

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第10期

Vol.34 No.10

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京地区大气气溶胶 PM _{2.5} 中稳定碳同位素组成研究	吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 孙德玲, 卢霞, 姜文娟 (3727)
太原市空气颗粒物中正构烷烃分布特征及来源解析	胡冬梅, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 韩峰, 刘效峰, 冀豪栋, 张鹏九 (3733)
交通与气象因子对不同粒径大气颗粒物的影响机制研究	罗娜娜, 赵文吉, 晏星, 官兆宁, 熊秋林 (3741)
公交车燃用生物柴油的颗粒物排放特性	楼狄明, 陈峰, 胡志远, 谭丕强, 胡炜 (3749)
兰州及其周边区域大气降水 δ ¹⁸ O 特征及其水汽来源	陈粉丽, 张明军, 马潜, 李小飞, 王圣杰, 李菲 (3755)
天山乌鲁木齐河源 1 号冰川区气溶胶水溶性离子变化特征及来源分析	岳晓英, 李忠勤, 张明军, 周平, 樊晋 (3764)
O ₃ /H ₂ O ₂ 氧化苯乙烯气体性能及机制	何觉聪, 黄倩茹, 叶杞宏, 罗雨薇, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (3772)
马尾松针叶组织稳定硫同位素地球化学特征及来源示踪	关晖, 肖化云, 朱仁果, 郑能建, 瞿玲露 (3777)
江西省表层土壤和苔藓硫含量及硫同位素组成对比研究	李男, 肖化云, 陈永忠, 周丹, 罗笠, 吴代敏 (3782)
辽河流域非点源污染空间特征遥感解析	王雪蕾, 蔡明勇, 钟部卿, 姚延娟, 殷守敬, 吴迪 (3788)
景观带尺度高寒区水文特征时空变化规律研究	杨永刚, 胡晋飞, 肖洪浪, 邹松兵, 尹振良 (3797)
金普湾海域表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征	游丽丽, 宗海波, 张淑芳, 尹国宇, 李涛, 侯立军 (3804)
崇明东滩湿地干湿交替过程脲酶活性变化初探	韩建刚, 曹雪 (3810)
FDA 水解酶分析法表征近海泥滩微生物活性	刘叶, 邹立, 刘陆, 高冬梅 (3818)
中国东北主要河流沉积物中多溴二苯醚的含量状况及生态风险分析	袁海峰, 成杭新, 赵传冬, 刘应汉, 杨柯, 李括, 彭敏, 刘飞 (3825)
深圳大鹏湾海域表层沉积物和生物体中多环芳烃残留及其风险评价	孙闰霞, 柯常亮, 谷阳光, 卢腾腾, 杜飞雁, 马胜伟, 林钦 (3832)
PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源	边璐, 李田, 侯娟 (3840)
三峡库区蓄水初期大宁河重金属食物链放大特征研究	余杨, 王雨春, 周怀东, 高博, 赵高峰 (3847)
小型封闭水体环境因子与叶绿素 a 的时空分布及相关性研究	李飞鹏, 张海平, 陈玲 (3854)
太湖氮、磷自净能力的实验与模型模拟	韩涛, 翟淑华, 胡维平, 张红举, 李钦钦 (3862)
湖泊疏浚方式对内源释放影响的模拟研究	陈超, 钟继承, 范成新, 孔明, 余居华 (3872)
水体/底泥生物基城市河道富营养化水体修复试验研究	周慧华, 宋晓光, 吴革, 谢鑫源 (3879)
底泥调控剂对感潮河涌沉积物中重金属的影响	区凤荏, 孙国萍, 许玫英 (3888)
区域水化学条件对淮南采煤沉陷区水域沉积物磷吸附特征的影响研究	易齐涛, 孙鹏飞, 谢凯, 曲喜杰, 王婷婷 (3894)
4 种人工湿地填料的 f ₂ 噬菌体吸附特性	陈迪, 郑祥, 魏源送, 杨勇 (3904)
稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究	纪莹雪, 王凤贺, 张帆, 张艳红, 王国祥, 顾中铸 (3912)
紫外辐射对腐殖酸化学稳定性影响机制研究	王文东, 周礼川, 丁真真, 王洪平, 孙学军 (3921)
基于石墨烯载体的铁基材料制备及除砷性能比较	朝木尔乐格, 冯流, 霍艳霞 (3927)
nTiO ₂ 在水中的分散沉降行为研究	陈金媛, 方金凤, 魏秀珍 (3933)
微生物-铁氧化物交互作用对黄土中砷活化迁移的影响	谢芸芸, 陈天虎, 周跃飞, 谢巧勤 (3940)
两性离子在聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜表面接枝改性的研究	周桂花, 肖峰, 肖萍, 王东升, 段晋明, 石健, 臧莉 (3945)
化粪池排口处土壤对典型农户生活污水氮素污染物的消减测算研究	周锋, 王文林, 王国祥, 马久远, 万寅婧, 唐晓燕, 梁斌, 季斌 (3954)
珠江三角洲典型集约化猪场废水污染特征及风险评价	李文英, 彭智平, 于俊红, 黄继川, 徐培智, 杨少海 (3963)
污泥堆肥草坪基质利用对草坪生长及土壤和水环境的影响	金树权, 周金波, 陈若霞, 林斌, 王德耀 (3969)
活性污泥絮体粒径分布与分形维数的影响因素	李振亮, 张代钧, 卢培利, 曾善文, 杨永浩 (3975)
不同恢复方式对硝化颗粒污泥活性的影响	郭秀丽, 高大文, 卢健聪 (3981)
生物陶粒反应器的氨自养反硝化研究	陈丹, 王弘宇, 宋敏, 杨开, 刘晨 (3986)
亚高山草甸土壤呼吸的空间异质性研究	严俊霞, 李君剑, 李洪建, 张义辉 (3992)
SiB3 模式对作物区 CO ₂ 通量的模拟研究	张庚军, 卢立新, 蒋玲梅, 蒋磊, Ian Baker (4000)
缙云山土地利用方式对土壤活性有机质及其碳库管理指数的影响	徐鹏, 江长胜, 郝庆菊, 祝滔 (4009)
典型农业城市街道灰尘重金属特征及其环境风险评价: 以许昌市为例	闫慧, 陈杰, 肖军 (4017)
苏州、无锡和南通道路灰尘中的多溴联苯醚和多氯联苯	史双昕, 董亮, 李玲玲, 张辉, 李斯明, 张天野, 黄业茹 (4024)
废旧汽车拆解区土壤中多环芳烃垂向分布特性	吴彦瑜, 胡小英, 洪鸿加, 彭晓春 (4031)
铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究	王旌, 罗启仕, 张长波, 谈亮, 李旭 (4036)
典型磺胺类抗生素在土柱中的淋溶规律研究	李曼, 陈卫平, 魏福祥, 焦文涛 (4042)
3 种金属氧化物纳米材料在不同土壤中迁移行为研究	方婧, 余博阳 (4050)
多孔介质中 NAPLs 流体毛细管指进形态及分形表征	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4058)
毛竹入侵对常绿阔叶林主要树种的化感作用研究	白尚斌, 周国模, 王懿祥, 梁倩倩, 陈娟, 程艳艳, 沈蕊 (4066)
珠江口典型水产养殖区抗生素抗性基因污染的初步研究	梁惜梅, 袁湘平, 施震 (4073)
江苏盐城地区水产品重金属含量与安全评价	刘洋, 付强, 高军, 徐网谷, 殷波, 曹亚乔, 秦卫华 (4081)
铜胁迫对不同基因型谷子幼苗基因组 DNA 多态性的影响	张义贤, 付亚萍, 肖志华, 张喜文, 李萍 (4090)
利用高通量测序对封存 CO ₂ 泄漏情景下土壤细菌的研究	田地, 马欣, 李玉娥, 查良松, 伍洋, 邹晓霞, 刘爽 (4096)
酸性矿山废水区域废矿石中真核生物多样性分析	李思远, 郝春博, 王丽华, 吕铮, 张丽娜, 刘莹, 冯传平 (4105)
十溴联苯醚降解菌的特性及功能蛋白初步分析	常晶晶, 尹华, 秦华明, 叶锦韶, 彭辉, 宋小飞 (4112)
硒对水稻吸收积累和转运锰、铁、磷和硒的影响	胡堂, 黄益宗, 黄艳超, 刘云霞, 梁建宏 (4119)
外源铁对不同番茄品种生理特性、镉积累及化学形态的影响	刘俊, 周坤, 徐卫红, 陈惠, 张明中, 江玲, 杨芸, 王崇力, 熊治庭 (4126)
电子废物排放持久性有毒污染物的控制政策分析	李力, 吕永龙, 王铁宇 (4132)
《环境科学》征稿简则 (3926) 《环境科学》征订启事 (4057) 信息 (3878, 3953, 3999, 4041)	

