

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第1期

Vol.38 No.1

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估	张玉欣, 安俊琳, 林旭, 王俊秀, 师远哲, 刘静达 (1)
南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布	蒋磊, 汤莉莉, 潘良宝, 刘丹彤, 花艳, 张运江, 周宏仓, 崔玉航 (13)
基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 PM _{2.5} 浓度变化的影响	贺祥, 林振山 (22)
模拟烹饪油烟的粒径分布与扩散	李双德, 徐俊波, 莫胜鹏, 李文辉, 高佳佳, 曹亚裙, 陈运法 (33)
基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量	赵佳玉, 张弥, 肖薇, 王伟, 吴红艳, 张圳, 肖启涛, 胡诚, 于洲, 曹正达, 徐敬争, 刘寿东, 李旭辉 (41)
闽江口短叶茳茅 + 芦苇沼泽湿地大、小潮日土壤间隙水溶解性 CH ₄ 与 CO ₂ 浓度日动态	谭立山, 杨平, 何露露, 黄佳芳, 胡智强, 全川 (52)
河南鸡冠洞 CO ₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较	张萍, 杨琰, 孙喆, 梁沙, 张娜, 田宁, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (60)
蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质 (FDOM) 荧光光谱特征	陈俊伊, 王书航, 姜霞, 黄晓峰, 赵丽 (70)
滇池沉积物有机质沉积特征与来源解析	韩秀秀, 黄晓虎, 余丽燕, 杨浩, 黄昌春, 黄涛, 余艳红, 罗玉 (78)
紫色土小流域浅层井水中胶体颗粒的季节变化	张维, 唐翔宇, 鲜青松 (87)
太湖湖滨带春季悬浮物沉降特征与水体营养盐响应	祁闯, 王国祥, 吴馨婷, 许晓光, 韩睿明, 吴松峻 (95)
基于 LDI 的土地利用类型与湿地水质的相关性: 以苏州太湖三山岛国家湿地公园为例	杨朝辉, 苏群, 陈志辉, 白俊武, 钱新强, 张志敏 (104)
基于分位数回归的洱海藻类对氮、磷及水温的响应特征	陈小华, 李小平, 钱晓雍, 胡双庆 (113)
深水型水库藻形态功能组 (MBFG) 的季节演替特征	杨毓, 卢金锁, 张颖 (121)
三峡库区水体中可溶性 C、N 变化及影响因素	范志伟, 郝庆菊, 黄哲, 柴雪思, 江长胜 (129)
三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征	华玲玲, 李文超, 翟丽梅, 崔超, 刘宏斌, 任天志, 张富林, 雷秋良 (138)
黄土高原坝系流域干湿季交替下氮输出特征及其源解析: 以羊圈沟为例	贾璐杰, 高扬, 陈维梁, 郝卓, 汪亚峰, 陈利顶 (147)
5 种沉水植物的氮、磷吸收和水质净化能力比较	金树权, 周金波, 包薇红, 陈君, 李丹丹, 李洋 (156)
骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估	张芹, 张圣虎, 汪贞, 郭敏, 刘济宁, 石利利, 古文 (162)
大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价	张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 郑煌, 张丽, 占长林, 刘红霞, 肖文胜, 祁士华 (170)
pH 和络合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响	王华伟, 李晓月, 李卫华, 孙英杰 (180)
紫外辐射对高岭土混凝过程的影响机制	王文东, 王昌鑫, 刘荟, 韩雨 (188)
水环境中溶解态腐殖酸对锌抗甲状腺激素干扰效应的影响	艾扬, 孔东东, 于畅, 沈扬, 李剑 (195)
污水中常见违禁药物分析方法优化及验证	高婷婷, 杜鹏, 徐泽琼, 杨军, 张华方, 李喜青 (201)
阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯	赵纯, 张帅, 周宇, 李琨, 周炜, 黎鹏宇, 杨广, 孙志华, 郑怀礼 (212)
碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究	王利颖, 石洁, 王凯伦, 关羽琪, 郭瑾 (220)
曝气生物滤池 (Fe ²⁺) -臭氧组合工艺强化处理石化二级出水	徐敏, 吴昌永, 周岳溪, 郭明昆, 王翼 (229)
4 种反应器中厌氧氨氧化菌完整梯烷脂的特异性	王晗, 方芳, 李凯, 邢晖, 郭劲松, 陈猷鹏, 曾前松 (238)
疏自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析	张超, 陶华强, 宋圆圆, 逯彩彩, 郭延凯, 廉静, 郭建博 (247)
CANON 在 SBAF 中的快速启动及其微生物特征	刘竹寒, 岳秀, 于广平, 金腊华, 唐嘉丽, 吉世明 (253)
高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制	季民, 刘灵婕, 翟洪艳, 刘京, 苏晓 (260)
有机物对亚硝化颗粒污泥中功能菌活性的影响	王书永, 钱飞跃, 王建芳, 沈耀良 (269)
一种新型生物膜法除磷工艺中聚磷菌的富集培养过程	郑莹, 潘杨, 周晓华, 廖炬弘, 孟璇, 夏健伟 (276)
应用于矿山修复的高效菌株鉴定与溶岩机制: 基于增强回归树分析	吴雁雯, 张金池, 郭晓平, 刘鑫 (283)
镉对铜绿假单胞菌降解水体中壬基酚的影响	史广宇, 程媛媛, 施维林 (294)
华北平原不同农田管理措施对于土壤碳库的影响	石小霞, 赵诣, 张琳, 吴文良, 孟凡乔 (301)
缙云山柑橘林土壤微生物磷脂脂肪酸 (PLFAs) 及酶活性的季节变化特征	李南洁, 曾清苹, 何丙辉, 周飞 (309)
中条山十八河铜尾矿库微生物群落组成与环境适应性	刘晋仙, 李鑫, 景炬辉, 贾彤, 刘兴港, 王小云, 柴宝峰 (318)
安徽省部分城市土壤中全氯化物空间分布及来源解析	李法松, 倪卉, 黄涵宇, 徐志兵, 张倩, 李长霞, 黄文秀, 金陶胜 (327)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤活性有机碳的影响	赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 杨艳, 刘丹, 王旭东, 张阿凤 (333)
水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响	田桃, 曾敏, 周航, 徐璐, 杨文强, 辜娇峰, 邹佳玲, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (343)
砒、镉单一及复合污染胁迫下土壤生态功能稳定性的影响机制	陈欣瑶, 杨惠子, 李敏, 牛晓丛, 苏雨轩, 张园 (352)
生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响	高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 郭光光, 李晚, 胡红青 (361)
某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测	李培中, 吕晓健, 王海见, 杨苏才, 魏文侠, 宋云 (368)
多孔 SBA-15 颗粒对 Cd(II) 的吸附缝合及其对土壤 Cd(II) 的修复潜力	黄辉, 宁西翠, 郭瞻宇, 郭堤, 张增强, 李荣华, 王力, Ali Amjad (374)
卤系阻燃剂在东江鱼体中的生物富集	何明靖, 杨婷, 李琦, 王登祥, 赵佳渊 (382)
广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价	陈志良, 黄玲, 周存宇, 钟松雄, 王欣, 戴玉, 蒋晓璐 (389)
蔬菜镉 (Cd) 富集因子变化特征及其影响因素	杨阳, 李艳玲, 陈卫平, 王美娥, 彭驰 (399)
施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响	余亚伟, 杨雨洽, 张成, 易建婷, 安思危, 王定勇 (405)
大气臭氧污染对冬小麦气孔吸收通量的影响机制及其时空格局	赵辉, 郑有飞, 曹嘉晨, 徐静馨, 黄积庆, 袁月 (412)
《环境科学》征稿简则 (12) 《环境科学》征订启事 (194) 信息 (21, 51)	

碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究

王利颖, 石洁, 王凯伦, 关羽琪, 郭瑾*

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要: 采用碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜以缓解膜污染. 考察了 CNTs 的乙醇分散液浓度、CNTs 尺寸和负载量对改性中空纤维膜的抗污染性能和改性膜内表面 CNTs 层稳定性的影响, 分析了该改性膜对二级出水 DOC、UV₂₅₄ 的去除效果, 并对改性膜出水的荧光特性进行了表征. 结果表明, 选用体积分数为 50% 的乙醇分散液、外径为 30 ~ 50 nm 碳纳米管、负载量为 3 g·m⁻² 时, 制备的改性中空纤维膜 CNTs 层稳定, 抗污染能力显著提高. 与未改性膜相比, 改性膜对二级出水 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率分别提高了 37% 和 56%; 且对二级出水中的腐殖类和蛋白质类物质去除能力明显增强.

