

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估	罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)
南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析	秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)
南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征	师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)
苏州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析	王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沐,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)
成都西南郊区春季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价	杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)
泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析	张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)
青奥会期间基于 $\delta^{13}\text{C}$ 观测的大气 CO ₂ 来源解析	徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)
民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析	韩博,黄佳敏,魏志强(4524)
畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究	张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)
有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物	邢奕,王骥,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)
基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性	楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)
亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征	龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎晨,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)
浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析	马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)
太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应	高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)
利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)
三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估	杨兵,何丙辉,王德宝(4586)
太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价	武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)
滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义	余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)
洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性	王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)
蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化	赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)
三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究	卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)
模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险	刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)
有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验	张思,何江涛,朱晓婧(4651)
无机型城市景观水体表观污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例	李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)
清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应	吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)
南方典型农田区浅层地下水污染特征	郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)
水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用	马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)
粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果	沈庆然,侯娟,李田(4700)
超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝	赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)
QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO ₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制	姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)
群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能	赵畅,王文昭,徐期勇(4720)
水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性	王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)
外加微量 N ₂ H ₄ 下 SBR 中硝化微生物特性	肖凡颖,张代钧,卢培利(4734)
部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析	鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)
典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响	姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)
生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析	张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)
开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析	吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)
全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性	李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)
水肥用量对玉米季土壤 CO ₂ 排放的综合影响	杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)
福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性	姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)
基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估	杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)
北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系	柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)
准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征	刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)
河北平原潮土中微生物对氮降解特征	张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)
砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响	廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)
碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力	蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)
不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响	孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲峰,展惠英(4857)
南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征	田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)
Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能	汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)
铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂	付军,范芳,李海宁,张高生(4882)
不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性	王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)
《环境科学》第37卷(2016年)总目录	(4899)
《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)	

QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制

姜家良, 王磊*, 黄丹曦, 黄松, 朱振亚, 徐亚伟, 李青青

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 为了进一步从微观角度上研究不同过滤阶段出水有机物(EfOM)在纳米 SiO₂ 改性超滤膜表面的具体吸附机制, 通过调节 SiO₂ 添加比例从而获得不同改性程度的实际膜。借用耗散型石英晶体微天平(QCM-D)与原子力显微镜(AFM)联用技术分别测定 EfOM 在膜表面的吸附情况和 EfOM 与膜之间的相互作用力。QCM-D 实验结果与分析表明, 膜表面的亲水性越好, 膜表面 EfOM 吸附量就越少, 以及 EfOM 在膜表面的吸附速率明显减缓。实验结果还发现, EfOM 的吸附经历了两个阶段: 在初始阶段(15 min 内), 有机物快速吸附到膜表面并堆积; 当 EfOM 的吸附频率达到平衡时, 耗散却处于非平衡状态, 该现象说明虽然 EfOM 在膜表面的吸附量达到稳定, 但其吸附层的构象却仍在发生变化。AFM 测定结果证明, 随着亲水性的不断改善, EfOM-膜、EfOM-EfOM 之间的作用力均有所减小, 该结果揭露了膜面 EfOM 吸附量减少吸附速率下降的本质原因。QCM-D 与 AFM 的联用有效地解释了膜改性对 EfOM 吸附机制的影响。

关键词: 聚偏氟乙烯(PVDF); 耗散型石英晶体微天平(QCM-D); 出水有机物(EfOM); 原子力显微镜(AFM)

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4712-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201606188

Adsorption Mechanisms Analysis of EfOM on PVDF Ultrafiltration Membranes Modified by SiO₂ Using QCM-D and AFM

JIANG Jia-liang, WANG Lei*, HUANG Dan-xi, HUANG Song, ZHU Zhen-ya, XU Ya-wei, LI Qing-qing

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: To further unravel adsorption mechanisms of effluent organic matter (EfOM) on the PVDF ultrafiltration membranes modified by nano-silica particles from micro perspective during different filtration phases, the membranes were prepared by adjusting the dosage of nano-silicon. The adsorption of EfOM on the surface of the membranes and the interaction between EfOM and the membranes were measured by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D) and atomic force microscopy (AFM). The QCM-D results suggested that adsorbing capacity and adsorption rate of EfOM on the hydrophilic surfaces were lower than on the hydrophobic surfaces. Meanwhile, it was found that EfOM underwent adsorption via two steps: In the initial 15 min stage, a rapid adsorption of EfOM accumulated onto the membrane surface; The change in dissipation still occurred when the EfOM adsorption frequency reached balance, which demonstrated that the adsorption of EfOM remained unchanged on the membrane surfaces, and changes in the conformation of adsorption layer still occurred. For the AFM force test, it was found that the EfOM-membranes and EfOM-EfOM interactions declined with the increase of hydrophilicity, which revealed the essential reason for the decrease of adsorbing capacity and adsorption rate. The combined utilization of QCM-D and AFM effectively explained the effect of modified membranes on adsorption mechanisms of EfOM.

Key words: poly(vinylidene fluoride) (PVDF); quartz crystal microbalance (QCM-D); effluent organic matter (EfOM); atomic force microscopy (AFM)

超滤(UF)作为一种重要的膜分离技术,广泛地应用于水处理工艺中^[1,2]。聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的机械强度、热稳定性和化学稳定性,因而可以制备出高性能的超滤膜^[3~5]。然而,PVDF超滤膜具有较强的疏水性,在运行过程中表现出抗污染性能差这一严重缺陷^[6,7]。一般认为,增强膜表面的亲水性能有效地减缓膜污染^[8,9]。因此,为了增强膜的抗污染性能,应该改变膜表面的物理化学性质,削弱污染物与膜表面之间的相互作用。共混是一种主要的改性方法,亲水性材料的混合能够简单且有效

地增强 PVDF 膜的亲水性^[10,11]。

EfOM 被认为是膜法水处理工艺中最主要的污染物^[12,13]。然而,污染机制研究中常使用海藻酸、牛血清蛋白(BSA)和腐殖酸替代 EfOM 和天然有机物(NOM)。EfOM 包含了蛋白质、多糖、氨基糖、核

收稿日期: 2016-06-27; 修订日期: 2016-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51278408); 陕西省青年科技新星项目(2014KJXX-65); 西安建筑科技大学创新团队计划项目

作者简介: 姜家良(1991~),男,硕士,主要研究方向为膜法水处理, E-mail: jianglwzy@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wl0178@126.com

酸、腐殖酸、富里酸和细胞组分^[14]. 与上述典型污染物相比, EfOM 的组成更加复杂. Susanto 等^[15]通过污染物的吸附和过滤实验研究了多糖蛋白质混合物的污染行为. Jones 等^[16]将典型污染物与 NOM 或 EfOM 的污染效果进行了对比, 发现 NOM 对再生纤维素超滤膜的污染程度要比 BSA 更加严重. 因此, 用典型污染物替代 NOM 或 EfOM 是不够充分的, 直接使用 EfOM 研究膜污染机制对实际应用更具参考意义.