两性离子在聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面接枝改性的研究

周桂花^{1,2}, 肖峰², 肖萍², 王东升^{2*}, 段晋明¹, 石健³, 臧莉⁴

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 南通大学化工学院, 南通 226019; 4. 北京城市排水集团有限责任公司清河再生水厂, 北京 100192)

摘要: 为增强膜的亲水性, 提高抗污染能力, 采用原子转移自由基反应(ATRP), 将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)接枝到聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面; 再以硝酸铈铵(CAN)为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)为交联剂, 通过自由基聚合反应将两性离子单体 3-(甲基丙烯酰胺基)丙基-二甲基(3-硫代丙基)氢氧化铵内盐(MPDSA)成功接枝到膜表面. 采用全反射红外光谱仪(ATR-FTIR)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)以及接触角测定仪分析了改性前后膜表面性质及结构形态变化. 随接枝时间的增加, 接枝密度(GD)逐渐升高, 膜孔径变小, 孔隙率降低, 但同时膜表面亲水性明显增强. 通过牛血清蛋白(BSA)吸附及过滤实验, 检验 PVDF 膜改性前后的抗污染性能. 随着 GD 的增加, 在高浓度 BSA 溶液中膜表面吸附量明显减少. 当 GD 为 288.340 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 膜表面接触角(CA)降低最多, 由原膜的 77.2° 降至 41.7°, 且在 5 s 内降为 0, 通量恢复率高达 94.961%. 因此, 最佳接枝时间为 2 h, 此时接枝密度 288.340 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 则是最佳接枝密度.

关键词: PVDF 膜; 接枝改性; 亲水性; 抗污染能力; 通量恢复率; 通量比; 膜阻力

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)10-3945-09

Surface Modification of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane by Using the Zwitterionic Substance

ZHOU Gui-hua^{1,2}, XIAO Feng², XIAO Ping², WANG Dong-sheng², DUAN Jin-ming¹, SHI Jian³, ZANG Li⁴

(1. College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. School of Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China; 4. Qinghe Water Recycling Plant, Beijing City Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100192, China)

Abstract: In order to enhance the hydrophilicity of the membrane and improve the antifouling properties, poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (poly(HEMA)) was grafted to the surface of the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane by using the atom transfer radical polymerization (ATRP) method. After that, ceric ammonium nitrate (CAN) as the initiator, *N,N'*-methylene bisacrylamide as a cross-linking agent, a zwitterionic polymer, poly(3-(methacryloylamino) propyl-dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide) (poly(MPDSA)) were successfully grafted onto the membrane surface by radical polymerization reaction. Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and contact angle measuring were employed to analyze the property and the morphology of structures before and after the membrane surface-modification. The grafting density (GD) gradually increased, with the grafting time increasing, the pore size of the membrane became smaller, and the porosity decreased, but the surface hydrophilicity of membrane was significantly enhanced at the same time. The adsorption of bovine serum albumin (BSA) tests and filtration experiments were carried out to investigate anti-fouling performances of membrane before and after modification. With the GD increasing, the amount of adsorption on the film surface significantly reduced in the high-concentration BSA solution. The water contact angle (CA) decreased most, from 77.2° to 41.7° within 5 s to 0, and a flux recovery ratio up to 94.961%, when the GD reached 288.340 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Therefore, the optimal grafting time was 2 h, with the grafting density of 288.340 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Key words: PVDF membrane; graft modification; hydrophilicity; anti-pollution performance; flux recovery ratio; flux ratio; membrane resistance

天然有机物(NOM)是导致膜污染的首要因素^[1,2], 尤其是 SUVA 值低的中亲水性有机物(如蛋白质), 使膜通量急剧下降, 分离效果显著降低^[3~5]. 聚偏氟乙烯(PVDF)作为应用最为广泛的一种性能优良的膜材料^[6], 因其表面能低, 疏水性强, 易受污染, 使其快速发展受到限制^[7]. 膜的亲疏水性对其抗污染性能有重要影响^[8,9], 通过改善 PVDF 膜的亲

水性, 增强其抗污染性能, 降低膜在运行中的动力消

收稿日期: 2012-12-21; 修订日期: 2013-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51138008, 51008293, 51025830); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2011ZX07410-002, 2012ZX07408-001-05); 南通市重点实验平台项目(BM2010589)

作者简介: 周桂花(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水质科学与技术, E-mail: zghgh@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wdgs@rcees.ac.cn

耗成为当前研究的热点^[10,11].

