

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020031102

刘雅娟.透明胞外聚合颗粒物及其膜污染机理的研究进展[J].环境化学,2020,39(11):3038-3049.

LIU Yajuan. A review of transparent exopolymer particles and their membrane fouling mechanisms[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3038-3049.

透明胞外聚合颗粒物及其膜污染机理的研究进展*

刘雅娟^{1,2**}

(1. 山西大同大学化学与化工学院, 大同, 037009; 2. 山西大同大学炭材料研究所, 大同, 037009)

摘要 透明胞外聚合颗粒物(transparent exopolymer particles, TEP)是一类主要成分为酸性多糖的高黏性有机微凝胶,普遍存在于海水、淡水和废水中,影响碳元素、微生物和颗粒物等在水环境中的迁移循环.TEP是膜分离系统中一种重要的有机污染物,在过滤过程中附着在膜表面或黏附在膜孔内壁,显著增加膜阻力.研究显示,水环境中的藻类和细菌的种类和生长阶段等因素影响 TEP 的形成和含量.TEP 与膜表面生物膜的形成和早期发育密切相关,是膜生物污染形成的主要成因.颗粒态 TEP 易在微滤、超滤和反渗透膜表面形成滤饼层,而胶体态 TEP 和 TEP 前体易阻塞膜孔或通过超微滤膜孔在反渗透膜表面形成凝胶层.电解质能促进胶体态 TEP 凝聚形成颗粒态 TEP 减轻超滤膜污染,同时也能被超滤膜截留去除.絮凝、沉淀、过滤等工艺组合可有效去除 TEP,更好地控制膜污染.

关键词 透明胞外聚合颗粒物,膜污染,凝胶层,生物膜,生物污染.

A review of transparent exopolymer particles and their membrane fouling mechanisms

LIU Yajuan^{1,2**}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong, 037009, China;

2. Institute of Carbon Materials Science, Shanxi Datong University, Datong, 037009, China)

Abstract: Transparent exopolymer particles (TEP) are highly viscous organic microgels and consist predominantly of acidic polysaccharide. TEP are ubiquitous in most source waters, such as sea, surface water, ground water and wastewater, etc. They affect the migration and circulation of carbon, microorganisms and particles in various water environments. TEP have been identified as important organic foulants in membrane systems. They can attach on the membrane surface or on the inner walls of membrane pores during filtration, significantly increasing the membrane resistance. In order to understand membrane fouling induced by TEP in membrane filtration process, the definition, biotic and abiotic formation and determination methods of TEP were introduced, and the membrane fouling mechanisms of TEP were discussed in this paper. The research evidence showed that the species and growth stages of algae and bacteria influenced the formation of TEP which led to serious membrane fouling. It was identified that TEP correlated strongly with the formation and early development of biofilm, which could potentially lead to biofouling. The processes of flocculation, sedimentation and filtration could improve the TEP removal efficiency and substantially reduce TEP-

2020年3月11日收稿(Received: March 11, 2020).

* 山西省回国留学人员科研资助项目(2017-108)和大同市科技计划项目(2018020)资助.

Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2017-108) and Datong City Key Research and Development Projects (2018020).

** 通讯联系人, Tel: 18734664280, E-mail: dtdxliuyajuan@139.com

Corresponding author, Tel: 18734664280, E-mail: dtdxliuyajuan@139.com

associated fouling. Finally, the further research areas of TEP in membrane separation process were proposed.

Keywords: transparent exopolymer particles, membrane fouling, gel layer, biofilm, biofouling.

膜分离技术(膜生物反应器、微滤、超滤和反渗透)在海水淡化、水和废水处理与回用等水质要求非常高的情况下极具竞争优势。但是膜污染是影响膜相关工艺处理效率,降低膜使用寿命,阻碍膜分离技术广泛应用的关键问题^[1]。根据污染物质的不同,膜污染分为无机污染、有机污染和生物污染。膜污染物在膜孔内壁黏附造成膜孔阻塞,或在膜表面附着形成凝胶层和滤饼层污染,增加膜阻力^[2]。溶解性有机物(dissolved organic matters, DOM)、胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)、溶解性微生物物质等是膜分离系统中的主要有机污染物,引发严重的膜污染问题。EPS是微生物利用水中溶解性有机物合成分泌的主要成分为多糖、蛋白质和腐殖酸的细胞外黏性基质,分为固定性EPS和溶解性EPS^[3]。溶解性EPS和溶解性微生物物质也是水中溶解性有机物的主要来源。膜分离过程中,EPS在膜表面形成的凝胶层^[4-6],能增强细菌在膜表面的不可逆附着增殖,促进生物污染的形成,引发严重的膜污染问题^[7-9]。

透明胞外聚合颗粒物(transparent exopolymer particles, TEP)的主要成分为酸性多糖,其他成分还包括蛋白质、腐殖酸、氨基酸和金属等^[10-11]。TEP可通过藻类和细菌对溶解性有机物的生物利用直接产生,也可由微生物的黏性分泌物和溶解性有机物通过非生物途径形成^[12]。由于TEP具有黏附有机物和有机质的功能^[13],因此能促进有机物和微生物通过吸附、黏合和凝聚等过程形成黏性聚集体^[14-15]。TEP的形成是水环境中的溶解性有机物向颗粒态有机物转化的重要途径之一^[16],对碳元素、有机化合物、藻类与细菌的迁移和循环,颗粒物的聚集和沉降等发挥重要作用^[17-21]。Berman和Holenberg提出TEP能促进微生物的附着、生长和定殖,在水生生物膜的形成及早期发育阶段发挥重要作用,是造成海水淡化厂和污水处理厂严重膜污染的主要原因^[22-23]。研究显示,TEP与反渗透、超滤、微滤和膜生物反应器运行中膜污染的形成密切相关^[24-26]。因此,研究TEP对水生生物膜和膜生物污染形成的潜在作用及其膜污染机理,有助于理解和控制TEP在膜分离系统中的膜污染。

本文综述了TEP的形成途径、测量方法、及其在不同水体中的含量,探讨了TEP对生物膜和膜生物污染形成的潜在影响,在膜分离过程中的膜污染机理,以及缓解TEP相关膜污染的方法。最后建议了TEP在各种水和废水处理与回用及膜分离技术中需要进一步研究的领域。

1 TEP的形成(Formation of TEP)

TEP是一类广泛存在于水环境中,具有特殊自由形态的黏性有机微凝胶^[27-29],可通过生物途径或非生物途径形成。

1.1 TEP的生物形成途径

如图1所示,在TEP的生物形成途径中,藻类和细菌利用水中的溶解性有机物参与新陈代谢,通过细胞表面黏液的脱落,微粒物质的释放,因细胞断裂致胞内物质(有机碎屑)释放等过程直接形成TEP或TEP前体^[12, 30-31]。TEP的粒径0.04—200 μm ^[31-33]。TEP前体直径1—3 nm,长100—2000 nm,具有很高的柔韧性,可以通过孔径8 kDa的膜^[34]。由于TEP和TEP前体是微生物代谢分泌释放的胞内或胞外物质,具有使细菌凝集、促进生物污染的潜力^[35],因而,有的学者认为TEP是水中一类特殊的以离散粒子形式出现的EPS^[36-37],可与微生物分泌的固定性EPS和溶解性EPS相互转化^[38-40]。

微生物种类、生长阶段以及形态等影响TEP和TEP前体的产生速率和浓度^[41-43]。Hong等在罗斯海以南极棕囊藻为主的赤潮期测得的TEP浓度高于以海岸硅藻为主的赤潮期产生的TEP浓度^[18]。从红海分离出的霍米海角假海源菌和大西洋假交替单胞菌在168 h的培育中,分别以0.08 $\text{mg X}_{\text{eq}} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 和0.30 $\text{mg X}_{\text{eq}} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 的速率产生TEP或TEP前体^[10]。窄隙角毛藻^[44]、刚毛根管藻和中肋骨条藻^[45]在指数期和稳定期产生低浓度TEP,在衰亡期产生高浓度TEP;而布氏双尾藻^[44]和格式圆筛藻^[45]在指数期产生高浓度TEP。孙翠慈等的研究指出粒径在3—20 μm 的微型浮游植物比小型浮游植物对珠江口TEP的形成贡献更大^[46]。当水中存在大量细菌时,细菌与浮游植物竞争营养物质,间接促进浮游植物释放

TEP 前体,进一步形成 TEP^[47-49].