原子力显微镜 (AFM) 和石英晶体微天平 (QCM-D) 分别作为两种重要的微观表征工具, 已经普遍应用于多个领域当中^[17]. Roach 等^[18]使用 QCM-D 研究了牛血清蛋白 (BSA) 在羟基 (—OH) 和烷基 (—CH₃) 表面的吸附行为, 发现了 BSA 在羟基 (—OH) 表面的吸附量最低. Serro 等^[19]使用 QCM-D 和 AFM 研究了白蛋白和玻璃酸钠在超高分子量聚乙烯表面的吸附, 并发现蛋白质吸附起主导作用. 由此可见, 将 QCM-D 和 AFM 技术进行更为广泛的联用已经越来越受人们的关注, 然而目前鲜有学者将该联用技术应用于解析溶解性有机物膜污染机制. 本研究着重将 AFM 和 QCM-D 技术进行结合, 定量检测 EfOM 与膜及污染物与污染物之间相互作用情况, 并将其与实际运行过程中不同运行阶段的膜污染行为相结合, 探明溶解性有机物对超滤膜的污染机制, 以期制备抗污染性 PVDF 超滤膜提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 试剂

聚偏氟乙烯 (PVDF, 6020, Solef[®], Solvay); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K30, 德国 BASF); *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc, 天津科密欧化学试剂有限公司, AR); 氯化锂 (LiCl, 天津科密欧化学试剂有限公司, AR); 纳米二氧化硅 (SiO₂, 20 ~ 50 nm, 浙江宏成材料有限公司); 丙三醇 (天津科密欧化学试剂有限公司, AR); 城市二级出水取自西安市第四污水厂, 水质参数如表 1 所示.

1.2 膜制备

采用非溶剂诱导相转化法制备 PVDF-SiO₂ 共混膜. 铸膜液 (见表 2) 制备步骤如下. 向 DMAc 中加入少量的纳米 SiO₂ 颗粒, 同时超声 30 min, 以便促进 SiO₂ 颗粒分散. 将 PVDF 和其他添加剂溶解, 60℃ 条件下恒温搅拌 24 h. 得到的均质溶液储存在锥形瓶中, 60℃ 环境中静置脱泡. 将均质铸膜液倒

在玻璃板上, 用 200 μm 厚刮刀快速刮开, 然后浸没在去离子水中. 分相完成后, 用去离子水清洗膜表面以去除残留溶剂. 最后, 将膜浸泡在一个含有质量分数为 30% 甘油的水溶液中保存.

表 1 城市二级出水水质

水质指标	城市二级出水
COD/mg·L ⁻¹	6.9
BOD/mg·L ⁻¹	2.8
腐殖质/mg·L ⁻¹	3.3
蛋白类/mg·L ⁻¹	1.5
碳水化合物/mg·L ⁻¹	0.79
阴离子表面活性剂/mg·L ⁻¹	0.96
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.152
浊度/NTU	5.4
pH	7.3
Zeta 电位/mV	-52.3

表 2 共混膜铸膜液成分/%

Table 2 Composition of casting solution for preparation of blended membranes/%

编号	PVDF	PVP	LiCl	SiO ₂	DMAc
Ma	18	3	3	0	76
Mb	18	3	3	0.3	75.7
Mc	18	3	3	0.5	75.5

1.3 接触角、孔隙率和孔径的测定

本实验中使用接触角测定仪 (AST, VCA Optima/VCA 3000S, 美国) 测量纯净水与膜表面之间的接触角. 测量前, 将膜片用双面胶平整地固定在载玻片上, 并真空干燥 2 h. 膜面上至少 5 个不同点的测定值的平均值作为样品的接触角测定值.

孔隙率定义为膜孔体积与表观体积的比值, 通常采用重量分析法测定, 孔隙率计算公式如下^[20]:

$$\varepsilon = \frac{(w_1 - w_2)/\rho_w}{(w_1 - w_2)/\rho_w + w_2/\rho_p} \quad (1)$$

式中, ε 为孔隙率 (%), w_1 为湿膜重量, 单位为 g; w_2 为干膜重量, 单位为 g; ρ_w 为纯水密度, 取值为 0.998 g·cm⁻³; ρ_p 为聚合物密度, 取值为 1.765 g·cm⁻³.

平均孔径 (r_m) 采用滤速法确定, 可根据 Guerout-Elford-Ferry 方程进行计算^[21]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\mu l Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (2)$$

式中, μ 为纯水黏度, 取值为 8.9 × 10⁻⁴ Pa·s; l 为膜厚度, 单位为 m; Q 为滤过液体积, 单位为 L; A 为有效过滤面积, 单位为 m²; ΔP 为跨膜压差, 实验运行值为 0.1 MPa.

1.4 表面 Zeta 电位测定

实验中使用固体表面 Zeta 电位仪 (SurPASS 3, 安东帕, 奥地利) 测定 3 种膜表面的 Zeta 电位. 首先, 配制 3 种不同浓度的缓冲液, pH 值分别为 4.01、6.86 和 9.18, 并使用该缓冲液对 pH 计进行校准. 然后配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液, 对电导率仪进行校准. 将滴定装置进行填充, 用来调节电解质溶液参数. 制作样品, 并安装样品槽. 润洗系统, 然后调节样品平面间距. 最后进行样品 Zeta 电位测试.

1.5 QCM-D 测定

EfOM 在改性膜表面的吸附行为测定是通过监测镀膜石英晶片传感器的振动频率 (ΔF) 的变化实现的. 首先用 10% 的十二烷基磺酸钠 (SDS) 清洗基频为 4.95 Hz 的镀金晶片, 然后再用超纯水彻底清洗, 最后用纯净氮气吹干. 把清洁的镀金晶片传感器固定在旋转涂覆器 (KW-4A, 中国科学院微电子所) 的旋转平台上. 在 $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 将稀释后的铸膜液旋转涂覆在镀金晶片传感器上, 经过 15 s, 转数提升到 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 60 s 后取下晶片. 镀膜晶片传感器测定 EfOM 溶液中有有机物在其表面的吸附量, 可用蠕动泵 (Ismatec, 瑞士) 在 $150 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量下将 EfOM 溶液注入 QCM-D 的流动池中. 在 3 种倍频 (n 为 3、5 和 7) 下测量频率和耗散的变化, 各倍频下的监测数据均有效, 实验中取 5 倍频下的数据作为代表.