在膜改性的方法中,表面接枝较为经济可行.目前,报道较多的接枝单体为丙烯酸、甲基丙烯酸羟基盐、丙烯酰胺等亲水性物质^[12,13].近年来,包含磷酸甜菜碱、硫代甜菜碱、羧基甜菜碱侧链的两性离子基团引起人们广泛关注^[14~17].这种基团正好具备有效抑制蛋白质吸附所必需的4点特性:①强亲水性;②氢键受体;③非氢键供体;④电中性^[11,12,18].

本实验以3-(甲基丙烯酰胺基)丙基-二甲基(3-硫代丙基)氢氧化铵内盐(MPDSA)为接枝单体(结构如图1)对PVDF膜进行表面改性.由于MPDSA与溶液中水分子间的氢键与静电作用,会在膜表面锁住大量水分子,形成一层水和层^[19].因此,利用其改性,既能不改变膜内部组织结构,又可以提高聚偏氟乙烯(PVDF)膜的亲水性,减少蛋白质等有机物对它的污染.

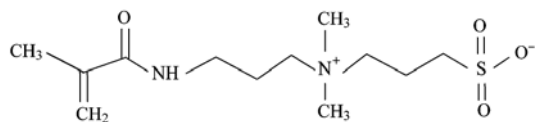


图1 MPDSA离子单体结构

Fig. 1 Structure of zwitterionic monomer MPDSA

1 材料与方法

1.1 实验材料

PVDF微滤膜(0.15 μm,北京清大膜科膜技术

有限公司),丙酮,氯化铜(CuCl_2),抗坏血酸,无水乙醇,硝酸铈铵(CAN), N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA),硝酸(HNO_3),甲醇,磷酸盐(PBS)缓冲液(pH值 7.4 ± 0.2 ,磷酸二氢钠,磷酸氢二钠,)均为国药集团化学试剂有限公司试剂,精度为分析纯,3-(甲基丙烯酰胺基)丙基-二甲基(3-硫代丙基)氢氧化铵内盐(MPDSA, 96%, Sigma-adrich公司),甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA, 97%, Alfa Aesar公司),五甲基二乙烯三胺(PMDETA, 98%, Alfa Aesar公司),牛血清蛋白(BSA, 纯度 $> 96\%$, Genview公司).

1.2 实验方法

1.2.1 基本原理

本实验对膜表面的接枝改性是通过两步完成的(如图2).首先,利用原子转移自由基反应(ATRP)将HEMA接枝到膜表面,为后续反应提供大量羟基.然后,再以CAN为引发剂,MBAA为交联剂,进一步使MPDSA接枝聚合到膜表面,从而完成对膜的接枝改性. MPDSA可以接枝到膜表面的反应基础是膜表面的羟基可以与MPDSA的双键发生自由基聚合反应^[20].在此反应中,作为引发剂的CAN,由于电子转移,黏附在膜表面的 Ce^{4+} 转化为 Ce^{3+} ,在膜表面生成自由基,引发MPDSA单体中的乙烯基团与自由基发生反应.

1.2.2 MPDSA接枝方法

将膜片裁成直径为4.70 cm的圆片,为去除膜表面杂质,用丙酮浸泡12 h,再用去离子水将其彻底

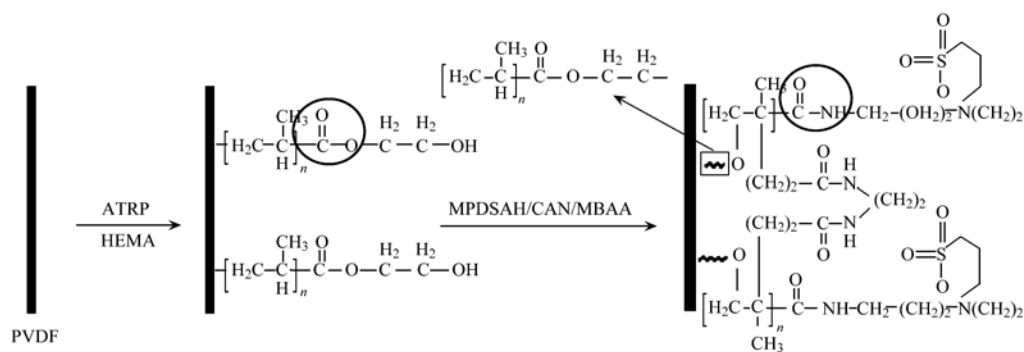


图2 接枝聚合反应机制

Fig. 2 Mechanism of grafting copolymerization

清洗干净.

第一步:在40℃下,将PVDF膜鼓风干燥24 h备用.将PVDF膜浸入甲醇溶液1 min后,取出,放入一干燥烧杯,在氮气保护下,依次加入7.47 mL HEMA,30.80 mg CuCl_2 ,46 μL PMDETA,43 mL 去

离子水.反应30 min后,加入2.40 mL($0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)抗坏血酸,在40℃共聚反应6 h,抗坏血酸溶液是经过脱氧处理的.反应完后,在40℃下,先用乙醇清洗24 h,再用去离子水清洗24 h,最后鼓风干燥48 h.

第二步:分别取0.2312 g MBAA, 4 mL 0.07 mol·L⁻¹ CAN 溶液, 4 mL 0.60 mol·L⁻¹ HNO₃, 1.22 mL 3% MPDSAH 溶液加入 50 mL 容量瓶, 定容, 混匀. 将混合液移入烧杯, 放入膜片, 通入氮气脱氧 30 min, 密封, 在 40℃ 下分别反应 1、2、3、4、5 h. 反应完后, 首先用乙醇/PBS 缓冲液 (pH 7.4 ± 0.02, 体积比 1/9) 的混合溶液清洗 24 h, 再用去离子水清洗 48 h (每 24 h 换一次去离子水), 清洗完后再用 40℃ 鼓风干燥 24 h.

$$GD = \frac{(W - W_0)}{A} \quad (1)$$

式中, GD 为接枝密度, μg·cm⁻²; W₀ 和 W 分别为接枝前后的膜片重量, μg; A 为膜片面积, cm².

1.3 膜的表面物化性质分析

PVDF 膜接枝前后表面官能团及元素组成变化由 ATR-FTIR (全反射傅里叶红外光谱, 型号 Nicolet 8700, Thermo Fisher Scientific 公司) 和 XPS (X 射线光电子能谱仪, Axis Ultra, Kratos Analytical 公司) 表征. 膜表面形态特征, 孔径变化通过 SEM (扫描电子显微镜, LEO-1530, 德国里奥电镜有限公司) 在高真空状态下进行观测. 膜表面亲疏水性通过接触角测定仪 (OCA20, 北京东方德菲仪器有限公司) 测定的接触角表征.

