

朱洪涛 孙鹏程 文湘华 等. 2011. 预臭氧化对二级出水微滤过程中膜有机物污染的影响[J]. 环境科学学报, 31(8): 1633-1639

Zhu H T, Sun P C, Wen X H, et al. 2011. Effect of pre-ozonation in microfiltration of secondary effluent organic matter [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(8): 1633-1639

# 预臭氧化对二级出水微滤过程中膜有机物污染的影响

朱洪涛<sup>1,\*</sup> 孙鹏程<sup>2</sup> 文湘华<sup>3</sup> 黄霞<sup>3</sup>

1. 北京林业大学 污染水体源控与生态修复技术北京市高等学校工程研究中心 北京 100083

2. 山西省环境规划院 太原, 030002

3. 清华大学 环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室 北京 100084

收稿日期: 2010-11-24 修回日期: 2010-12-24 录用日期: 2010-12-29

**摘要:** 在二级出水溶解性有机物(secondary effluent organic matter, EfOM)的微滤过程中,多种因素均与膜的有机污染相关,比如总有机物的含量、溶解性有机物的亲疏水性组成等。本文主要研究了在二级出水微滤过程中溶解性有机物的膜污染,以及预臭氧化对二级出水溶解性有机物性质的影响进而对膜有机污染的影响。EfOM 和其亲水组分(HIS)、疏水组分的微滤试验结果显示,亲水组分具有更强的污染潜能。原因可能在于 HIS 组分含有更多的溶解性微生物产物(SMP)或者类似 SMP 的物质,而这类物质具有分子量更大、羧酸基团含量更高的特点。溶解性有机物的预臭氧化增加了其羧酸基团和酚羟基基团的含量,这可能会导致膜污染的加重。然而预臭氧化的另一个效果是使其总溶解性有机碳(DOC)减少,并且使大的有机物分子分解,从而最终使得预臭氧化后的溶解性有机物微滤膜污染有所减轻。

**关键词:** 臭氧; 二级出水; 微滤; 膜污染; 有机污染

文章编号: 0253-2468(2011)08-1633-07 中图分类号: X171 文献标识码: A

## Effect of pre-ozonation in microfiltration of secondary effluent organic matter

ZHU Hongtao<sup>1,\*</sup>, SUN Pengcheng<sup>2</sup>, WEN Xianghua<sup>3</sup>, HUANG Xia<sup>3</sup>

1. Research Center for Water Pollution Source Control and Eco-Remediation, Beijing Forestry University, Beijing 100083

2. Shanxi Academy for Environmental Planning, Taiyuan 030002

3. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, School of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 24 November 2010; received in revised form 24 December 2010; accepted 29 December 2010

**Abstract:** We studied membrane organic fouling during microfiltration with secondary effluent organic matter (EfOM). The effects of pre-ozonation on the characteristics of EfOM and on EfOM membrane fouling were also investigated. The results show that hydrophilic substances (HIS) have a higher fouling potential due to a higher content of macromolecular and carboxylic groups and also higher soluble microbial products (SMP) or SMP-like substances. Pre-ozonation of EfOM increased the amount of carboxylic and phenolic groups, which could have aggravated membrane fouling. However, the reduction of dissolved organic carbon (DOC) (including the mineralization of small organic molecules) and the breakage of large molecules are suggested to be the major criteria for fouling reduction.

**Keywords:** ozonation; secondary effluent; microfiltration; membrane fouling; organic fouling

### 1 引言(Introduction)

膜技术是近 30 几年来在水处理和污水处理回用领域迅速发展起来的一项重要工艺。膜工艺可以提供更好的出水水质,并且随着技术的进步,其效率和经济性也在大幅提高,这些均与现代发展趋势

和需求相吻合。但膜污染仍然是该工艺继续提高其经济性和可靠性的障碍。虽然至今很多研究学者已经在该领域进行了大量的工作,但仍然有很多问题需要解决。从膜污染物质方面看,膜污染可以分为几种类型:无机物污染、颗粒和胶体污染、有机物污染以及生物污染(Hilal et al., 2005)。有机物污染定

基金项目: 北京林业大学青年科技启动基金(No. BLX2009020); 国家重点实验室开放基金课题(No. 10K07ESPCT)

Supported by the Beijing Forestry University Young Scientist Fund (No. BLX2009020) and the Special Fund of State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control (No. 10K07ESPCT)

作者简介: 朱洪涛(1981—),男,讲师(博士),E-mail: drew1981@gmail.com; \* 通讯作者(责任作者)

Biography: ZHU Hongtao (1981—), male, lecturer (Ph. D.), E-mail: drew1981@gmail.com; \* Corresponding author

义为有机物质在膜表面或膜孔内部表面的积累和吸附,从而导致膜通量的下降 (Speth *et al.*, 1998; Jarusutthirak and Amy, 2001).