1.6 原子力测定及形貌观察

原子力显微镜 (AFM) 在接触模式下, 使用 AFM 探针 (弹性系数 $= 0.12 \text{ Nm}^{-1}$) 可以测量膜的上表面形貌. 扫描面积为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.

胶体探针的制备是将粒径在 $5 \mu\text{m}$ 以下的 PVDF 微球粘附在 V 型 SiN 无针尖原子力探针末端 (NP-10, Bruker, 德国). 使用显微操纵器, 将少量的环氧树脂胶涂在探针末端. 单一的 PVDF 微球体很容易被带有树脂胶的探针末端粘附, 其表面吸附一定量的 EfOM 可制备 EfOM 涂覆的探针. EfOM 涂覆的胶体探针与清洁改性膜之间的相互作用, 以及 EfOM 涂覆的探针与吸附了 EfOM 的膜表面之间的相互作用的研究与上述过程相似. 采用接触模式在 25°C 缓冲液 ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NaHCO_3 , pH = 7.5) 中进行实验. 将已污染的膜制成样品放置在流动池底, 并用缓冲液反复冲洗至少 3 次. 每一种类型的膜样品要在至少 10 个不同位置进行测力, 并且每个位置至少可以获得 10 个值.

1.7 污染实验及清洗

测试膜的纯水渗透通量需要用 500 mL 去离子水, 在 0.15 MPa 下进行预压. 然后在 0.1 MPa 下测定纯水通量, 直到连续测定值之间的差值在 2% 以内. 相应的纯水通量用 J_0 表示. 通量计算方程:

$$J_0 = Q / (A \times \Delta T)$$

式中, J_0 表示纯水通量, 单位为 $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; Q 表示纯水透过体积, 单位为 L; A 表示有效膜面积, 单位为 m^2 ; ΔT 表示渗透时间, 单位为 h.

实验温度为 25°C , 驱动压力为 0.1 MPa, 在死端系统中过滤城市二级出水, 并监测整个过滤过程中的通量 J_c . 过滤结束后, 将超滤杯中注满去离子水, 设置搅拌速度为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 利用水力冲刷作用清洗膜面 5 min. 清洗是为了确定膜的通量恢复率, 这与抗不可逆污染的性质直接相关. 清洗后的膜用去离子水在 0.1 MPa 下过滤, 记录渗透通量为 J_R . 最终的通量恢复率 (FRR) 为恢复通量与纯水通量的比值 J_R/J_0 .

2 结果与讨论

2.1 镀膜晶片与膜的关系

液滴对物体表面的亲和性可用接触角来评价, 接触角被定义为固液两相界面与气液两相界面之间的夹角^[22]. 水的接触角通常用来评价膜表面的亲水性. 膜和镀膜晶片传感器与水的接触角如表 3 所示. 显然, 相同组分条件下, 镀膜晶片的接触角均小于实际膜片的接触角. 随着亲水性的增强, 接触角的差异在逐渐减小. 同时, SiO_2 改性膜 Mb、Mc 的接触角要小于膜 Ma 的接触角. 由于晶片表面铸膜液的成分比例与膜片完全相同, 因此, 每种膜的晶片表面和膜片表面的化学性质基本相同. Chen 等^[23]认为固体表面粗糙度对接触角存在一定的影响. 因此, 晶片与膜片接触角的差异可能是由表面粗糙高度的不同所引起.

表 3 膜与镀膜晶片接触角

膜编号	接触角/ $^\circ$	
	膜	镀膜晶片
Ma	71 ± 2	69 ± 2
Mb	63 ± 2	61 ± 1
Mc	55 ± 2	53 ± 2

图 1 为镀膜晶片表面形貌图, 3 种镀膜晶片均存在较小的粗糙度. 因此, 实验中使用镀膜晶片代替膜孔内壁和微观膜面是合理的.

