

海水淡化反渗透膜微生物污染及防控研究进展

郑 猛, 吴青芸, 周浩媛, 胡云霞*

(中国科学院 烟台海岸带研究所 山东省环境工程研究中心
中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台 264003)

摘要: 随着反渗透技术在海水淡化及废水处理等方面的应用推广, 反渗透膜污染问题显得越来越突出, 尤其是不可逆的微生物污染, 现已成为一个世界性难题. 本文基于反渗透膜微生物污染的研究现状及进展, 总结归纳微生物污染过程中三个关键阶段包括微生物粘附、生长和扩散的形成特点, 发生机制及其影响因素; 全面论述微生物污染膜的表面评价方法及膜性能评价方法如水利参数评价等的优缺点; 针对微生物污染膜形成的不同生长阶段分别提出相应的防控策略如预处理、水利运行参数调控、反渗透膜的改性及清洗等; 最后提出分离膜微生物污染研究的发展方向.

关键词: 海水淡化; 反渗透膜; 微生物污染; 表征手段; 防控方法

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2015)01-0123-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2015.01.021

当今海水淡化已成为解决全球淡水危机的战略性选择. 据统计, 全球已建成和在建的海水淡化工厂有 15 000 多个, 淡水产量总计 7 170 m³/d, 而膜法海水淡化占总产量的 60%, 其中反渗透技术以其工艺简单、操作方便、运行成本低、易于自动化控制等优点得到了广泛的应用. 然而, 膜污染是一直困扰膜法海水淡化应用的首要问题, 它不仅导致操作压力和能耗增加, 而且加速膜材料老化, 从而缩短反渗透膜的使用寿命. 膜污染主要分为有机物污染、无机物污染和微生物污染等. 由于微生物污染使得膜水通量不可逆地迅速下降、分离性能恶化, 而且微生物污染层一旦形成便很难清洗, 从而受到广泛关注. 全球每年用于处理反渗透膜微生物污染的费用高达 150 亿, 占膜应用成本的 30%^[1]. 在中东地区, 每年约有 70% 的反渗透膜遭受微生物污染^[2]. 为此, 科学家们相继开展了大量膜微生物污染的研究工作, 以期更好地防控分离膜的微生物污染.

本文围绕海水淡化反渗透膜的微生物污染进行全面阐述, 首先分析膜微生物污染的形成机理及其关键影响因素, 随后综合评价膜微生物污染的常用表征手段和防控方法, 针对性地提出控制膜污染的可行性方案, 为反渗透膜污染的研究提供借鉴.

1 膜微生物污染的特点

造成海水淡化反渗透膜污染的海洋微生物主要包括细菌、藻类、真菌及其芽孢、孢子和病毒等, 它们大多分布在水深 1 000 m 以内的表层海水或港口、河口等富含营养盐的水域^[3]. 海水淡化预处理通过消毒杀菌和过滤等手段能去除大部分微生物, 但很难完全根除. 微生物甚至以孢子的形式透过精密过滤的超滤膜, 进而粘附到反渗透膜表面. 一旦膜上出现细菌群落, 微生物污染发展迅速, 数天就会生成生物膜. 生物膜的粘附力极强, 几乎不受水流剪切力的影响, 即使频繁冲洗和消毒杀菌也难以彻底清

收稿日期: 2014-01-20; 修改稿收到日期: 2014-04-10

基金项目: 一三五重点培育方向, 海水资源高值化利用

第一作者简介: 郑 猛(1986-), 男, 山东省胶州市人, 博士生, 研究方向为膜微生物污染, E-mail: mzheng@yic.ac.cn.

* 通讯作者, E-mail: yunxiahu@yic.ac.cn

除粘泥。从而微生物膜污染对反渗透膜造成永久不可逆损害,使得反渗透膜水通量下降,膜清洗和更换频繁,寿命降低,运行成本增加。

反渗透膜的微生物污染具有以下特点:

(1) 微生物污染普遍存在。首先,绝大多数水体都含有微生物,虽然预处理能去除大部分的微生物,但彻底清除却十分困难。其次,微生物具有可驯化性,对环境的适应性强,水体中的微生物一旦粘附于膜表面,便能迅速适应膜表面水环境,造成不可逆粘附。最后,微生物繁殖速度呈指数增长,能够在短时间内迅速繁殖遍布整个膜表面。因此,在反渗透膜海水淡化应用中,人们虽然在防治微生物污染方面做了很多工作(包括预处理、杀菌剂、膜改性等),但膜微生物污染依然伴随膜应用而存在。

(2) 微生物污染不可逆。膜污染一旦形成,其膜表面便会形成一层生物膜。生物膜主要由胞外聚合物(EPS)(包括多糖、蛋白质等)包裹菌体而成。生物膜与反渗透膜主要以氢键等连接,大量的结合位点及 EPS 包裹菌体结构,使得生物膜与反渗透膜结合非常牢固,一般的反冲洗及杀菌剂很难将其去除干净。