关键词: 超滤膜; 二级出水; 膜污染; 碳纳米管; 膜改性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)01-0220-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201603008

Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent

WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, GUAN Yu-qi, GUO Jin*

(School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The modification of hollow fiber ultrafiltration membranes with carbon nanotube (CNTs) on fouling control was investigated. Considering the antifouling ability of the CNT-modified membranes and the stability of CNTs layer, several factors were analyzed and evaluated, including the concentration of ethanol-dispersion, the diameter of CNTs, and the loading mass of CNTs. Besides, DOC, UV₂₅₄, and fluorescence characteristics of the permeate from the CNT-modified membrane were analyzed. The results revealed that the optimal modification method included a 50% (volume fraction) ethanol-dispersion, a 30-50 nm diameter-CNTs, and 3 g·m⁻² CNTs' loading. Compared with the virgin membrane, the removal rates of DOC and UV₂₅₄ by the CNT-modified membrane were increased by 37% and 56%, respectively. Meanwhile, it was proved that the humic-like and protein-like materials were more easily removed by the CNT-modified membrane.

Key words: ultrafiltration membrane; sewage effluent; membrane fouling; carbon nanotube; membrane modification

超滤技术 (ultrafiltration, UF) 具有出水水质优, 占地面积小, 价格相对低廉等优点. 超滤不仅能够有效去除水体中的颗粒物、悬浮物, 同时对藻类、细菌、病毒以及蛋白质、多糖类大分子化合物具有一定的去除效果^[1], 在污水再生和水资源回用领域具有广阔的应用前景^[2]. 然而, 严重的膜污染问题限制了超滤技术在污水回用领域的广泛应用.

污水再生处理过程中, 根据污染物的性质通常将膜污染分为无机污染、有机污染和生物污染^[1,3]. 污水二级出水有机物 (effluent organic matter, EfOM) 是超滤过程中造成膜有机污染的主要物质^[4~6], 其成分包括微生物代谢产物 (soluble microbial products, SMPs)、天然有机物 (natural organic matters, NOM)、难降解人工合成有机物 (synthetic organic chemicals, SOC) 及消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs) 等. EfOM 成分的复杂性, 使得超

滤膜处理二级出水过程中的膜污染机制仍不明确. 此外, 膜污染情况与膜材料的亲疏水性、电荷特性、表面粗糙度等性质密切相关^[7~10].

聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 中空纤维超滤膜因其出众的热稳定性和机械性能在实际污水再生处理领域受到广泛关注^[11], 然而, PVDF 超滤膜较强的疏水性使得该类膜易出现严重的污染现象^[12,13]. 因此, 采取确实可行的缓解膜污染方法对于缓解 PVDF 超滤膜污染十分必要. 缓解膜污染的有效方法之一是对现有膜材料进行改性处理, 主

收稿日期: 2016-03-01; 修订日期: 2016-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478009); 北京市科技新星计划项目 (xx2015B107); 北京市优秀人才培养资助青年拔尖团队项目 (2014000026833TD02)

作者简介: 王利颖 (1987 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为超滤膜污染的控制与生活污水深度处理技术, E-mail: wlybjy@163.com

* 通信作者, E-mail: guojin@bjut.edu.cn

要包括膜基体改性和膜表面改性两类. 国内外学者针对膜表面改性技术开展了大量研究,向制膜材料中添加纳米材料是膜表面改性的常用方法之一. 碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)因具有良好的机械性能、热稳定性和吸附性,在膜表面改性技术中得到广泛关注^[14],一些学者尝试利用过滤涂覆的方法将 CNT 负载于超滤膜表面^[15~17]. 与其他 CNTs 膜表面改性方法相比,过滤涂覆法操作简便,不会掩蔽 CNT 的性质,制备出的改性膜具备不俗的抗污染性能. 然而,利用过滤涂覆法制备出的改性平板膜存在着 CNT 层稳定性差、易脱落等问题,而利用过滤涂覆法制备的 PVDF 中空纤维膜抗污染能力和 CNT 层稳定性亟待考察. 同时,实际工程中,连续流膜滤装置多采用中空纤维膜,采用 CNTs 对中空纤维超滤膜进行改性,并将其用于连续流膜滤装置,尚缺少相关研究,本实验将 CNTs 改性中空纤维超滤膜用于连续流膜滤装置中,考察改

性 PVDF 中空纤维超滤膜连续过滤二级出水过程中膜污染缓解情况.

本实验考察 CNT 改性膜处理实际污水二级出水过程中膜抗污染能力及对出水水质影响. 重点研究改性方法中 CNTs 的乙醇分散液浓度、CNTs 尺寸、负载量对改性膜抗污染性能以及 CNT 层稳定性的影响. 进一步分析了 CNT 改性膜对二级出水有机污染物的去除效能,包括改性膜出水 DOC、UV₂₅₄,以及有机物荧光特性的变化.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 二级出水

实验所用污水二级出水为北京工业大学水污染控制实验室的中试反应器出水,原水为北京工业大学生活小区的实际生活污水. 水样采集后,首先经砂滤处理,过滤后二级出水水质情况见表 1.

表 1 二级出水水质

Table 1 Water qualities of sewage effluent

项目	DOC/mg·L ⁻¹	pH	TN/mg·L ⁻¹	TP/mg·L ⁻¹	COD/mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
参数	14.1~17.5	7.54~8.64	18.10~25.85	2.00~5.42	30.60~54.00	0.15~0.21

1.1.2 膜材料

实验所用 PVDF 中空纤维超滤膜膜丝购自杭州卫士环保科技有限公司. 该超滤膜具体参数见表 2.

表 2 超滤膜性能参数

Table 2 Performance parameters of the ultrafiltration membrane

基本参数	超滤膜
外观类型	中空纤维膜
材质	聚偏氟乙烯(PVDF)
标称孔径/μm	0.01
膜纤维内径/mm	1
膜纤维外径/mm	1.9
有效膜面积/cm ²	50

1.1.3 碳纳米管

本实验所用碳纳米管均购自北京纳辰科技发展有限公司,相关参数见表 3.

表 3 碳纳米管参数

Table 3 Parameters of CNTs

外径/nm	8~15	20~30	30~50	50~80
长度/μm	5~30	5~20	5~20	5~20
纯度/%	>95			

1.2 实验装置

本研究膜改性实验和超滤实验均在连续流装置中完成,该装置采用恒流-死端方式运行. 该系统

对跨膜压差 TMP (MPa)、过滤流量 Q [$L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$]、反洗周期 T_f (min)、反洗时间 t (min)、反洗通量 q [$L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$]等操作条件进行自动控制. 系统运行过程中自动采集并记录跨膜压差数据. 参考常规运行条件,将本实验膜通量设定为 $100 L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$,对膜组件采用反向流清洗,反洗周期 T_f 为 60 min,反洗通量 q 为 $150 L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$,反洗时间 t 为 1 min. 利用跨膜压差增量反映过滤过程中膜的污染情况. 连续流自动控制系统记录每一周期运行结束时跨膜压差 TMP_j (j 为周期数),则每一周期跨膜压差增量为 $TMP_j - TMP_0$. 连续流过滤装置如图 1 所示.

