

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第6期

Vol.33 No.6

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国湖泊富营养化效应区域差异性分析	曹金玲, 许其功, 席北斗, 李小平, 杨柳燕, 江立文, 魏自民, 吴献花 (1777)
基于“源”“汇”景观格局指数的海河流域总氮流失评价	孙然好, 陈利顶, 王伟, 王赵明 (1784)
云蒙湖流域土地利用变化对非点源氮污染负荷的影响	孟晓云, 于兴修, 泮雪芹 (1789)
深圳市沿岸表层海水中全氟化合物的残留特征及其分布规律	陈清武, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波 (1795)
典型电器工业区河涌沉积物中多环芳烃的分布、来源和潜在生态风险	邓代永, 邱孟德, 孙国萍, 郭俊, 张宏涛, 张琴, 许玫英 (1801)
珠江下游河段沉积物中重金属含量及污染评价	谢文平, 王少冰, 朱新平, 陈昆慈, 潘德博, 洪孝友, 尹怡 (1808)
扎龙湿地南山湖沉积岩芯重金属污染特征及来源判别	苏丹, 臧淑英, 叶华香, 孙丽, 贾晓丹, 李苗 (1816)
汕头湾沉积物磷的形态分布与季节变化特征研究	赵建刚, 乔永民 (1823)
氮磷比对东海浮游植物群落生长影响的微宇宙实验	黄伟, 朱旭宇, 曾江宁, 寿鹿, 陈全震, 江志兵 (1832)
春季福建北部海域浙闽沿岸流消亡期浮游桡足类种类组成及其分布	王彦国, 林景宏, 王春光, 林茂 (1839)
滩涂红树林种植-养殖耦合系统中多环芳烃含量水平分析	陈冠秋, 李耀初, 黄晋沐, 南燕, 林茂宏 (1846)
四溴双酚 A 在 5 种巢湖鱼类体内的组织分布与生物浓缩因子研究	杨苏文, 王圣瑞, 闫振广, 张普青 (1852)
五氯酚对稀有鮑姆卵黄蛋白原及 p53 的诱导效应	熊力, 马永鹏, 张晓峰, 金帮明, 李伟, 苏永良, 毛思予, 刘堰 (1858)
全氟辛烷磺酸 (PFOS) 对斑马鱼卵黄蛋白原 mRNA 水平的影响	程艳, 崔媛, 党志超, 谢文平, 李海山, 殷缓缓, 陈会明 (1865)
水溶性有机物电子转移能力与荧光峰强度的关系研究	陶亚, 袁田, 周顺桂, 袁勇, 庄莉, 王辉亮 (1871)
MIEX 中试实验对二级出水中有机物去除的 3DEEM 解析	杨建, 高金华, 常江 (1878)
XDLVO 理论解析钙离子对腐殖酸反渗透膜污染的影响机制	姚淑娣, 高欣玉, 郭本华, 包南, 谢慧君, 梁爽 (1884)
栅藻 LX1 在水产养殖废水中的生长、脱氮除磷和油脂积累特性	马红芳, 李鑫, 胡洪管, 于茵, 巫寅虎 (1891)
氯化铁用于反硝化同步化学生物絮凝工艺研究	王宏杰, 董文艺, 刘莉莎, 韩贵超 (1897)
合成氨废水短程反硝化特性研究	李妍, 李泽兵, 马家轩, 王晓毅, 赵白航, 李军 (1902)
基于新型反应器的好氧颗粒污泥的稳定性控制	李志华, 杨帆, 李胜, 谢磊, 王晓昌 (1907)
采用非生长能量代谢参数表征颗粒污泥稳定性	李志华, 吴军, 李胜, 谢磊, 王晓昌 (1913)
酸-碱预处理促进剩余污泥厌氧消化的研究	袁光环, 周兴求, 伍健东 (1918)
小回流比条件下污泥浓度分区试验研究	史思, 王素兰, 李瑞, 邢传宏 (1923)
非离子表面活性剂对污泥调理脱水效果的影响	侯海攀, 濮文虹, 时亚飞, 于文华, 樊明明, 刘欢, 杨昌柱, 李野, 杨家宽 (1930)
中国空气污染指数变化特征及影响因素分析	李小飞, 张明军, 王圣杰, 赵爱芳, 马潜 (1936)
南京 3 类不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征研究	张秋晨, 朱彬, 苏继峰, 王红磊 (1944)
深圳市郊区大气中 PM _{2.5} 的特征分析	戴伟, 高佳琪, 曹罡, 欧阳峰 (1952)
餐饮业油烟的颗粒物分析	谭德生, 邝元成, 刘欣, 戴飞鸿 (1958)
Fe-MnO _x -CeO ₂ /ZrO ₂ 低温催化还原 NO 性能研究	刘荣, 杨志琴 (1964)
自然型氨基酸及其钾盐的 CO ₂ 吸收和再生特性	晏水平, 陈竞翔, 徐明亮, 艾平, 张衍林 (1971)
耕作方式对紫色水稻土农田生态系统 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	张军科, 江长胜, 郝庆菊, 唐其文, 程炳红, 李辉, 陈璐豪 (1979)
垄作覆膜条件下田间氨挥发及影响因素	上官宇先, 师日鹏, 李娜, 韩坤, 李会科, 王林权 (1987)
添加不同 N 源条件下典型除草剂对土壤呼吸和 N ₂ O 排放的影响	孙青, 史淳星, 石坤, 言儒斌, 蒋静艳, 吴以中 (1994)
某石墨阳极法氯碱生产场地二噁英污染特征分析	余立凤, 魏文侠, 田亚静, 吴广龙, 李培中, 赵丹 (2000)
脱硫石膏对酸化森林土壤短期修复效果的研究	罗遥, 康荣华, 余德祥, 谭炳全, 段雷 (2006)
岩溶山地土壤氧化铁形态及其与成土环境的关系	张治伟, 朱章雄, 傅瓦利, 文志林 (2013)
废弃尾矿库 15 种植物对重金属 Pb、Zn 的积累和养分吸收	施翔, 陈益泰, 王树凤, 李江川 (2021)
铬胁迫对 3 种草本植物生长及铬积累的影响	王爱云, 黄姗姗, 钟国锋, 徐刚标, 刘志祥, 申响保 (2028)
湘西花垣矿区主要植物种类及优势植物重金属蓄积特征	杨胜香, 田启建, 梁士楚, 周耀渝, 邹慧成 (2038)
增施 CO ₂ 对 C3 和 C4 植物根际氯氰菊酯残留浓度的影响	慕楠, 刁晓君, 王曙光, 王鹏腾, 李攀峰 (2046)
生物强化去除吡啶的特性及微生物种群动态变化分析	乔琳, 赵宏, 王建龙 (2052)
A/O MBR 处理生活污水效率与菌群多样性的关系	邝斌宇, 史青, Montcho Leon Monthero, 丁嫚, 温东辉 (2061)
石油污染土壤生物修复过程中氮循环功能基因的动态检测	吴彬彬, 卢滇楠, 刘铮 (2068)
武汉市儿童多途径铅暴露风险评估	郝汉舟, 陈同斌, 吴基良, 雷梅, 田辉, 祖文普, 钟学斌 (2075)
电子鼻预处理装置的开发及适用性研究	卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 刘锐, 陈吕军, 张永明 (2083)
ToxTell 生物传感器在 Cu ²⁺ 、Cd ²⁺ 冲击活性污泥系统分析中的应用	王学江, 王鑫, 刘免, 吴真, 杨连珍, 夏四清 (2090)
环境样品免疫检测基质效应分析与控制	盛建武, 何苗, 施汉昌 (2095)
热等离子体熔融固化模拟医疗废物的研究	张璐, 严建华, 杜长明, 陆胜勇, 李晓东 (2104)
城市生活垃圾组分低温干燥特性及模型研究	吴亚娟, 刘红梅, 陆胜勇, 严建华, 李晓东 (2110)
厌氧-准好氧联合型生物反应器填埋场产气规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬 (2118)
处理垃圾渗滤液的 Fe/C 空气阴极 MFC 性能研究	唐玉兰, 彭漫, 于燕, 何亚婷, 傅金祥, 赵玉华 (2125)
基于冗余分析的典型喀斯特山区土壤-石漠化关系研究	龙健, 廖洪凯, 李娟, 陈彩云 (2131)
北京市能源消费与经济增长关系的协整检验分析	陈操操, 张妍, 刘春兰, 王海华, 李铮 (2139)
《环境科学》征稿简则 (1877)	《环境科学》征订启事 (1890)
信息 (1822, 1857, 1896, 2138)	