(3) 微生物污染危害性强。微生物污染危害主要包括对水力运行的影响和对反渗透膜的损害两方面。一方面,生物膜的存在将增大膜外浓差极化,堵塞膜孔道,加剧其它污染(包括有机污染、无机污染),从而降低水通量,减小膜两侧的有效压差,增加膜应用成本。另一方面,膜生物污染能破坏膜的内部结构,导致膜的永久性损坏。微生物在膜表面大量繁殖,侵蚀反渗透膜,并使膜结构遭到破坏,从而使得膜寿命缩短(尤其是醋酸纤维素膜),甚至造成重大的海水淡化系统故障。

(4) 微生物污染复杂多样。生物膜的形成与水体中微生物的种类、含量、水体基质成分、水力运行参数、膜材料的种类以及外界环境等有关,没有防控膜微生物污染的简单统一方法。

2 膜微生物污染的形成过程及特点

早期的膜微生物污染研究主要集中于观察微生物在膜表面的吸附、沉积等现象。随着反渗透膜表征手段及生物技术的革新,科学家们通过总结微生物污染的形成条件和过程,重点探讨膜表面与膜表面微生物的特性和相互作用,并提出反渗透膜微生物

污染过程的三个关键阶段包括粘附、生长和扩散(图 1)^[4]。



图 1 生物膜在反渗透膜表面形成过程

Fig. 1 Biofilm formation process on the surface of reverse osmosis membrane

2.1 粘附

粘附是微生物膜污染形成的最关键步骤。在膜分离过程中,反渗透膜表面首先会形成水化层,水体中的有机大分子(腐殖质、多糖、蛋白质等)和无机分子聚集在水化膜中。当水体的各种基质达到稳态时,反渗透膜表面便形成比较稳定的水环境,微生物将通过布朗运动、水压等作用逐渐靠近膜表面^[5]。随后,微生物通过与膜表面发生静电作用、疏水相互作用、热力学作用等粘附于膜表面^[6]。

DLVO(Derjaguin Landau Verwey Overbeek)理论是目前研究微生物与反渗透膜表面的相互作用最常用的理论^[7]。它最早用来描述胶体粒子之间的相互作用,后被延用至胶体与膜表面的相互作用体系。1971年,Marshall等^[8]将DLVO理论应用于微生物与膜表面相互作用,这主要是由于水中微生物大小为 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 且大多带负电,近似为胶体。如式(1)所示,DLVO理论认为微生物与膜表面之间同时存在范德华作用力(LW)和库仑力(EL),而且作用力的大小与距离有关。当微生物与膜表面的距离较近时(通常是几个纳米),以范德华力为主;当微生物与膜表面较远时,以库仑力为主。

$$U_{\text{mlc}}^{\text{DLVO}} = U_{\text{mlc}}^{\text{EL}} + U_{\text{mlc}}^{\text{LW}} \quad (1)$$

式中, $U_{\text{mlc}}^{\text{DLVO}}$ 为膜和微生物间总的势能; $U_{\text{mlc}}^{\text{EL}}$ 为膜与微生物的库仑势能; $U_{\text{mlc}}^{\text{LW}}$ 为膜与微生物间的范德华势能; m 、 l 、 c 分别代表反渗透膜、水溶液、微生物。

Marshall等^[8]认为微生物与膜表面双电子层产生的排斥力随着溶液离子强度的增大而减小。当水溶液的离子强度较低时,微生物与膜表面由于较强的排斥力而产生很强的势垒,微生物通过游动、布朗运动而靠近膜表面时,微生物的菌毛或胞外聚合物

(EPS)很难穿透此势垒,此时的粘附是可逆的;相反,当水溶液的离子强度较高时,微生物的菌毛或 EPS 很容易穿透势垒而产生不可逆粘附.但在实际情况下,膜和微生物表面的形态和化学性质不均一,且膜与微生物之间存在其它作用(如酸碱作用),Van Oss^[9-10]提出了扩展的 DLVO 理论,如式(2)所示.

$$U_{\text{mic}}^{\text{DLVO}} = U_{\text{mic}}^{\text{EL}} + U_{\text{mic}}^{\text{LW}} + U_{\text{mic}}^{\text{AB}} \quad (2)$$

式中, $U_{\text{mic}}^{\text{DLVO}}$ 为膜和微生物间总的势能; $U_{\text{mic}}^{\text{EL}}$ 为膜与微生物间的库伦势能; $U_{\text{mic}}^{\text{LW}}$ 为膜与微生物间的范德华势能; $U_{\text{mic}}^{\text{AB}}$ 为膜与微生物间酸碱势能; m、l、c 分别代表反渗透膜、水溶液、微生物.