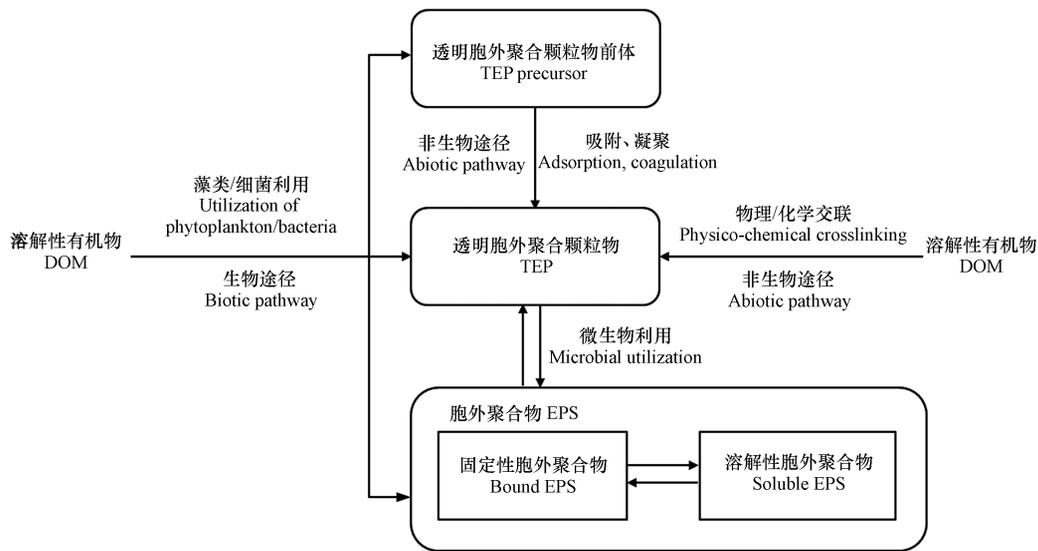


图 1 TEP 的形成过程以及 TEP 和 EPS 间的关系^[12, 39]

Fig.1 Formation process of TEP and relationship between TEP and EPS^[12, 39]

1.2 TEP 的非生物形成途径

如图 1 所示,在 TEP 的非生物形成途径中,藻类和细菌释放的 TEP 前体主要通过吸附、凝聚、黏合等过程形成亚微米凝胶,再进一步聚集形成 TEP^[16, 50].水中溶解性有机物通过分子间物理或化学交联形成 TEP^[51].而水中无机阳离子(如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})能直接结合多糖类 TEP 前体(如海藻酸钠)分子中的羟基和羧基,形成具有三维网络凝胶结构,同时也能增强 TEP 前体或溶解性有机物的分子间交联作用,促使其形成有效尺寸更大、结构更复杂的 TEP 聚集体^[52-53].TEP 的非生物形成途径的存在说明溶解性有机物以及 TEP 前体形成 TEP 的过程不需要微生物,这也解释了在某些没有微生物(如消毒后)的水中仍有一定量 TEP 存在,造成处理这类水的超滤膜或反渗透膜发生生物污染^[40].

2 TEP 的测量方法及含量 (Determination and content of TEP)

2.1 TEP 的测量方法

TEP 呈透明或半透明,无法直接观察.但 TEP 结构中的羧化聚阴离子($-\text{COO}^-$)和磺化聚阴离子($-\text{OSO}_3^-$)能和亲水性阳离子染色剂阿尔辛蓝在 $\text{pH} = 2.5$ 时反应生成不溶的非离子型色素.染色后的 TEP 呈蓝色且可见,能通过显微镜或分光光度计观察其形态特征或进行定量分析.如图 2 所示,低压过滤含 TEP 的水样通过膜孔径为 $0.4 \mu\text{m}$ 的聚碳酸酯膜时,膜表面截留物用阿尔辛蓝染色处理.染色-显微镜计数法^[37]是将染色后的 TEP 转移至载玻片上,在显微镜下直接测量 TEP 的数量并同时观察鉴定 TEP 的形态和大小(图 2a).由于转移到载玻片上的染色 TEP 不可避免会发生重叠,而用显微镜通常只能观察到表面一层的 TEP,所以染色-显微镜计数法存在低估 TEP 含量的可能.

染色-比色法^[36](图 2b)是将染色后的 TEP 完全转移到 80% 的 H_2SO_4 溶液中,在 787 nm 下测量 H_2SO_4 溶液的吸光度,用黄原胶做标准物校正测量结果得到的 TEP 浓度用每升水中含黄原胶相当量($\mu\text{g X}_{\text{eq}} \cdot \text{L}^{-1}$)表示^[36].由于水中存在可与阿尔辛蓝染色剂反应的非 TEP 有机物(如蛋白质)干扰测量结果,所以染色-比色法也许会过高估计水中 TEP 含量^[54].

将含 TEP 的水样依次通过一系列不同孔径的聚碳酸酯膜,用染色-比色法测量每个膜表面截留物可以得到不同粒径范围的 TEP 含量(表 1).如图 2c 所示,Villacorte 等将经膜孔径 $0.4 \mu\text{m}$ 的聚碳酸酯膜过滤后的滤液继续通过膜孔径 $0.05 \mu\text{m}$ 的聚碳酸酯膜过滤,用染色-比色法测量的孔径 $0.05 \mu\text{m}$ 膜表面截留物被命名为胶体态 TEP,粒径在 $0.05-0.4 \mu\text{m}$ 之间,而用孔径 $0.4 \mu\text{m}$ 膜分离出的 TEP 则被命名为颗粒态 TEP^[55].

染色-比色法只能测量 TEP 含量,但无法得到 TEP 外形等其他信息;而染色-显微镜计数法适合测量粒径大于 $0.4 \mu\text{m}$ 的 TEP 含量并观察其形态.因而在实际测量中需要根据具体情况选用合适的测量方法^[56].需要注意的是,由于 TEP 粒径在较大范围内变化,因而用染色-显微镜计数法测得的 TEP 丰度和染色-比色法测得的 TEP 浓度有时不呈线性关系^[57].