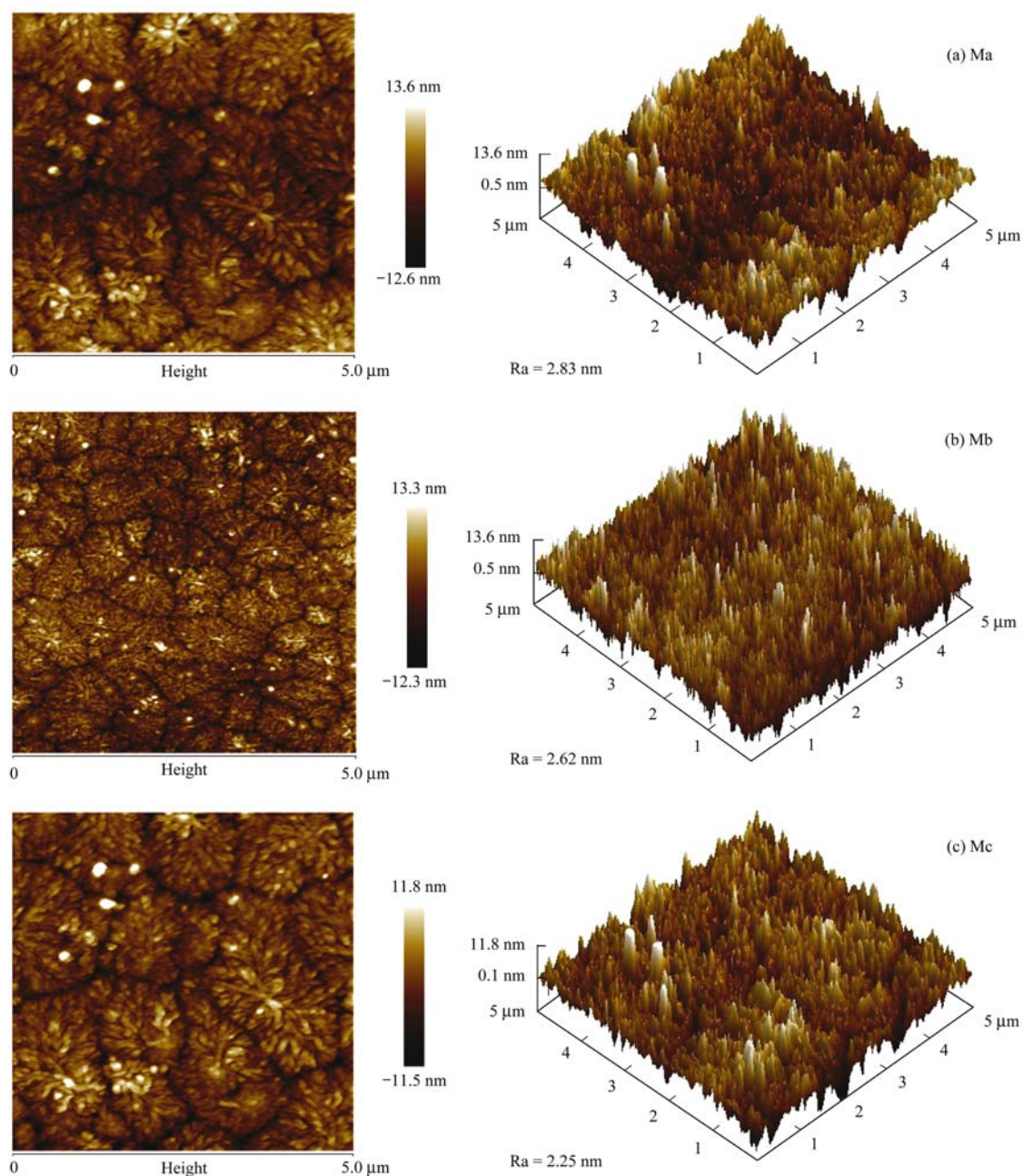


图1 Ma-Mc 镀膜晶片表面形貌

Fig. 1 AFM images of the QCM-D sensors coated with Ma-Mc films

2.2 吸附过程分析

实验中,用 QCM-D 检测 EfOM 在改性镀膜晶片表面的吸附动态. 在倍频 $n = 5$ 条件下,晶片频率 (ΔF) 和耗散 (ΔD) 变化的实时检测结果如图 2 所示. 吸附 EfOM 之前,纯水吸附曲线应达到平稳. 在时间 $t = 15 \text{ min}$ 时,将二级出水注入 QCM-D 流动池中. EfOM 会短时间快速地吸附在镀膜晶片表面,这导致了频率的迅速下降以及耗散的上升. 3 种镀膜晶片的吸附量和吸附速率均有差异. $-\Delta F$ 与吸附量呈正相关,因此频率变化曲线可以看作动态吸附

曲线. 二级出水进入流动池初期 100 s 内,频率随时间迅速变化. 该阶段 EfOM 迅速附着在镀膜晶片上. 在 EfOM 的吸附过程中,相对于其他两种膜,相同时刻, Ma 膜的耗散是最小的,这说明了 Ma 膜表面的吸附层结构性性质更趋向于密实. EfOM 吸附实验结束后用去离子水清洗镀膜晶片,所有晶片的频率均有所增加,这证明了部分 EfOM 在膜表面发生洗脱. 亲水性较强的 Mc 膜表面, EfOM 洗脱量较大,而亲水性较弱的 Ma 膜表面的洗脱量却是 3 种膜中最小的. 然而,晶片经过清洗后,频率却与注入

EfOM 前的状态存在很大差别. 这证明了水力冲刷并不能去除膜面全部的污染物.

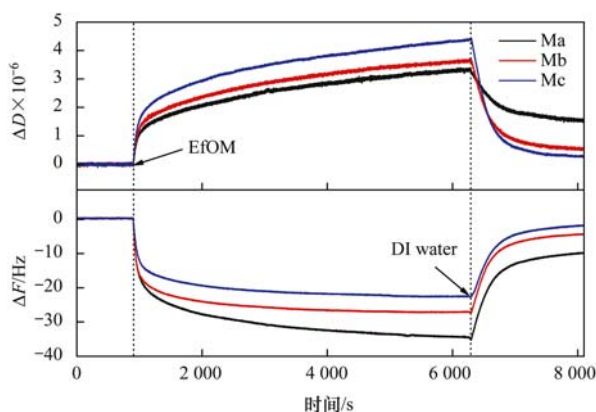


图2 QCM-D 测定频率 (ΔF) 和耗散 (ΔD)

Fig. 2 QCM-D measurement of change in frequency (ΔF) and dissipation (ΔD)

2.3 吸附层构象分析

图2也可以反映出, EfOM 在不同的镀膜晶片表面的吸附过程中, 频率的下降会导致耗散发生变化.

$|\Delta D/\Delta F|$ 的斜率可以给出吸附层流动性变化的数量级, 同时也是控制石英振动阻尼的主要因素^[24,25]. 图3所示为耗散相对于频率的变化. 用频率的单位变化量所引起的耗散变化, 即 $|\Delta D/\Delta F|$ 来比较不同改性膜表面 EfOM 吸附层的结构特征. $|\Delta D/\Delta F|$ 值较小证明了形成的吸附层黏稠且致密, 而 $|\Delta D/\Delta F|$ 值较大则说明形成的吸附层结构较为松散^[26]. 图3中各曲线分为两个部分: ①耗散变化和频率变化之间呈现出清晰的线性关系. 在此阶段内, EfOM 快速吸附并沉积在膜表面, 主要由 EfOM 与膜之间的相互作用控制, 例如静电作用, 范德华力, 疏水作用, 以及氢键等. ②污染物吸附一段时间后, 由于表面覆盖率的增加, 未受污染的区域较少, 这一阶段将出现吸附竞争现象. 当膜表面的吸附量趋近于平衡时, 耗散依旧在发生变化. 显然, $|\Delta D/\Delta F|$ 值要比前一阶段大一些, 这证明了 EfOM 污染层的构象随着时间在变化, 从而引起了耗散的时变变化. 以 Ma 膜为例, 耗散-频率曲线斜率的变化可作出如下解释: 初始阶段, EfOM 在膜表面快速吸附, 这是由于 EfOM 与膜表面之间的相互作用引起的, 并将形成致密的吸附层. 随着 EfOM 吸附量的增加, 膜表面能够产生吸附作用的位置会越来越少, 这就意味着由于空间位阻及多重相互作用的出现将使得 EfOM 在膜表面的吸附不再容易, 其导致了形成的吸附层较为松散. 由添

加剂的种类可知, Ma 膜表面所含亲水性基团为羧基, 而 Mb 和 Mc 膜表面同时含有羧基和羟基两种基团. 与亲水性较弱的 Ma 膜相比, 当 EfOM 累积在 Mb、Mc 膜表面上时, 两个阶段内的 $|\Delta D/\Delta F|$ 梯度均较小. 该现象证实了 Mc 膜表面形成的是黏弹性 EfOM 吸附层. Zhang 等^[27] 发现经过 0.3% PVA 改性的 PVDF/PES 膜对比未改性的 PVDF/PES 膜表现出了较高的能障. 二氧化硅颗粒富含羟基 ($-\text{OH}$), 很容易与水分子缔结. 随着 SiO_2 含量的增加, 会形成一层致密的“水化层”, 其有效地抑制了初始阶段 EfOM 在膜表面的沉积^[26]. 随着 EfOM 在膜表面的吸附, 水分子逐渐贯穿了整个吸附层, 因此, 污染层的结构将变得松散. 无机纳米颗粒改性膜能够显著地影响整个 EfOM 的过滤过程, 不但有效地减少了 EfOM 的吸附量, 同时也改变了吸附层的结构, 提高了膜的抗污染性能.