XDLVO 理论解析钙离子对腐殖酸反渗透膜污染的影响机制

姚淑娣¹, 高欣玉¹, 郭本华², 包南¹, 谢慧君³, 梁爽^{1*}

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 青岛市旅游规划建筑设计研究院, 青岛 266071; 3. 山东大学环境研究院, 济南 250100)

摘要: 以 XDLVO (extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论定量解析腐殖酸反渗透 (reverse osmosis, RO) 膜污染过程中的界面相互作用, 分析 3 种界面相互作用力在膜污染过程中的贡献, 重点探究不同溶液 pH 条件下 Ca^{2+} 对腐殖酸 RO 膜污染的影响. 结果表明, 无论 Ca^{2+} 是否存在, 对膜污染起促进作用的范德华力在 pH 3 时为主导作用力, 而减缓膜污染的极性作用力在 pH 7 及 pH 10 时成为主控因素. 静电力在所有测试条件下作用微弱, 因此对膜污染贡献很小. Ca^{2+} 主要通过改变极性作用力影响腐殖酸 RO 膜污染行为, 且其影响随溶液 pH 值的降低而凸显, 多数情况下 Ca^{2+} 会促进腐殖酸 RO 膜污染. 界面自由能与膜污染程度相关性分析表明, XDLVO 理论可以合理预测不同溶液条件下腐殖酸 RO 膜污染行为.

关键词: XDLVO 理论; 反渗透膜; 腐殖酸; 界面相互作用; 钙离子

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)06-1884-07

Reverse Osmosis Membrane Fouling by Humic Acid Using XDLVO Approach: Effect of Calcium Ions

YAO Shu-di¹, GAO Xin-yu¹, GUO Ben-hua², BAO Nan¹, XIE Hui-jun³, LIANG Shuang¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. Qingdao Municipal Institute of Tourism Planning and Architectural Design, Qingdao 266071, China; 3. Research Institute of Environment, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Interfacial interactions involved in reverse osmosis (RO) membrane fouling by humic acid were quantitatively evaluated using the XDLVO (extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) approach. The role of each individual interfacial interaction during membrane fouling was elucidated with special emphasis devoted into the influence of Ca^{2+} under different solution pHs. The results showed that, regardless of the presence of Ca^{2+} , van der Waals interaction favoring fouling contributed the most to the interfacial interactions at pH 3, whereas the polar interaction inhibiting fouling played a dominant role at pH 7 and pH 10. Electrostatic double layer interaction appeared to be the weakest in all cases, thus contributing the least to membrane fouling. It was the changing of polar interaction that gave rise to the influence of Ca^{2+} on membrane fouling, which turned out to be more significant at lower pH. Ca^{2+} would accelerate humic acid RO membrane fouling at most cases. Correlation analysis between interfacial free energy and fouling extent revealed that XDLVO approach could reasonably predict humic acid RO membrane fouling behaviors under different solution conditions.

Key words: XDLVO approach; reverse osmosis membrane; humic acid; interfacial interactions; calcium ions

反渗透 (RO) 膜工艺具有效率高、污染少等优点, 在海水淡化、废水再生回用、高纯水制备等领域得到广泛应用^[1, 2]. 然而, RO 膜工艺的稳定性 and 经济性依然严重受制于运行过程中不断加剧的膜污染问题^[3]. 深入全面理解 RO 膜污染问题的实质是优化改进 RO 膜工艺的基础与关键.

作为天然有机物的主要成分, 腐殖酸是引起 RO 膜污染的主要污染物之一^[4, 5]. 研究结果表明, Ca^{2+} 浓度及溶液 pH 值显著影响腐殖酸 RO 膜污染行为, Ca^{2+} 浓度增加, 溶液 pH 值降低均会在一定程度上加剧 RO 膜污染^[6~8]. 目前 Ca^{2+} 浓度对 RO 膜污染影响的研究主要在固定溶液 pH 值下进行, 而实际运行中 RO 膜工艺进料液的 pH 值并非恒定不

变, 因此有必要对不同溶液 pH 值下 Ca^{2+} 影响腐殖酸 RO 膜污染的作用机制进行更加全面的研究.

在一定的溶液环境及水力条件下, 腐殖酸 RO 膜污染行为将取决于 RO 膜与腐殖酸 (污染前期) 及腐殖酸与腐殖酸 (污染后期) 之间的界面相互作用 (范德华力、静电力、极性力). 目前涉及 Ca^{2+} 对腐殖酸 RO 膜污染影响机制的研究主要依据实验观察分析进行定性推测评价, 尚未对污染过程中复杂多变

收稿日期: 2011-09-20; 修订日期: 2011-11-28

基金项目: 教育部博士点新教师基金项目 (200804221035); 国家自然科学基金项目 (50908133); 留学回国人员科研启动基金项目

作者简介: 姚淑娣 (1989 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: seslove@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liangshuang@sdu.edu.cn