1.3 实验方法

1.3.1 改性超滤膜的制备方法

本实验所用 PVDF 中空纤维膜丝为商业购买所得,实验中所用膜组件为自行设计并使用膜丝粘制而成,膜组件有效过滤面积为 $50 cm^2$. 膜组件制备完成后先用纯水过滤至跨膜压差稳定. 选取一定尺寸的碳纳米管(所选 CNTs 尺寸为 8~15、20~30、30~50 和 50~80 nm)置于乙醇分散液中(所选乙醇体积浓度分别为 0%、20%、50%、70% 以及 100%),对 CNT 悬浮液进行超声处理,根据前期的

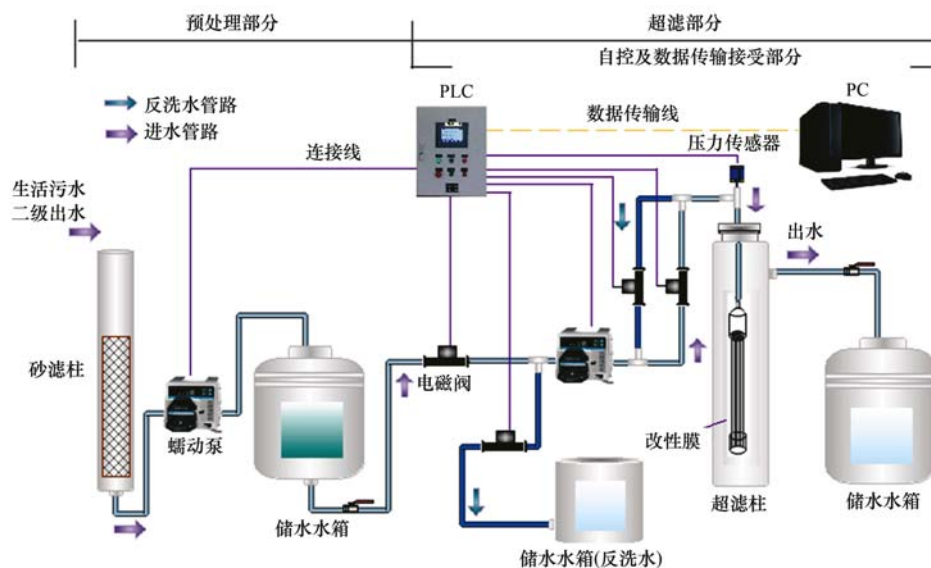


图1 连续流过滤系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of constant flux system

实验结果,将超声时间设定为 25 min,超声分散结束后采用过滤涂覆法,在通量为 $200 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 下将一定负载量(所选负载量分别为 1 、 3 、 5 、 $7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)的 CNTs 负载于中空纤维膜内表面,之后过滤纯水至跨膜压差稳定并记录此时的初始跨膜压差值 TMP_0 。

1.3.2 CNTs 负载率及 CNTs 层稳定性评价

CNTs 分散不均匀、团聚都会导致改性膜制备过程中分散液中的 CNTs 不能全部负载于膜表面^[18]。因此,实验中利用负载率来衡量膜改性过程中的 CNTs 负载情况,将负载率定义为 CNTs 实际负载量与 CNTs 投加量之比:

$$\text{负载率} = \left(1 - \frac{\text{分散液中残留的 CNT 质量}}{\text{分散液中 CNT 投加量}}\right) \times 100\%$$

分散液中残留的 CNTs 浓度基于琅勃-比尔定律进行确定。琅勃-比尔定律表明,CNTs 分散液质量浓度与分散液在某一波长处的吸光度成正比^[19],参照相关报道,CNTs 乙醇分散液在 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 处出现最大吸收峰^[20,21],实验中确定 CNTs 的乙醇分散液吸光度最大吸收峰对应波长为 266 nm ,进而建立了 CNTs 质量浓度- UV_{266} 标准曲线。改性膜制备完成后,负载于中空纤维超滤膜内表面的 CNTs 层稳定性需通过测定反洗过程中碳纳米管损失量加以考察。具体做法为:反洗通量依次采用 100 、 150 、 $200 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 对同一改性膜组件进行反洗并对反洗水取样,每一通量条件下均反洗 3 min ,利用 CNTs- UV_{266} 标准曲线测定反洗水中 CNTs 浓度,进而考察

改性膜内表面 CNTs 的稳定性。

1.3.3 水质分析

采用 NPOC 法测定水样中的溶解性有机物(dissolved organic carbon, DOC)。按照挥发情况可将 DOC 划分为可吹脱性有机碳(purgeable organic carbon, POC)和不可吹脱有机碳(non-purgeable organic carbon, NPOC)。因二级出水与外部环境长期接触,因此水样中 POC 含量较低,总无机碳(inorganic carbon, TIC)含量则较高。为了降低 TIC 对 DOC 测定造成的影响,本实验采用 NPOC 法测定水样的 DOC,并认为 $\text{DOC} \approx \text{NPOC}$ 。先用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液调节水样的 pH 至 2 以下,然后采用 TOC 仪(德国 Elemetar 公司)进行测定。

采用紫外分光光度计(UNICO 2100,美国 UNICO 公司)测定 UV_{254} 和 UV_{266} ,使用 1 cm 的石英比色皿,测定时均以超纯水做空白。

荧光特性利用荧光光谱仪(F-7000,日本 Hitachi 公司)测定。激发波长(E_x)范围选为 $200 \sim 400 \text{ nm}$,步长选为 5 nm ,狭缝宽度选为 5 nm ;发射波长(E_m)范围选为 $300 \sim 550 \text{ nm}$,步长选为 1 nm ,狭缝宽度均为 5 nm 。光谱扫描速度选为 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 的乙醇浓度对改性膜性能的影响

CNTs 的乙醇分散液浓度对改性膜抗污染能力的影响如图 2 所示。超声时间为 25 min ,CNTs 尺寸

为 50 ~ 80 nm, 负载量为 $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, CNTs 的乙醇分散液体积分数分别为 0%、20%、50%、70%、100%。

图 2 结果表明, CNTs 改性膜的抗污染能力明显强于未改性膜。对于改性膜而言, 过滤初期(前 2 个周期)各改性膜跨膜压差均增长缓慢, 其跨膜压差增量均小于 0.025 MPa, 随着过滤的进行, 改性膜 TMP 增量逐步增加。运行至第 10 周期, 过滤 5 L 水样后, 各改性膜 TMP 增幅已出现较明显差别, 但 CNTs 的乙醇分散液浓度与 TMP 增量间并未表现出明显规律; 其中, 利用 50% 和 70% 乙醇制备的改性膜 TMP 增量相同, 均为 0.056 MPa, 为改性膜中 TMP 增幅最小的两组; 利用 0% 乙醇制备的改性膜 TMP 增量最大, 为 0.083 MPa; 乙醇 100% 和 20% 制备的改性膜 TMP 增量相差不多, 分别为 0.079 MPa 和 0.082 MPa。

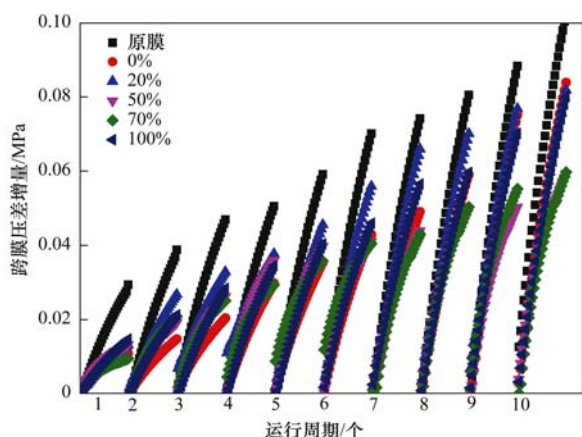


图 2 乙醇分散液浓度对 CNTs 改性膜抗污染能力影响

Fig. 2 Effect of ethanol dispersion concentration on anti-fouling ability of CNT modified membrane

图 3 为 CNTs 的乙醇分散液体积分数对负载率和 CNTs 层稳定性的影响。从中可以看出, 负载率随着乙醇体积分数的增高而增大; 乙醇分散液为 0% 和 20% 时, 负载率分别为 84% 和 91%, 乙醇分散液为 50%、70% 和 100% 对应的 CNTs 负载率均高于 99%。从图 3 还可看出, 反洗通量由 $100 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 增至 $150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 时, 各改性膜 CNTs 损失量均增加一倍以上, CNT 损失量占负载量的比例小于 3%。而反洗通量由 $150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 增至 $200 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 时, 各改性膜 CNTs 损失量有所减少。该结果表明, 在 $150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 条件下反洗 3 min 后, CNTs 层中不稳定组分已基本被洗净, 即使增大反洗通量也不会使 CNTs 发生进一步脱落。此外, 相同反洗通量条件下, CNTs 的乙醇分散液体积分数与 CNTs 损失量间无明显规律。在反洗通量为