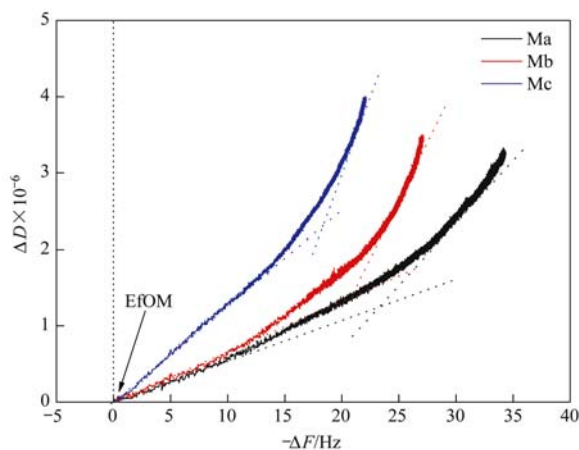


图3 Ma-Mc 镀膜晶片吸附 EfOM 后耗散变化和频率变化之间的关系

Fig. 3 Relationship between dissipation shift and frequency shift induced by adsorption of EfOM solution onto the QCM-D sensor coated with Ma-Mc films

2.4 EfOM 吸附机制

纳米 SiO_2 颗粒改性膜 (Mb 和 Mc) 表面存在亲水基团 ($-\text{OH}$). 因此, 溶液中水分子会与羟基之间以氢键的形式缔结, 从而在膜表面形成一层厚度在分子尺寸的“水化层”^[28]. “水化层”中水分子高度结构化, 与游离态水分子之间存在动态平衡. 然而, Ma 膜表面却含有大量的 PVDF 分子链, 因其高度的疏水性而收缩在膜面, 无法延伸至水溶液中. 裸露的 PVDF 分子链与 EfOM 之间存在强烈的疏水作用, 该作用力加速了吸附速率且增加了清洗难度. 图4为不同阶段 EfOM 在膜表面的吸附过程示意. 在吸附初期 ($t < 15 \text{ min}$), EfOM 的吸附主要是由膜

与 EfOM 之间的相互作用引起的. EfOM 直接与 Ma 膜表面的疏水基团作用. 然而, 对于 Mb 和 Mc 膜, 膜表面水化层阻挡了 EfOM 与膜面的直接作用, 因此也削弱了 EfOM 与膜之间的引力作用. 在吸附后期 ($t > 15$ min), Ma 膜表面的吸附层中会掺杂少量水分子, 吸附层结构较为致密. 然而, 对于改性膜 Mb 和 Mc, 膜面对水分子的排斥作用较小, 且因氢键的存在而对部分水分子有着一定的束缚作用. 水分子贯穿于整个 EfOM 吸附层, 导致了吸附层结构较为疏松, 耗散持续增加. 在物理清洗阶

段, 膜面残留的 EfOM 主要为与膜表面直接接触部分. 图 5(a) 为膜与 EfOM 之间的黏附力频率分布, 显然, Ma 膜与 EfOM 之间的相互作用是 3 种膜中最强的, 而 QCM-D 结果证明, EfOM 在 Ma 膜表面的清洗阶段残留量是三者中最高的. 图 5(b) 为 Mc 表面 EfOM 与 EfOM 之间的黏附力频率分布, 显然 EfOM 与膜之间的相互作用强于 EfOM 与 EfOM 之间的作用. 因此, 适当增加铸膜液中改性剂比例有助于提高膜面亲水性, 可有效地减弱 EfOM 的不可逆吸附.

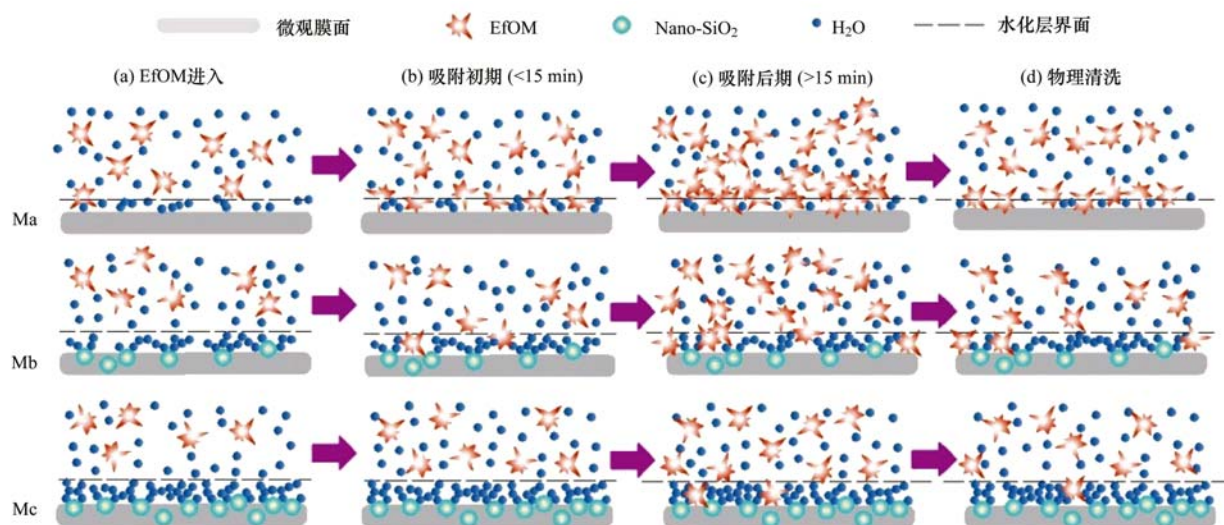
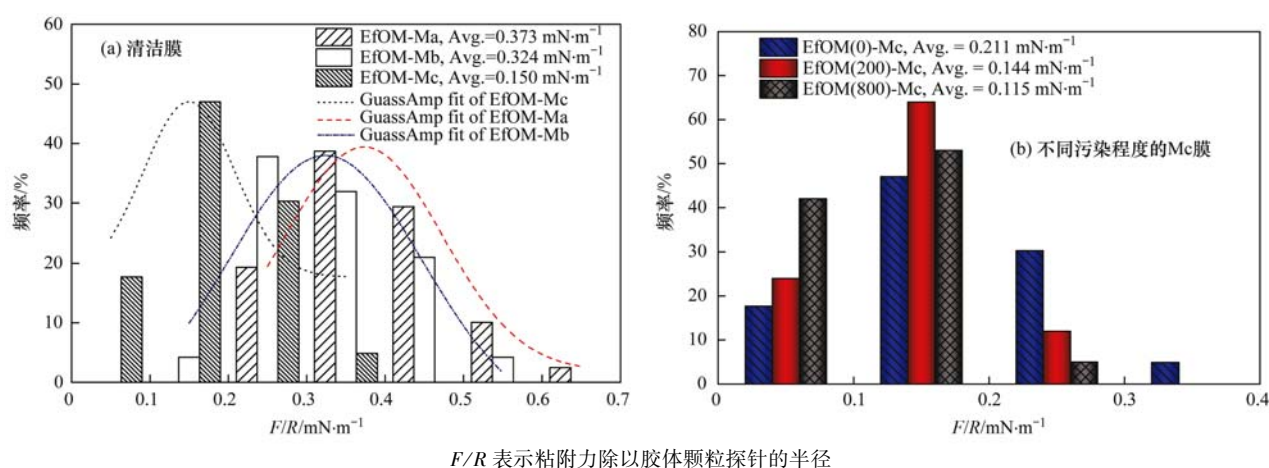