的各界面相互作用开展具有理论支撑的定量解析。

作为定量解析腐殖酸 RO 膜污染机制系列研究第二部分,本研究在前期成功运用 XDLVO (extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论解析不同溶液 pH 值下腐殖酸 RO 膜污染中各界面相互作用^[9]的基础上,进一步扩展研究范围,重点考察 Ca^{2+} 对腐殖酸 RO 膜污染的影响机制,运用 XDLVO 理论更加全面地解析各界面相互作用力在不同溶液化学条件下腐殖酸 RO 膜污染过程中的相对贡献,以期对 RO 膜工艺溶液条件的优化提供系统的理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用 RO 膜为 GE Osmonics 公司的 SETM 薄膜复合膜,腐殖酸由 Sigma-Aldrich 公司提供。所用溶液均以去离子水配制,试剂均为分析纯级别。溶液 pH 值通过 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 调节, Ca^{2+} 浓度由 CaCl_2 调节,溶液离子浓度恒定为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,由 NaCl 调节。

1.2 表面理化性质表征

1.2.1 接触角测定

分别以捕获气泡法及固着液滴法^[10]测定 RO 膜及腐殖酸在不同溶液化学条件下的接触角。所用测试仪器为 Rame Hart 公司生产的接触角测量仪 (model 200),采用的 3 种接触角测试剂分别为:二碘甲烷 (非极性)、纯水 (极性) 及甘油 (极性),各测试剂在 20°C 时的表面能数据^[10]如表 1 所示。

表 1 3 种测试剂在 20°C 时的表面能数据/ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

Table 1 Surface energy data of the three probe liquids at $20^\circ\text{C}/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

测试剂	γ^{LW}	γ^+	γ^-	γ^{TOT}
纯水	21.8	25.5	25.5	72.8
甘油	34.0	3.9	57.4	64.0
二碘甲烷	50.8	0.0	0.0	50.8

1.2.2 Zeta 电位测定

采用美国 Brookhaven 公司生产的流动电位分析仪 (BIEKA) 测定 RO 膜的流动电位,通过 Helmholtz-Smoluchowski 公式^[11]计算得出 RO 膜的 Zeta 电位值;以美国 Brookhaven 公司生产的微电泳仪 (Zeta PALS) 测定腐殖酸分子的电泳迁移率,依据 Smoluchowski 公式^[12]计算得出 Zeta 电位值。

1.3 XDLVO 理论计算

根据 XDLVO 理论^[10],水溶液环境中膜与污染

物界面相互作用能为范德华力 (LW)、极性力 (AB) 与静电力 (EL) 界面相互作用能之和:

$$U_{\text{mwh}}^{\text{XDLVO}} = U_{\text{mwh}}^{\text{LW}} + U_{\text{mwh}}^{\text{AB}} + U_{\text{mwh}}^{\text{EL}} \quad (1)$$

式中,下标 m、w、h 分别表示膜、水溶液、腐殖酸,界面相互作用能 U 是利用 Derjaguin 技术^[13]将两平面相互接触时单位面积上的界面自由能积分而得,反映膜与污染物界面相互作用能随界面间距的变化情况,其中 LW、AB、EL 各分项的具体表达形式见文献 [10]。当对膜与污染物接触时的相互作用情况进行分析时,单位面积上 LW、AB、EL 界面自由能可由下列公式计算得出:

$$\Delta G_{y_0}^{\text{LW}} = 2(\sqrt{\gamma_w^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_m^{\text{LW}}})(\sqrt{\gamma_h^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_w^{\text{LW}}}) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{y_0}^{\text{AB}} = & 2\sqrt{\gamma_w^+}(\sqrt{\gamma_m^-} + \sqrt{\gamma_h^-} - \sqrt{\gamma_w^-}) + \\ & 2\sqrt{\gamma_w^-}(\sqrt{\gamma_m^+} + \sqrt{\gamma_h^+} - \sqrt{\gamma_w^+}) - \\ & 2(\sqrt{\gamma_m^+ \gamma_h^-} + \sqrt{\gamma_m^- \gamma_h^+}) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{y_0}^{\text{EL}} = & \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r^K}{2}(\xi_m^2 + \xi_h^2) \left[1 - \coth(\kappa y_0) \right. \\ & \left. + \frac{2\xi_m \xi_h}{\xi_m^2 + \xi_h^2} \text{csch}(\kappa y_0) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

式中, γ^{LW} 、 γ^- 、 γ^+ 分别为范德华、电子供体、电子受体表面张力分项,可由实验测得的接触角根据扩展杨氏方程^[14] [公式(5)] 计算而得。 ξ 为物质表面电位,研究中将其等同于实验测定的 Zeta 电位, ε_0 、 ε_r 分别为真空介电常数及溶液相对介电常数, κ 为德拜常数倒数, y_0 为接触时表面间距 (通常取为 0.157 nm ^[15])。计算污染物相互接触时单位面积上的界面自由能时,只需将公式(2)~(4)中的膜表面张力分项及 Zeta 电位值换成污染物的即可。

扩展杨氏方程:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_w^{\text{TOT}} = 2(\sqrt{\gamma_s^{\text{LW}} \gamma_w^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_w^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_w^+}) \quad (5)$$

式中, θ 为不同测试剂于样品表面上的接触角,下标 s、w 分别表示固体表面及纯水。应用实验测定的 3 种测试剂接触角以及纯水 γ^{LW} 、 γ^- 、 γ^+ 表面张力分项 (已知数值) 计算出待测样品 γ^{LW} 、 γ^- 、 γ^+ 这 3 种表面张力分项之后,极性表面张力分项 γ^{AB} 及总表面张力 γ^{TOT} 可由下述公式计算得出:

$$\gamma^{\text{AB}} = \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (6)$$

$$\gamma^{\text{TOT}} = \gamma^{\text{AB}} + \gamma^{\text{LW}} \quad (7)$$

1.4 膜污染实验

膜污染实验在如图 1 所示的反渗透过滤系统

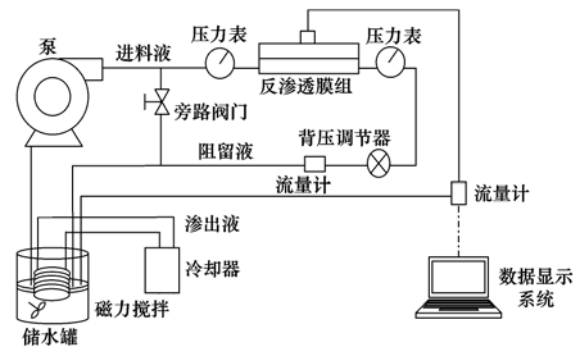


图1 反渗透系统装置示意
Fig. 1 Schematic of the reverse osmosis system

中进行. 反渗透膜组的长、宽、高分别为 10、5、0.2 cm,有效膜面积为 $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. 实验前对 RO 膜进行预处理:将其在 4℃的去离子水中浸泡 2 次,每次 12 h,以去除膜片表面的储存剂及杂质.