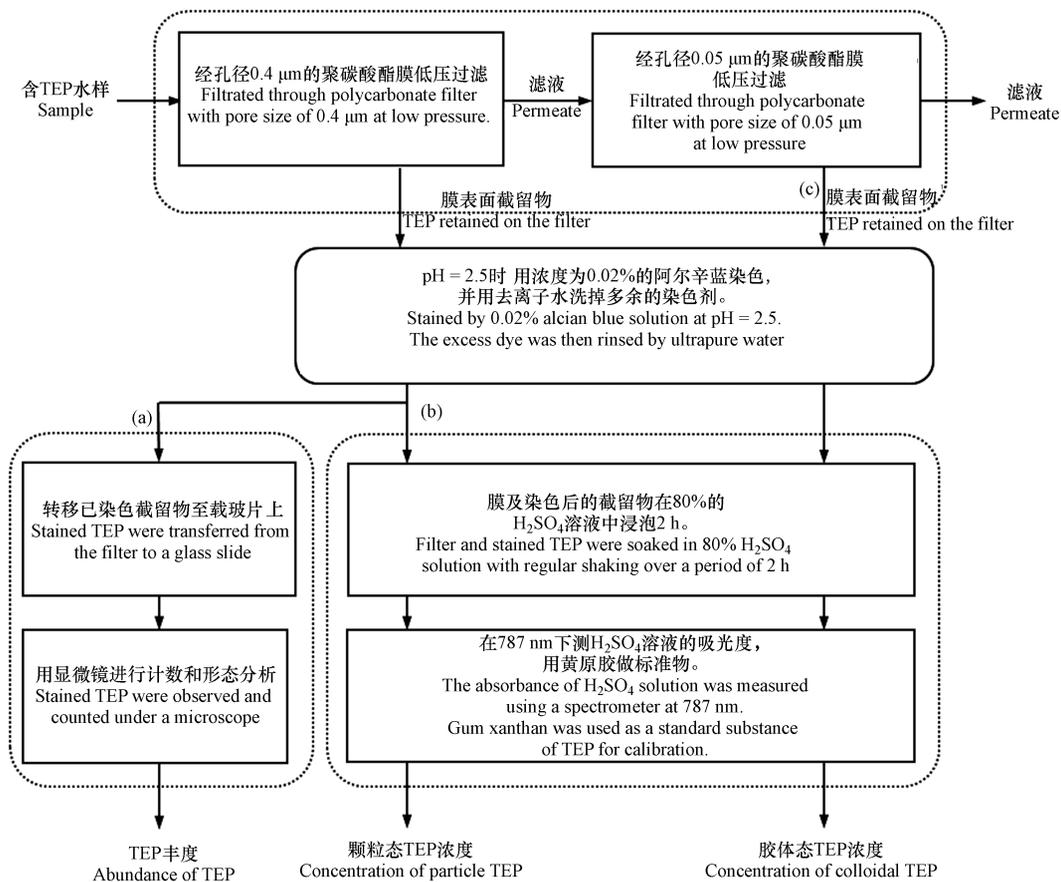


图 2 TEP 含量测量流程

(a) 染色-显微镜计数法^[37]; (b) 和 (c) 染色-比色法^[36, 55]

Fig.2 The process of TEP determination

(a) staining-microscope-counting method^[37]; (b) and (c) staining-spectrophotometric method^[36, 55].

表 1 文献报道的 TEP 粒径

Table 1 Size of TEP reported in literature

| 序号 No. | TEP 粒径范围 TEP size range | 参考文献 References |
|-----------|--|--------------------|
| 1 | $> 0.4 \mu\text{m}$ (颗粒态 TEP); $0.05\text{--}0.4 \mu\text{m}$ (胶体态 TEP) | [31, 54-55] |
| 2 | $0.4\text{--}300 \mu\text{m}$ | [32] |
| 3 | $2\text{--}200 \mu\text{m}$ | [33] |
| 4 | $> 0.4 \mu\text{m}$ (TEP); $< 0.2 \mu\text{m}$ (TEP 前体) | [36] |
| 5 | $> 0.4 \mu\text{m}$ (TEP _{0.4 μm}); $0.1\text{--}0.4 \mu\text{m}$ (TEP _{0.1 μm}); $10 \text{ kDa}\text{--}0.1 \mu\text{m}$ (TEP _{10 kDa}) | [56] |
| 6 | $> 0.2 \mu\text{m}$ | [58] |
| 7 | $> 0.4 \mu\text{m}$ (颗粒态 TEP); $0.1\text{--}0.4 \mu\text{m}$ (胶体态 TEP) | [59] |
| 8 | $0.04\text{--}200 \mu\text{m}$ | [60] |
| 9 | $> 0.4 \mu\text{m}$ (TEP _{0.4 μm}); $0.2\text{--}0.4 \mu\text{m}$ (TEP _{0.2 μm}); $0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$ (TEP _{0.1 μm}); $0.05\text{--}0.1 \mu\text{m}$ (TEP _{0.05 μm}) | [61] |

通过 TEP 的可视化与定量分析可深入了解 TEP 在各种水体中的含量和特征,影响 TEP 形成的因

素,有助于理解 TEP 在膜分离过程中的膜污染现象和机理.然而,染色-显微镜计数法和染色-比色法只能对 TEP 进行离线测量.Sim 等在常规阿尔辛蓝染色法的基础上,提出一种利用光纤反射探针结合光谱仪测量 TEP 的新方法.这种方法能直接测量截留在膜表面的 TEP 含量,具有分析时间短、精确度高等优点,为 TEP 的在线测量提供可能^[62].

2.2 TEP 的含量

1993 年,Alldredge 等学者利用染色-显微镜计数法首次在海洋中发现 TEP^[37].之后的研究者在海水、淡水及废水中均检测到不同含量的 TEP(表 2).研究显示,即使是同一水体,在不同垂直深度或不同季节,受藻类与细菌种类和含量、营养物质与无机盐等因素的影响,TEP 含量在较大范围内变化,形态也呈多样性^[63-67].舒逸等的研究结果指出中国东海 TEP 含量在夏冬春秋四季依次由高到低^[68].Wetz 等发现美国北卡罗莱纳州纽斯河河口的 TEP 含量在 8 月初藻类爆发 2 周内激增,超过 3500 $\mu\text{g X}_{\text{eq}}\cdot\text{L}^{-1}$,其他时间的 TEP 含量则仅为最高值的 23%—51%^[64].研究表明,胶体态 TEP 和颗粒态 TEP 通常在水中同时存在.水中胶体态 TEP 的含量占总 TEP 含量的比例可高达 98%^[31, 54, 69],在一定条件下可与颗粒态 TEP 相互转化^[64-65].因此,在水处理中胶体态 TEP 和颗粒态 TEP 对生物膜的形成与发展及膜生物污染同样具有不容忽视的作用^[57, 70].

表 2 文献报道不同水体中的 TEP 含量

Table 2 Overview of TEP concentration in various water bodies reported in literature

| 水体 Water bodies | TEP 浓度 ^a 或丰度 ^b Concentration of TEP/ ($\mu\text{g X}_{\text{eq}}\cdot\text{L}^{-1}$) ^a or abundance of TEP/ (个 $\cdot\text{L}^{-1}$) ^b | 水体 Water bodies | TEP 浓度 ^a 或丰度 ^b Concentration of TEP/ ($\mu\text{g X}_{\text{eq}}\cdot\text{L}^{-1}$) ^a or abundance of TEP/ (个 $\cdot\text{L}^{-1}$) ^b |
|--------------------|---|----------------------|---|
| 北白令海 | 34—628 ^[29] | 湖水(以色列) | 4.4×10^5 — 2.5×10^7 ^{[27] b} |
| 北大西洋 | 361—5672 ^[15] | 中-富营养化加利利海(以色列) | 759—2385 ^[63] |
| 圣巴巴拉海峡(美国) | 131—290 ^[20] | 纽斯河口(美国),5月至8月初 | 805—1801 ^[64] |
| 加利福尼亚海岸(美国) | 2.8×10^4 — 5.0×10^6 ^{[37] b} | 纽斯河口(美国),8月初藻类爆发期2周内 | >3500 ^[64] |
| 瓦登海(荷兰) | 1620 ^[54] | 默兹河(荷兰) | 270 ^[54] |
| 贫营养化勒旺海盆(以色列) | 80—1003 ^[63] | 纽斯河口(美国),1月至4月底 | 991—1712 ^[64] |
| 东海(中国) | 28—376 ^[68] | 珠江口(中国),1月 | 88.7—1586.9 ^[65] |
| 东北大西洋,6、7月开花期 | 124 ^[71] | 珠江口(中国),8月 | 521.5—1727.4 ^[65] |
| 东北大西洋,秋季 | 28.5 ± 10.2 ^[71] | 地表水(荷兰) | 990 ^[26] |
| 巴尔斯非尤尔海域(挪威) | 193 ^[69] | 康斯坦茨湖(德国) | 1.3×10^6 — 2.3×10^6 ^{[72] b} |
| 加利福尼亚海湾(墨西哥) | 8—6451 ^[70] | 地表水(比利时) | 14.8 ± 14.0 ^[31] |
| 海水(美国) | 3—310 ^[36] | 湖水(比利时) | 2—143 ^[73] |
| 海水(丹麦) | 0.5×10^5 — 3.8×10^5 ^{[74] b} | 北温带湖泊(西班牙) | 36—1462 ^[75] |
| 地中海(西班牙) | 66—9038 ^[75] | 太湖(中国) | 5.27×10^6 — 2.3×10^7 ^{[76] b} |
| 海水(荷兰) | 400—800 ^[55] | 帕文湖深水区(法国) | 1.9×10^5 — 1.34×10^6 ^{[77] b} |
| 海水(以色列) | 230—478 ^[32] | 波河三角洲(意大利) | 4—14800 ^[42] |
| 地中海(西班牙) | 4.5—94.3 ^[78] | 珠江口(中国) | 85—1235 ^[46] |
| 贫营养西北地中海沿海 | 11.3—289.1 ^[79] | 九江口(中国) | 0—720 ^[80] |
| 爱琴海 | 15.4—188 ^[81] | 废水二级处理出水(以色列) | 746—4157 ^[63] |
| 咸地下井水(以色列) | 132—417 ^[63] | 废水二级处理出水(荷兰) | 270 ^[26] |
| 地下水(比利时) | <5 ^[31] | 废水二级处理出水(比利时) | 102 ± 20 ^[31] |