1.4 蛋白质吸附实验

首先, 将 BSA 溶解于 0.1 mol·L⁻¹ 的 PBS 缓冲液, 制得 1 000 mg·L⁻¹ 的 BSA 标准溶液. 然后取适量体积的标准溶液逐级依次配制 1 000、750、625、500、375、250、125 mg·L⁻¹ 的溶液. 以 0.1 mol·L⁻¹ 的 PBS 缓冲液为参比, 在 280 nm 波长处测得紫外吸光度. 以吸光度为横坐标, BSA 溶液浓度为纵坐标, 制得标准曲线.

取适量 BSA 标准溶液, 稀释成 100、50 和 10 mg·L⁻¹. 各取 10 mL 至不同样品瓶, 取 2 cm² (1 cm × 2 cm) 膜片置于溶液中, 25℃ 下恒温振荡吸附 24 h. 吸附完成, 取出膜片, 检测剩余 BSA 溶液紫外吸光度. 参照 BSA 标准曲线, 计算膜的吸附量 Q (mg·cm⁻²).

$$Q = \frac{(c_0 - c_1) \times V}{A} \quad (2)$$

式中, Q 为膜的吸附量, mg·cm⁻²; c₀ 为吸附前 BSA 溶液浓度, mg·L⁻¹; c₁ 为吸附后 BSA 溶液剩余浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; A 为膜片面积, cm².

1.5 过滤实验

以 BSA 作为污染代表物质来检验膜改性前后

抗污染性能变化. 将样品膜用无水乙醇润湿, 15 kPa 压力下预压 5 min, 然后在 10 kPa 压力下过滤 40 min 直至纯水通量稳定, 记为 J_{v,0} [L·(m²·h)⁻¹]. 后以 10 mg·L⁻¹ BSA 磷酸盐缓冲液过滤 2 h, 直至通量稳定, 记为 J_{p,1} [L·(m²·h)⁻¹]. 最后用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液清洗 30 min, 并用去离子水彻底清洗, 再次测定纯水通量, 记为 J_{v,1} [L·(m²·h)⁻¹].

$$J_{v,i}(J_{p,i}) = \frac{V_i}{A \times \nabla t} \quad (i = 0, 1) \quad (3)$$

式中, V_i 为透过膜滤液体积, L; A 为膜面积, m²; ∇t 为过滤时间, h.

$$FR = \frac{J_p}{J_{v,0}} \quad (4)$$

式中, FR 为通量比; J_p 为 BSA 溶液瞬时膜通量, L·(m²·h)⁻¹; J_{v,0} 为膜稳定纯水通量, L·(m²·h)⁻¹.

$$RFR = \frac{J_{v,1}}{J_{v,0}} \times 100\% \quad (5)$$

式中, RFR 为通量恢复率; J_{v,1} 为清洗后膜纯水通量, L·(m²·h)⁻¹.

通量恢复率和蛋白质总污染率可用来表征样品膜的抗污染性能. 通量损失是由可逆污染和不可逆污染引起的, 计算公式如下:

$$RF = \left(\frac{J_{v,1} - J_{p,1}}{J_{v,0}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

式中, RF 为可逆污染率.

$$IRF = \left(1 - \frac{J_{v,1}}{J_{v,0}} \right) \times 100\% \quad (7)$$

式中, IRF 为不可逆污染率.

随着过滤的进行, 膜通量下降, 原因可能为孔阻塞、吸附、浓差极化或凝胶层的形成, 把这归结为膜污染总阻力 R_z. 另外膜本身也有阻力, 记为 R_m. 根据 Darcy 定律可得:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_z)} \quad (8)$$

式中, J_v 为膜通量, L·(m²·h)⁻¹; ΔP 为跨膜压差, Pa; μ 为溶液的黏度, Pa·s.

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \times J_{v,0}} \quad (9)$$

$$R_z = \frac{\Delta P}{\mu_w J_{p,1}} - R_m \quad (10)$$

式中, J_{p,1} 为 BSA 溶液稳定通量, L·(m²·h)⁻¹; μ_w 为 BSA 溶液黏度, Pa·s.

$$R_{ir} = \frac{\Delta P}{\mu J_{v,1}} - R_m \quad (11)$$

式中, R_{ir} 为膜污染不可逆阻力, m^{-1} ; $J_{v,1}$ 为清洗后膜纯水通量, $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 膜的表观变化特征

膜表面接枝密度大小与反应时间关系如表 1 所示, 随反应时间的增加, 接枝密度逐渐升高. 如图 3 所示, 经改性, 膜表面形态由网状结构转变为蓬松的

层状结构, 接枝单体在膜表面呈枝状生长, 表面粗糙度增加. 与此同时, 膜表面孔径变小, 孔隙率降低. 当接枝密度达到 $478.644 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表面膜孔几乎完全被覆盖.

2.2 接枝改性对膜表面化学特性的影响

2.2.1 ATR-FTIR 分析

采用 ATR-FTIR 对接枝前后 PVDF 膜表面官能团的变化进行了分析(图4), 并与 MPDSAH 物质本

表 1 接枝密度随时间的变化
Table 1 Changes of grafting density with time

反应时间/h	1	2	3	4	5
接枝密度/ $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	92.269	288.340	392.142	478.644	582.446

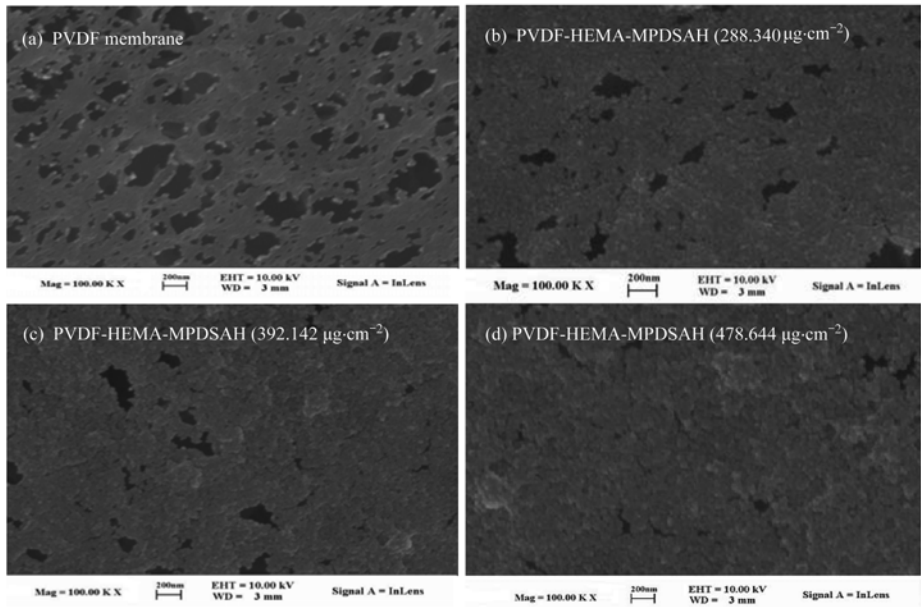


图 3 PVDF 膜接枝前后 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PVDF membrane before and after grafting

