZ, Liu Z, et al. Characteristic of algogenic organic matter and its effect on UF membrane fouling[J]. Water Science & Technology, 2011, 64(8): 1685-1691.
- [13] Rita KH, Andy B, Simon AP, et al. Characterisation of

- algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms[J]. Water Research, 2008, 42(13): 3435-3445.
- [14] Fang JY, Yang X, Ma J, et al. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination[J]. Water Research, 2010, 44(20): 5897-5906.
- [15] Chen W, Paul W, Jerry AL, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [16] Namguk H, Gary A, Park HR, et al. Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling[J]. Water Research, 2004, 38(6): 1427-1438.
- [17] Paul A, Francois B, Ericvan H, et al. Effects of extraction procedures on metal binding properties of extracellular polymeric substances (EPS) from anaerobic granular sludges[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 80(2): 161-168.
- [18] Qu FS, Liang H, He JG, et al. Characterization of dissolved extracellular organic matter (dEOM) and bound extracellular organic matter (bEOM) of *Microcystis aeruginosa* and their impacts on UF membrane fouling[J]. Water Research, 2012, 46(9): 2881-2890.
- [19] Huang WW, Chu HQ, Dong BZ, et al. Characteristics of algogenic organic matter generated under different nutrient conditions and subsequent impact on microfiltration membrane fouling[J]. Desalination, 2012, 293: 104-111.
- [20] Zhang YL, Zhao YY, Chu HQ, et al. Dewatering of *Chlorella pyrenoidosa* using diatomite dynamic membrane: Filtration performance, membrane fouling and cake behavior[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 1(13): 458-466.
- [21] Sandhya B, Satoshi T. Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration[J]. Desalination, 2010, 261(1/2): 46-51.
- [22] Chiou YT, Hsieh ML, Yeh HH. Effect of algal extracellular polymer substances on UF membrane fouling[J]. Desalination, 2010, 250(2): 648-652.
- [23] Hofs B, Ogier J, Vries D, et al. Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 79(3): 365-374.
- [24] Zhang XL, Fan LH, Felicity AR, et al. Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 425: 23-29.
- [25] Zhang XL, Fan LH, Felicity AR, et al. Understanding the fouling of a ceramic microfiltration membrane caused by algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa*[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 447: 362-368.
- [26] Zhang W, Zhang W, Zhang XZ, et al. Characterization of dissolved organic matters responsible for ultrafiltration membrane fouling in algal harvesting[J]. Algal Research, 2013, 2(3): 223-229.
- [27] Heng L, Yang YL, Gong WJ, et al. Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system[J]. Desalination, 2008, 222(1/3): 74-80.
- [28] Qu FS, Liang H, Wang ZZ, et al. Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms[J]. Water Research, 2012, 46(5): 1490-1500.
- [29] Filicia W, Anthony GF, Pharima P, et al. Microfiltration of algae (*Chlorella sorokiniana*): Critical flux, fouling and transmission[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 387: 83-92.
- [30] Zou S, Wang YN, Filicia W, et al. Direct microscopic observation of forward osmosis membrane fouling by microalgae: Critical flux and the role of operational conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 436: 174-185.
- [31] Villacorte LO, Ekowati Y, Winters H, et al. Characterisation of transparent exopolymer particles (TEP) produced during algal bloom: a membrane treatment perspective[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(4/6): 1021-1033.
- [32] Lee NH, Amy G, Croue JP. Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter[J]. Water Research, 2006, 40(12): 2357-2368.
- [33] Bessiere Y, Jefferson B, Goslan E, et al. Effect of hydrophilic/hydrophobic fractions of natural organic matter on irreversible fouling of membranes[J]. Desalination, 2009, 249(1): 182-187.
- [34] 李旭辉, 于水利, 赵晴, 等. NOM 的亲疏水性及分子量分布对超滤膜污染的影响[J]. 中国给水排水, 2010, 17: 31-34.
- [35] Qu FS, 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.
- [36] Li QL, Elimelech M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(17): 4683-4693.
- [37] Amy G. Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes[J]. Desalination, 2008, 231(1/3): 44-51.
- [38] Ladner DA, Vardonaand DR, Clark MM. Effects of shear on microfiltration and ultrafiltration fouling by marine bloom-forming algae[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 356(1/2): 33-43.
- [39] Sandhya B, Satoshi T. Chemical pretreatment for reduction of membrane fouling caused by algae[J]. Desalination, 2011, 274(1/3): 171-176.