一些研究者指出二级出水溶解性有机物 (EfOM) 是导致污水深度处理过程中多聚物膜物理性不可逆污染的主要原因, EfOM 主要是由天然有机化合物 (NOM) 和溶解性微生物产物 (SMP) 组成 (Jarusutthirak *et al.*, 2001, 2002; Shon *et al.*, 2006; Yamamura *et al.*, 2007). NOM 基本是来源于饮用水源, 而 SMP 则主要来源于生物处理工艺 (Shon *et al.*, 2006). 在一些地表水超滤净化处理的研究报道中, NOM 中的腐殖质被认为是污染速率和程度的控制因素 (Yuan and Zydney, 2000; Cho *et al.*, 1999 and 2000; Jermann *et al.*, 2007). 在二级出水中, SMP、蛋白类物质、多糖类物质与膜污染的关系均被研究过 (Jarusutthirak and Amy, 2006; Haberkamp *et al.*, 2008; te Poele and van der Graaf, 2005; Kimura *et al.*, 2004; Fonseca *et al.*, 2007). 但二级生物处理出水有机物质与膜污染的机理很复杂, 其中一个原因是在 EfOM 中很难区分出 NOM、SMP 或者蛋白、多糖. 很多研究利用树脂吸附性质的差异将 EfOM 分为不同的亲疏水性组分 (Lin *et al.*, 2000; Kennedy *et al.*, 2005). 但对于不同组分与膜污染的关系, 仍然有不同的研究结果, 如 Gary 等 (2007) 认为亲水性组分 (HIS) 会导致膜通量的快速下降, 但 Kim 和 Dempsey (2008) 却从另一个角度认为疏水性酸和亲水性酸是导致膜污染的主要因素. 基于以上原因, EfOM 组分与膜污染的关系还需要进一步的研究.

臭氧在水和污水处理上应用较广, 可以用于降低二级出水中不同有机物质的含量, 其机理涉及到大分子有机物的打断, 或者使有机物部分无机化, 当然臭氧也可以改变有机物的结构和性质 (Chandranth and Amy, 1996; Jansen *et al.*, 2006; Huber *et al.*, 2005; Deborde *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2001). 另一方面, 研究发现臭氧还可以有效地控制或者减轻膜污染 (Mori *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2008; Park, 2002; Schlichter *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2002). 通过臭氧投加, 料液和污染层中有机物的性质均被改变 (Mori *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2008; Karnik *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2007). Oh 等 (2007) 的研究显示应用臭氧后, 膜污染减轻的程度实际上要远高于有

机物质浓度减少的量, 因此可以推测臭氧化减少有机物的作用可能并非膜污染减轻的唯一因素或者是主要因素. 也有研究发现臭氧化可以去除膜表面附着的污染层 (You *et al.*, 2007), 另外通过对比料液预臭氧化处理和直接用臭氧气去冲刷膜表面具有相同的膜污染物去除效果 (Takizawa *et al.*, 1996). 但除此之外, 臭氧控制膜污染的详细机理仍然没有研究的非常清晰.

因此, 本文的研究内容主要有两点, 一是 EfOM 及其组分在膜过滤过程中形成膜污染的状况及机理, 二是 EfOM 预臭氧化的效果及其对后续膜过滤过程中膜污染的影响.

## 2 材料及方法 (Materials and methods)

### 2.1 水样及试验装置

EfOM 溶液为从实际某二级污水处理厂所取二级生物处理出水经名义孔径  $0.2 \mu\text{m}$  Anopore 无机膜过滤去除悬浮固体后所制的. 同时, 为了研究 EfOM 中不同亲疏水性组分的膜污染性质, 根据 Wang 等 (2007) 的分级方法, 将 EfOM 分离为亲水性组分 HIS, 疏水酸性组分 HOA 和疏水碱性组分 HOB.

过滤污染试验使用一套死端恒流过滤系统完成, 其系统组成示意图如图 1 所示. 膜组件采用 Millipore 公司生产的 Swinnex 47, 所测试微滤膜为名义孔径  $0.1 \mu\text{m}$  的 PVDF 膜. 过滤流量通过监测电子天平的称量值变化速率确定, 控制系统根据实际的即时流量值与系统设定目标值的比对来发出控制信号反馈调节泵的工作频率, 从而实现基本恒流过滤模式操作.