扩展的 DLVO 理论增加了路易斯酸碱相互作用.它是短程的相互作用,与范德华力作用一同随界面距离的增大而急剧减小. Bos^[11] 计算出当距离小于 5 nm 时,才产生路易斯酸碱作用.由于路易斯酸碱作用的存在,利用扩展的 DLVO 理论估算出的膜与微生物相互作用较强.

另外,热力学作用也可用于描述微生物与膜之间的相互作用关系.它是基于界面之间的自由能来描述膜与微生物的粘附力大小,如式(3)所示^[12].

$$\Delta G_{\text{adh}} = \gamma_{\text{mc}} + \gamma_{\text{ml}} + \gamma_{\text{cl}} \quad (3)$$

式中, ΔG_{adh} 为总的粘附自由能; γ_{mc} 、 γ_{ml} 、 γ_{cl} 分别为膜与微生物、膜与水溶液、微生物与水溶液的表面自由能; m、l、c、分别代表反渗透膜、水溶液、微生物.

值得注意的是,热力学假设过程是可逆的,这与 DLVO 理论的不可逆粘附不同.并且,热力学方法能更好地解释疏水微生物更容易粘附在疏水性膜表面,亲水微生物更容易粘附在亲水性膜表面等现象^[13].实际上,微生物粘附是一个复杂过程,膜表面在微生物发生粘附之前会吸附大量有机物、无机物、胶体等,从而使粘附过程偏离上述理论.

2.2 生长

生长是指微生物在膜表面快速繁殖的过程.微生物附着在膜表面后,代谢旺盛并进入对数增长,代谢产物互相交联产生大量胞外聚合物(EPS),微生物被 EPS 包裹加速其聚集,进而形成菌落^[14].图 2 为微生物的生长模型.微生物粘附于膜的表面后迅速繁殖生长并扩散覆盖整个膜表面,微生物分泌 EPS,并被 EPS 包裹,并通过 EPS 与水体进行物质交换,其中小分子物质可以很容易传递给微生物.膜表面的微生物在粘附初期生长较快,当微生物的生长与水体营养盐的消耗与补充达到一个平衡时,微

生物的生长将达到一个稳态.

EPS 对微生物在膜表面生长起重要作用. EPS 主要由多糖和其他一些大分子构成(如蛋白质、DNA、脂类、腐殖质等)^[15],其有机碳含量占整个生物膜的 50%~90%^[16]. EPS 之间或与膜之间的作用力为静电吸引和氢键,虽然其绝对作用力比化学键弱很多,但大量的结合位点使得其总结合力要大于化学键^[17-18]. EPS 不仅能越过势能壁垒促进微生物的粘附过程,而且是阻隔微生物与水体的一道屏障,从而阻碍灭菌剂等不利于微生物生长的物质进入,保护微生物稳定的增长^[19].但是 EPS 的积累将增加膜表面的溶液粘度,减弱湍流传质,加剧膜表面的浓差极化,造成传质推动力下降,进而造成膜通量下降,同时抑制水力剪切力对污染层的脱除作用.目前人们对 EPS 的研究大多集中在通过调控分泌 EPS 的基因来调控 EPS 的分泌^[20]. Schoolnik 等^[21]对比了野生霍乱弧菌与经过饥饿驯化霍乱弧菌的耐氯性能,当次氯酸钠含量为 5 mg/L 时野生霍乱弧菌产生少量 EPS 和较薄生物膜,而驯化霍乱弧菌产生大量的 EPS 和较厚的生物膜.

2.3 扩散

微生物在膜表面聚集、分裂、生长成菌落后,微生物亚种群从菌落中分离出来粘附到周围未受污染的膜表面,即扩散过程^[22].扩散能使微生物快速覆盖反渗透膜表面^[23].微生物的扩散和水体中的营养物质、群体感应机制有关^[24]. Uppuluri 等^[25]研究了白色念珠菌在反渗透膜表面的扩散现象,结果表明生物膜的扩散取决于碳源和 pH 等生长环境. Kim 等^[26]研究了群体感应对膜表面生物膜形成速率的控制,结果表明 60% 的微生物通过活跃的种内和种间群体感应交流形成生物膜.生物膜形成的周期与反渗透膜性质、水质及初始微生物的数量有关. Khan 等^[27]采用商业反渗透膜(Dow BW30)研究膜的微生物污染形成速率,当进液微生物浓度为 $(1.35 \sim 1.9) \times 10^4$ CFU/mL,投加碳氮磷比例为 100 : 10 : 1,运行 8 天后生物膜覆盖整个膜表面,此时生物膜厚度达 34 mm;运行 21 天后生物膜厚度达到 46 mm;运行 31 天后厚度达到 47 mm.通过荧光显微镜对样品断面进行观察微生物的存活状态,发现死的微生物分布在生物膜的底层而活的微生物分布在表层且死微生物层占污染层比例随时间的增加而增大.这说明生物膜不断增厚使得污染层底层形成厌氧及贫营养环境,不利于微生物的生长.