^a: TEP 浓度用染色-比色法测量^[36]. Concentrations of TEP were determined by staining-spectrophotometric method.

^b: TEP 丰度用染色-显微镜计数法测量^[37]. Abundance of TEP was determined by staining-microscope-counting method.

3 TEP 对膜污染的影响 (Effect of TEP on membrane fouling)

3.1 TEP 对生物膜和膜生物污染形成的潜在影响

TEP 的黏性比大多数有机物高 2—4 倍^[12],极易吸附在各种生物或非生物固体(包括膜)表面,在水

生生物膜的形成及早期发育阶段发挥重要作用^[7],是水处理过程中造成膜生物污染的潜在因素^[56, 82].在膜分离初始阶段,高黏性 TEP 能直接从水中黏附在膜表面形成具有高度交联的三维网状结构凝胶层,导致高过滤阻力^[57-58].凝胶层对膜表面起化学调节作用,不仅降低细菌与膜表面的能量壁垒和排斥力,而且增加膜表面的亲水性和吸附空位,为有机物或微生物甚至无机物提供黏附点,有效增加细菌在膜表面的附着量^[83].Lee 等的研究显示,铜绿假单胞菌 PA14 在反渗透膜表面形成的生物膜的平均厚度和生物体积随海藻酸浓度的增加而显著增大^[84].TEP 的酸性多糖成分也是微生物生长的一种食物来源,可为附着在其表面的微生物提供生长繁殖所需的营养物质^[16, 85],促进微生物不断增殖.因此,膜表面不断附着累积的 TEP、TEP 作用下不断增殖的细菌,以及细菌分泌的 EPS 共同形成膜生物污染,显著增加膜阻力^[54, 56-57, 86].

传统研究认为,细菌分泌的 EPS 是细菌在附着面形成生物膜的唯一来源^[87].在膜分离过程中,EPS 附着在膜表面形成初始的有机污染,细菌黏附在 EPS 形成的凝胶层上并繁殖,随着细菌总数和细菌分泌的 EPS 含量的增加,有机污染进一步发展为膜生物污染^[88].然而,Berman 等^[89]用未经消毒剂处理(含活性细菌)与经消毒剂处理后(含非活性细菌)的给水分别进行 50 h 的错流膜过滤实验后,共焦扫描激光显微镜和图像分析显示,无论细菌是完全活跃还是约 98% 失活,膜表面的生物膜均有相似的 EPS.该研究结果说明膜表面早期生物膜的出现来自水中的 TEP,而不是附着在膜表面的细菌代谢分泌产生的 EPS.研究 TEP 对水生生物膜形成和膜生物污染形成的潜在作用,有助于理解 TEP 在膜分离过程中的膜污染现象.

3.2 TEP 的膜污染机理

表 3 总结了 TEP 在不同膜分离过程(或系统)中的膜污染现象.通过分析可知,微滤、超滤和反渗透过滤的膜污染程度随 TEP 浓度的增加而加重^[25-26].在膜过滤初期,TEP 阻塞膜孔导致初始膜通量以较快速率下降,随着 TEP 在膜表面附着形成滤饼层,膜通量下降速率逐渐放缓,最终达到相对稳定.初始膜通量下降速率随 TEP 浓度的增加而加快,而稳态膜通量则随 TEP 浓度的增加而降低^[84, 89].

不同粒径、结构和性质的 TEP 在膜分离过程中表现出不同的膜污染机理.Meng 等^[58]的研究发现,分子较小的海藻酸钠通过交联形成结构简单尺寸较小的 TEP,其微滤膜污染符合膜孔阻塞机理;黄原胶分子相对较大,通过分子间交联形成的 TEP 具有复杂网状结构,其微滤更倾向于滤饼层过滤机理.而海藻酸钠与黄原胶以 1:1 体积比形成的混合液在微滤过程中同时形成凝胶层污染和膜孔阻塞,由此引起的总阻力是相同浓度黄原胶溶液微滤总阻力的 2.19 倍.Zhang 等发现,游离型 TEP 粒径较小,在超滤过程中容易阻塞膜孔造成严重的不可逆膜污染,难以通过反冲洗方式去除;而固定在藻类细胞的固定型 TEP 因为藻类细胞粒径(2—8 μm)较大容易在膜表面形成滤饼层造成可逆污染^[90].

水中污染物质的粒径和膜孔径的相对大小直接影响污染物在过滤中的膜污染机理.有机物粒径和膜孔径接近时更容易造成膜孔阻塞引起较高的膜阻力和不可逆膜污染,而粒径较大物质则更容易在膜表面形成滤饼层^[91].颗粒态 TEP 的粒径在 0.4 μm 以上,在微滤、超滤和反渗过程中易附着在膜表面,是造成滤饼层污染,导致膜阻力增加的主要原因.胶体态 TEP 和 TEP 前体粒径相对较小,易在微滤或超滤过程中进入膜孔,并在膜孔内壁附着造成膜孔阻塞.部分胶体态 TEP 和 TEP 前体可直接通过微滤或超滤膜孔进入反渗透系统.由于胶体态 TEP 和 TEP 前体是类凝集素物质,具有较大的黏性,在反渗透膜表面黏附形成凝胶层,微生物吸附在凝胶层表面形成生物膜,造成不可逆膜污染,显著增加过滤阻力^[92].然而,如果水中缺乏微生物生长必需的营养元素(C、N、P 等)或胶体颗粒物含量极低时,即使有大量 TEP 在反渗透膜表面附着,也不能形成生物膜,不会造成膜通量显著下降^[55].

总而言之,与 TEP 相关的膜污染在膜分离系统中广泛存在,通过分析研究这些膜污染现象,可为控制和缓解 TEP 相关膜污染技术的选择和应用提供一定的理论依据.

3.3 去除 TEP 与缓解 TEP 相关膜污染的方法

表 4 总结了文献报道的去除 TEP 及缓解 TEP 相关膜污染的方法.通过分析可知,微滤可部分去除颗粒态 TEP,超滤几乎可 100% 去除水中的颗粒态 TEP,但是不论微滤或超滤都只能部分去除胶体态 TEP 和 TEP 前体.胶体态 TEP 和 TEP 前体柔韧性高,在较高压力下可挤过孔径小于自身粒径的膜孔,并在很短时间内经非生物途径自发形成颗粒态 TEP^[26],成为下游反渗透系统中有机污染和生物污染的主

要原因^[40].微滤-反渗透和超滤-反渗透可 100% 去除 TEP^[54-55].