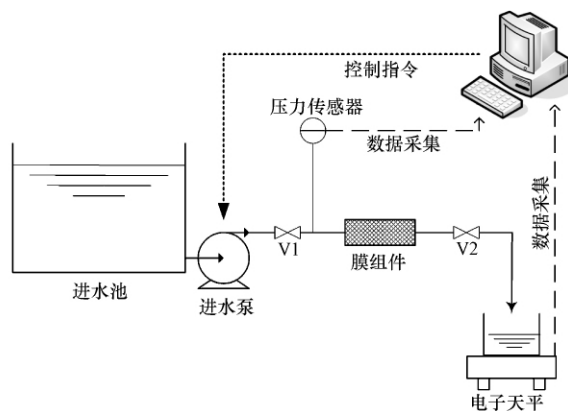


图 1 死端恒流过滤系统

Fig. 1 Setup of the dead-end constant-flow system

臭氧化试验由一个完全混合反应装置来完成,

其系统结构如图 2 所示. 反应器主体反应容器为 5 L 有效容积的圆柱形容器(内径 80 mm, 高度 1050 mm). 臭氧发生器产生的气态臭氧通过反应器底部的玻璃砂曝气头完成扩散, 反应器顶部设置臭氧浓度检测器(GM-6000, 安思罗斯, 德国)测定剩余臭氧浓度. 为保证实现完全混合, 反应器外部设置水泵以 1 L/6 s 的循环流量使反应器中溶液从顶部到低部流动, 从而实现了与臭氧气体错流的效果.

水样性质及微滤和臭氧试验的具体条件请参见表 1. 试验 1、3、5、7 是为了研究 EfOM 及其组分在不同 pH 和钙离子浓度下的污染潜能; 试验 2、4、6 则是为了评价在不同条件时, 预臭氧化对膜污染潜能的影响.

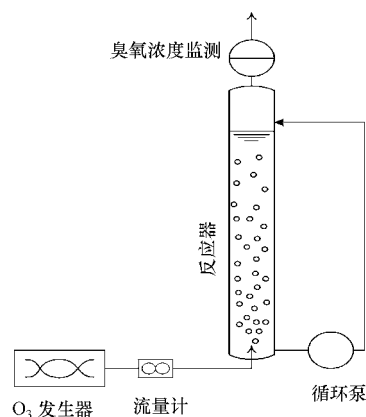


图 2 臭氧反应系统

Fig. 2 Setup of the ozonation system

表 1 微滤和臭氧试验条件及进水样品性质

Table 1 Major characteristics of the tested samples and experimental conditions for microfiltration and ozonation

试验	样品	DOC ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	pH 调节	$\text{Ca}^{2+}$ 投加	臭氧投加量 ( $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	过滤通量 ( $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )
1	EfOM	17.75	7.5 <sup>a</sup>	— <sup>b</sup>	—	8
2	EfOM	17.75	7.5 <sup>a</sup>	— <sup>b</sup>	0~2.52	8
3	HIS	12.15	调为 5.0 和 7.0	投加 0 和 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	8
4	HIS	12.15	7.0 <sup>a</sup>	— <sup>b</sup>	0, 0.72	8
5	HOA	11.76	调为 5.0 和 7.0	投加 0 和 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	8
6	HOA	11.76	7.0 <sup>a</sup>	— <sup>b</sup>	0, 0.72	8
7	HOB	11.27	调为 5.0 和 7.0	投加 0 和 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	8

注: a. 未经 pH 调节的初始值; b. 未投加额外的钙离子.

## 2.2 测试项目和方法

不同水样 pH 的测定由 pH 计 (pH/Ion 510, Eutech, 新加坡) 完成. 溶解有机碳 (DOC) 含量由 TOC-5000A (日本岛津) 测定. 254 nm 紫外吸收值 ( $\text{UV}_{254}$ ) 由分光光度计 (UV-2401PC, 日本岛津) 完成. 羧酸酸度和酚羟基酸度的测定方法为电位滴定法 (Collins 等, 1986; Chandrakanth 和 Amy, 1996). 溶解性有机物质不同组分的表观分子量 (AMW) 由超滤法确定, 所用超滤膜的名义切割分子量分别为 1000, 4000, 10000 和 100000, 超滤杯为 Amicon Model 8400 (美国 Millipore). 另外, EfOM 的表观分子量分布也利用体积排阻色谱 (蛋白纯化仪 AKTA purifier, Amersham Biosciences, 美国) 进行了测定. 新膜和污染后膜表面的接触角由接触角系统 OCA20 (美国数据物理公司) 测定完成.