综上所述,反渗透膜的微生物污染过程分粘附,生长和扩散三个不同阶段,其膜污染程度逐渐加剧,对膜性能损害程度也逐渐增大.选择和设计合理表征膜污染的评价方法有助于量化研究膜污染过程,促进对膜污染机理的深层理解和研究.

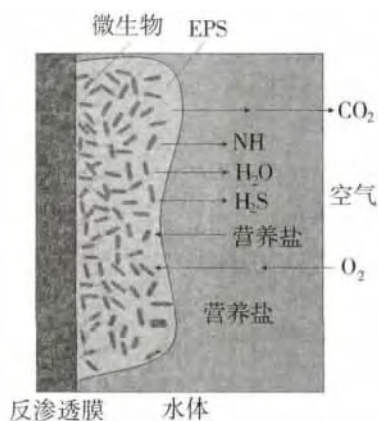


图 2 微生物在反渗透膜表面生长模型

Fig. 2 Microbial growth model on the surface of reverse osmosis membrane

3 膜微生物污染的评价方法

膜微生物污染评价是对微生物污染进行定性或定量描述,便于对膜生物污染监控和预警,并促进选择高效的防控对策.膜微生物污染评价主要分为膜表面评价和膜性能评价两类.

3.1 膜表面评价

显微镜是膜表面评价最常用技术,它主要用于观察膜表面形态和结构.根据成像机理分为光学显微镜、荧光显微镜、电子显微镜、激光共聚焦显微镜等.其中,光学显微镜是最早应用于膜表面评价的手段之一,也是最简单、应用最广泛的显微镜,常用于生物膜表面形态观测的初级评价,其最大分辨率为 1 mm^[28]. Ridgway 等^[29]利用光学显微镜研究了分支杆菌在醋酸纤维素反渗透膜表面的初始粘附动力学.然而,光学显微镜不能观察膜表面微生物污染的深层次空间结构,而且观测效果受到生物膜表面折射干扰^[30-31].

相比于光学显微镜,荧光显微镜能够观测到生物膜特异成分的分布状态以及生物膜中微生物的活性.它可利用可见光或紫外线照射在生物膜上,激发细胞中已被荧光染料标记的物质发射荧光,再利用光过滤器筛选所需的光波,观察细胞某种特异成分的分布状态^[32].其关键是根据研究靶标选择合适的

着色剂荧光染料.但是荧光显微镜仍无法直接观测生物膜的深层次生态结构分布^[30].

电子显微镜应用到反渗透膜的微生物污染研究始于 20 世纪 80 年代^[30],其中包括扫描电子显微镜和透射电子显微镜两种.电子显微镜具有较高的分辨率而且能够观察到生物膜表层及断面空间结构,从而推动了人们对生物膜不同构造的研究. Eighmy 等^[33]利用电子显微镜观察膜法废水处理过程中形成的生物膜,研究了 EPS 交联结构对保护微生物水环境的积极作用.电子显微镜观察需要对样品进行喷金等预处理,因而无法在线监测,而且预处理可能破坏生物膜.

激光共聚焦显微镜是近年来广泛采用的一种评价膜表面结构的重要显微技术,通过图像处理工具分析转化,可得到三维的生物膜结构,而且能在线监测生物膜的形成过程^[34-35]. Yoon 等^[36]利用激光共聚焦显微镜分别观察在同等实验条件下铜绿假单胞菌在正渗透膜和反渗透膜表面的形态分布情况.如图 3 所示,正渗透膜表面的污染层比反渗透膜的疏松,前者生物膜厚度为 (60±5) μm,后者达 (45±3) μm.另外,激光共聚焦显微镜还可用来研究生物膜内的基质、灭菌剂的运输等^[37].但是,激光共聚焦显微镜在使用中存在扫描速度较慢、荧光信号重叠干扰强、信号受生物膜厚度的影响等缺陷^[38].

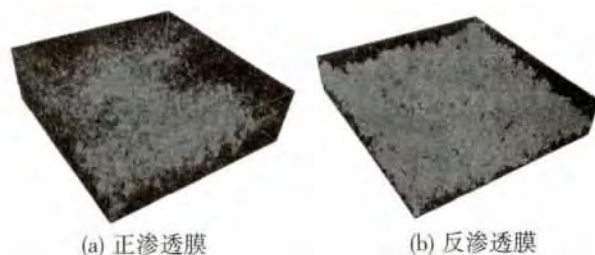


图 3 表面的铜绿假单胞菌形态分布图^[36]

Fig. 3 The distribution of pseudomonas aeruginosa on the surface of forward permeable membrane (a) and reverse osmosis membrane (b)^[36]

评价手段分为取样评价和在线评价^[39-40],前者多用于实验室,而后者在野外应用较多^[41].取样评价将根据所选用仪器对样品进行预处理,其评价结果与仪器和预处理效果有关.相比而言,在线评价具有更高的自动化程度,通常只需将监测仪器置于系统中适时获取数据即可^[42].