身 ATR-FTIR 谱图(图 5)进行了对比. 结果发现, 第一步接枝完成后, 在 1659 cm^{-1} 和 1735 cm^{-1} 波数处出现 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{O}-$ 吸收峰, 这一新峰的出现归结于 HEMA 里存在羧基. 第二步反应完成后, 在 1036 、 1659 、 1530 cm^{-1} 处出现 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-$ 振动吸收峰, 而且随着接枝密度的增加, 峰响应值强度增加. 这些是存在于 MPDSAH 上的特征基团, 由此初步推断 MPDSAH 已成功接枝在膜的表面.

2.2.2 XPS 分析

为进一步探讨膜表面的化学组成, 利用 XPS 对接枝前后 PVDF 膜表面元素状态及组成进行了分析, 如图 6 所示. 经对比发现, 原膜主要在 286 eV 、

687 eV 附近范围有 C、F 元素特征峰, 在 400 eV 、 531 eV 范围内出现了强度较弱的 N、O 元素特征峰, 这可能是 N_2 、 O_2 对测试有一定影响或膜本身含有一定杂质造成的. 第一步反应后, O 元素特征峰显著增强. $\text{O}1\text{s}$ 结合能主要在 $(533 \pm 2) \text{ eV}$ 范围内, 其中 531.85 eV 处的 $\text{O}1\text{s}$ 为 $\text{C}-\text{OH}$ 中羟基所含氧, 533.05 eV 处的 $\text{O}1\text{s}$ 为酯基 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) 中的氧, 而 529.79 eV 处小部分的 $\text{O}1\text{s}$ 为金属氧化物中的氧, 这可能是因反应物中含有 Cu^{2+} , 形成水合物或者氧化铜 (CuO) 被包裹在接枝层中得以存留造成的. 在 $\text{O}1\text{s}$ 的峰面积中, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 与 $\text{C}-\text{OH}$ 的峰面积分别占 49.41% 及 45.03% , 二者均是 HEMA 中的特征官能团. 由此推断通过原子转移自由基反应, 在膜

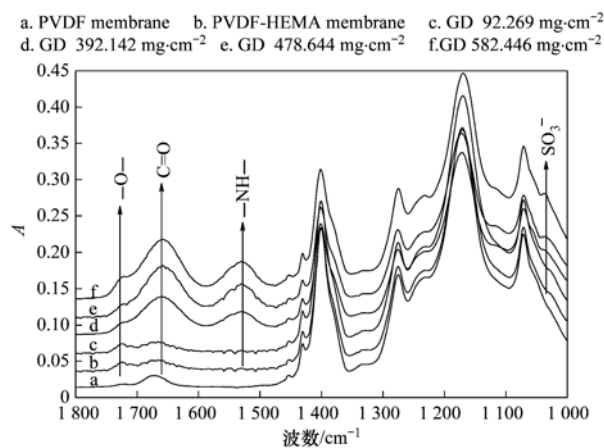


图4 PVDF原膜及接枝后的 ATR-FTIR 谱图

Fig. 4 ATR-FTIR spectra of original and grafted PVDF membrane

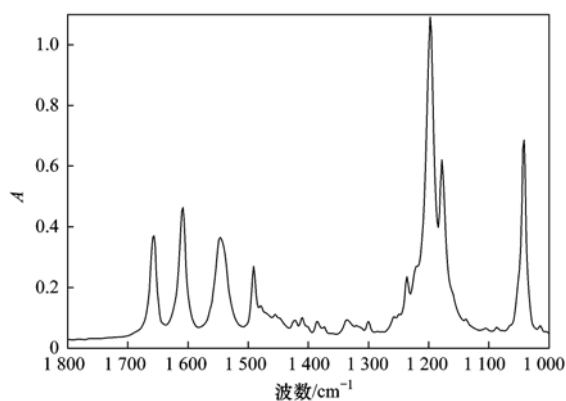


图5 MPDSAH 的 ATR-FTIR 谱图

Fig. 5 ATR-FTIR spectrum of MPDSAH

的表面已形成 HEMA 接枝. 第二步反应完成后, N、O 元素特征峰强度显著增强, 并且在 231 eV 和 167 eV 处分别出现了 S1s 与 S2p 特征峰. 结合 FTIR 分析结果, 可以推断 MPDSAH 单体已成功接枝在膜表面.

2.3 膜表面亲疏水性变化——接触角的测定

亲疏水性对膜通量及抗污染性有重要影响, 是表征膜性能的重要参数. 通过膜静态接触角以及接触角随时间变化的快慢可以判断膜的亲水性能. 图 7 为接枝密度为 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的接触角, 其