## 3 结果与讨论 (Results and discussion)

### 3.1 EfOM 组分的污染特性

EfOM 的 3 种组分, HIS、HOA 和 HOB 溶液, 分

别调整为具有接近的有机物浓度和相同的 pH 值, 然后分别进行微滤试验 (即表 1 中试验 3、5、7). 图 3 是这 3 组微滤试验中跨膜压差 (TMP, trans-membrane pressure) 的变化. 从图中趋势可以看出, HIS 具有比疏水性组分更强的污染潜能.

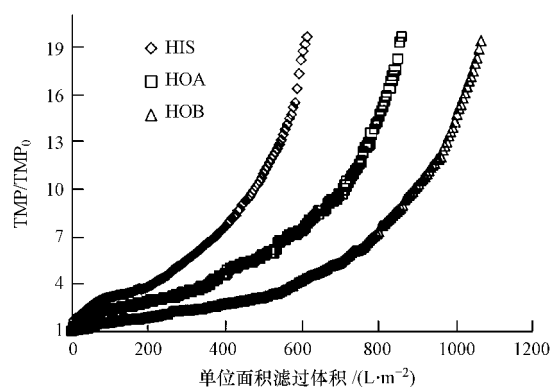


图 3 EfOM 不同组分微滤过程中的 TMP 变化趋势

Fig. 3 TMP evolution in the microfiltration of different EfOM fractions

### 3.2 表观分子量分布的影响

有机物质的 AMW 可能与膜污染有一定关系. 图 4 是利用体积排阻色谱测定的 EfOM 不同组分的 AMW 结果, 由图可以看出, 与两种疏水组分相比, HIS 组分含有更多的大分子. 这可以从一个方面解释图 3 的膜污染趋势. 虽然绝大多数 MF 膜孔大小要远大于图 4 所测量出的有机物分子大小, 但在穿过膜材料复杂的内部孔径的时候, 大分子仍然要比小分子有更多的机会被膜材料所截留. 对于 HOA 和 HOB 则很难从 AMW 方面找到明显的区别, 其污染趋势的差异可能与官能团有关.

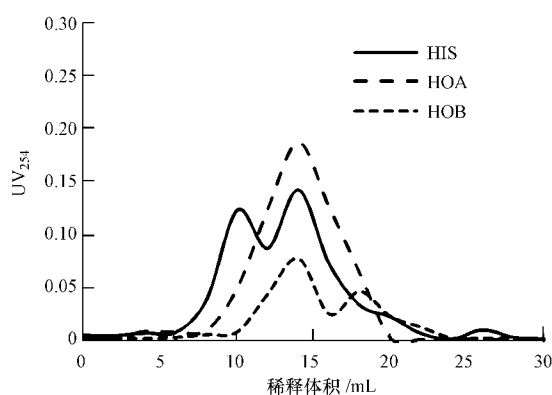


图 4 EfOM 不同组分体积排阻色谱结果

Fig. 4 Size exclusion chromatography of different EfOM fractions

### 3.3 官能团的影响

采用两种措施来研究官能团(羧基和酚羟基)在膜污染过程中所起的作用: ①对比调节 pH 值 7 到 5; ②对比投加  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的钙离子. 图 5 是几组对比试验中 TMP 的变化趋势. 通过电位滴定测得 3 种组分的羧酸酸度值和酚羟基酸度值(见表 2). 对于羧基官能团含量较高的样品而言, 投加  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的钙离子对于其 TMP 的变化影响较大. 试验结果显示, 对于酚羟基来说, 钙离子和 pH 的变化对其所致膜污染的影响不大. 从表 2 可以看出, SUVA 值(比紫外吸收值, specific ultra-violet absorption)与酚羟基酸度值呈正相关, 同时高酚羟基含量意味着高芳香性(Aiken *et al.*, 1992). Fan 等(2001)认为 NOM 的芳香性越高, 则其阻力越大, 而芳香类有机物往往属于疏水性酸类. 表 2 的数据支持了 Fan 等的第二个陈述, 但其第一个陈述却与本研究的结果不甚相符. 图 3 显示污染潜能与羧酸酸度正相关, 而不是酚羟基酸度. 这可能因为带有羧基团的有机分子更容易与二价钙离子反应形成有机物-金属离子-有机物的络合物. 二价离子的这种架桥效应在之

前的很多研究文献中都有报道(Nguyen *et al.*, 2007). 在图 5a 中, 当存在外部投加的钙离子时, pH 为 5 的溶液并没有产生 TMP 增加的现象, 这可能是由于过量的氢离子抑制了羧基团的电离, 从而使其不能与二价阳离子产生架桥现象.