图 4 不同膜面影响 EfOM 吸附过程示意

Fig. 4 Schematic diagram of the adsorption process of EfOM on different membrane surfaces



F/R 表示粘附力除以胶体颗粒探针的半径

图 5 EfOM 在不同膜表面的黏附力

Fig. 5 Adhesion forces of EfOM on different membranes

2.5 改性膜的抗污染分析

在 EfOM 的膜过滤实验中, 膜表面的污染层的形成以及膜孔的堵塞是造成膜通量下降的主要原因. 图 6 为 3 种超滤膜的通量-过滤体积衰减曲线. 过滤前期, 3 种超滤膜的衰减速率大小顺序分别为

Ma > Mb > Mc, 这与图 2 中频率变化过程相一致; Ma 膜表面 EfOM 吸附层表现最为致密, 因而过滤时水力阻力变大, 不利于水分子透过, 这很可能是造成该膜的通量下降幅度增加的主要原因. 将 3 种污染过的膜安装在超滤杯中, 以 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转数冲刷

表面污染物 5 min 后,发现 Ma、Mb、Mc 膜的通量恢复率分别为 45.7%、85%、66%。可以看出,Ma 的恢复率最低,这表明除了膜表面易形成污染层外,部分 EfOM 分子还有可能进入到超滤膜内部,堵塞膜孔,不易清洗。

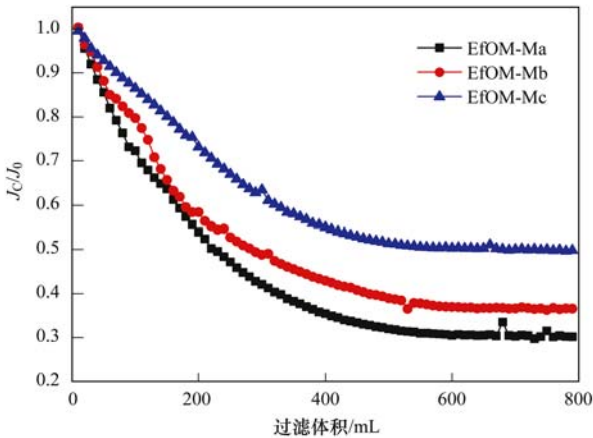


图 6 死端过滤二级出水通量衰减曲线

Fig. 6 Flux decline curves of dead-end filtration of the membranes with secondary wastewater effluent

膜的基本参数对总体性能有着重要影响。由表 4 可知,3 种膜的孔径和孔隙率两个参数较为接近,但其表面电位值却存在较大差别。由于污染物的电位值为 -52.3 mV ,因此,在过滤过程中所受 Ma 膜表面的静电排斥较小,更多的污染物会进入膜孔内部,导致了清洗后残留量较大,最终使得膜的通量恢复率较低。然而,Mc 膜的通量恢复率却随着纳米 SiO_2 添加量的增加有所下降,这可能是由团聚现象而引起了膜面纳米颗粒分布不均匀,从而导致局部出现了严重的不可逆污染物。在实际膜制备过程中,需要综合考查添加剂的改性作用和制孔作用,以及添加剂含量对膜性能的影响,因此探索出一种合适的改性添加剂仍需进一步研究。

表 4 膜的孔隙率,平均孔径及表面 Zeta 电位

Table 4 Porosity, mean pore size and surface Zeta potential of membranes

膜编号	孔隙率/%	孔径/nm	表面 Zeta 电位/mV
Ma	0.842	50.59	-18.6
Mb	0.810	52.61	-27.7
Mc	0.847	50.27	-30.2

3 结论

(1)在 EfOM 吸附的第二个阶段,膜表面吸附量趋于稳定时,EfOM 污染层构象随时在变化,改性膜表面污染层结构在此阶段存在重组倾向较大。

(2)EfOM 对 Ma 膜具有较强的亲和力,其表面可轻易形成致密的吸附层。Mc 膜与 EfOM 之间的黏附力较弱,形成的吸附层结构松散,易在水力冲刷作用下洗脱。

(3)EfOM 与膜之间的相互作用较 EfOM 与 EfOM 之间的作用强烈,并且 EfOM 与 EfOM 之间的相互作用也受到膜表面性质的影响。EfOM 与膜之间相互作用的消除有效地控制膜表面的有机污染,不仅可以有效地减少 EfOM 的吸附量,也改变了膜表面吸附层的结构。

参考文献:

[1] Wang Q Y, Wang Z W, Wu Z C. Effects of solvent compositions on physicochemical properties and anti-fouling ability of PVDF microfiltration membranes for wastewater treatment [J]. Desalination, 2012, **297**: 79-86.

[2] Liu T Y, Zhang R X, Li Q, *et al.* Fabrication of a novel dual-layer (PES/PVDF) hollow fiber ultrafiltration membrane for wastewater treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2014, **472**: 119-132.

[3] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes-A review [J]. Journal of Membrane Science, 2014, **463**: 145-165.

[4] Abed M R M, Kumbharkar S C, Groth A M, *et al.* Economical production of PVDF-g-POEM for use as a blend in preparation of PVDF based hydrophilic hollow fibre membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2013, **106**: 47-55.

[5] Liang S, Xiao K, Mo Y H, *et al.* A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2012, **394-395**: 184-192.

[6] Pezeshk N, Narbaitz R M. More fouling resistant modified PVDF ultrafiltration membranes for water treatment [J]. Desalination, 2012, **287**: 247-254.

[7] Myat D T, Mergen M, Zhao O, *et al.* Effect of IX dosing on polypropylene and PVDF membrane fouling control [J]. Water Research, 2013, **47**(11): 3827-3834.