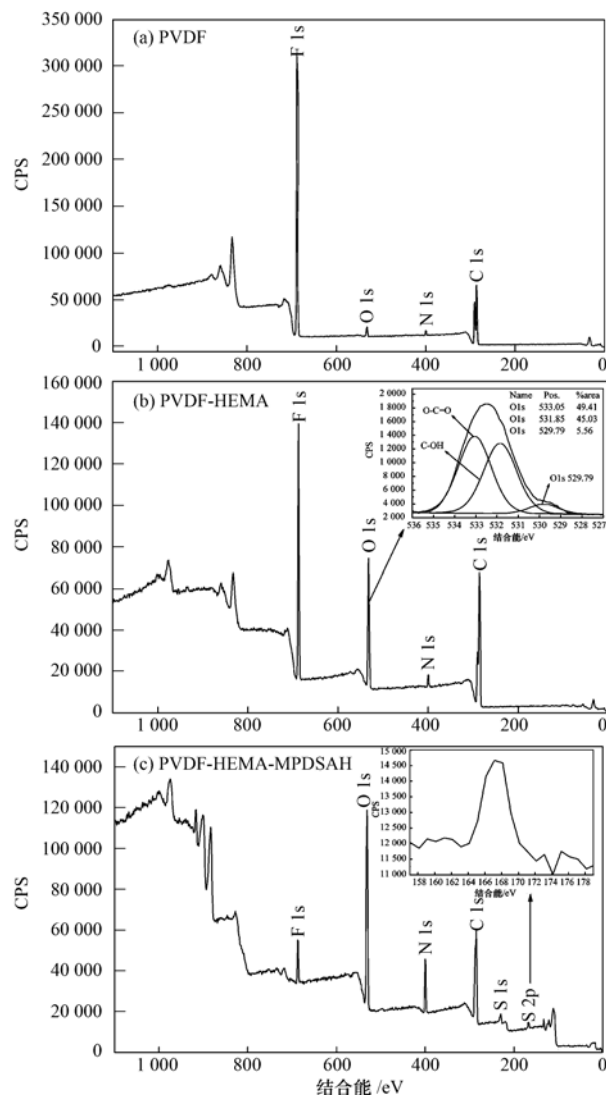


图6 PVDF原膜及接枝后 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of PVDF membrane before and after modification

他接枝密度接触角也都有所降低. 如图 7 所示, 膜表面静态接触角由大到小依次为 PVDF 原膜 (77.2°) > PVDF-HEMA (67.7°) > PVDF-HEMA-MPDSAH (41.7°).

亲水性越好, 接触角下降越快, 反之, 则越慢^[21]. 当接枝密度为 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 接触角为 41.7° , 并且在 5 s 内迅速降为 0 (图 8). 而 PVDF

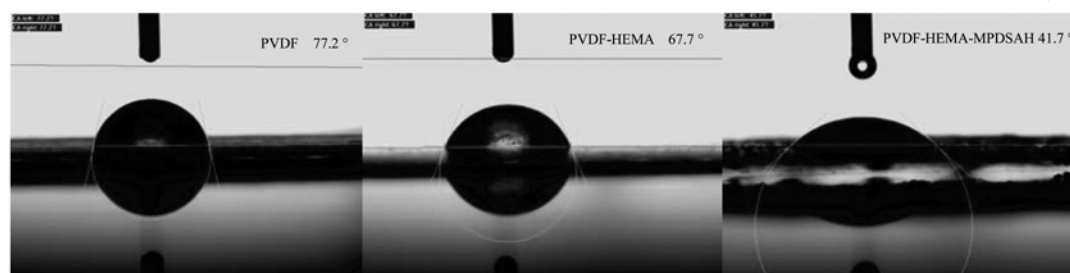
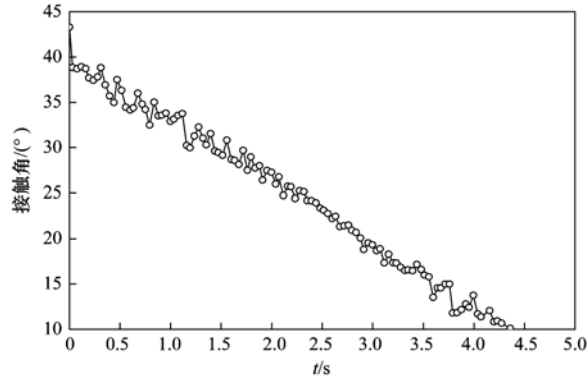


图7 PVDF膜改性前后静态接触角

Fig. 7 Static contact angle of PVDF membrane before and after modification

原膜和 PVDF-HEMA 膜接触角在较长时间内没有明显变化. 由此,从 PVDF-HEMA-MPDSAH 膜接触角降低的程度及其随时间下降的速度可推断,MPDSAH 已成功接枝到膜表面,膜表面亲水性显著增强.



接枝密度 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 接触角为 41.7°

图 8 改性后接触角随时间的变化

Fig. 8 Changes of contact angle with time after modification

2.4 BSA 在膜表面的吸附情况

有机物在膜表面的吸附通常被认为是影响膜污染的重要因素. 在本实验中,将蛋白质作为一种代表性有机污染物,通过比较它在膜表面的吸附量来说明膜的抗污染性能(图 9). 在较高浓度($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 BSA 溶液中,随着接枝密度的增加,BSA 在膜表面的吸附量逐渐降低. 在 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中这种变化趋势渐缓,而在 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液中,吸附量随接枝密度的增加反而有升高的趋势. 由此可以看出,增加膜表面的亲水性,对于较高浓度范围的 BSA 溶液,膜的抗吸附污染性能增强效果明显,而对于较低浓度的 BSA 溶液,没有明显增强趋势.

2.5 过滤实验结果

膜通量、通量恢复率是表征膜性能的重要参

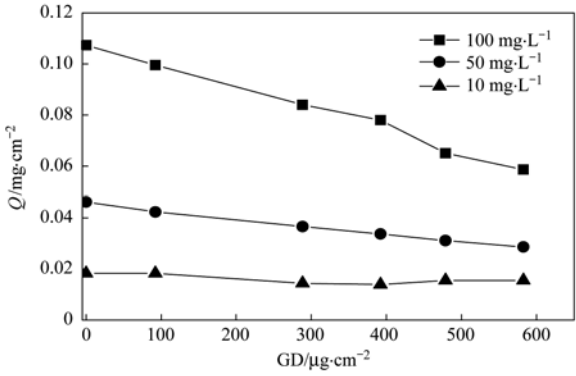


图 9 在不同浓度溶液中 BSA 吸附量随膜表面接枝密度的变化

Fig. 9 Changes of BSA adsorption amount of membrane surface with grafting density in different concentration solutions

数. PVDF 膜接枝前后瞬时通量及通量恢复率如图 10 及表 2 所示. 经改性, PVDF 膜纯水通量下降,而通量恢复率相比原膜有所提高. 当接枝密度为 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,虽然纯水通量有大幅度降低,通量恢复率却高达 94.961% . 为了更清楚地分析改性前后膜污染过程的变化,利用通量比($J_p/J_{v,0}$)随时间的变化进行了深入分析(图 11). 随着接枝密度的增加, $J_p/J_{v,0}$ 初始值升高,而且随时间增加而降低的趋势变缓. 即与膜纯水通量相比, BSA 溶液通量降低的速度变慢,而且降幅较小.

由表 2 数据显示可知,经过改性,随着接枝密度的增加,初始通量比由原膜的 0.342 增加至 0.837 , 稳定通量比由 0.081 增加至 0.222 , 另外,通量比随时间增加而下降的速度也变慢(如图 10). 由此可知,经改性, BSA 溶液通量相比膜纯水通量降低的程度减小,也就是说,膜的耐污染性提高. 但当接枝密度增加至 $392.142 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,虽然初始通量比有较大提高,但通量比随时间下降速度也加快(图 11).