按照下列步骤进行预过滤及膜污染实验:①去离子水过滤 48 h,使 RO 膜压紧并达到稳定的出水通量,消除膜自身结构压缩对通量下降的影响;②在设定的实验条件下,背景电解质溶液过滤 24 h,消除电解质浓差极化对通量下降的影响;③腐殖酸溶液过滤,解析腐殖酸 RO 膜污染的变化过程. 膜污染实验过程中,温度恒定为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$,设定污染物浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并保持跨膜压力 $(2.068 \pm 10.34) \text{ kPa}$,横流速率 $(10 \pm 0.5) \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 不变. 实验中以相对通量 J/J_0 (J_0 为膜的清水通量,实验测定值为 $0.59 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$) 的下降来表征 RO 膜污染的程度,根据公式(8)计算得出膜通量 J .

$$J = \frac{\Delta V}{A \times \Delta t}$$

(8)

式中, Δt 为样品收集时间, ΔV 为 Δt 时间内透过膜的腐殖酸溶液体积, A 为膜的有效面积.

2 结果与讨论

2.1 RO 膜及腐殖酸的表面理化性质

如表 2 所示,不同溶液 pH 值条件下外加 Ca^{2+} 对二碘甲烷及甘油接触角并没有规律性的影响,然而外加 Ca^{2+} 在不同程度上可减小腐殖酸与 RO 膜的 Zeta 电位绝对值,同时使二者的纯水接触角测量值小幅增加(pH 3 时 RO 膜的变化除外). 这一现象可能的原因是: Ca^{2+} 对羧酸官能团具有较强的亲和能力^[16],使其大量吸附于富含羧酸官能团的腐殖酸与聚酰胺 RO 膜表面,发生络合反应^[17],导致表面负电荷密度减小,Zeta 电位绝对值降低,同时使 RO 膜及腐殖酸与水形成氢键的能力下降,不易被水润湿,导致纯水接触角测量值增大. Jin 等^[18] 近期研究了 Ca^{2+} 对海藻酸 RO 膜污染行为的影响,也观察到外加 Ca^{2+} 使聚酰胺 RO 膜及海藻酸(表面具有大量羧酸官能团的多糖类物质)纯水接触角测量值增大的现象.

然而 pH 3 时外加 Ca^{2+} 反而使 RO 膜的 Zeta 电位绝对值增大,纯水接触角测量值减小. 这种特殊现象可能是由于 RO 膜表面上的羧酸官能团在 pH 3 时质子化程度较为严重,限制了 Ca^{2+} 与羧酸官能团之间的络合反应,吸附于 RO 膜表面的 Ca^{2+} 自身所带正电荷不被消耗,致使 RO 膜表面正电荷密度增加,Zeta 电位绝对值增大(从 0.53 mV 增大至 6.60 mV). 另一方面, Ca^{2+} 的吸附会使 RO 膜表面变得更加光滑(根据原子力显微镜测定结果,RO 膜在 pH 3 时的平均粗糙度 R_a 为 6.51,大于 pH 7 及 pH 10 时的平均粗糙度, R_a 分别为 4.05 及 4.66),故 Ca^{2+} 吸附对膜表面粗糙度的减小作用在 pH 3 时更为显著,这在一定程度上会使纯水接触角变小^[19].

表2 腐殖酸与 RO 膜的接触角和 Zeta(ζ) 电位¹⁾
Table 2 Contact angles and Zeta potentials of the humic acid and RO membrane

项目	pH	$\theta_D/(\circ)$	$\theta_G/(\circ)$	$\theta_W/(\circ)$	ζ/mV
腐殖酸 $c(\text{Ca}^{2+}) = 0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	3	38.79 (±1.53) ^b	48.16 (±1.09)	45.35 (±1.19)	5.67 (±2.86)
	7	43.36 (±1.60)	55.46 (±1.07)	36.95 (±2.04)	-50.46 (±2.17)
	10	46.73 (±1.60)	57.14 (±1.03)	39.67 (±1.47)	-47.61 (±2.88)
腐殖酸 $c(\text{Ca}^{2+}) = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	3	44.63 (±1.79)	50.52 (±1.85)	49.52 (±1.47)	5.28 (±2.08)
	7	41.95 (±1.26)	49.04 (±1.34)	38.82 (±2.24)	-18.74 (±0.77)
	10	57.12 (±1.82)	59.04 (±1.11)	47.13 (±2.17)	-19.17 (±1.21)
RO 膜 $c(\text{Ca}^{2+}) = 0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	3	36.36 (±1.19)	36.04 (±1.25)	46.33 (±2.57)	0.53 (±0.98)
	7	32.25 (±1.40)	26.40 (±1.50)	29.64 (±2.62)	-11.46 (±0.48)
	10	35.83 (±2.01)	36.13 (±0.80)	33.20 (±1.11)	-18.10 (±0.51)
RO 膜 $c(\text{Ca}^{2+}) = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	3	32.99 (±2.23)	22.11 (±1.17)	38.66 (±2.47)	6.60 (±0.14)
	7	37.03 (±1.50)	23.52 (±1.02)	31.58 (±1.79)	-11.15 (±0.58)
	10	34.90 (±1.56)	22.00 (±0.92)	34.62 (±2.03)	-10.79 (±0.50)

1) θ_D 、 θ_W 和 θ_G 分别表示用二碘甲烷、纯水和甘油测得的接触角; 表上的数据均是测量 5 次后所取平均值,数据格式为:平均值(±标准差)

观察 Ca^{2+} 对纯水接触角及 Zeta 电位的影响可看出, Ca^{2+} 使 Zeta 电位绝对值下降的同时也会导致纯水接触角的上升, 说明物质表面电荷密度的大小会对其表面被水润湿的能力有所影响. 由于 Zeta 电位值与 EL 自由能密切相关, 且在本研究条件下 AB 自由能很大程度上受到纯水接触角的影响(由扩展杨氏方程可知纯水接触角对电子供体表面张力的影响最大, 而由表 3 中电子供体表面张力与电子受体表面张力的相对大小可知 AB 自由能的大小主要取决于电子供体表面张力). 依据 Ca^{2+} 对 Zeta 电位及纯水接触角的影响可以推断: 不同 pH 值下外加 Ca^{2+} 对腐殖酸 RO 膜污染过程中的 EL、AB 作用力具有规律性影响.