[8] Liu D P, Li D, Du D, *et al.* Antifouling PVDF membrane with hydrophilic surface of terry pile-like structure [J]. Journal of Membrane Science, 2015, **493**: 243-251.

[9] Wu T F, Zhou B M, Zhu T, *et al.* Facile and low-cost approach towards a PVDF ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity and antifouling performance via graphene oxide/water-bath coagulation [J]. RSC Advances, 2015, **5**(11): 7880-7889.

[10] Venault A, Liu Y H, Wu J R, *et al.* Low-biofouling membranes prepared by liquid-induced phase separation of the PVDF/polystyrene-*b*-poly (ethylene glycol) methacrylate blend [J]. Journal of Membrane Science, 2014, **450**: 340-350.

[11] Madaeni S S, Zinadini S, Vatanpour V. A new approach to improve antifouling property of PVDF membrane using in situ polymerization of PAA functionalized TiO₂ nanoparticles [J]. Journal of Membrane Science, 2011, **380**(1-2): 155-162.

[12] Jarusutthirak C, Amy G, Croué J P. Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and

- UF membranes[J]. *Desalination*, 2002, **145**(1-3): 247-255.
- [13] Le Clech P, Chen V, Fane T A G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **284**(1-2): 17-53.
- [14] Wintgens T, Melin T, Schäfer A, *et al.* The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse [J]. *Desalination*, 2005, **178**(1-3): 1-11.
- [15] Susanto H, Arafat H, Janssen E M L, *et al.* Ultrafiltration of polysaccharide-protein mixtures: Elucidation of fouling mechanisms and fouling control by membrane surface modification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, **63**(3): 558-565.
- [16] Jones K L, O'Melia C R. Ultrafiltration of protein and humic substances; effect of solution chemistry on fouling and flux decline[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, **193**(2): 163-173.
- [17] Fogel R, Limson J L. Probing fundamental film parameters of immobilized enzymes-Towards enhanced biosensor performance. Part I-QCM-D mass and rheological measurements[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2011, **49**(2): 146-152.
- [18] Roach P, Farrar D, Perry C C. Interpretation of protein adsorption; surface-induced conformational changes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(22): 8168-8173.
- [19] Serro A P, Degiampietro K, Colaço R, *et al.* Adsorption of albumin and sodium hyaluronate on UHMWPE: a QCM-D and AFM study[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, **78**(1): 1-7.
- [20] Zheng L B, Wu Z J, Zhang Y, *et al.* Effect of non-solvent additives on the morphology, pore structure, and direct contact membrane distillation performance of PVDF-CTFE hydrophobic membranes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **45**: 28-39.
- [21] Zhao C Q, Xu X C, Chen J, *et al.* Optimization of preparation conditions of poly (vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design [J]. *Desalination*, 2014, **334**(1): 17-22.
- [22] Shirtcliffe N J, Aqil S, Evans C, *et al.* The use of high aspect ratio photoresist (SU-8) for super-hydrophobic pattern prototyping [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2004, **14**(10): 1384-1389.
- [23] Chen X F, Wang X P, Xu X M. Effective contact angle for rough boundary[J]. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 2013, **242**(1): 54-64.
- [24] Notley S M, Eriksson M, Wågberg L. Visco-elastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AFM measurements[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **292**(1): 29-37.
- [25] Schofield A L, Rudd T R, Martin D S, *et al.* Real-time monitoring of the development and stability of biofilms of *Streptococcus mutans* using the quartz crystal microbalance with dissipation monitoring[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, **23**(3): 407-413.
- [26] Chang X J, Bouchard D C. Multiwalled carbon nanotube deposition on model environmental surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **47**(18): 10372-10380.
- [27] Zhang J, Wang Q Y, Wang Z W, *et al.* Modification of poly (vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membrane with polyvinyl alcohol for improving antifouling ability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **466**: 293-301.
- [28] Wang L, Miao R, Wang X D, *et al.* Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: characterization from microforces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(8): 3708-3714.