表 2 初始通量比、通量恢复率随接枝密度的变化¹⁾

Table 2 Flux recovery ratio with grafting density changes

膜过滤参数	原膜	改性 1	改性 2	改性 3
纯水通量 $J_{v,0}/\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	1 112.149	665.893	185.478	46.917
BSA 溶液初始通量 $J_{p,0}/\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	380.090	226.641	81.151	39.255
初始通量比($J_{p,0}/J_{v,0}$)	0.342	0.340	0.438	0.837
BSA 溶液稳定通量 $J_{p,1}/\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	90.176	94.534	29.407	10.397
稳定通量比($J_{p,1}/J_{v,0}$)	0.081	0.142	0.159	0.222
清洗后纯水通量 $J_{v,1}/\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	302.335	200.298	176.131	27.416
通量恢复率(RFR)/%	27.184	30.080	94.961	58.435

1) 改性 1 接枝密度为 $92.269 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 改性 2 接枝密度为 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 改性 3 接枝密度 $392.142 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$

随着接枝密度的增加,膜纯水通量有一定下降,但通量恢复率有所增加(图 10 和表 2). 当接枝密

度为 $92.269 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,纯水通量及通量恢复率与原膜差别不大. 而且膜纯水通量随过滤时间下降的

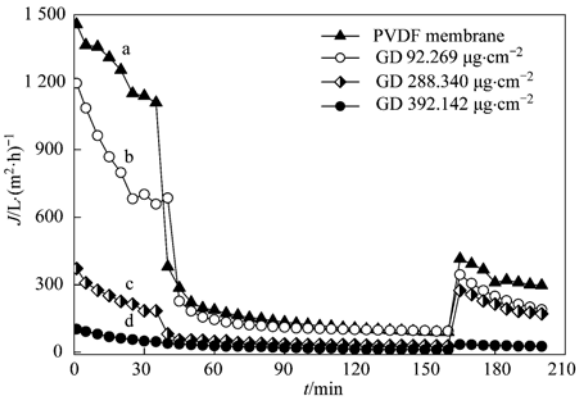


图 10 膜通量随接枝密度和时间的变化

Fig. 10 Flux of membrane changes with grafting density and time

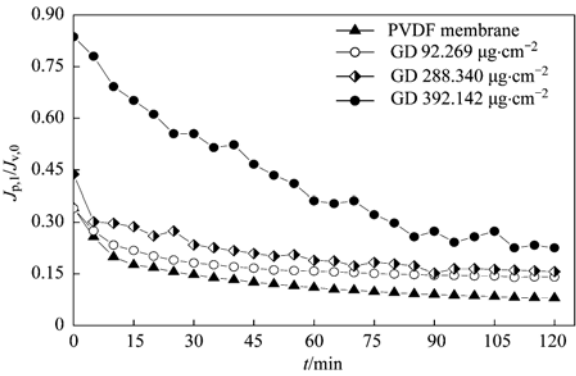


图 11 通量比($J_{p,1}/J_{v,0}$) 随时间的变化

Fig. 11 Changes of flux ratio ($J_{p,1}/J_{v,0}$) over time

速度及降幅较大,不易稳定.而在接枝密度为 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 10 中 c 曲线) 时,膜纯水通量与原膜相比降幅增大,但通量恢复率大大提高.此外,由纯水通量随时间变化的趋势可知,纯水通量较易稳定.由图 10 中 d 曲线的变化可看出,接枝密度为 $392.142 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,纯水通量下降幅度较多,通量恢复率也不如接枝密度为 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时高

(表 2). 由此推断膜的最佳接枝反应时间大约为 2 h, 最长不超过 3 h. 原膜和接枝密度较小时通量恢复率低可能是因其膜孔径较大,在过滤过程中,污染物容易进入膜孔,并黏附在膜孔内壁,使膜孔变小,进而堵塞膜孔,同时,污染物在膜表面迅速沉积,形成较厚且紧密黏附的滤饼层,致使通量下降,而在膜清洗的过程中只能清洗掉表面部分污染物. 而经过改性,膜孔径,孔隙率均降低,污染物进入膜孔内部的几率减小. 污染物更可能附着在膜表面或者接枝单体上,形成松软的污染层,在清洗过程中比较容易除去,因此通量恢复率相对未改性的原膜而言较高.

影响膜通量的因素既多又复杂,概括主要有两个方面,一是溶液特性,如分子量、粒径等;二是膜本身特性,如亲疏水性、孔径大小、孔隙率等,对膜的运行均有影响. Crozes 等^[22] 的研究表明,小分子有机物,尤其是尺寸远小于膜孔径的有机物,是造成膜污染的主要因素. 但也有研究表明,造成膜通量下降的主要为部分大分子有机物^[23,24]. 至今,有关有机物分子量大小对膜通量的影响没有一致结论. 同时,针对有机物的亲疏水性对通量的影响也存在争论. 文献[25~28]认为亲水性物质易造成膜污染,是影响通量的主要物质. 文献[29]的研究认为造成膜通量下降的主要是疏水性物质,亲水性物质影响较小. 而胡孟柳等^[30] 的研究表明,中亲性与强疏水性物质是造成不可逆污染从而导致通量下降的主要物质. 由此可见,要增长膜的使用寿命,提高其运行效率,不能只针对膜的特性,而是需要全方位地思考与探索,从而找到最佳切入点,这是一个长期而复杂的过程,还有待进一步探索研究.

为进一步探索改性前后 PVDF 膜抗污染性能的变化,对膜阻力进行了分析,如表 3 所示. 随着接枝密度的增加,总的膜阻力 R 以及膜污染阻力 R_z 均增

表 3 膜阻力随接枝密度的变化¹⁾

Table 3 Changes of membrane resistance with grafting density

膜阻力参数	原膜	改性 1	改性 2	改性 3
总的膜阻力 $R/\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$	12 490.951	11 915.073	38 303.652	108 337.401
膜本身阻力 $R_m/\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$	993.492	1 659.293	5 957.111	23 550.480
膜污染总阻力 $R_z/\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$	11 497.464	10 255.772	32 346.541	84 786.903
$R_z/R/\%$	92.046	86.074	84.448	78.262
清洗过后膜阻力 $R'/\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$	3 654.587	5 516.352	6 273.245	40 301.092
不可逆污染阻力 $R_{ir}/\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$	2 661.095	3 857.059	316.134	16 750.611
$R_{ir}/R_z/\%$	23.145	37.609	0.977	19.756

1) 水温: $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 时, 纯水黏度 μ 为 $9.0505 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, BSA 溶液黏度 μ_w 为 $8.878 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$; 改性 1 接枝密度为 $92.269 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 改性 2 接枝密度为 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 改性 3 接枝密度 $392.142 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$

加. 不论改性前后, R_z 在总的膜阻力中都占有较大比重. 随着接枝密度的增加, R_z/R 和 R_{ir}/R_z 比值都

有所降低, 也就是说由膜污染阻力导致的通量下降所占比重降低. 在接枝密度为 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,

R_w/R_z 比值最小,则这时膜的抗污染性能最好.这与膜通量恢复率分析的结果一致.因此,在本实验范围内,最佳接枝时间为 2 h,此时的接枝密度是最佳的,且膜抗污染性能最好.