3.2 膜性能评价

微生物在反渗透膜表面沉积形成生物膜后,导

致反渗透膜性能显著下降,并直接反映在各项水力运行参数如水通量^[43]、脱盐率^[37]、渗透压^[44]、pH 值和水体浊度^[32]等的变化。这些水力运行参数易于在线监控,并能有效反映膜的微生物污染程度。通常,生物膜覆盖于反渗透膜表面将使水通量下降,此时需要增大外加压力用以维持原有水通量。随着生物膜增厚,膜表面将吸附胶体、溶质以及大分子物质,导致外部浓差极化增大。另外,微生物代谢产生的一部分 EPS 会游离于水体中,导致水体浊度增大。在具体的试验或应用过程中,我们应根据实际情况来设定敏感的水力参数评价因子。例如,利用渗透膜处理污水时,由于污水本身的浊度值较大,生物膜引起的浊度变化将不明显,此时将难以使用浊度来评价膜生物污染。

4 膜微生物污染的防控

影响反渗透膜微生物污染过程的因素主要包括膜表面性质、渗透压、水力参数、溶液中的基质和微生物数量等^[12,19,45]。首先,膜表面的疏水性和粗糙度对微生物污染层的形成至关重要。一般认为膜的疏水性越好、表面越粗糙则越有利于微生物的粘附。这是由于水体中的微生物大多为疏水性,易与疏水性膜发生疏水相互作用。另外,粗糙的膜表面可为微生物提供较多的结合位点,从而促进微生物的粘附。其次,渗透压、水力参数是通过改变水流在膜表面的剪切应力,进而影响微生物的粘附。剪切应力越大越不利于微生物污染层的形成,但是一旦形成机械性能很强的生物膜将难以去除。最后,水体中初始微生物浓度是影响微生物污染的最重要参数。Koop 等^[46]发现增加水体中的微生物浓度,能够加快微生物在膜表面的聚集,并加速生物膜的形成。

4.1 预处理

预处理是预防膜生物污染的直接方法。它通过降低进水中微生物量或消除进水中微生物的生物活性来达到控制膜微生物污染的目的。预处理方法主要有吸附与过滤、紫外线照射、投加杀菌剂等。

4.1.1 吸附与过滤

吸附与过滤是通过移除水体中的微生物和基质来降低微生物与膜表面的接触量,从而实现控制膜的微生物污染。根据水体中含有的微生物、悬浮物、胶体、无机颗粒等基质选取合适的吸附与过滤方式。常用吸附剂有活性炭、天然吸附剂、合成吸附剂^[47]。活性炭可有效吸附水体中颗粒状或粉状的不溶性有

机物和部分无机物^[48],其吸附效率取决于底物分子的尺寸和极性。由于活性炭的吸附速率随着温度的上升和污染物浓度的下降而降低,所以必须通过实验来优化吸附某一物质所需的炭量。天然吸附剂是由天然无机或有机材料制成的,如木纤维、木屑、粘土、天然沸石等,具有价廉、无毒、易得等优点,但再生困难^[49]。合成吸附剂能有效去除水体中的不溶性漂浮物。常用的合成吸附剂有聚氨酯、聚丙烯和有大量网眼的树脂。合成吸附剂的最大优点是易于再生,但它不适用于吸附极性或易溶于水的物质。

根据孔径的大小,膜过滤可分为微滤(MF)、超滤(UF)和纳滤(NF)^[50]。微滤膜能截留 0.1~1 μm 之间的颗粒,允许大分子和溶解性固体(无机盐)等通过,但会截留住大多数悬浮物、细菌及大分子量胶体等物质。超滤膜能截留 0.002~0.1 μm 之间的大分子物质和蛋白质,允许小分子物质和溶解性固体(无机盐)等通过。纳滤膜能截留纳米级(1 nm)的物质,一般用于去除水中的有机物和色素、硬度等。膜过滤的优点是过滤效率高、占地面积小、易于操作,缺点是易堵塞,经常更换清洗,处理成本较高。

尽管吸附与过滤可在预处理过程中去除大部分微生物及基质,但若微生物仍有部分残留,其残留微生物仍可生长繁殖,最终形成生物膜^[51]。

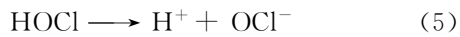
4.1.2 紫外线照射

20 世纪 90 年代,紫外线照射法被用于防治反渗透膜的微生物污染^[52]。它是利用微生物吸收紫外线后,引起 DNA 链断裂,造成核酸和蛋白的交联破裂,使其丧失合成蛋白质和繁殖能力。由于微生物 DNA 中核糖核酸和脱氧核糖核酸的吸收光谱范围为 240~285 nm,因而在此波长范围内的紫外线具有最强的杀菌功能。此外,杀菌效果还取决于微生物生长的水体性质、微生物的种类和生长的阶段等^[53]。紫外线杀菌属于物理过程,不会产生致癌副产物。另外,紫外线的杀菌效果不受 pH 的影响,因此不需要投加化学药剂调节 pH 值。但是,由于紫外线在处理硬度较大的海水时,易引起膜污垢的形成,而且在散光水体中的使用效果较差^[54],因而它的应用受到了限制。