表 3 TEP 在不同膜分离过程中的膜污染现象

Table 3 Effect of TEP and filtration mode on membrane fouling performance

| 序号 No. | 膜及过滤过程 Membrane and filtration mode | TEP 导致的膜污染现象和膜污染机制 TEP-associated membrane fouling and fouling mechanisms | 参考文献 References |
|-----------|--|---|--------------------|
| 1 | MBR 中试厂, 聚偏氟乙烯平面微滤膜 | 临界水通量随 TEP 浓度的增加而降低. | [24] |
| 2 | 尼龙平面微滤膜(孔径 0.2 μm), 终端恒压(0.1 MPa)过滤 | 海藻酸钠, 黄原胶分子交联形成的 TEP 在微滤中的膜污染机理不同. 海藻酸钠与黄原胶以 1:1 体积比形成的混合液在微滤过程中同时造成凝胶层污染和膜孔阻塞. | [58] |
| 3 | 超滤-反渗透海水淡化中试系统 | 海水中 TEP 含量较低的 1 至 3 月初, 超滤膜污染现象较轻; 而海水 TEP 含量显著增加(胶体态 TEP 增加 103 倍)的 3 月下旬至 5 月上旬, 超滤膜污染严重. | [25] |
| 4 | 超滤 | 超滤膜污染程度与给水中 TEP 含量有显著的正相关性. 市政污水处理厂二沉池出水超滤 4 h 后, 可逆膜阻力和不可逆膜阻力分别增加 28% 和 30%. | [26] |
| 5 | 聚醚砜超滤膜(截留分子量 20 kDa)恒压(0.2 MPa)错流过滤 | 膜表面凝胶层阻力与 TEP 含量呈正比. | [53] |
| 6 | 聚醚砜超滤膜(截留分子量 100—150 kDa) | 水中颗粒态 TEP 含量与不可逆膜污染速率的相关性不明显. | [73] |
| 7 | 聚偏氟乙烯管式超滤膜(截留分子量 100 kDa), 错流过滤 | 膜污染速率与膜系统给水中的 TEP ($\geq 0.4 \mu\text{m}$) 浓度 ($0.5\text{—}2.0 \text{ mg X}_{\text{eq}} \cdot \text{L}^{-1}$) 呈正相关. TEP 是影响生物膜早期形成的主要因素. | [89] |
| 8 | 聚偏氟乙烯中空纤维超滤膜(截留分子量 150 kDa), 恒流过滤, $70 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ | 在相同 TEP 浓度下, 固定型 TEP 造成的可逆阻力比游离型 TEP 更为严重, 游离型 TEP 造成的不可逆阻力比固定型 TEP 更为严重. 不可逆阻力与游离型 TEP 浓度 ($0.2\text{—}1.0 \text{ mg X}_{\text{eq}} \cdot \text{L}^{-1}$) 呈正比. | [90] |
| 9 | 平面反渗透膜, 错流恒压(0.8 MPa)过滤 | 反渗透系统中的膜污染程度与水中 TEP 前体的含量存在显著的正相关. 膜通量在最初 12 h 过滤期间内下降 10%, 在第 12—71 h 内下降 10%. 膜通量下降由 TEP 前体在膜表面附着, 以及在附着物上形成的生物污染引起. | [10] |
| 10 | 海水超滤-反渗透中试系统 | 超滤过程中的可反冲洗和不可反冲洗膜污染速率随 TEP 浓度的增加而加快. 大量胶体态 TEP 和颗粒态 TEP 附着在反渗透膜表面, 但膜通量没有明显下降. | [55] |
| 11 | 聚酰胺反渗透复合膜, 恒压(2 MPa)过滤 | 反渗透膜的滤饼层污染指数与颗粒态 TEP 浓度和细菌在膜表面的初始附着量呈正比. | [84] |

投加电解质(如钙、铁)能减少胶体态 TEP 和 TEP 前体表面负电荷, 降低静电斥力, 促使其聚合形成颗粒态 TEP 或 Fe-有机复合体, 有助于降低超滤膜阻力^[73]. Zhang 等^[90]的研究指出, 投加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} 可将水中大部分胶体态 TEP 转化为颗粒态 TEP, 大幅增加粒径在 $0.4\text{—}6 \mu\text{m}$ 范围内的 TEP 含量, 有效降低超滤膜的不可逆阻力、可逆阻力和总阻力. Lin 等研究电解质对 TEP 粒径影响的结果显示, 加入 $2.76\text{—}4.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 可使海水中 TEP 粒径从 $0.29 \mu\text{m}$ 增加到 $0.67 \mu\text{m}$ ^[93]. 在电解质作用下形成的颗粒态 TEP 或有机复合体还可通过超滤截留被去除, 减轻下游反渗透膜分离系统的膜污染压力^[54, 94].

通过混凝/絮凝、沉淀和过滤等组合工艺可降低 TEP 含量, 缓解 TEP 引起的膜孔阻塞和滤饼层污染, 提高反冲洗效率^[25]. Van Nevel 等报道利用混凝-沉淀-砂滤组合工艺可去除自来水厂中 67% 的 TEP^[31]. Li 等在反渗透海水淡化前利用 FeCl_3 混凝-超滤组合工艺去除水中的 TEP, 能有效减少反渗透膜表面胶体态 TEP 的附着量, 控制反渗透膜污染^[59]. 利用 PACl 絮凝-超滤组合工艺可去除 29%—34% 的总 TEP^[25, 55]. 混凝/絮凝、沉淀和过滤组合工艺在去除 TEP 的同时能降低水中微生物、有机物和胶体颗粒的含量, 减少因微生物吸附造成的反渗透膜生物污染^[26, 55].

表 4 减轻 TEP 相关膜污染的方法

Table 4 Methods for alleviating TEP-associated membrane fouling

| 序号 No. | 减轻膜污染的方法和效果 Methods for TEP removal and alleviating TEP-associated membrane fouling | 参考文献 References |
|-----------|--|--------------------|
| 1 | MBR 去除 40% 的 TEP. MBR 运行期间定期投加混凝剂,可截留 60%—90% 的 TEP. 超滤对总 TEP 和胶体态 TEP 的去除率分别是 29% 和 16%. | [24] |
| 2 | 投加絮凝剂 PACl(0.15—0.5 mg·L ⁻¹ Al ³⁺)可减少超滤过程的不可逆膜污染,提高反冲洗效率. PACl 絮凝-超滤对总 TEP 的去除率为 34%. 超滤-反渗透对 TEP 的去除率为 100%. | [25] |
| 3 | 超滤系统 100% 去除市政污水处理厂二沉池出水和地表水中的颗粒态 TEP. | [26] |
| 4 | 超滤去除 95% 的颗粒态 TEP 和 97% 的胶体态 TEP. | [31] |
| 5 | 微滤部分去除颗粒态 TEP.超滤去除 100% 的颗粒态 TEP 和 70% 的胶体态 TEP. 微滤-反渗透和超滤-反渗透可 100% 去除水中的 TEP. 混凝-沉淀-快滤可部分去除颗粒态 TEP. 混凝剂(15 mg·L ⁻¹ Fe ³⁺)-超滤可去除 90% 的 TEP,但不能完全去除胶体态 TEP. | [54] |
| 6 | 超滤去除 26% 的总 TEP.PACl 絮凝-超滤可去除 29% 的总 TEP. 超滤-反渗透可 100% 去除 TEP. | [55] |
| 7 | 投加 FeCl(3 mg·L ⁻¹) 在超滤膜表面形成的 Fe-有机物复合体结构松散,可通过反冲洗去除. | [73] |
| 8 | 超滤可 100% 去除水中的颗粒态 TEP. FeCl ₃ 浓度从 0 增加到 1.0 mg·L ⁻¹ Fe ³⁺ ,颗粒态 TEP 的量显著增加;FeCl ₃ 浓度从 1.0 mg·L ⁻¹ Fe ³⁺ 增加到 6.0 mg·L ⁻¹ Fe ³⁺ ,颗粒态 TEP 的量增加不明显. | [92] |
| 9 | 超滤 30 min 内的跨膜压力增加速率随 FeCl ₃ 浓度(0—6.0 mg·L ⁻¹ Fe ³⁺) 的增加而降低. 超滤预处理后反渗透膜表面的颗粒态 TEP 和胶体态 TEP 的附着量分别减少 66.7% 和 71.4%. FeCl ₃ (1 mg·L ⁻¹ Fe ³⁺) 混凝-超滤预处理后反渗透膜表面胶体态 TEP 的附着量降低 85.7%. FeCl ₃ (6 mg·L ⁻¹ Fe ³⁺) 混凝-超滤预处理后反渗透膜表面无胶体态 TEP 附着. 超滤过程中的不可逆阻力、可逆阻力和总阻力随 Ca ²⁺ 浓度(1—5 mmol·L ⁻¹) 的增加而降低. | [59] |
| 10 | Ca ²⁺ 浓度从 0 增加到 1 mmol·L ⁻¹ ,有效促进胶体态 TEP 尺寸增大,增加颗粒态 TEP 含量,Ca ²⁺ 浓度从 1 mmol·L ⁻¹ 增加到 2 mmol·L ⁻¹ 或 5 mmol·L ⁻¹ ,对颗粒态 TEP 含量影响不大. | [90] |