$150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 的条件下, 乙醇为 50% 制备的改性膜 CNTs 损失量明显少于其他改性膜 CNTs 损失量。

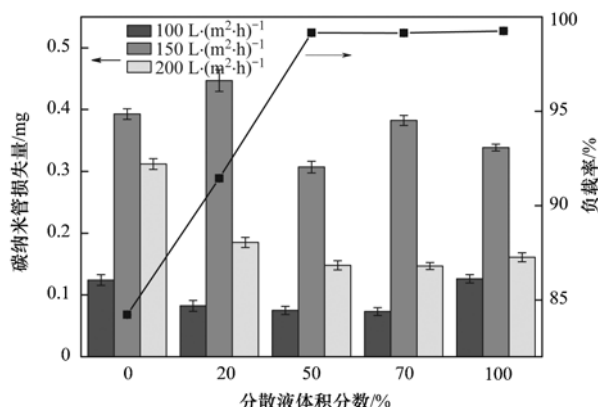


图 3 乙醇分散液浓度对 CNTs 层负载稳定性的影响

Fig. 3 Effect of ethanol dispersion concentration on load stability of CNTs layer

从上述结果可知, 50% 的乙醇对于提高改性膜的抗污染能力和膜内表面 CNTs 层稳定性具有重要作用。笔者推测: CNTs 的乙醇分散液体积分数为 50% 时能够有效减少 CNTs 的团聚现象, 该体积分数有利于 CNTs 均匀分散并使其在膜表面形成稳定的 CNTs 层, 该 CNTs 层不仅可以更好地适应各种强度的水力清洗, 也因其存在提升了膜的抗污染性能。

2.2 CNTs 尺寸对改性膜性能的影响

CNTs 尺寸对改性膜的抗污染性能的影响如图 4 所示。CNTs 的乙醇分散液浓度为 50%, 超声时间 25 min, 负载量 $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, CNTs 的尺寸分别为 8 ~ 15、20 ~ 30、30 ~ 50 以及 50 ~ 80 nm。研究结果表明, 不同尺寸 CNTs 制备的改性膜的抗污染能力均强于未改性膜。对于改性膜而言, 过滤初期(前 2 个周期)各改性膜 TMP 均增长缓慢, 各改性膜 TMP 增量均

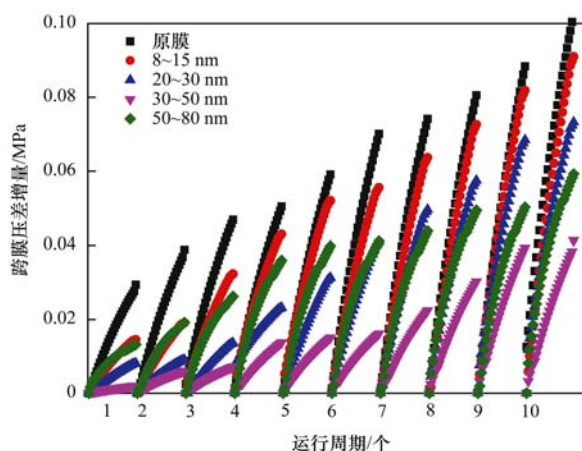


图 4 CNTs 尺寸对改性膜抗污染性能的影响

Fig. 4 Effect of CNTs diameter on anti-fouling ability of modified membrane

小于 0.02 MPa. 随着过滤的进行,各改性膜 TMP 增量逐渐增加且增长趋势明显,但 CNTs 尺寸与 TMP 增量间并未表现出明显规律. 运行至第 10 周期,过滤 5 L 水样后,各改性膜组件间 TMP 增幅已表现出明显差异,其中,利用 30~50 nm 制备的改性膜 TMP 增幅最小,为 0.043 MPa; 利用 8~15 nm 制备的改性膜 TMP 增幅最大,为 0.09 MPa; 利用 20~30 nm 和 50~80 nm 制备的改性膜 TMP 增幅分别为 0.072 MPa 和 0.059 MPa.

图 5 显示了 CNTs 尺寸对负载率和改性膜内表面 CNTs 层稳定性的影响. 从中可以看出,尽管所有改性膜的负载率均高于 99%,但利用外径为 30~50 nm 和 50~80 nm 制备的改性膜负载率略低于 8~15 nm 和 20~30 nm 制备的改性膜. 此外,与图 3 所示一致,当反洗通量为 $150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 时,各改性膜 CNTs 损失量最多. 从图 5 还可看出,相同反洗通量条件下, CNTs 尺寸与 CNTs 损失量间无明显规律;在反洗通量为 $150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 时,利用 30~50 nm 和 50~80 nm 制备的改性膜 CNTs 损失量大致相同,且均小于 0.3 mg,该损失量远小于利用 8~15 nm 和 20~30 nm 制备的改性膜 CNTs 损失量 0.94 和 1.27 mg.

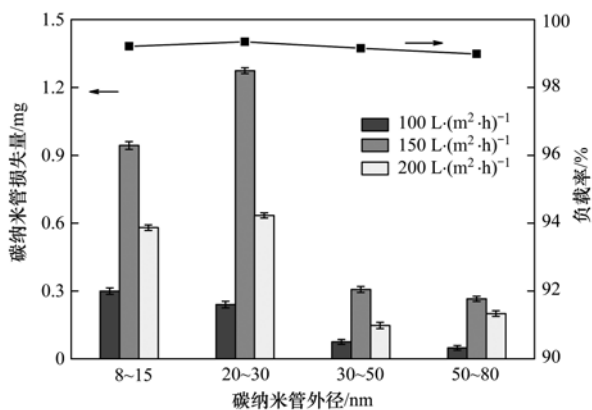


图 5 CNTs 尺寸对于 CNTs 层稳定性的影响

Fig. 5 Effect of CNTs diameter on stability of CNTs layer

本实验结果与 Gallagher 等^[17]的研究结果类似,该结果表明:利用较大尺寸(50~80 nm) CNTs 制备的改性中空纤维超滤膜内表面的 CNTs 层能够经受不同强度的水力清洗,改性膜反洗过程中 CNTs 平均损失量小于 1%. Gallagher 等认为 CNTs 层稳定性取决于其自身结构,而非是 CNT 层与膜表面相互作用的结果,同时,膜抗污染能力的提高也可能与 CNT 层的稳定性有关. Ajamni 等^[16]的实验同样表明:相比使用小尺寸 CNTs 制备的改性膜而言,使用

较大尺寸 CNTs 制备的改性膜可以在反洗过程中更牢固地负载于膜表面,而 CNT 层的稳定性则直接影响其抗污染能力. 由此笔者认为:外径为 30~50 nm 的 CNTs 对于提高膜的抗污染能力和膜表面 CNTs 层稳定性具有重要意义. 利用较大尺寸 CNTs 制备的改性膜表面 CNTs 层稳定,可以经受不同强度的水力清洗,从而有效提升了膜的抗污染能力.

2.3 负载量对改性膜性能的影响

负载量对改性膜抗污染性能的影响如图 6 所示. 乙醇分散液浓度为 50%, CNTs 尺寸为 30~50 nm, 超声时间为 25 min, 所选负载量分别为 1、3、5、7 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$. 从中可以看出,不同负载量下,所有改性膜的抗污染性能均明显好于未改性膜. 对于改性膜而言,过滤初期(前 4 个周期)各改性膜 TMP 均增长缓慢,其 TMP 增量均小于 0.02 MPa. 随着过滤的进行各改性膜 TMP 增量逐渐增加,但增长趋势均较缓,运行至第 10 周期,过滤 5 L 水样后,各改性膜 TMP 增幅并未表现出明显差别. 负载量为 1 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的改性膜跨膜压差增量最大,为 0.053 MPa,随着负载量的增大,负载量为 3、5、7 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 对应的改性膜跨膜压差增量基本一致,约为 0.047 MPa.