4.1.3 投加杀菌剂

利用氯气和臭氧等具有强氧化性的化学杀菌剂对微生物的灭活作用也可达到预防膜微生物污染的目的。氯气是最常用的控制反渗透膜生物污染的杀菌剂之一。研究表明水体中含有 0.04~0.05 mg/L

的游离氯可抑制生物膜形成^[55]. 其杀菌作用主要来自于氯气与水反应生成的强氧化性的次氯酸(式 4). 尽管次氯酸在水中能进一步电离生成氧化性更强的次氯酸根离子(式 5), 但其杀菌效果仍低于次氯酸, 这主要是因为次氯酸根所带的负电荷使得它很难穿透带负电荷的微生物表面.

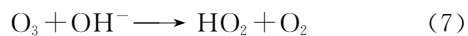


然而, 次氯酸的强氧化性可导致反渗透膜结构的破坏, 特别是聚酰胺膜. 因此, Applegate 等^[56]提出在水体进入反渗透膜之前加入亚硫酸氢钠进行脱氯(式 6).



另一方面, 氯气能生成致癌副产物(三氯甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等), 还可能将大分子的有机物氧化为小分子的营养盐, 从而为残存的微生物提供充足的养分而促其快速繁殖, 再次导致膜污染^[57].

臭氧不仅自身具有强氧化性, 而且反应中生成的羟基自由基是一种更强的氧化剂(式 7 和式 8), 因此, 臭氧具有更强的杀菌能力. 但反应后剩余的臭氧和羟自由基能和水中的溴化物反应生成次溴酸, 对反渗透膜结构产生破坏, 并且次溴酸盐会进一步与臭氧反应生成具有致癌物质的溴酸盐. 另外, 臭氧和氯气一样可将大分子有机物分解成易被微生物利用的小分子物质, 从而使膜生物污染加重.



其它形式的氯如氯胺(NH_2Cl)^[58]和二氧化氯(ClO_2)^[59]也可用于膜微生物污染的防控. 但是, 这些杀菌剂的强氧化性可能会破坏反渗透膜, 而且游离氯也可产生致癌物^[60]. 因此, 在使用杀菌剂的时候应当根据实际水质选取恰当的杀菌剂, 而且应避免杀菌剂与反渗透膜接触.

4.2 运行调控

运行调控主要改变反渗透膜与水体间的相互作用来控制微生物在膜表面粘附和生长. 调控方式主要有调节水力运行参数、投加生物材料、控制群体感应等.

4.2.1 调节水力运行参数

选取恰当的水力参数能够防控生物污染. 例如, 正渗透比反渗透更不容易发生污染, 因为前者能够

在膜表面产生更大的剪切应力, 微生物不容易粘附到反渗透膜表面, 而后者在外加压力下将加速微生物与反渗透膜的粘附. 因此, 在膜法海水淡化中, 应尽量创造反渗透膜表面的扰动性水流, 避免微生物在膜表面粘附^[61]. 另外, pH 值作为水体的重要参数, 适当提高 pH 值可以阻碍微生物在膜表面的粘附. 目前, 关于温度、水力停留时间等水力参数对反渗透膜表面的微生物污染的相关研究仍较少.

4.2.2 投加生物材料

投加生物材料(酶、噬菌体、信号分子)是通过控制微生物的行为来改变生物膜的组织结构^[62]. 酶可通过催化某些反应(水解反应, 多糖裂解反应, β 消解反应等)大幅度降解微生物分泌产生的 EPS. Kristensen 等^[63]通过向系统里添加多糖裂解酶来分解普通海水微生物分泌的 EPS, 从而来控制生物膜的形成. 另外, 添加噬菌体和信号分子也可以控制生物膜的形成. Webb 等^[64]通过投加噬菌体使水体中的绿脓杆菌裂解死亡, 达到了生物膜污染的防控效果, 但水体中残存的噬菌体又会造成二次污染. Davies 等^[23]利用信号分子葵烯酸刺激铜绿假单胞菌之间的信号传递来阻止生物膜的形成, 但是没有得到理想的效果, 因此, 信号分子在膜微生物污染的应用还有待于进一步研究.