4 结论与展望 (Conclusions and prospects)

TEP 是水环境中一种主要成分为酸性多糖的有机微凝胶.藻类和细菌的种类、溶解性有机物、环境因素等影响 TEP 的形成和含量.在膜分离过程中,高黏性 TEP 在膜表面形成凝胶层,对生物膜的早期形成与膜生物污染的形成起重要作用,并导致极高的过滤阻力.TEP 的浓度、粒径与结构影响其在膜分离系统中的膜污染.在膜分离过程中,颗粒态 TEP 在微滤,超滤和反渗透膜表面附着造成滤饼层污染;而胶体态 TEP 和 TEP 前体可通过微滤和超滤膜孔在下游反渗透膜表面形成凝胶层,显著增加膜过滤阻力.通过混凝/絮凝、沉淀、过滤等工艺能减少 TEP 含量或将 TEP 从胶体态转化为颗粒态,有效减轻膜污染.

鉴于 TEP 在生物膜和膜生物污染形成的重要作用,对今后的研究方向提出一些建议.第一,目前主要用于测量 TEP 含量的染色-显微镜计数法或染色-比色法只能进行离线测量,因此建议将 TEP 的在线定量测量作为一个重点发展方向,提高 TEP 的检测速度和准确度,快速评估膜分离系统中由于 TEP 积累造成的不利影响.第二,TEP 被发现在多种膜分离系统中与膜污染形成密切相关,膜阻力与 TEP 含量呈正相关,因此建议重视水和污水处理中 TEP 对膜相关工艺的影响,将 TEP 作为预测和评价膜污染程度和膜生物污染潜力的指标进行监测.第三,继续研究影响 TEP 膜污染的因素,加强去除 TEP 和缓解 TEP 相关膜污染工艺的研究,减轻膜污染并提高膜通量.

参考文献 (References)

- [1] LIN H, ZHANG M, WANG F, et al. A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 460(12): 110-125.
- [2] WANG Z, WU Z, YIN X, et al. Membrane fouling in submerged membrane bioreactor (MBR) under subcritical flux operation: membrane foulant and gel layer characterization [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(2): 238-244.
- [3] GAO D, FU Y, REN N. Tracing biofouling to the structure of the microbial community and its metabolic products: A study of the three-

- stage MBR process [J]. *Water Research*, 2013, 47(17): 6680-6690.
- [4] LIANG S, ZHAO Y, LIU C, et al. Effect of solution chemistry on the fouling potential of dissolved organic matter in membrane bioreactor system [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1/2): 502-511.
- [5] TANG S, WANG Z, WU Z, et al. Role of dissolved organic matter (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178: 377-384.
- [6] LISHMAN L, AQEEL H, BASUVARAJ M, et al. Biofouling of an aerated membrane reactor: Four distinct microbial communities [J]. *Environmental Engineering Science*, 2020, 37(1): 3-12.
- [7] BAR-ZEEV E, BERMAN-FRANK I, LIBERMAN B, et al. Transparent exopolymer particles: Potential agents for organic fouling and biofilm formation in desalination and water treatment plants [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 3: 136-142.
- [8] BAR-ZEEV E, BERMAN-FRANK I, STAMBLER N, et al. Transparent exopolymer particles (TEP) link phytoplankton and bacterial production in the Gulf of Aqaba [J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2009, 56(2/3): 217-225.
- [9] AMY G. Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes [J]. *Desalination*, 2008, 231: 44-51.
- [10] LI S, WINTERS H, JEONG S, et al. Marine bacterial transparent exopolymer particles (TEP) and TEP precursors: Characterization and RO fouling potential [J]. *Desalination*, 2016, 379(3): 68-74.
- [11] PASSOW U, SWEET J, FRANCIS S, et al. Incorporation of oil into diatom aggregates [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2019, 612(1): 65-86.
- [12] PASSOW U. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments [J]. *Progress in Oceanography*, 2002, 55(3/4): 287-333.
- [13] PASSOW U, SHIPE R F, MURRAY A, et al. The origin of transparent exopolymer particles (TEP) and their role in the sedimentation of particulate matter [J]. *Continental Shelf Research*, 2001, 21(4): 327-346.
- [14] PASSOW U. Production of transparent exopolymer particles (TEP) by phyto-and bacterioplankton [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2002, 236(11): 1-12.
- [15] JENNINGS M K, PASSOW U, WOZNAK A S, et al. Distribution of transparent exopolymer particles (TEP) across an organic carbon gradient in the western North Atlantic Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2017, 190(3): 1-12.
- [16] CHIN W C, ORELLANA M V, VERDUGO P. Spontaneous assembly of marine dissolved organic matter into polymer gels [J]. *Nature*, 1998, 391(6667): 568-572.
- [17] BAR-ZEEV E, BERMAN T, RAHAV E, et al. Transparent exopolymer particles (TEP) dynamics in the eastern Mediterranean Sea [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2011, 431(6): 107-118.
- [18] HONG Y, SMITH W O, WHITE A M. Studies on transparent exopolymer particles (TEP) produced in the Ross Sea (Antarctica) and by *Phaeocystis antarctica* (*Prymnesiophyceae*) [J]. *Journal of Phycology*, 1997, 33(3): 368-376.
- [19] MARI X, PASSOW U, MIGON C, et al. Transparent exopolymer particles: Effects on carbon cycling in the ocean [J]. *Progress in Oceanography*, 2017, 151(2): 13-37.
- [20] AZETSU-SCOTT K, PASSOW U. Ascending marine particles: Significance of transparent exopolymer particles (TEP) in the upper ocean [J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(3): 741-748.
- [21] ROBINSON T B, STOLLE C, WURL O. Depth is relative: The importance of depth for transparent exopolymer particles in the near-surface environment [J]. *Ocean Science*, 2019, 15(6): 1653-1666.
- [22] BERMAN T, HOLENBERG M A. Don't fall foul of biofilm through high TEP levels [J]. *Filtration & Separation*, 2005, 42(4): 30-32.
- [23] BERMAN T. Biofouling: TEP-a major challenge for water filtration [J]. *Filtration & Separation*, 2010, 47(2): 20-22.
- [24] TORRE T D L, LESJEAN B, DREWS A, et al. Monitoring of transparent exopolymer particles (TEP) in a membrane bioreactor (MBR) and correlation with other fouling indicators [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(10): 1903-1909.
- [25] VILLACORTE L O, SCHURER R, KENNEDY M D, et al. Removal and deposition of transparent exopolymer particles in a seawater UF-RO system [J]. *IDA Journal of Desalination and Water Reuse*, 2010, 2(1): 45-55.
- [26] KENNEDY M D, TOBAR F P M, AMY G, et al. Transparent exopolymer particle (TEP) fouling of ultrafiltration membrane systems [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 6: 169-176.
- [27] BERMAN T, VINER-MOZZINI Y. Abundance and characteristics of polysaccharide and proteinaceous particles in Lake Kinneret [J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2001, 24(3): 255-264.
- [28] PASSOW U, ALLDREGE A L. Aggregation of a diatom bloom in a mesocosm: The role of transparent exopolymer particles (TEP) [J]. *Deep-Sea Research Part II: Tropical Studies in Oceanography*, 1995, 42(1): 99-109.
- [29] 马丽丽, 陈敏, 郭劳动, 等. 北白令海透明胞外聚合颗粒物的含量与来源 [J]. *海洋学报(中文版)*, 2012, 34(5): 81-90.
MA L, CHEN M, GUO L, et al. Distribution and source of transparent exopolymer particles in the northern Bering Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012, 34(5): 81-90 (in Chinese).
- [30] THORNTON D C O. Formation of transparent exopolymeric particles (TEP) from macroalgal detritus [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2004, 282(17): 1-12.
- [31] NEVEL S V, HENNEBEL T, BEUF K D, et al. Transparent exopolymer particle removal in different drinking water production centers [J]. *Water Research*, 2012, 46(11): 3603-3611.