2.2 RO 膜及腐殖酸的表面张力

腐殖酸与 RO 膜在不同溶液条件下的表面张力计算结果列于表 3 中. 外加 Ca^{2+} 未对腐殖酸及 RO 膜表面的范德华张力 γ^{LW} (反映物质表面的非极性特征) 产生规律性的影响, 但引起极性表面张力 γ^{AB} 数值的减小, 说明外加 Ca^{2+} 使 RO 膜与腐殖酸表面疏水性增强. 极性表面张力 γ^{AB} 的大小由电子供体表面张力 γ^- 及电子受体表面张力 γ^+ 共同决定, 一般而言, γ^- 与 γ^+ 的比值越大, 则 γ^{AB} 数值越小. 虽然外加 Ca^{2+} 在许多情况下会使 γ^- 减小, 但相比之下 γ^+ 减小的幅度更大, 因此 γ^-/γ^+ 之比增大, 导致 γ^{AB} 减小. 此外, 在所有的测试条件下, γ^- 在数值上要比 γ^+ 大 1 个数量级以上, 说明 RO 膜与腐殖酸表面电子供体性较强. 之前的研究结果同样表明, 聚合物材料组成膜具有 γ^- 单一极性的表面电性特征^[14]. 对于腐殖酸, 其表面大量的羧酸及酚羟基等亲水性官能团使得 γ^- 数值较大. 由于 γ^{LW} 的值显著高于 γ^{AB}

(2~3 倍), 其对总表面张力 γ^{TOT} (γ^{LW} 与 γ^{AB} 之和) 贡献较大, 因此 Ca^{2+} 对 γ^{TOT} 的影响与其对 γ^{LW} 的影响类同, 无明显规律性.

2.3 界面自由能理论预测

根据 XDLVO 理论, 可由腐殖酸与 RO 膜的表面张力分项(见表 3)以及 Zeta 电位值(见表 2)计算出 RO 膜-腐殖酸之间的黏附自由能及腐殖酸-腐殖酸之间的黏聚自由能. 如表 4 所示, LW 界面自由能在所有条件下均为负值, 表明 LW 作用力会促进膜污染; 而 AB、EL 界面自由能在大多数情况下均为正值, 因此有助于减缓膜污染. 在 Ca^{2+} 浓度为 $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 3 的条件下, 由于腐殖酸及 RO 膜的电子供体表面张力 γ^- 均较小, 故二者疏水性较强, 使得 AB 界面自由能为负值. 另外, 此条件下腐殖酸与 RO 膜虽同带正电(表 2), 却发生静电吸引($\Delta G_{\text{AD}}^{\text{EL}}$ 为负值), 这可能是由于 RO 膜与腐殖酸表面电荷密度相差较大(约 10 倍)所致, Brant 等^[10] 在研究中亦发现同种电性表面间的静电吸引现象. 比较 3 种界面自由能(LW、AB、EL)的绝对值大小, 发现 pH 3 时 LW 作用力较强, 而在另外 2 个溶液 pH 值下, AB 作用力成为主导作用力, EL 作用力在所有条件下均很小, 比 AB 作用力约小 2 个数量级, 说明 EL 作用力在腐殖酸 RO 膜污染过程中贡献微弱.

与 Ca^{2+} 对二碘甲烷接触角及范德华表面张力的影响相类似, Ca^{2+} 对 LW 界面自由能的影响随 pH 值的变化没有呈现明显的规律性. 对于 AB、EL 界面自由能, 总体来说, Ca^{2+} 的影响随着溶液 pH 值降低而凸显. 如前所述: Ca^{2+} 对 AB、EL 作用力的影响主要通过改变 RO 膜与腐殖酸表面电荷特征而实现. 随着 pH 值降低, RO 膜与腐殖酸表面羧酸官能团质子化程度加剧^[9], 使得解离的羧酸官能团对 Ca^{2+} 影响表面电荷特征的缓冲作用降低, Ca^{2+} 的影响愈加明显. 此外, 不同 pH 条件下总界面自由能与 AB 界面自由能变化趋势相同(同时增大或减小), 表明 Ca^{2+} 主要是通过 AB 作用力来影响界面相互作用.

由表 4 可以看出, 多数情况下, 外加 Ca^{2+} 使黏附自由能及黏聚自由能数值减小, 说明外加 Ca^{2+} 使腐殖酸 RO 膜污染更加严重. 值得注意的是, pH 3 时黏附自由能数值由于外加 Ca^{2+} 反而变大(由 $-5.02 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 变为 $-2.19 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), 说明 RO 膜与腐殖酸之间的吸引作用减轻, 膜污染趋势减缓. 可能的解释是: 一方面, pH 3 时 Ca^{2+} 于 RO 膜表面的大量吸附使膜与腐殖酸表面正电荷密度差异减小(见

表 3 不同钙离子浓度下腐殖酸及 RO 膜表面张力分项/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$

Table 3 Surface tension parameters of humic acid and RO membrane at different calcium ions concentrations/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$

项目	$[\text{Ca}^{2+}]$ / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	γ^{LW}	γ^-	γ^+	γ^{AB}	γ^{TOT}
腐殖酸	0	3	35.29	27.06	2.49	16.43	51.72
		7	31.18	42.31	1.69	16.93	48.11
		10	30.22	41.90	1.44	15.54	45.76
	2	3	33.98	25.79	2.01	14.41	48.40
		7	34.81	37.79	1.49	15.02	49.83
		10	29.13	41.44	0.47	8.82	37.95
RO 膜	0	3	41.54	23.21	1.98	13.57	55.12
		7	45.64	39.23	0.93	12.07	57.71
		10	41.5	38.60	1.15	13.30	54.80
	2	3	47.13	29.37	1.15	11.60	58.73
		7	46.67	40.32	0.47	8.67	55.34
		10	47.17	35.23	0.73	10.15	57.32

表 2 中 Zeta 电位值),从而减轻了二者表面电荷特征的不对称程度,使 EL 作用力由吸引转变为排斥;另一方面, Ca^{2+} 的吸附使得 RO 膜表面的亲水性增强(见表 2 中纯水接触角数据),使 AB 作用力由吸引变为排斥,减缓膜污染. Ca^{2+} 使界面排斥作用增强的情况亦出现在 pH 10 时腐殖酸分子之间的黏聚作用中,此时 Ca^{2+} 的存在使得 EL 排斥作用力减弱, LW 吸引作用力减弱, AB 排斥作用力增强,由于 pH 10 时 AB 作用力占据主导地位,因此总界面作用力

呈现出排斥性加强的变化趋势. 与黏附自由能在 pH 3 时的情况有所不同, Ca^{2+} 对腐殖酸亲水性的提高并非基于对其表面电荷密度及平滑度的改变,而是在此高 pH 条件下,大量羧酸官能团的解离使其与 Ca^{2+} 形成络合物,腐殖酸-钙离子络合物的形成会引起腐殖酸内部分子链静电斥力减弱,使得腐殖酸形成更小、缠绕更紧密的分子结构^[20],这种结构使得位于腐殖酸分子内部的疏水性芳香及脂肪基团组分不易暴露出来,进而提高腐殖酸表面亲水性.