4.2.3 群体感应控制

群体感应是利用微生物间的信息交流, 合成并释放自诱导物质, 从而控制微生物的基因表达来调控微生物的行为. Kim 等^[25]研究了反渗透膜生物污染物中分离出的微生物, 其中 60% 的物种能够合成并且释放群体感应信号分子, 进而在种间及种内进行信息传递. Ponnusamy 等^[65]研究了群体感应抑制剂香草醛(3-甲氧基-4-羟基苯甲醛)对生物膜的抑制作用, 用 0.25 mg/mL 的香草醛处理对生物膜形成具有关键作用的酰基高丝氨酸内酶(AHL), 发现香草醛对短链 AHL 的活性有更好的抑制作用, 其活性被抑制 69%. Paul 等^[66]根据酰基转移酶 I (Acyase I)能够降解 AHL 的原理, 研究了酰基转移酶抑制生物膜生长的效果. 利用群体感应机制控制反渗透膜生物污染是近几年来新兴的方法, 为抑制反渗透膜微生物污染提供了新思路, 具有一定的发展潜力.

4.3 膜表面改性

如前所述, 粘附是生物膜形成过程中最重要的阶段, 并且依赖于膜的表面性质. 通过膜的表面改性

包括接枝、涂覆等改变膜的粗糙度^[67]、表面电荷^[11]、亲水性^[68]等来改善膜表面的抗微生物污染性能。其中膜表面接枝是最常用的分离膜改性手段^[69],它能够显著降低分离膜表面粗糙度,提高膜表面亲水性,改变膜表面电荷,从而减小膜与微生物的相互作用,防止微生物不可逆粘附^[70]。Varin 等^[71]将聚丙烯酸接枝在反渗透膜表面,发现微生物粘附在修饰后的膜表面很少,大部分微生物都是沉积在膜的表面。Nikkola 等^[72]利用聚乙烯醇对商业聚酰胺反渗透膜进行接枝改性,改性后膜更具亲水性,粗糙度也大大降低,分别用绿脓假单胞菌、大肠杆菌、枯草芽孢杆菌对其进行污染实验,均得到了良好的抗污染效果。Jun Xu 等^[73]利用碳二亚胺诱导将咪唑烷基脲(IU)接枝到聚芳酰胺反渗透膜表面上,实验结果表明经 IU 改性的膜有着良好的抗菌性。Guodong Kang 等^[74]利用碳化二亚胺(EDC)做诱导剂,将两种聚乙二醇的衍生物接枝到了聚酰胺反渗透膜表面上,改性后的膜对微生物污染前的蛋白质污染抗性较好。

另外,在分离膜表面涂覆纳米材料也成为近几年研究抗微生物污染的热点,用于反渗透膜表面抗微生物污染的纳米材料主要有二氧化钛^[75]、银的化合物^[76]以及碳纳米管^[77]。二氧化钛纳米材料在光催化作用下,在水体中产生氢氧自由基、过氧化氢等来降解反渗透膜表面的有机物,以及对微生物灭活。Kwak 等^[78]研究发现二氧化钛对膜表面不同微生物的灭活效果不同。银能够进入到微生物体内并与巯基反应,从而阻止 DNA 的复制或破坏微生物的细胞膜结构和渗透性,进而使微生物失活。Zodrow 等^[79]发现反渗透膜表面覆盖银纳米颗粒不仅能增加膜的亲水性,并且能够使膜表面大多微生物失活。碳纳米管能够与微生物细胞膜直接接触而使微生物失活。但由于其在水体中不能形成均匀的分布,其灭活效果与其他传统方法相比较差。Kang 等^[77]首次证明了单壁碳纳米管具有很强的杀菌效果,且比多壁碳纳米管杀菌效果更好。碳纳米管作为环境友好的纳米材料在膜表面改性有广阔的应用前景。

4.4 膜清洗

膜清洗可以缓解膜微生物污染,而且可延长膜的使用寿命。膜清洗主要分为物理清洗和化学清洗。物理清洗是利用空气和水的混合流体冲洗膜表面,此方法操作简单,对膜的损伤较小,但清洗效果不理想。化学清洗是利用酸性或碱性试剂冲洗膜表面,通过化学作用有效去除膜表面污染物质。化学清洗的

效果明显,但会引入新的污染物,同时化学试剂可能对膜造成损伤。Cornelissen 等^[80]研究了气水配合硫酸铜溶液的冲洗效果,设置了 3 组不同的反渗透膜清洗装置,分别是气水冲洗组、硫酸铜配合气水冲洗组、水冲洗对照组。结果表明气水冲洗法清洗反渗透膜生物污染层效果良好,硫酸铜法配合气水冲洗效果更好。

5 总结

反渗透膜的微生物污染作为世界性难题迫切需要得到解决。本文详细阐述了微生物膜污染过程的三个关键阶段包括粘附、生长和扩散等,指出粘附是反渗透膜微生物污染形成的最关键步骤。随后,总结了生物膜在膜表面形成、增长、繁殖过程的特点以及影响因素。另外,本文指出,目前对微生物膜的微生长机理还缺乏定量研究,例如微生物在膜表面的生长动力学、微生物的生长曲线、微生物随水体中各基质含量不同的变化特点等。