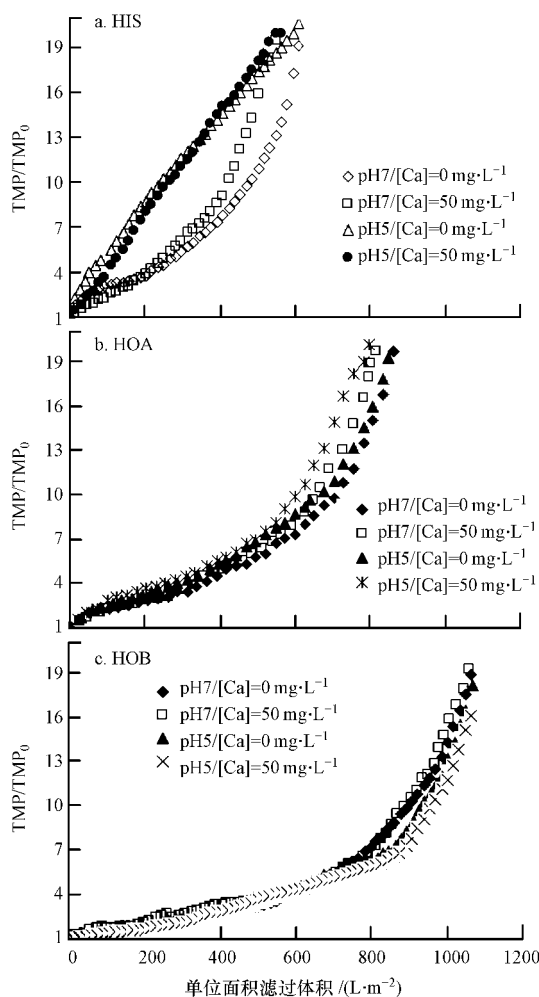


图 5 EfOM 不同组分微滤过程中 TMP 的变化趋势

Fig. 5 TMP variation in the microfiltration of EfOM fractions under different conditions

表 2 EfOM 3 种组分的羧酸酸度和酚羟基酸度

Table 2 Carboxylic acidity and phenolic acidity of the three fractions of EfOM

	SUVA /( $\text{L}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	羧酸酸度 /( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	酚羟基酸度 /( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
HIS	0.87(0.09)	6.30(0.21)	1.60(0.12)
HOA	1.33(0.13)	3.50(0.27)	2.90(0.19)
HOB	1.02(0.15)	0.50(0.11)	2.40(0.14)

注: 括号中数字为多次测量标准偏差.

### 3.4 新膜和污染后膜的接触角

本试验中所用的商业化 PVDF 微滤膜表面已经

生产厂家进行了亲水改性,目的是为了增加膜的渗透性能. 新膜表面的接触角为  $59.6^\circ$ , 显示为亲水性. 在 HIS 和 HOA 过滤后, 污染膜表面形成凝胶层, 此时测定膜表面接触角分别为 HIS  $78.7^\circ$ , HOA  $105.9^\circ$ , 显示前者为亲水性(亲水性低于  $90^\circ$ ), 后者则为疏水性. 理论上, 亲水性物质易于被吸附到亲水性的表面上, 这也可以从另一方面解释图 3 中的膜污染潜能变化.

### 3.5 预臭氧化对膜污染的影响

在预臭氧化后, EfOM 及其组分的微滤过程膜污染均有所降低(见图 6). 如前所讨论, 分子结构和 AMW 是与膜污染相关的两个主要因素, 对于分子结构来说, 羧基基团(及羟基基团)的丰度是一个重要指标. 为了更好的理解 EfOM 及其组分预臭氧化对后续膜污染的影响机理, 分别研究了在预臭氧化过程中 DOC、接触角、pH、羧基基团浓度、AMW 等的变化情况.