表 4 RO 膜-腐殖酸及腐殖酸-腐殖酸界面自由能/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$

Table 4 Interfacial free energy of RO membrane-humic acid and humic acid-humic acid combinations/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$									
$c(\text{Ca}^{2+})$ / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	RO 膜与腐殖酸之间的黏附自由能					腐殖酸与腐殖酸之间的黏聚自由能			
	pH	$\Delta G_{\text{AD}}^{\text{LW}}$	$\Delta G_{\text{AD}}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{\text{AD}}^{\text{EL}}$	$\Delta G_{\text{AD}}^{\text{TOT}}$	$\Delta G_{\text{CO}}^{\text{LW}}$	$\Delta G_{\text{CO}}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{\text{CO}}^{\text{EL}}$	$\Delta G_{\text{CO}}^{\text{TOT}}$
0	3	-4.52	-0.51	-0.06	-5.02	-3.23	2.11	0.01	-1.11
	7	-3.82	20.98	0.03	17.19	-1.67	21.82	0.57	20.72
	10	-2.94	20.28	0.04	17.39	-1.37	21.92	0.51	21.05
2	3	-5.10	2.91	0.004	-2.19	-2.69	0.42	0.6×10^{-4}	-2.27
	7	-5.32	19.54	0.01	14.23	-3.03	16.81	0.03	13.86
	10	-3.20	19.37	0.01	16.18	-1.06	24.22	0.07	23.25

根据黏附自由能的预测结果,初期膜污染趋势将按照 pH 3 > pH 3 Ca > pH 7 Ca > pH 10 Ca > pH 7 > pH 10 的顺序依次加重;而根据黏聚自由能的预测结果,后期膜污染趋势则将按照 pH 3 Ca > pH 3 > pH 7 Ca > pH 7 > pH 10 > pH 10 Ca 的顺序依次加重.

2.4 膜污染实验

腐殖酸 RO 膜污染过程中,初期膜污染行为主要取决于 RO 膜与腐殖酸之间的黏附作用;随着时间推移,后期膜污染行为则主要受到已附着于膜面和后续到达膜面的腐殖酸分子间的黏聚作用. 为了考察 Ca^{2+} 对腐殖酸 RO 膜污染的影响,在相应溶液条件下进行反渗透膜过滤实验,得到相对通量 J/J_0 随过滤时间的下降曲线(图 2). 实验结果表明:腐殖酸 RO 膜污染在不同溶液化学条件下呈现出相似的变化趋势,初期相对通量下降较快,随着过滤时间延长,相对通量下降趋势逐渐变缓. 不同 pH 值条件下钙离子对膜与腐殖酸表面电荷的屏蔽及与酸性官能团的络合反应改变了膜污染过程中的界面相互作用,除此之外,钙离子也可在膜与腐殖酸及腐殖酸与腐殖酸之间起到架桥作用,从而加重膜污染. 外加 Ca^{2+} 对相对通量下降趋势的影响随溶液 pH 值的降低而凸显,在 pH 3 时影响最为显著,这与前述 XDLVO 理论分析结果相一致.

依据相对通量下降速率随时间的变化情况,可将过滤初期的 1 h 视为由 RO 膜与腐殖酸之间相互

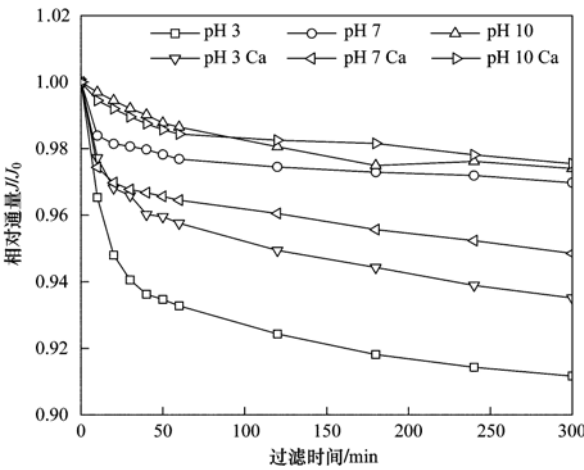


图 2 不同溶液化学条件下相对通量随过滤时间的变化
Fig. 2 Changes of relative flux over filtration time under different solution chemistries

作用为主导的黏附阶段,将过滤后期的 4 h 视为由已附着和即将附着于膜面腐殖酸分子间相互作用控制的黏聚阶段. 将黏附阶段与黏聚阶段的相对通量下降量分别与 XDLVO 理论计算出的黏附与黏聚自由能做线性相关性分析,检验 XDLVO 理论预测腐殖酸 RO 膜污染趋势的有效性. 如图 3 所示,黏附与黏聚阶段的线性拟合相关系数分别为 0.899 及 0.986,实验数据与 XDLVO 理论预测值之间良好的线性相关关系,说明 XDLVO 理论可以有效预测 Ca^{2+} 在不同溶液 pH 值下对腐殖酸 RO 膜污染行为的影响.

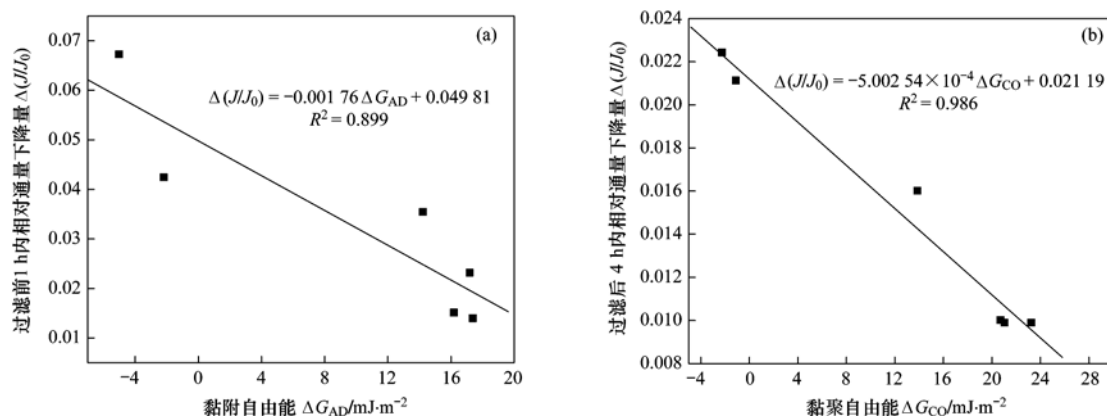


图3 过滤前1 h内相对通量下降量与RO膜-腐殖酸黏附自由能及过滤后4 h内相对通量下降量与腐殖酸-腐殖酸黏聚自由能相关性

Fig. 3 Correlations between relative flux reduction during the initial 1 h filtration and RO membrane-humic acid free energy of adhesion and relative flux reduction during the subsequent 4 h filtration and humic acid-humic acid free energy of cohesion

3 结论

(1) 比较不同溶液化学条件下的3种界面自由能,无论钙离子是否存在,pH 3时界面自由能为负值的LW作用力占据主导地位,而pH升至7及10时,界面自由能为正值的AB作用力则成为界面微距作用的主控因素,EL界面自由能绝对值始终很小,对膜污染影响微弱。