同时,本文总结和对比了反渗透膜微生物污染的常用评价手段,指出目前大多数技术只适用于取样分析,缺乏适用于实际反渗透膜海水淡化过程的在线监控评价技术。开发有效的在线监控技术可以更好地了解膜微生物污染的动力学形成机理,而且能够适时指导调节水力参数,节省耗能。

最后本文针对微生物污染膜形成的不同生长阶段分别提出相应的防控策略如预处理、水力参数调控、反渗透膜的改性及清洗等,并评价他们的优缺点。综合考虑膜污染防控效率和对环境的影响,微生物群体感应控制、投加生物材料和反渗透膜表面碳纳米管涂层是对环境友好的微生物污染防控方法,也是比较前沿的研究方向,有待进一步研究推广。

参考文献:

- [1] Azis P K A, Al-Tisan I, Sasikumar N. Biofouling potential and environmental factors of seawater at a desalination plant intake[J]. *Desalination*, 2001, 135(1/3): 69-82.
- [2] Khan M T, de O Manes C-L, Aubry C, *et al.* Kinetic study of seawater reverse osmosis membrane fouling[J]. *Environ Sci & Technol*, 2013, 47(19): 10884-10894.
- [3] Sogin M L, Morrison H G, Huber J A, *et al.* Microbial diversity in the deep sea and the underexplored "rare biosphere" [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103

- (32): 12115–12120.
- [4] Matin A, Khan Z, Zaidi S M J, *et al.* Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: Phenomena and prevention [J]. *Desalination*, 2011, 281: 1–16.
- [5] Al-Juboori R A, Yusaf T. Biofouling in RO system; Mechanisms, monitoring and controlling[J]. *Desalination*, 2012, 302: 1–23.
- [6] Kang S T, Subramani A, Hoek E M V, *et al.* Direct observation of biofouling in cross-flow microfiltration; mechanisms of deposition and release[J]. *J Membr Sci*, 2004, 244(1/2): 151–165.
- [7] Hori K, Matsumoto S. Bacterial adhesion; From mechanism to control[J]. *Biochem Eng J*, 2010, 48(3): 424–434.
- [8] Marshall K C. adhesion of marine-bacteria-a citation-classic commentary on mechanism of the initial events in the sorption of marine-bacteria to surfaces by marshall, k. c., stout, r., and mitchell, r[J]. *Current Contents/ Agriculture Biology & Environmental Sciences*, 1992 (2): 1–8.
- [9] Vanoss C J. energetics of cell cell and cell bio-polymer interactions[J]. *Cell Biophysics*, 1989, 14(1): 1–16.
- [10] Vanoss C J. acid-base interfacial interactions in aqueous-media[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, 78: 1–49.
- [11] Bos R, van der Mei H C, Busscher H J. Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions-its mechanisms and methods for study[J]. *Fems Microbiology Reviews*, 1999, 23(2): 179–230.
- [12] Absolom D R, Lamberti F V, Policova Z, *et al.* surface thermodynamics of bacterial adhesion[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1983, 46(1): 90–97.
- [13] An Y H, Friedman R J. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterial surfaces[J]. *J Biomed Mater Res*, 1998, 43(3): 338–348.
- [14] Ramsey M M, Whiteley M. Pseudomonas aeruginosa attachment and biofilm development in dynamic environments[J]. *Molecular Microbiology*, 2004, 53(4): 1075–1087.
- [15] Flemming H C, Wingender J, Moritz R, *et al.* Physico-chemical properties of biofilms—A short review, in *Biofilms in the Aquatic Environment* [J]. Editors, 1999, 32(2): 1–12.

参考文献[16]~[80]省略,有需要的读者请与作者联系

——本刊编辑部

Research progress of reverse osmosis membrane biofouling and its prevention strategy for desalination application

ZHENG Meng, WU Qingyun, ZHOU Haoyuan, HU Yunxia

(Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, The Research Center for Coastal Environmental Engineering and Technology of Shandong Province, CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai 264003, China)

Abstract: Membrane fouling are getting more and more attentions, upon the increasing applications of reverse osmosis membrane technology in desalination and wastewater treatment. Particularly, membrane biofouling has been a global issue due to its fatal damage and irreversibility. Through comprehensive summary of the current research progress of membrane biofouling, this review discusses the membrane biofouling characteristics, mechanism and key factors influencing the three stages of biofilm formation such as adhesion, growth and proliferation of microorganism; Then, the biofilm characterization techniques are discussed to investigate the fouled membrane surface and performance such as hydraulic parameter monitor; From the perspective of different characteristics at three stages of biofilm formation process, the corresponding prevention strategies are summarized to control the biofouling including pretreatment, hydraulic parameter control, membrane modification and cleaning. Finally, the future developments are proposed to study the membrane biofouling.

Key words: desalination; reverse osmosis membrane; biofouling; characterization technique; prevention strategy