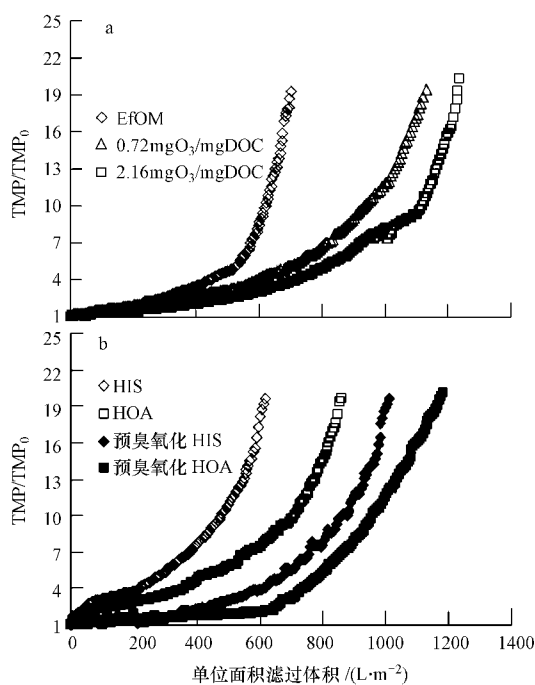


图 6 EfOM 及其不同组分预臭氧化前后微滤 TMP 的变化趋势

Fig. 6 TMP of EfOM and its fractions with or without pre-ozonation

表 3 是臭氧反应前后 EfOM、HIS、HOA 溶液微滤过程中所形成污染膜的表面接触角. 从表中数据可以看出, 在臭氧化后 3 种凝胶层的亲水性均得到了增强. 以 EfOM 为例, 原来的疏水性污染膜表面在预臭氧化后变为了亲水性的, 这将在一定程度上减少 EfOM 过滤时所需的压力, 特别是在凝胶层形成以后. 这种被动的行为也可以看做是一种对膜表面

的亲水改性.

表 3 预臭氧化对 EfOM 及其组分凝胶层接触角的影响效果

Table 3 Effects of pre-ozonation of EfOM and its fractions on the contact angles of their gel layers

Ozone dosage /( $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	接触角		
	EfOM	HIS	HOA
0	$91.2^\circ$	$78.7^\circ$	$105.9^\circ$
0.72	$85.3^\circ$	$71.0^\circ$	$102.1^\circ$
2.16	$82.6^\circ$	—	—

很多研究学者认为臭氧化可以以部分矿化的形式降低有机物质的含量(Wang *et al.* 2007). 本文的试验结果(如图 7a)也与这种共识相符. 但从图中也可以看出, 在臭氧投加量为  $2.52 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时, DOC 的总去除量只有 17%. 对比图 6a 和图 7a 可以发现, 臭氧化所致 DOC 减少不是膜污染减轻的唯一因素. 图 7b 是 EfOM 在臭氧流程中 pH、羧基基团和酚羟基基团的变化. 由图可以看出, 臭氧化引起了羧基基团和酚羟基基团的少量增加, 从而使得 pH 略有下降. 结合前面对于羧基和多价阳离子的讨论, 这种变化可能会导致膜污染增强, 尤其是钙离

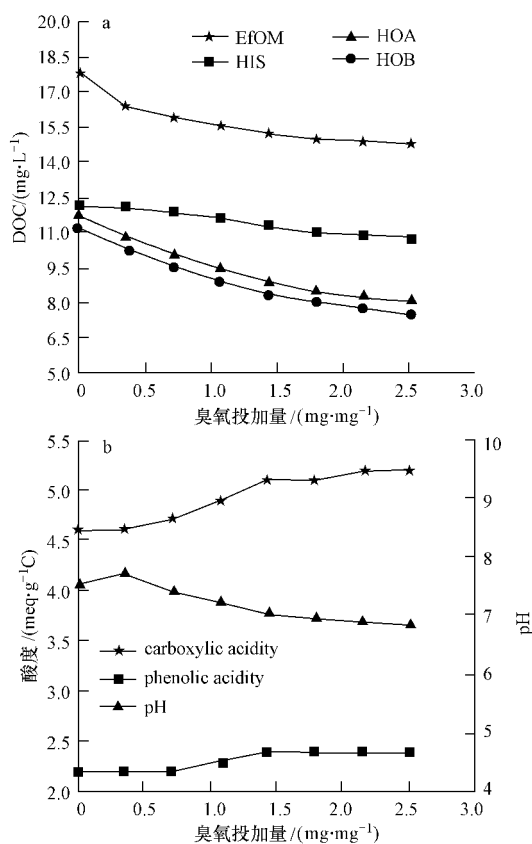


图 7 预臭氧化前后水质参数的变化

Fig. 7 Changes of water quality parameters in ozonation

子存在时. 这与预臭氧化实际上减轻了膜污染的事实相违背, 因此可以推断酸性基团的少量增加, 在这里并非预臭氧化减轻膜污染的主要因素.