(2) 钙离子主要通过改变AB作用力影响腐殖酸RO膜污染行为,且对腐殖酸RO膜污染行为的影响随溶液pH值的降低而凸显,在pH 3时影响最为显著。外加钙离子在多数条件下加剧腐殖酸RO膜污染趋势,在pH 3及pH 10时,钙离子的存在则分别减缓初始阶段及后期阶段的腐殖酸RO膜污染。

(3) 依据黏附自由能和黏聚自由能预测的膜污染趋势分别与相同条件下过滤实验所得初始和后期过滤阶段的膜污染趋势具有良好的相关性,表明XDLVO理论可以有效预测腐殖酸RO膜污染趋势。

参考文献:

- [1] 余春燕,周华珍. 反渗透在水处理技术中的应用[J]. 能源环境保护, 2010, 24(4): 11-12.
- [2] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. The role of foulant-foulant electrostatic interaction on limiting flux for RO and NF membranes during humic acid fouling—Theoretical basis, experimental evidence, and AFM interaction force measurement [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 326(2): 526-532.
- [3] Bartels C R, Wilf M, Andes K, et al. Design considerations for wastewater treatment by reverse osmosis [J]. Water Science and Technology, 2005, 51(6-7): 473-482.
- [4] Dalvi A G I, Al-Rasheed R, Javed M A. Studies on organic foulants in the seawater feed of reverse osmosis plants of SWCC [J]. Desalination, 2000, 132(1-3): 217-232.

- [5] Ning R Y. Reverse osmosis process chemistry relevant to the Gulf [J]. Desalination, 1999, 123(2-3): 157-164.
- [6] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid—Effects of solution composition and hydrodynamic conditions [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 290(1-2): 86-94.
- [7] Lee S, Elimelech M. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(3): 980-987.
- [8] Yang Q F, Liu Y Q, Li Y J. Humic acid fouling mitigation by antiscalant in reverse osmosis system [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(13): 5153-5158.
- [9] 彭茜,冉德钦,王平,等. 不同pH值下腐殖酸反渗透膜污染中的界面相互作用解析[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 616-621.
- [10] Brant J A, Childress A E. Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetics [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 203(1-2): 257-273.
- [11] Childress A E, Elimelech M. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 119(2): 253-268.
- [12] Sze A, Erickson D, Ren L Q, et al. Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 261(2): 402-410.
- [13] Hoek E M V, Agarwal G K. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(1): 50-58.
- [14] Gourley L, Britten M, Gauthier S F, et al. Characterization of adsorptive fouling on ultrafiltration membranes by peptides mixtures using contact angle measurements [J]. Journal of Membrane Science, 1994, 97: 283-289.
- [15] Kim S, Hoek E M V. Interactions controlling biopolymer fouling of reverse osmosis membranes [J]. Desalination, 2007, 202(1-3): 333-342.

- [16] Tipping E, Ohnstad M. Colloid stability of iron oxide particles from a freshwater lake [J]. *Nature*, 1984, **308** (5956): 266-268.
- [17] Hering J G, Morel F M M. Humic acid complexation of calcium and copper [J]. *Environmental Science and Technology*, 1988, **22**(10): 1234-1237.
- [18] Jin X, Huang X F, Hoek E M V. Role of specific ion interactions in seawater RO membrane fouling by alginic acid [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43** (10): 3580-3587.
- [19] Wenzel R N. Surface roughness and contact angle [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1949, **53**(9): 1466-1467.
- [20] Hong S K, Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, **132**(2): 159-181.

欢迎订阅 2012 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2012 年为大 16 开本,70 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjkk@rcees.ac.cn;网址:www.hjkk.ac.cn