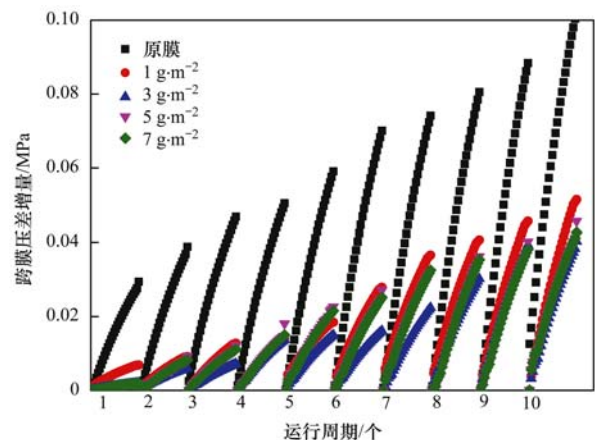


图 6 负载量对改性膜抗污染性能的影响

Fig. 6 Effect of CNTs loading on anti-fouling ability of modified membrane

负载量对改性膜内表面负载率和 CNTs 层稳定性的影响如图 7 所示. 从中可看出,负载量为 1 和 3 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,负载率均高于 99%,然而,随着负载量的增大负载率降低,当负载量为 5 和 7 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,负载率分别降至 87% 和 73%. 此外,与图 3 所示结果一致,当反洗通量为 $150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 时,各改性膜 CNTs 损失量最多. 相同反洗通量条件下,负载量越大 CNTs 损失量越多:在反洗通量为 $150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 条件下,负载量为 1、3、5、7 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 制

备的改性膜对应的 CNTs 损失量分别为 0.17、0.30、0.94 和 1.86 mg, CNT 损失量分别占该膜组件负载量的比例为 3.4%、2%、3.7% 和 5.3%。总体而言,在较强的水力清洗条件下清洗 3 min 后,各改性膜 CNT 损失量均较少,其中,负载量为 $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 制备的改性膜 CNT 损失量最少。

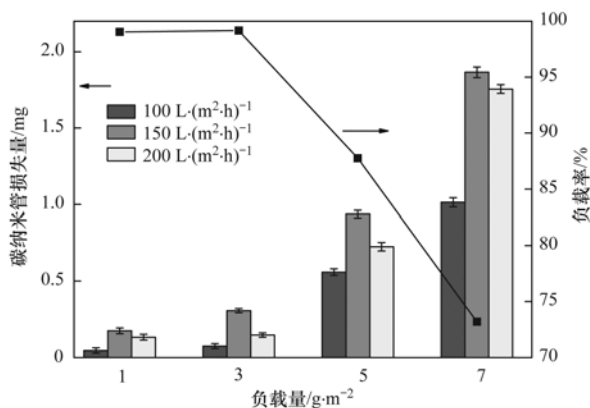


图7 负载量对于 CNTs 稳定性影响

Fig. 7 Effect of CNTs loading on stability of CNTs layer

如前所述,本实验结果表明:中空纤维超滤膜存在最佳负载量,本实验最佳负载量为 $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,该负载量条件下制备的改性膜 CNT 层稳定性好,与原膜相比膜抗污染性得到较大提高。与本实验结果不同的是, Ajamni 等^[16]通过使用注射器过滤的方式将 CNTs 负载于片式膜表面,结果表明负载量越大, CNTs 层越厚,膜的抗污染性越好,但改性膜在水力清洗过程中 CNTs 层脱落很严重。结合本实验结果推测:负载量对于膜抗污染能力和 CNTs 层稳定性的影响可能与膜的结构形式有关,具体来说,负载量对于中空纤维膜和片式膜的抗污染能力和 CNTs 层稳定性影响是不同的。对于中空纤维超滤膜而言, CNTs 改性膜方法中存在最大负载量,该最大负载量的多少取决于膜有效面积的大小,当负载量超过最

大负载量时,过量的 CNTs 无法进入中空纤维膜内表面并成功负载,膜表面形成的 CNTs 层也不稳定,在反洗过程中容易脱落,进而也无法有效提升膜抗污染能力。综合考虑,本实验 CNT 改性膜的最大负载量为 $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,该负载量条件下,改性膜表面 CNTs 层稳定存在,并使得改性膜抗污染能力得到有效提高。

2.4 CNTs 改性膜对水质的改善效果

本研究中进一步选取改性膜制备方法最佳值,即 CNTs 尺寸为 30 ~ 50 nm,乙醇分散液浓度为 50%,负载量为 $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,超声分散时间 25 min,进行中空纤维膜改性处理。改性膜制备完成后过滤经预处理后的二级出水,过滤 10 个周期,过滤水样 5 L。取每周期出水待测 DOC 和 UV_{254} ,取第 10 周期出水进行荧光光谱分析。

从图 8(a)中可以看出,整个运行过程中,改性膜对 UV_{254} 的去除率明显高于未改性膜。运行初始阶段,原水 UV_{254} 为 0.22,经改性膜和未改性膜过滤后出水中 UV_{254} 分别为 0.191 和 0.198,即改性膜和未改性膜对 UV_{254} 的去除率分别为 13.4% 和 9.8%,相比于未改性膜,改性膜对 UV_{254} 去除率提高了 37%。随着运行的进行,两者对 UV_{254} 的去除率均逐渐降低,且二者降低趋势较一致,出水中 UV_{254} 逐渐升高,运行至第 10 周期,过滤 5 L 水样后,经改性膜和未改性膜过滤后出水中 UV_{254} 分别为 0.206 和 0.213,即改性膜和未改性膜对 UV_{254} 的去除率分别为 6.1% 和 3.2%,较初始阶段的去除率分别降低了 7.3% 和 6.6%。

图 8(b)为水样经改性膜和未改性膜过滤后出水中 DOC 的变化情况。结果表明,改性膜对 DOC 的去除率明显高于未改性膜。运行初始阶段,原水的 DOC 为 $11.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,经改性膜和未改性膜过滤

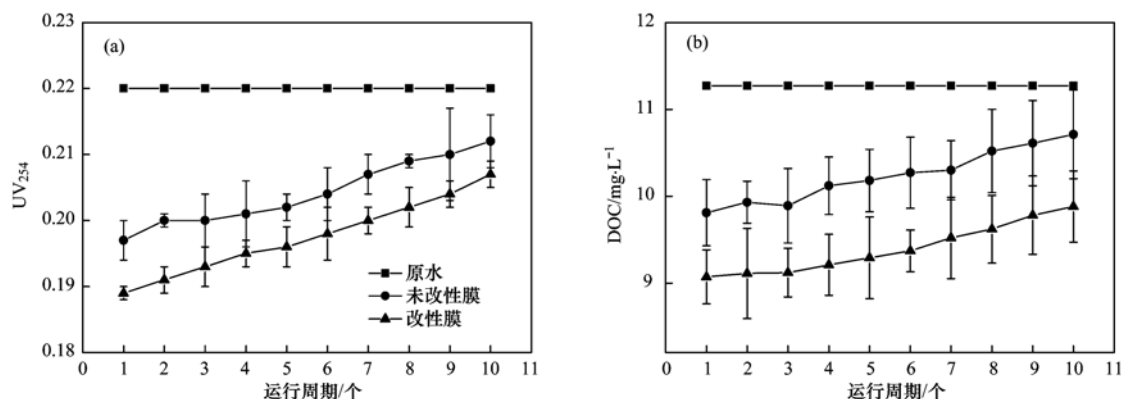


图8 未改性膜和改性膜对二级出水 DOC 和 UV_{254} 的去除效果

Fig. 8 Removal of DOC and UV_{254} from sewage effluent by virgin membrane and modified membrane

后出水中 DOC 分别为 $9.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即改性膜和未改性膜对 DOC 的去除率分别为 18.4% 和 11.8%,相比于未改性膜,改性膜对 DOC 的去除率提高了 56%. 随着运行的进行,两者对 DOC 的去除率均逐渐降低,且两者降低趋势较一致,出水中 DOC 逐渐升高,运行至第 10 周期,过滤 5L 水样后,经改性膜和未改性膜过滤后出水中 DOC 分别为 $9.70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即改性膜和未改性膜对 DOC 的去除率分别为 13% 和 3.1%,较初始阶段的去除率分别降低了 5.4% 和 8.7%.