臭氧化也改变了 EfOM 的 AMW 分布. 图 8 显示了以 DOC 表示的、不同臭氧投加量时 EfOM 的 AMW 组成. 从图上可以推出, 大分子有机物被臭氧分解. 虽然 1ku 以下的组分浓度基本保持不变, 但这可能是一部分此区间小分子被无机化, 而更大一些分子被打断后其分子量进入该区间所致. 更小的有机物分子越不易于被膜孔捕获, 与多价阳离子产生络合作用的可能性也更低. 这样就会减少膜孔内部的堵塞, 以及形成一个更疏松和薄的凝胶层, 从而减轻了膜污染.

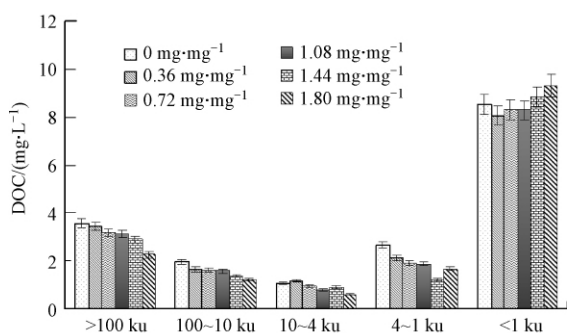


图 8 不同臭氧投加量下 EfOM 的 AMW 组成

Fig. 8 AMW composition of EfOM under various ozone dosages

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 对比 EfOM 及其亲疏水性组分, 其亲水性组分 HIS 具有比 HOA 和 HOB 更强的污染潜能. 其机理是因为 HIS 组分具有更多的大分子和羧酸基团 (基于 UV<sub>254</sub> 的检测结果).

2) 臭氧被用来控制 EfOM 及其组分微滤膜污染的发展. 对其作用机理进行研究的结果显示, 预臭氧化增加了羧酸基团和酚羟基基团的含量, 虽然这一点变化可能导致膜污染加重, 但预臭氧化的另一种作用机理起到了减轻膜污染的决定性作用, 即 DOC 的减少和大分子有机物的分解.

#### 参考文献 (References):

Aiken G R, McKnight D M, Thorn K A, *et al.* 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins [J]. *Organic Geochem*, 18: 567-573

Chandranth M S, Amy G. 1996. Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particles coated with natural organic matter [J]. *Environ Sci Technol* 30: 431-443

Chang T C, Pan Y W, Chen S S, *et al.* 2001. Removal of natural organic matter (NOM) using ozonation and ultrafiltration [J]. *Water Sci and Technol: Water Supply*, 1(5/6): 49-54

Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 37: 5701-5710

Cho J, Amy G, Pellegrino J. 1999. Membrane filtration of natural organic matter: Initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes [J]. *Water Res*, 33(11): 2517-2526

Cho J, Amy G, Pellegrino J. 2000. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane [J]. *J Membr Sci*, 164: 89-110

Collin M R S, Amy G L, Steelink C. 1986. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment [J]. *Environ Sci Technol*, 20: 1028-1032

Deborde M, Rabouan S, Duguet J P, *et al.* 2005. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors [J]. *Environ Sci Technol*, 39: 6086-6092

Fan L H, Harris J L, Roddick F A, *et al.* 2001. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes [J]. *Water Res*, 35: 4455-4463

Fonseca A C, Summers R S, Greenberg A R, *et al.* 2007. Extra-cellular polysaccharides, soluble microbial products, and natural organic matter impact on nanofiltration membranes flux decline [J]. *Environ Sci Technol*, 41(7): 2491-2497

Gray S R, Ritchie C B, Tran T, *et al.* 2007. Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance [J]. *Water Res*, 41: 3833-3841

Haberkamp J, Ernst M, Böckelmann U, *et al.* 2008. Complexity of ultrafiltration membrane fouling caused by macromolecular dissolved organic compounds in secondary effluents [J]. *Water Res*, 42(12): 3153-3161

Hilal N, Ogunbiyi O O, Miles N J, *et al.* 2002. Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: A comprehensive review [J]. *Sep Sci Technol*, 40(10): 1957-2005

Huber M M, Göbel A, Joss A, *et al.* 2005. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environ [J]. Sci Technol*, 39: 4290-4299

Jansen R H S, Zwijnenburg A, Van der Meer W G J, *et al.* 2006. Outside-in trimming of humic substances during ozonation in a membrane contactor [J]. *Environ Sci Technol*, 40: 6460-6465

Jarusuthirak C, Amy G. 2001. Membrane filtration of wastewater effluents for reuse: effluent organic matter rejection and fouling [J]. *Wat Sci Technol*, 43(10): 225-232

Jarusuthirak C, Amy G, Croué J P. 2002. Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes [J]. *Desalination*, 145: 247-255

Jarusuthirak C, Amy G. 2006. Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline [J]. *Environ Sci*