CONTENTS

Transport Loss Estimation of Fine Particulate Matter in Sampling Tube Based on Numerical Computation	LUO Li-na, CHENG Zhen, ZHU Wen-fei, <i>et al.</i> (4457)
Sources Analysis of Heavy Metal Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing	QIN Xin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (4467)
Distribution Characteristics of Water Soluble Ions Under Different Weather Conditions During the Youth Olympic Games in Nanjing	SHI Yuan-zhe, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4475)
Seasonal Variation and Source Analysis of the Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Suzhou	WANG Nian-fei, CHEN Yang, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (4482)
Characteristics of Elements and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} at the Southwest Suburb of Chengdu in Spring	 YANG Huai-jin, YANG De-rong, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (4490)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Rare Earth Elements in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4504)
¹³ C-based Sources Partitioning of Atmospheric CO ₂ During Youth Olympic Games, Nanjing	XU Jia-ping, LI Xu-hui, XIAO Wei, <i>et al.</i> (4514)
Gaseous Emission Characterization of Civil Aviation Aircraft During Takeoff	HAN Bo, HUANG Jia-min, WEI Zhi-qiang (4524)
Pollution Characteristics of Antibiotic Resistant Bacteria from Atmospheric Environment of Animal Feeding Operations	ZHANG Lan-he, HE Yu-wei, CHEN Mo, <i>et al.</i> (4531)
Removing Nano Particles by Filtration Using Materials with Ordered Mesoporous Structure	XING Yi, WANG Cong, LU Pei, <i>et al.</i> (4538)
Emission Characteristics of Gaseous Pollutants from City Bus Fueled with Biodiesel Based on DOC + CDPF Technology in Real Road Conditions	 LOU Di-ming, ZHANG Yun-hua, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4545)
Characteristics of Methane Flux Across the Water-air Interface in Subtropical Shallow Ponds	LONG Li, XIAO Shang-bin, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4552)
Succession of Phytoplankton Assemblages and Its Influencing Factors in Tangpu Reservoir, Zhejiang Province	MA Pei-ming, SHI Lian-dong, ZHANG Jun-fang, <i>et al.</i> (4560)
Responses of Physiological Indices of Typical Submerged Macrophytes to Water Quality in Taihu Lake	GAO Min, HU Wei-ping, DENG Jian-cai, <i>et al.</i> (4570)
Optical Characteristics of Dissolved Organic Matter from Two Different Full Mixed Reservoirs in Winter Based on UV-vis and EEMs	 HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (4577)
Hanfeng Pre-dam Commissioning Eutrophication Status and Control Evaluation in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (4586)
Occurrence, Distribution and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water of the Gonghu Bay, Taihu Lake	WU Xu-yue, ZOU Hua, ZHU Rong, <i>et al.</i> (4596)
Distribution Characteristics of <i>n</i> -alkanes in Sediment Core and Implication of Environment in Different Lakes of Dianchi	YU Li-yan, HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, <i>et al.</i> (4605)
Vertical Distribution and Pollution Risk Assessment of Nitrogen, Phosphorus, and Organic Matter in Sediment of Inflowing Rivers of Erhai Lake Estuarine Wetland in Wet and Dry Seasons	 WANG Shu-jin, LIU Yun-gen, WANG Yan, <i>et al.</i> (4615)
Variation of Nitrogen Forms in Sediments of Lihu Lake During Mineralization	 ZHAO Li, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (4626)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of the Heavy Metals Content in the Surface Sediment and the Potential Ecological Risk Trends in the Three Gorges Reservoir Area	 ZHUO Hai-hua, SUN Zhi-wei, TAN Ling-zhi, <i>et al.</i> (4633)
Modeling the Environmental Behaviors and Ecological Risks of Permethrin in Chaohu Lake	LIU Ya-li, WANG Ji-zhong, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (4644)
Simulation Experiment; Effect of Organic Colloid on Carbamazepine Transport in Porous Media	ZHANG Si, HE Jiang-tao, ZHU Xiao-jing (4651)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Inorganic Type Urban Landscape Water: Taking the Canal of Suzhou Section as Example	LI Qian-qian, PAN Yang, GONG Dan-yan, <i>et al.</i> (4662)
Rock Weathering Characteristics and the Atmospheric Carbon Sink in the Chemical Weathering Processes of Qingshuijiang River Basin	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (4671)
Pollution Characteristics Analysis in Shallow Groundwater of Typical Farmland Area, Southern China	GUO Hui, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4680)
Identification of Sulfate Sources in the Groundwater System of Zaozhuang; Evidences from Isotopic and Hydrochemical Characteristics	MA Yan-hua, SU Chun-li, LIU Wei-jiang, <i>et al.</i> (4690)
Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Extensive Green Roofs	SHEN Qing-ran, HOU Juan, LI Tian (4700)
Comparative Study on Pretreatment Process of Ultrafiltration; Chemical Coagulation and Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4706)
Adsorption Mechanisms Analysis of EOM on PVDF Ultrafiltration Membranes Modified by SiO ₂ Using QCM-D and AFM	JIANG Jia-liang, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (4712)
Isolation of Quorum Quenching Bacteria and Their Function for Controlling Membrane Biofouling	ZHAO Chang, WANG Wen-zhao, XU Qi-yong (4720)
Effects of Hydraulic Loading Rate on the Removal of Pollutants from an Integrated Biological Settling Tank	WANG Wen-dong, MA Cui, LIU Hui, <i>et al.</i> (4727)
Characteristics of Nitrobacteria in SBR with Trace N ₂ H ₄ Addition	XIAO Peng-ying, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li (4734)
Start-up of Partial Nitrification AGS-SBR and Analysis of Its Microbial Community Composition	LU Hang, XIN Xin, GUAN Lei, <i>et al.</i> (4741)
Effects of PAHs Pollution on the Community Structure of Denitrifiers in a Typical Oilfield	YAO Yan-hong, WANG Ming-xia, ZUO Xiao-hu, <i>et al.</i> (4750)
Performance and Microbial Community Analysis of Bioaugmented Treatment of Diethyl Phthalate (DEP) in Membrane Bioreactor	ZHANG Ke, GUAN Yun, LUO Hong-bing, <i>et al.</i> (4760)
Comparative Analysis of the Bacterial Community on Anodic Biofilms in Sediment Microbial Fuel Cell Under Open and Closed Circuits	 WU Yi-cheng, DENG Quan-xin, WANG Ze-jie, <i>et al.</i> (4768)
Anaerobic Biodegradability of Perfluorooctanoic Acid (PFOA)	LI Fei, CHEN Yi-dan, ZHOU Zhen-ming, <i>et al.</i> (4773)
Comprehensive Effects of the Application of Water and Fertilizer Amount on CO ₂ Emission from Soils of Summer-maize Field	YANG Shuo-huan, ZHANG Bao-cheng, WANG Li, <i>et al.</i> (4780)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in the Soil Erosion Area of West Mountains in Fujian Province, China	YAO Xiong, YU Kun-yong, ZENG Qi, <i>et al.</i> (4789)
Comprehensive Risk Evaluation of Cadmium in Soil-rice System Based on Uncertainty Analysis	YANG Yang, CHEN Wei-ping, LI Yan-lin, <i>et al.</i> (4800)
Fluorescence Properties of Glomalin and Its Relationship with Soil Physicochemical Characteristics in Different Regions of Beijing City	 CHAI Li-wei, LIU Meng-jiao, JIANG Da-lin, <i>et al.</i> (4806)
Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metal Pollution and Health Risk in Soil Around the Coal Industrial Area of East Junggar Basin	 LIU Fang, Tashpolat Tiyp, Ilyas Nurmamat, <i>et al.</i> (4815)
Characteristics of Microbial Nitrogen Degradation in Fluvio-aquic Soil of Hebei Plain	ZHANG Can-can, PANG Hui-cong, GAO Tai-zhong, <i>et al.</i> (4830)
Influence of Arsenate and Phenanthrene on Carbon-groups of <i>Pteris vittata</i> L. Roots	LIAO Xiao-yong, GONG Xue-gang, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4841)
Effect of Alkali Solids Amendment on Sewage Sludge Aerobic Composting and the Potential of Related Products on Infertile Soil Amelioration	 CAI Han-zhen, NING Xi-cui, WANG Quan, <i>et al.</i> (4848)
Adsorption and Influential Factors of Diuron on the Loess Soil by Adding Different Biochar Prepared at Varying Temperatures	SUN Hang, JIANG Yu-feng, SHI Lei-ping, <i>et al.</i> (4857)
Characteristics of Heavy Metal Contents in Human Hairs of Mine Contaminated Areas in Nandan County	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, XIA De-shang, <i>et al.</i> (4867)
Preparation of Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) Composite Oxides for Efficient Fluoride Uptake	WANG Ai-he, ZHOU Kang-gen, LIU Xing, <i>et al.</i> (4874)
Fe-Mn Binary Oxide Impregnated Chitosan Bead (FMCB): An Environmental Friendly Sorbent for Phosphate Removal	FU Jun, FAN Fang, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4882)
Leaching Toxicity and Bioaccessibility of Heavy Metals in MSWI Fly Ash with Various Particle Sizes	WANG Chun-feng, CHEN Guan-fei, ZHU Yan-chen, <i>et al.</i> (4891)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2016年12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行