图 9 为未改性膜和改性膜处理后出水的荧光谱图. Coble^[22]将天然水体中有机物三维荧光谱图分为 5 个区域:其中,峰 A (E_x/E_m : $237\sim 260/400\sim 500\text{ nm}$)和峰 C (E_x/E_m : $300\sim 370/400\sim 500\text{ nm}$)代表腐殖类物质;峰 T_1 (E_x/E_m : $275\sim 340/225\sim 237/340\sim 381\text{ nm}$)代表色氨酸类蛋白质;峰 T_2 (E_x/E_m : $225\sim 237/309\sim 321/275/310\text{ nm}$)代表酪氨酸类蛋白质;峰 M (E_x/E_m : $290\sim 310/370\sim 410\text{ nm}$)代表海洋腐殖质. 从图 9(a)中可以看出,本实验进出水中峰 A、峰 T_1 和峰 T_2 处具有较强荧光特性,分别代表腐殖类物质、色氨酸类蛋白质和酪氨酸类蛋白质.

表 4 列出了二级出水经未改性膜和改性膜处理后吸收峰的位置和峰强度. 从中可以看出,相比原膜,CNTs 改性膜对峰 A、 T_1 和 T_2 所代表物质的去除

率分别提高了 2.8 倍、1.1 倍和 1.4 倍. 同样,从图 9(c)中可以看出,二级出水经改性膜处理后已无明显吸收峰. 这表明相比未改性膜,CNT 改性膜对二级出水中的腐殖类和蛋白质类物质去除能力明显提高.

由本实验结果可以看出,未改性膜对于部分有机物有一定的过滤去除作用,经改性后,改性膜对于腐殖类和蛋白质类物质的去除则更为明显. Yang 等^[18]的实验表明,利用 CNT 制备的巴基纸层对腐殖酸有很好的去除作用,他们认为巴基纸层对于腐殖酸的去除主要源于 CNT 的吸附作用. Ajamni 等^[23]同样认为:腐殖质能够依靠 CNT 的吸附作用得以去除,然而大分子有机物的去除主要依靠 CNT 改性膜的深层过滤作用. 笔者推测改性膜对于有机物的去除可能是 CNTs 的自身吸附作用和 CNT 改性膜截留过滤共同作用的结果. 在运行过程中,CNTs 层吸附作用和改性膜截留作用同时去除有机物,随着运行的进行,CNTs 层逐渐达到吸附饱和状态,定期水力清洗无法有效恢复其吸附能力,随着污染物在 CNT 层表面逐渐累积形成污染层,改性膜截留作用逐渐失效,改性膜的抗污染能力由此逐渐降低,出水中有机物量随之增高. 同时,以往研究表明,腐殖酸和蛋白质是造成低压膜污染的主要污染物^[24,25]. 因此,CNT 改性超滤膜的 CNT 层去除腐殖酸和蛋白质,减少了上述两类物质到达基膜的可能性,从而缓解了膜污染.

表 4 进出水荧光谱图峰位置及强度

Table 4 Intensities and positions of the EEM peak of feed water and permeate

水样	峰 A		峰 T_1		峰 T_2	
	$E_x/E_m/\text{nm}$	强度	$E_x/E_m/\text{nm}$	强度	$E_x/E_m/\text{nm}$	强度
原水	240/404	610	281/346	705	230/351	851
未改性膜过滤后出水	230/411	531	280/364	406	225/350	552
改性膜过滤后出水	234/415	382	283/383	384	225/349	420

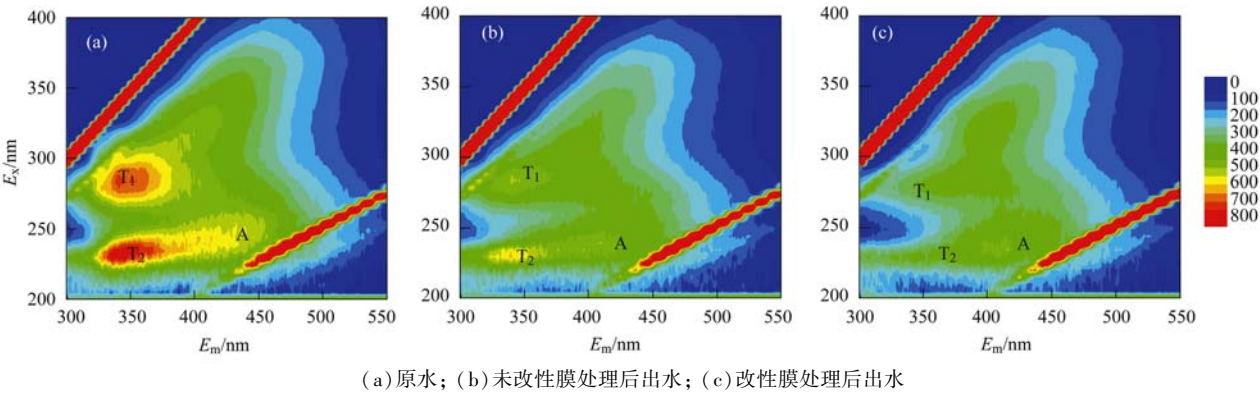


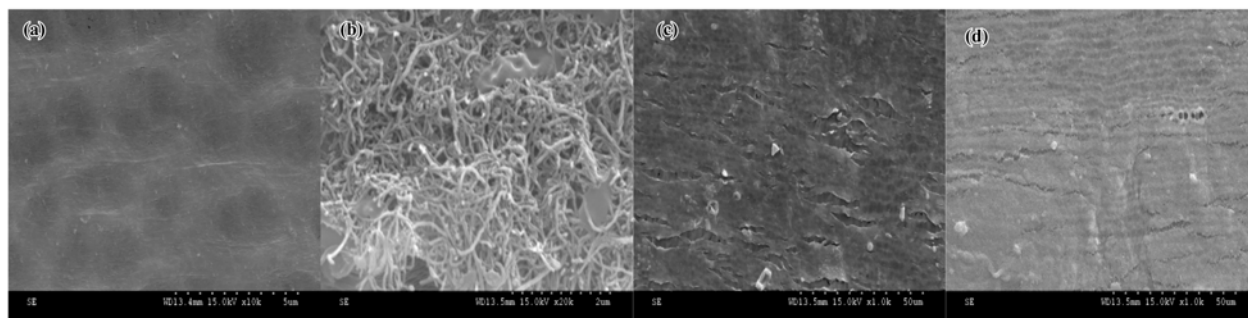
图 9 未改性膜和改性膜处理后水样荧光图

Fig. 9 Fluorescence EEM spectra of water samples after treatment with virgin membrane and modified membrane

2.5 膜表面电镜分析

图 10 为原膜和 CNT 改性中空纤维膜的电镜平面图。对比图 10(a) 和 10(b) 可以看出, 干净的改性膜表面的 CNT 层结构疏松、碳纳米管相互交织, 均匀地负载于膜表面, 从图中依稀可见 CNT 层孔道结构。对比图 10(c) 和 10(d) 可以看出, 过滤二级出水后, 未改性膜和改性膜表面均覆盖有一层污染层。其中, CNT 改性膜孔道结构被污染物覆盖难以分辨。