- [32] BAR-ZEEV E, BERMAN-FRANK I, GIRSHEVITZ O, et al. Revised paradigm of aquatic biofilm formation facilitated by microgel transparent exopolymer particles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(23): 9119-9124.
- [33] BERMAN T, PASSOW U. Transparent exopolymer particles (TEP): An overlooked factor in the process of biofilm formation in aquatic environments [J]. *Nature Precedings*, 2007, DOI:10.1038/npre.2007.1182.1
- [34] SANTOSCHI P H, BALNOIS E, WILKINSON K J, et al. Fibrillar polysaccharides in marine macromolecular organic matter as imaged by atomic force microscopy and transmission electron microscopy [J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(5): 896-908.
- [35] LI S, WINTERS H, VILLACORTE L O, et al. Compositional similarities and differences between transparent exopolymer particles (TEPs) from two marine bacteria and two marine algae: Significance to surface biofouling [J]. *Marine Chemistry*, 2015, 174(7): 131-140.
- [36] PASSOW U, ALLDREDGE A L. A dye-binding assay for the spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles (TEP) [J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(7): 1326-1335.
- [37] ALLDREDGE A L, PASSOW U, LOGAN B E. The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1993, 40(6): 1131-1140.
- [38] XU C, CHIN W C, LIN P, et al. Comparison of microgels, extracellular polymeric substances (EPS) and transparent exopolymeric particles (TEP) determined in seawater with and without oil [J]. *Marine Chemistry*, 2019, 215(8): 103667.
- [39] 刘丽贞, 黄琪, 秦伯强, 等. 透明胞外聚合颗粒物在水处理中的应用研究进展 [J]. *水处理技术*, 2015, 41(12): 15-19.
LIU L, HUANG Q, QIN B, et al. Advances in the application of transparent exopolymer particle (TEP) in water treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(12): 15-19 (in Chinese).
- [40] BERMAN T. Transparent exopolymer particles as critical agents in aquatic biofilm formation: implications for desalination and water treatment [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51: 1014-1020.
- [41] STODEREGGER K E, HERNDL G J. Production of exopolymer particles by marine bacterioplankton under contrasting turbulence conditions [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1999, 189(14): 9-16.
- [42] RADIĆ T, KRAUS R, FUKS D, et al. Transparent exopolymeric particles' distribution in the northern Adriatic and their relation to microphytoplankton biomass and composition [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 353(1): 151-161.
- [43] PRAIRIE J C, MONTGOMERY Q W, PROCTOR K W, et al. Effects of phytoplankton growth phase on settling properties of marine aggregates [J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2019, 7(8): 265.
- [44] 郭康丽, 陈洁, 王小冬, 等. 两种海洋硅藻透明胞外聚合颗粒物的产生及其生态学意义 [J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(5): 649-655.
GUO K L, CHEN J, WANG X D, et al. Production of transparent exopolymer particles from two marine diatoms and its ecological significance [J]. *Chinese Journal of Marine Environmental Science*, 2019, 38(5): 649-655 (in Chinese).
- [45] FUKAO T, KIMOTO K, KOTANI Y. Production of transparent exopolymer particles by four diatom species [J]. *Fisheries Science*, 2010, 76(5): 755-760.
- [46] 孙翠慈, 王友绍, 吴梅林, 等. 夏季珠江口透明胞外聚合颗粒物分布特征 [J]. *热带海洋学报*, 2010, 29(5): 81-87.
SUN C C, WANG Y S, WU M L, et al. Distribution of transparent exopolymer particles in the pearl River Estuary in summer [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2010, 29(5): 81-87(in Chinese).
- [47] GUERRINI F, MAZZOTTI A, BONI L, et al. Bacterial-algal interactions in polysaccharide production [J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 1998, 15(3): 247-253.
- [48] BERMAN-FRANK I, ROSENBERG G, LEVITAN O, et al. Coupling between autocatalytic cell death and transparent exopolymeric particle production in the marine cyanobacterium *Trichodesmium* [J]. *Environmental Microbiology*, 2007, 9(6): 1415-1422.
- [49] ENGEL A, PASSOW U. Carbon and nitrogen content of transparent exopolymer particles (TEP) in relation to their alcian blue adsorption [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2001, 219(11): 1-10.
- [50] PASSOW U. Formation of transparent exopolymer particles TEP, from dissolved precursor material [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2000, 192(1): 1-11.
- [51] CHANDRASEKARAN R, RADHA A. Molecular modeling of xanthan: Galactomannan interactions [J]. *Carbohydrate Polymer*, 1997, 32(3): 201-208.
- [52] MENG S, WINTERS H, LIU Y. Ultrafiltration behaviors of alginate blocks at various calcium concentration [J]. *Water Research*, 2015, 83(16): 248-257.
- [53] WANG R, LIANG D, LIU X, et al. Effect of magnesium ion on polysaccharide fouling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379(1): 122351.
- [54] VILLACORTE L O, KENNEDY M D, AMY G L, et al. The fate of transparent exopolymer particles (TEP) in integrated membrane systems: Removal through pre-treatment processes and deposition on reverse osmosis membranes [J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5039-5053.
- [55] VILLACORTE L O, SCHURER R, KENNEDY M D, et al. The fate of transparent exopolymer particles (TEP) in seawater UF-RO system: A pilot plant study in Zeeland, The Netherlands [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 13: 109-119.