CONTENTS

Regional Heterogeneity of Lake Eutrophication Effects in China	CAO Jin-ling, XU Qi-gong, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (1777)
Correlating Landscape Pattern with Total Nitrogen Concentration Using a Location-weighted Sink-source Landscape Index in the Haihe River Basin, China	SUN Ran-hao, CHEN Li-ding, WANG Wei, <i>et al.</i> (1784)
Impact of the Land-use Change on the Non-point Source Nitrogen Load in Yunneng Lake Watershed	MENG Xiao-yun, YU Xing-xiu, PAN Xue-qin (1789)
Residue Characteristics and Distributions of Perfluorinated Compounds in Surface Seawater Along Shenzhen Coastline	CHEN Qing-wu, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i> (1795)
Distribution and Potential Ecological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments from Typical Electronics Industrial Zone	DENG Dai-yong, QIU Meng-de, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (1801)
Residues and Potential Ecological Risk Assessment of Metal in Sediments from Lower Reaches and Estuary of Pearl River	XIE Wen-ping, WANG Shao-bing, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i> (1808)
Character and Sources Identification of Heavy Metals Contamination in Sediment from the Core Sediment in Nanshan Lake, the Zhalong Wetland	SU Dan, ZANG Shu-ying, YE Hua-xiang, <i>et al.</i> (1816)
Distribution Characteristics of Phosphorus Forms in Surface Sediments of the Shantou Bay in China	ZHAO Jian-gang, QIAO Yong-min (1823)
Microcosm Experiments on the Influence of Different N/P Ratios on Phytoplankton Community Growth in the East China Sea	HUANG Wei, ZHU Xu-yu, ZENG Jiang-ning, <i>et al.</i> (1832)
Species Composition and Distribution Characteristics of Pelagic Copepods in the Northern Sea of Fujian During Withdraw of Zhe-Min Coastal Current	WANG Yan-guo, LIN Jing-hong, WANG Chun-guang, <i>et al.</i> (1839)
PAHs Concentrations in Aquatic Products and Food Safety Evaluation in the Coupled Mangrove Planting-Aquaculture Ecological System	CHEN Guan-qiu, LI Yao-chu, HUANG Jin-mu, <i>et al.</i> (1846)
Tissue Distribution and Bioconcentration Factors of Tetrabromobisphenol A in Five Fishes in Lake Chaohu	YANG Su-wen, WANG Sheng-rui, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (1852)
Induction Effects of Pentachlorophenol on Vitellogenin and p53 in Chinese Rare Minnow (<i>Gobiocypris rarus</i>)	XIONG Li, MA Yong-peng, ZHANG Xiao-zheng, <i>et al.</i> (1858)
Effects of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Exposure on Vitellogenin mRNA Level in Zebrafish (<i>Brachydanio rerio</i>)	CHENG Yan, CUI Yuan, DANG Zhi-chao, <i>et al.</i> (1865)
Relationship Between Electron Transfer Capacity and <i>Fluorescence Characteristics</i> of Dissolved Organic Matter	TAO Ya, YUAN Tian, ZHOU Shun-gui, <i>et al.</i> (1871)
Characterization of the Change in DOM During Municipal Secondary Effluent Treatment with Magnetic Ion Exchange Resin by 3DEEM	YANG Jian, GAO Jin-hua, CHANG Jiang (1878)
Reverse Osmosis Membrane Fouling by Humic Acid Using XDLVO Approach; Effect of Calcium Ions	YAO Shu-di, GAO Xin-yu, GUO Ben-hua, <i>et al.</i> (1884)
Growth, Removal of Nitrogen and Phosphorus, and Lipid Accumulation Property of <i>Scenedesmus</i> sp. LX1 in Aquaculture Wastewater	MA Hong-fang, LI Xin, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (1891)
Iron Chloride for Simultaneous Denitrification and Chemical-Biological Flocculation Process	WANG Hong-jie, DONG Wen-yi, LIU Li-sha, <i>et al.</i> (1897)
Characteristic Research of Shortcut Denitrification in Synthetic Ammonia Industrial Wastewater Treatment Process	LI Yan, LI Ze-bing, MA Jia-xuan, <i>et al.</i> (1902)
Stability Control of Aerobic Granules Using an Innovative Reactor	LI Zhi-hua, YANG Fan, LI Sheng, <i>et al.</i> (1907)
Description of the Stability of Granules Using Nongrowth-related Parameters	LI Zhi-hua, WU Jun, LI Sheng, <i>et al.</i> (1913)
Enhancement of Anaerobic Digestion of Excess Sludge by Acid-Alkali Pretreatment	YUAN Guang-huan, ZHOU Xing-qiu, WU Jian-dong (1918)
Pilot Validation of Sludge Concentration Partition at Small Reflux Ratio Condition	SHI Si, WANG Su-lan, LI Rui, <i>et al.</i> (1923)
Influence of Non-ionic Surfactants on Sludge Dewaterability	HOU Hai-pan, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (1930)
Variation Characteristics and Influencing Factors of Air Pollution Index in China	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i> (1936)
Characteristics of Aerosol Water-Soluble Inorganic Ions in Three Types Air-Pollution Incidents of Nanjing City	ZHANG Qiu-chen, ZHU Bin, SU Ji-feng, <i>et al.</i> (1944)
Characterization of Atmospheric PM _{2.5} in the Suburb of Shenzhen	DAI Wei, GAO Jia-qi, CAO Gang, <i>et al.</i> (1952)
Analysis on Oil Fume Particles in Catering Industry Cooking Emission	TAN De-sheng, KUANG Yuan-cheng, LIU Xin, <i>et al.</i> (1958)
Low-Temperature Catalytic Reduction of NO over Fe-MnO _x -CeO ₂ /ZrO ₂ Catalyst	LIU Rong, YANG Zhi-qin (1964)
CO ₂ Absorption and Regeneration Performance of a Natural Amino Acid and Its Potassium Salt	YAN Shui-ping, CHEN Jing-ao, XU Ming-liang, <i>et al.</i> (1971)
Effects of Tillage-Cropping Systems on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Agro-Ecosystems in a Purple Paddy Soil	ZHANG Jun-ke, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (1979)
Factors Influencing Ammonia Volatilization in a Winter Wheat Field with Plastic Film Mulched Ridges and Unmulched Furrows	SHANGGUAN Yu-xian, SHI Ri-peng, LI Na, <i>et al.</i> (1987)
Effects of Typical Herbicides on Soil Respiration and N ₂ O Emissions from Soil Added with Different Nitrogen Fertilizers	SUN Qing, SHI Chun-xing, SHI Kun, <i>et al.</i> (1994)
Analysis of Characteristics of Dioxin Contamination in the Chlor-alkali Site that Uses Graphite Anode for Production	YU Li-feng, WEI Wen-xia, TIAN Ya-jing, <i>et al.</i> (2000)
Effect of Flue Gas Desulfurization Gypsum Application on Remediation of Acidified Forest Soil	LUO Yao, KANG Rong-hua, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2006)
Morphology of Soil Iron Oxides and Its Correlation with Soil-Forming Process and Forming Conditions in a Karst Mountain	ZHANG Zhi-wei, ZHU Zhang-xiong, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2013)
Pb, Zn Accumulation and Nutrient Uptake of 15 Plant Species Grown in Abandoned Mine Tailings	SHI Xiang, CHEN Yi-tai, WANG Shu-feng, <i>et al.</i> (2021)
Effect of Cr(VI) Stress on Growth of Three Herbaceous Plants and Their Cr Uptake	WANG Ai-yun, HUANG Shan-shan, ZHONG Guo-feng, <i>et al.</i> (2028)
Bioaccumulation of Heavy Metals by the Dominant Plants Growing in Huayuan Manganese and Lead/Zinc Mineland, Xiangxi	YANG Sheng-xiang, TIAN Qi-jian, LIANG Shi-chu, <i>et al.</i> (2038)
Effect of CO ₂ Fertilization on Residual Concentration of Cypermethrin in Rhizosphere of C3 and C4 Plant	MU Nan, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang, <i>et al.</i> (2046)
Bioaugmented Removal of Pyridine and the Microbial Community Dynamic Analysis	QIAO Lin, ZHAO Hong, WANG Jian-long (2052)
Relationship Between Sewage Treatment Efficiency and Bacterial Community Diversity in an A/O MBR	KUANG Bin-yu, SHI Qing, Montcho Leon Monthero, <i>et al.</i> (2061)
Dynamic Changes in Functional Genes for Nitrogen Cycle During Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil	WU Bin-bin, LU Dian-nan, LIU Zheng (2068)
Risk Assessment of Lead Exposure from Different Intake Pathways for Children in Wuhan City	HAO Han-zhou, CHEN Tong-bin, WU Ji-liang, <i>et al.</i> (2075)
Implementation of a Pretreatment Device for an Electronic Nose	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (2083)
Copper and Cadmium Toxicities to Activated Sludge Investigated with ToxTell Biosensor	WANG Xue-jiang, WANG Xin, LIU Mian, <i>et al.</i> (2090)
Matrix Effect and Control of Immunoassay for Environmental Samples	SHENG Jian-wu, HE Miao, SHI Han-chang (2095)
Study on Vitrification of Simulated Medical Wastes by Thermal Plasma	ZHANG Lu, YAN Jian-hua, DU Chang-ming, <i>et al.</i> (2104)
Study on the Low Temperature Drying of Components of Municipal Solid Waste and Its Model Analysis	WU Ya-juan, LIU Hong-mei, LU Sheng-yong, <i>et al.</i> (2110)
Aerogenesis Evolution of the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin (2118)
Performance of Microbial Fuel Cells with Fe/C Catalyst Carbon Felt Air-Cathode for Treating Landfill Leachate	TANG Yu-lan, PENG Man, YU Yan, <i>et al.</i> (2125)
Relationships Between Soil and Rocky Desertification in Typical Karst Mountain Area Based on Redundancy Analysis	LONG Jian, LIAO Hong-kai, LI Juan, <i>et al.</i> (2131)
Energy Consumption and GDP Growth in Beijing: Cointegration and Causality Analysis	CHEN Cao-cao, ZHANG Yan, LIU Chun-lan, <i>et al.</i> (2139)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年6月15日 33卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 6 Jun. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人