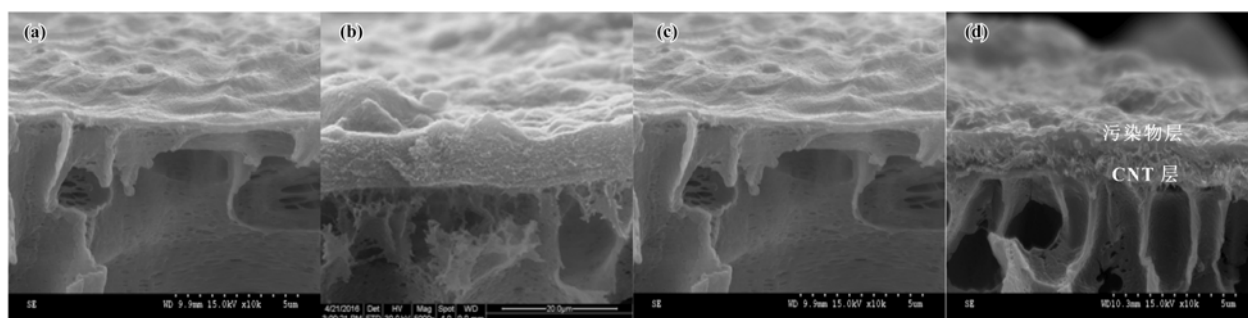
图 11 为原膜和 CNT 改性中空纤维膜的电镜断面图。相比电镜平面图, 断面图更直观地反映了膜表面污染层厚度和污染物在膜表面分布情况。对比图 11(c) 和 11(d) 可以看出, 过滤二级出水后, 未改性膜表面被污染物紧密覆盖。CNT 改性膜表面的 CNT 层和污染层有明显界线, 污染物紧密覆盖于改性膜 CNT 层表面, 这表明 CNT 层有效地截留了污染物, 进而缓解了膜污染。



(a) 原膜 ($\times 10\,000$); (b) CNT 改性膜 ($\times 10\,000$); (c) 过滤二级出水的原膜 ($\times 20\,000$); (d) 过滤二级出水的 CNT 改性膜 ($\times 1\,000$)

图 10 原膜和改性膜电镜平面图

Fig. 10 SEM images of virgin membrane and CNT modified membrane



(a) 原膜 ($\times 10\,000$); (b) CNT 改性膜 ($\times 5\,000$); (c) 过滤二级出水的原膜 ($\times 10\,000$); (d) 过滤二级出水的 CNT 改性膜 ($\times 10\,000$)

图 11 原膜和改性膜电镜断面图

Fig. 11 SEM cross-images of virgin membrane and CNT modified membrane

3 结论

(1) CNTs 的乙醇分散液浓度、CNTs 尺寸以及负载量均对改性膜内表面 CNTs 层的稳定性和改性膜抗污染能力具有重要影响。选用 50% 的乙醇分散液, 外径为 30 ~ 50 nm CNTs, 负载量为 $3\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 制备的改性膜抗污染能力最好, 改性膜内表面 CNTs 层最稳定。

(2) 改性中空纤维超滤膜能够有效改善出水水质。相比于未改性膜, 改性膜对二级出水中 DOC 和 UV_{254} 的去除率分别提高了 37% 和 56%。改性膜对水中的腐殖类、蛋白质类物质去除率分别提高了 2.8 倍和 1.4 倍。

参考文献:

- [1] Alpatova A, Kim E S, Sun X H, *et al.* Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties; effect of casting composition [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **444**: 449-460.
- [2] Gao W, Liang H, Ma J, *et al.* Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: a review [J]. *Desalination*, 2011, **272**(1-3): 1-8.
- [3] Kim E S, Hwang G, El-Din M G, *et al.* Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **394-395**: 37-48.
- [4] Zheng X, Ernst M, Huck P M, *et al.* Biopolymer fouling in dead-end ultrafiltration of treated domestic wastewater [J]. *Water Research*, 2010, **44**(18): 5212-5221.
- [5] Sui Y, Wang Z N, Gao X L, *et al.* Antifouling PVDF

- ultrafiltration membranes incorporating PVDF-*g*-PHEMA additive via atom transfer radical graft polymerizations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **413-414**: 38-47.
- [6] Pezeshk N, Narbaitz R M. More fouling resistant modified PVDF ultrafiltration membranes for water treatment[J]. *Desalination*, 2012, **287**: 247-254.
- [7] Kim H C, Hong J H, Lee S. Fouling of microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: a comparison of different initial mixing conditions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **283**(1-2): 266-272.
- [8] Huang H O, Young T, Jacangelo J G. Novel approach for the analysis of bench-scale, low pressure membrane fouling in water treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **334**(1-2): 1-8.
- [9] Tsuyuhara T, Hanamoto Y, Miyoshi T, *et al.* Influence of membrane properties on physically reversible and irreversible fouling in membrane bioreactors [J]. *Water Science and Technology*, 2010, **61**(9): 2235-2240.
- [10] 孟晓荣, 张海珍, 王磊, 等. 城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1822-1827.
- Meng X R, Zhang H Z, Wang L, *et al.* Membrane fouling by secondary effluent of urban sewage and the membrane properties [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1822-1827.
- [11] Tao M M, Liu F, Xue L X. Hydrophilic poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membrane by in situ polymerisation of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and micro-phase separation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(18): 9131-9137.
- [12] Zheng X, Ernst M, Jekel M. Identification and quantification of major organic foulants in treated domestic wastewater affecting filterability in dead-end ultrafiltration [J]. *Water Research*, 2009, **43**(1): 238-244.
- [13] Tang S J, Wang Z W, Wu Z C, *et al.* Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 377-384.
- [14] Liu X T, Wang M S, Zhang S J, *et al.* Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(7): 1263-1280.
- [15] Madaeni S S, Zinadini S, Vatanpour V. Convective flow adsorption of nickel ions in PVDF membrane embedded with multi-walled carbon nanotubes and PAA coating[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, **80**(1): 155-162.
- [16] Ajmani G S, Goodwin D, Marsh K, *et al.* Modification of low pressure membranes with carbon nanotube layers for fouling control[J]. *Water Research*, 2012, **46**(17): 5645-5654.
- [17] Gallagher M J, Huang H, Schwab K J, *et al.* Generating backwashable carbon nanotube mats on the inner surface of polymeric hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **446**: 59-67.
- [18] Yang X S, Lee J, Yuan L X, *et al.* Removal of natural organic matter in water Using functionalised carbon nanotube buckypaper [J]. *Carbon*, 2013, **59**: 160-166.
- [19] 李东泽, 卢秀萍, 胡静雯, 等. 多壁碳纳米管的表面功能化及分散性研究[J]. *功能材料*, 2015, **46**(11): 11051-11055.
- Li D Z, Lu X P, Hu J W, *et al.* Research on surface functionalization and dispersion of multi-walled carbon nanotubes [J]. *Functional Materials*, 2015, **46**(11): 11051-11055.
- [20] Ryabenko A G, Dorofeeva T V, Zvereva G I. UV-VIS-NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der-Waals SWNT/SWNT interaction. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy [J]. *Carbon*, 2004, **42**(8-9): 1523-1535.
- [21] Jiang L Q, Gao L, Sun J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **260**(1): 89-94.
- [22] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [23] Ajmani G S, Cho H H, Chalew T E A, *et al.* Static and dynamic removal of aquatic natural organic matter by carbon nanotubes [J]. *Water Research*, 2014, **59**: 262-270.
- [24] 王磊, 王磊, 黄丹曦, 等. 微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(8): 3007-3011.
- Wang L, Wang L, Huang D X, *et al.* Experimental study of adhesion properties between membrane surface and humic acid during microfiltration [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(8): 3007-3011.
- [25] 王旭东, 周森, 孟晓荣, 等. 蛋白质对 PVDF 超滤膜污染行为的界面微观作用力解析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(8): 2900-2905.
- Wang X D, Zhou M, Meng X R, *et al.* Adhesion force analysis of protein fouling of PVDF ultrafiltration membrane using atomic force microscope [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(8): 2900-2905.