- [56] LI X, SKILLMAN L, LI D, et al. Comparison of alcian blue and total carbohydrate assays for quantitation of transparent exopolymer particles (TEP) in biofouling studies [J]. *Water Research*, 2018, 133(6): 60-68.
- [57] MENG S, RZECZOWICZ M, WINTERS H, et al. Transparent exopolymer particles (TEP) and their potential effect on membrane biofouling [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(13): 5705-5710.
- [58] MENG S, FAN W, LI X, et al. Intermolecular interactions of polysaccharides in membrane fouling during microfiltration [J]. *Water Research*, 2018, 143(16): 38-46.
- [59] LI S, LEE S T, SINHA S, et al. Transparent exopolymer particles (TEP) removal efficiency by a combination of coagulation and ultrafiltration to minimize SWRO membrane fouling [J]. *Water Research*, 2016, 102(15): 485-493.
- [60] KOMLENIC R. Rethinking the causes of membrane biofouling [J]. *Filtration & Separation*, 2010, 47(5): 26-28.
- [61] MENG S, LIU Y. New insights into transparent exopolymer particles (TEP) formation from precursor materials at various $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ratios [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 19747.
- [62] SIM L N, SUWARNO S R, LEE D Y S, et al. Online monitoring of transparent exopolymer particles (TEP) by a novel membrane-based spectrophotometric method [J]. *Chemosphere*, 2019, 220(7): 107-115.
- [63] BERMAN T, PARPAROVA R. Visualization of transparent exopolymer particles (TEP) in various source waters [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 21: 382-289.
- [64] WETZ M S, ROBBINS M C, PAERL H W. Transparent exopolymer particles (TEP) in a river-dominated estuary: Spatial-temporal distributions and an assessment of controls upon TEP formation [J]. *Estuaries and Coasts*, 2009, 32(3): 447-455.
- [65] SUN C C, WANG Y S, LI Q P, et al. Distribution characteristics of transparent exopolymer particles in the Pearl River estuary, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2012, G00N17, doi:10.1029/2012JG001951.
- [66] ZAMANILLO M, ORTEGA-RETUERTA E, NUNES S, et al. Distribution of transparent exopolymer particles (TEP) in distinct regions of the Southern Ocean [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 691(46): 736-748.
- [67] GUO S, SUN X. Concentrations and distribution of transparent exopolymer particles in a eutrophic coastal sea: A case study of the Changjiang (Yangtze River) estuary [J]. *Marine & Freshwater Research*, 2019, 70(10): 1389-1401.
- [68] 舒逸, 张桂成, 孙军. 东海 PN 断面透明胞外聚合颗粒物分布特征及来源研究 [J]. *海洋学报*, 2018, 40(8): 110-119.
- SHU Y, ZHANG G, SUN J. The distribution and origin of transparent exopolymer particles at the PN section in the East China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2018, 40(8): 110-119 (in Chinese).
- [69] RIEBESELL U, REIGSTAD M, WASSMANN P, et al. On the trophic fate of *Phaeocystis pouchetii* (Hariot): VI. significance of *Phaeocystis*-derived mucus for vertical flux [J]. *Netherlands Journal of Sea Research*, 1995, 33(2): 193-203.
- [70] PRIETO L, COWEN J P. Transparent exopolymer particles in a deep-sea hydrothermal system: Guaymas Basin, Gulf of California [J]. *Marine Biology*, 2007, 150(6): 1093-1101.
- [71] ENGEL A. Distribution of transparent exopolymer particles (TEP) in the northeast Atlantic Ocean and their potential significance for aggregation processes [J]. *Deep-Sea Research Part I*, 2003, 51(1): 83-92.
- [72] GROSSART H P, SIMON M, LOGAN B E. Formation of macroscopic organic aggregates (lake snow) in a large lake: The significance of transparent exopolymer particles, plankton, and zooplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(8): 1651-1659.
- [73] DISCART V, BILAD M R, NEVEL S V, et al. Role of transparent exopolymer particles on membrane fouling in a full-scale ultrafiltration plant: Feed parameter analysis and membrane autopsy [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 173(23): 67-74.
- [74] MARI X, BURD A. Seasonal size spectra of transparent exopolymeric particles (TEP) in a coastal sea and comparison with those predicted using coagulation theory [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1998, 163(2): 63-76.
- [75] VICENTE I D, ORTEGA-RETUERTA E, MAZUECOS I P, et al. Variation in transparent exopolymer particles in relation to biological and chemical factors in two contrasting lake districts [J]. *Aquatic Sciences*, 2010, 72(4): 443-453.
- [76] HUANG Q, LIU L, QIN B, et al. Abundance, characteristics, and size spectra of transparent exopolymer particles and coomassie stainable particles during spring in a large shallow lake, Taihu, China [J]. *Journal of Great Lakes Research*, 2016, 42(2): 455-463.
- [77] ARNOUS M B, COURCOL N, CARRIAS J F. The significance of transparent exopolymeric particles in the vertical distribution of bacteria and heterotrophic nanoflagellates in Lake Pavin [J]. *Aquatic Sciences*, 2010, 72(2): 245-253.
- [78] ORTEGA-RETUERTA E, DUARTE C M, RECHE I. Significance of bacterial activity for the distribution and dynamics of transparent exopolymer particles in the Mediterranean Sea [J]. *Microbial Ecology*, 2010, 59(4): 808-818.
- [79] ORTEGA-RETUERTA E, MARRAS C, MU OZ-FERNANDEZ A, et al. Seasonal dynamics of transparent exopolymer particles (TEP) and their drivers in the coastal NW Mediterranean Sea [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/632(16): 180-190.
- [80] 彭安国, 黄奕普. 九龙江河口区 TEP 及其与轴、钍、钋同位素相关性的研究 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2007, 46(Z1): 38-42.
- PENG A G, HUANG Y P. Study on TEP and its relationships with uranium, thorium, polonium isotopes in Jiulong Estuary [J]. *Journal of Xiamen University(Natural Science)*, 2007, 46(Z1): 38-42 (in Chinese).
- [81] PARINOS C, GOGOU A, KRASAKOPOULOU E, et al. Transparent exopolymer particles (TEP) in the NE Aegean Sea frontal area: Seasonal dynamics under the influence of Black Sea water [J]. *Continental Shelf Research*, 2017, 149(18): 112-123.

- [82] NAGARAJ V, SKILLMAN L, LI D, et al. Review-bacteria and their extracellular polymeric substances causing biofouling on seawater reverse osmosis desalination membranes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223(19): 586-599.
- [83] HABIMANA O, SEMIAO A J C, CASEY E. The role of cell-surface interactions in bacterial initial adhesion and consequent biofilm formation on nanofiltration/reverse osmosis membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454(6): 82-96.
- [84] LEE H, PARK C, KIM H, et al. Role of transparent exopolymer particles (TEP) in initial bacterial deposition and biofilm formation on reverse osmosis (RO) membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 494(22): 25-31.
- [85] VERDUGO P, ALLDREDGE A L, AZAM F, et al. The oceanic gel phase: A bridge in the DOM-POM continuum [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92: 67-85.
- [86] BAR-ZEEV E, PASSOW U, CASTRILL N S R V, et al. Transparent exopolymer particles: From aquatic environments and engineered systems to membrane biofouling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 691-707.
- [87] FLEMMING H C, WINGENDER J. The biofilm matrix [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(9): 623-633.
- [88] YIN X, LI X, HUA Z, et al. The growth process of the cake layer and membrane fouling alleviation mechanism in a MBR assisted with the self-generated electric field [J]. *Water Research*, 2020, 171(4): 115452.
- [89] BERMAN T, MIZRAHI R, DOSORETZ C G. Transparent exopolymer particles (TEP): A critical factor in aquatic biofilm initiation and fouling on filtration membranes [J]. *Desalination*, 2011, 276: 184-190.
- [90] ZHANG Z, CHEN M, LI J, et al. Significance of transparent exopolymer particles derived from aquatic algae in membrane fouling [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(3): 4577-4585.
- [91] LI S, HEIJMAN S G J, VERBERK J Q J C, et al. Fouling control mechanisms of demineralized water backwash: Reduction of charge screening and calcium bridging effects [J]. *Water Research*, 2011, 45(19): 6289-6300.
- [92] VILLACORTE L O, KENNEDY M D, AMY G L, et al. Measuring transparent exopolymer particles (TEP) as indicator of the (bio)fouling potential of RO feed water [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 5: 207-212.
- [93] LIN J C T, WU C Y, CHU Y L, et al. Effects of high turbidity seawater on removal of boron and transparent exopolymer particles by chemical oxo-precipitation [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 94(1): 109-118.
- [94] SHAO S, FU W, LI X, et al. Membrane fouling by the aggregations formed from oppositely charged organic foulants [J]. *Water Research*, 2019, 159(12): 95-101.