- Technol, 40: 969-974
- Jermann D, Pronk W, Meylan S, *et al.* 2007. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production [J]. *Water Res*, 41: 1713-1722
- Karnik B S, Davies S H R, Chen K C, *et al.* 2005. Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes [J]. *Water Res*, 39: 728-734
- Kennedy M D, Chun H K, Quintanilla Yangali V A, *et al.* 2005. Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: fractionation of NOM in surface water and characterization by LC-OCD [J]. *Desalination*, 178: 73-78
- Kim H C, Dempsey B A. 2008. Effects of wastewater effluent organic materials on fouling in ultrafiltration [J]. *Water Res*, 42: 3379-3384
- Kim J, Davies S H R, Baumann M J, *et al.* 2008. Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic ultrafiltration system treating natural waters [J]. *J Membr Sci*, 311: 165-172
- Kim J O, Shin E B, Bae W, *et al.* 2002. Effect of intermittent back ozonation for membrane fouling reduction in microfiltration using a metal membrane [J]. *Desalination*, 143: 269-278
- Kimura K, Hane Y, Watanabe Y, *et al.* 2004. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water [J]. *Water Res*, 38: 3431-3441
- Lee S, Lee K, Wan W M, *et al.* 2005. Comparison of membrane permeability and a fouling mechanism by pre-ozonation followed by membrane filtration and residual ozone in membrane cells [J]. *Desalination*, 178: 287-294
- Lin C F, Lin T Y, Hao O J. 2000. Effects of humic substance characteristics on UF performance [J]. *Water Res*, 34 (4): 1097-1106
- Li Q L, Elimelech M. 2004. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms [J]. *Environ Sci Technol*, 38: 4683-4693
- Mori Y, Oota T, Hashino M, *et al.* 1998. Ozone-microfiltration system [J]. *Desalination*, 117: 211-218
- Nguyen T H, Chen K L. 2007. Role of divalent cations in plasmid DNA adsorption to natural organic matter-coated silica surface [J]. *Environ Sci Technol*, 41: 5370-5375
- Oh B S, Jang H Y, Hwang T M, *et al.* 2007. Role of ozone for reducing fouling due to pharmaceuticals in MF (microfiltration) process [J]. *J Membr Sci*, 289: 178-186
- Park Y G. 2002. Effect of ozonation for reducing membrane fouling in the UF membrane [J]. *Desalination*, 147: 43-48
- Quartarone E, Carollo A, Tomasi C, *et al.* 2007. Relationships between microstructure and transport properties of proton-conducting porous PVDF membranes [J]. *J. Power Sources*, 168: 126-134
- Ramaswamy S, Greenberg A R, Peterson M L. 2004. Non-invasive measurement of membrane morphology via UFDR: pore-size characterization [J]. *J Membr Sci*, 239: 143-154
- Schlichter B, Mavrov V, Chmiel H. 2004. Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water [J]. *Desalination*, 168: 307-317
- Speth T F, Summers S R, Gusses A M. 1998. Nanofiltration foulants from treated surface water [J]. *Environ Sci Technol*, 32: 3612-3617
- Shon H K, Vigneswaran S, Kim I S, *et al.* 2006. Fouling of ultrafiltration membrane by effluent organic matter: A detailed characterization using different organic fractions in wastewater [J]. *J Membr Sci*, 278: 232-238
- Shon H K, Vigneswaran S, Snyder S A. 2006. Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: constituents, effects, and treatment [J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 36(4): 327-374
- Takizawa S, Fujita K, Soo K H. 1996. Membrane fouling decrease by microfiltration with ozone scrubbing [J]. *Desalination*, 106: 423-426
- te Poele S, van der Graaf J. 2005. Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent [J]. *Desalination*, 179(1/3): 73-81
- Wang L S, Hu H Y, Wang C. 2007. Effect of ammonia nitrogen and dissolved organic matter fractions on the genotoxicity of wastewater effluent during chlorine disinfection [J]. *Environ Sci Technol*, 41: 160-165
- Yamamura H, Kimura K, Watanabe Y. 2007. Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment [J]. *Environ Sci Technol*, 41: 6789-6794
- Yuan W, Zydney A L. 2000. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. *Environ Sci Technol*, 34: 5043-5055
- You S H, Tseng D H, Hsu W C. 2007. Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation [J]. *Desalination*, 202: 224-230
- Zhang H, Yamada H, Tsuno H. 2008. Removal of endocrine-disrupting chemicals during ozonation of municipal sewage with brominated byproducts control [J]. *Environ Sci Technol*, 42(9): 3375-3380