CONTENTS

Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, LIN Xu, <i>et al.</i> (1)
Size Distribution and Mixing State of Black Carbon Aerosol in Nanjing During a Heavy Winter Pollution Event	JIANG Lei, TANG Li-li, PAN Liang-bao, <i>et al.</i> (13)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of PM _{2.5} Concentration Based on GAM Model	HE Xiang, LIN Zhen-shan (22)
Particle Size Distribution and Diffusion for Simulated Cooking Fume	LI Shuang-de, XU Jun-bo, MO Sheng-peng, <i>et al.</i> (33)
Greenhouse Gas Fluxes at Water-Air Interface in Small Pond Using Flux-Gradient Method Based on Spectrum Analyzer	ZHAO Jia-yu, ZHANG Mi, XIAO Wei, <i>et al.</i> (41)
Diurnal Variations of Concentration of Porewater Dissolved CH ₄ and CO ₂ in a Brackish Marsh Dominated by <i>Cyperus malaccensis</i> and <i>Phragmites australis</i> During Neap and Spring Tidal Days in the Minjiang River Estuary	TAN Li-shan, YANG Ping, HE Lu-lu, <i>et al.</i> (52)
Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO ₂ and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China	ZHANG Ping, YANG Yan, SUN Zhe, <i>et al.</i> (60)
Fluorescence Spectral Characteristics of Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) in the Surface Sediments from Lihu Lake	CHEN Jun-yi, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (70)
Sedimentary Characteristics and Sources of Organic Matter in Sediments of Dianchi Lake	HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, YU Li-yan, <i>et al.</i> (78)
Seasonal Variation of Colloid Particles in the Shallow Well Water of a Small Watershed of Purple Soil	ZHANG Wei, TANG Xiang-yu, XIAN Qing-song (87)
Deposition Characteristics of Suspended Solids and the Response of Dissolved Nutrients in Spring in the Western Lakeside of Taihu Lake	QI Chuang, WANG Guo-xiang, WU Xin-ting, <i>et al.</i> (95)
Correlation Between LDI-based Land Use Types and Water Quality in Sanshan Island of Taihu Lake National Wetland Park, Suzhou	YANG Zhao-hui, SU Qun, CHEN Zhi-hui, <i>et al.</i> (104)
Response Characteristics of Algal Chlorophyll-a to Nitrogen, Phosphorus and Water Temperature in Lake Erhai Based on Quantile Regression	CHEN Xiao-hua, LI Xiao-ping, QIAN Xiao-yong, <i>et al.</i> (113)
Seasonal Succession Characteristics of the Morphologically-based Functional Groups (MBFG) in Deep-water Reservoir	YANG Yu, LU Jin-suo, ZHANG Ying (121)
Change and Influencing Factors of Dissolved Carbon and Dissolved Nitrogen in Water of the Three Gorges Reservoir	FAN Zhi-wei, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (129)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions in the Gufu River Small Watershed of the Three Georges Reservoir Area	HUA Ling-ling, LI Wen-chao, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (138)
Characteristics of Nitrogen Transport and Its Source Trace in Loess Plateau's Dam Watershed in Alternating Wet and Dry Seasons: A Case Study of Yangjuangou Watershed	JIA Jun-jie, GAO Yang, CHEN Wei-liang, <i>et al.</i> (147)
Comparison of Nitrogen and Phosphorus Uptake and Water Purification Ability of Five Submerged Macrophytes	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, BAO Wei-hong, <i>et al.</i> (156)
Pollution Level, Distribution Characteristics and Risk Assessment of 32 PPCPs in Surface Water of Luomahu Lake	ZHANG Qin, ZHANG Sheng-hu, WANG Zhen, <i>et al.</i> (162)
Distribution, Sources and Risk Assessment of the PAHs in the Surface Sediments and Water from the Daye Lake	ZHANG Jia-quan, HU Tian-peng, XING Xin-li, <i>et al.</i> (170)
Effects of pH and Complexing Agents on Sb(V) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface	WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, <i>et al.</i> (180)
Effects of UV Radiation on the Coagulation Process of Kaolin and Involved Mechanisms	WANG Wen-dong, WANG Chang-xin, LIU Hui, <i>et al.</i> (188)
Effect of Dissolved Humic Acid on Thyroid Receptor Antagonistic Activity of Zinc in Aquatic Environment	AI Yang, KONG Dong-dong, YU Chang, <i>et al.</i> (195)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater	GAO Ting-ting, DU Peng, XU Ze-qiong, <i>et al.</i> (201)
Cathode Electric Field Enhanced Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution Based on Activated Carbon Fibers (ACF)-Ozone Technique	ZHAO Chun, ZHANG Shuai, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (212)
Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent	WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, <i>et al.</i> (220)
Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe ²⁺)-Ozonation Process	XU Min, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (229)
Specificity of Intact Ladderane Lipids in Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria from Four Reactors	WANG Han, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (238)
Characteristics of Perchlorate Reduction and Analysis of Consortium Structure in a Sulfur-Based Reactor at a High Perchlorate Concentration	ZHANG Chao, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (247)
Fast Start-up of SBAF System Assisted CANON Process and the Microbial Analysis	LIU Zhu-han, YUE Xiu, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (253)
Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification	JI Min, LIU Ling-jie, ZHAI Hong-yan, <i>et al.</i> (260)
Impact of Biodegradable Organic Matter on the Functional Microbe Activities in Partial Nitrification Granules	WANG Shu-yong, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (269)
Process of Enrichment and Culture of PAOs on a Novel Biofilm Process of Dephosphorization	ZHENG Ying, PAN Yang, ZHOU Xiao-hua, <i>et al.</i> (276)
Identification of Efficient Strain Applied to Mining Rehabilitation and Its Rock Corrosion Mechanism: Based on Boosted Regression Tree Analysis	WU Yan-wen, ZHANG Jin-chi, GUO Xiao-ping, <i>et al.</i> (283)
Effect of Cadmium on Biodegradation of Nonylphenol by <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Wei-lin (294)
Effects of Different Agricultural Practices on Soil Carbon Pool in North China Plain	SHI Xiao-xia, ZHAO Yi, ZHANG Lin, <i>et al.</i> (301)
Seasonal Variations of Soil Microbial PLFAs and Soil Enzyme Activity Under the Citrus Plantation in Mt. Jinyun, Chongqing	LI Nan-jie, ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (309)
Composition and Environmental Adaptation of Microbial Community in Shibaohe Copper Tailing in Zhongtiao Mountain in Shanxi	LIU Jin-xian, LI Cui, JING Jun-hui, <i>et al.</i> (318)
Spatial Distribution and Source of Perfluorinated Compounds in Urban Soil from Part of Cities in Anhui Province, China	LI Fa-song, NI Hui, HUANG Han-yu, <i>et al.</i> (327)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components; Influence on the Soil Active Organic Carbon	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (333)
Effects of Different Water Managements and Soil Eh on Migration and Accumulation of Cd in Rice	TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (343)
Mechanism of Soil Eco-Functional Stability Under Pyrene/Cadmium Simplex and Combined Pollution Stress	CHEN Xin-yao, YANG Hui-zi, LI Min, <i>et al.</i> (352)
Fractions Transformation of Heavy Metals in Compound Contaminated Soil Treated with Biochar, Montmorillonite and Mixed Addition	GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (361)
Screening of the Reduction/Stabilization Reagent for Cr(VI) Contaminated Soil in a Planting Site and Reaction Process Monitoring	LI Pei-zhong, LÜ Xiao-jian, WANG Hai-jian, <i>et al.</i> (368)
Cd(II) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(II) Polluted Soil Remediation	HUANG Hui, NING Xi-cui, GUO Zhan-yu, <i>et al.</i> (374)
Bioaccumulation of Halogenated Flame Retardants in Fish of Dongjiang River	HE Ming-jing, YANG Ting, LI Qi, <i>et al.</i> (382)
Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Vegetables in Guangzhou	CHEN Zhi-liang, HUANG Ling, ZHOU Cun-yu, <i>et al.</i> (389)
Variation Characteristics of Vegetables Cadmium Uptake Factors and Its Relations to Environmental Factors	YANG Yang, LI Yan-ling, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (399)
Effect of Sewage Sludge Compost Products Application on Total Mercury and Methylmercury in Soil and Plants	YU Ya-wei, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (405)
Influencing Mechanism and Spatio-temporal Pattern of Stomatal Ozone Flux of Winter Wheat Under Ozone Pollution	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, CAO Jia-chen, <i>et al.</i> (412)

《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)

2017年1月15日 第38卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 1 Jan. 15, 2017

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	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
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: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人

ISSN 0250-3301



9 770250 330172