3 结论

(1)随着接枝时间的增加,PVDF 膜表面接枝密度也随之增加.接枝后,膜表面孔径变小,孔隙率有所降低,但膜表面亲水性显著增强,抗污染性大大提高.

(2)通过 BSA 的吸附和过滤实验发现,随着接枝密度的增加,膜表面抗 BSA 吸附污染性能提高.在高浓度 BSA 溶液中,膜表面吸附量减少更为明显.随接枝密度的增加,膜纯水通量下降,但更容易稳定,且 BSA 对膜表面污染的速度降低,在相同时间内,与膜纯水通量相比,BSA 溶液通量降低幅度减少.同时,不可逆污染比重下降,膜的通量恢复率明显提高.由此说明,经过 MPDSAH 改性,可以增强膜的抗污染性能.

(3)当接枝时间为 2 h 时,接枝密度 $288.340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为最佳接枝密度,此时由蛋白污染造成的阻力相对最小,通量恢复率较高,抗污染性能最好.

参考文献:

- [1] 周贤娇,董秉直.不同组分的有机物对膜过滤通量下降的影响[J].环境科学,2009,30(2):432-438.
- [2] Zhang W, Zhang X J, Li Y H, *et al.* Membrane flux dynamics in the submerged ultrafiltration hybrid treatment process during particle and natural organic matter removal[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(12): 1970-1976.
- [3] Kimura K, Hane Y, Watanabe Y, *et al.* Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water[J]. Water Research, 2004, 38(14-15):3431-3441.
- [4] Cho W K, Kong B, Choi I S. Highly efficient non-biofouling coating of zwitterionic polymers: Poly((3-(methacryloylamino)propyl)-dimethyl(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide)[J]. Langmuir, 2007, 23(10):5678-5682.
- [5] 辛凯,马永恒,董秉直.不同有机物组分对膜污染影响的中试研究[J].城镇给排水,2011,37(1):123-130.
- [6] 李璟.聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜在水处理中的应用[J].纺织科技进展,2005,(1):39-41.
- [7] Meng J Q, Chen C L, Huang L P, *et al.* Surface modification of PVDF membrane via AGET ATRP directly from the membrane surface[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14):6282-6290.
- [8] Chang I S, Lee C H, Ahn K H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system: The effect of floc structure on membrane fouling[J]. Separation Science and Technology, 1999, 34(9):1743-1758.
- [9] Futamura O, Katoh M, Takeuchi K. Organic waste water treatment by activated sludge process using integrated type membrane separation[J]. Desalination, 1994, 98(1-3):17-25.
- [10] Hashim N A, Liu F, Li K. A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF membranes from an amphiphilic graft copolymer[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 345(1-2):134-141.
- [11] Chang Y, Chang W J, Shih Y J, *et al.* Zwitterionic sulfobetaine-grafted poly(vinylidene fluoride) membrane with highly effective blood compatibility via atmospheric plasma-induced surface copolymerization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(4):1228-1237.
- [12] Ostuni E, Chapman R G, Holmlin R E, *et al.* A survey of structure-property relationships of surfaces that resist the adsorption of protein[J]. Langmuir, 2001, 17(18):5605-5620.
- [13] Chapman R G, Ostuni E, Takayama S, *et al.* Surveying for surfaces that resist the adsorption of proteins[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(34):8303-8304.
- [14] Yi Z, Zhu L P, Xu Y Y, *et al.* Surface zwitterionization of poly(vinylidene fluoride) porous membranes by post-reaction of the amphiphilic precursor[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 385-386:57-66.
- [15] Yang Y F, Li Y, Li Q L, *et al.* Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by grafting zwitterionic polymer for anti-biofouling[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 362(1-2):255-264.
- [16] Yu H J, Cao Y M, Kang G D, *et al.* Enhancing antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by grafting zwitterionic copolymer via UV-initiated polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 342(1-2):6-13.
- [17] Iwasaki Y, Ishihara K. Phosphorylcholine-containing polymers for biomedical applications[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 381(3):534-546.
- [18] Ostuni E, Chapman R G, Liang M N, *et al.* Self-assembled monolayers that resist the adsorption of proteins and the adhesion of bacterial and mammalian cells[J]. Langmuir, 2001, 17(20):6336-6343.
- [19] Yuan J, Mao C, Zhou J, *et al.* Chemical grafting of sulfobetaine onto poly(ether urethane) surface for improving blood compatibility[J]. Polymer International, 2003, 52(12):1869-1875.
- [20] Moad G, Solomon D H. The Chemistry of Radical Polymerization[M]. Amsterdam: Elsevier Science Limited, 2006. 139-145.
- [21] Li J F, Xu Z L, Yang H, *et al.* Effect of TiO_2 nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(9):4725-4732.
- [22] Crozes G, Anselme C, Malleval J. Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 84(1-2):61-77.

- [23] 董秉直, 曹达文. 膜技术应用于净水处理的研究和现状[J]. 给水排水, 1999, **25**(1):28-32.
- [24] 张海丰, 孙宝盛, 赵新华等. 溶解性微生物产物对浸没式膜生物反应器运行的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 82-86.
- [25] Carroll T, King S, Gray S R, *et al.* The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment [J]. Water Research, 2000, **34**(11):2861-2868.
- [26] Fan L H, Harris J L, Roddick F A, *et al.* Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes[J]. Water Research, 2001, **35**(18): 4455-4463.
- [27] Huang H O, Schwab K, Jacangelo J G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(9): 3011-3019.
- [28] Cho J, Gary A, John P. Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes [J]. Water Research, 1999, **33**(11): 2517-2526.
- [29] Nilson J A, DiGiano F A. Influence of NOM composition on nanofiltration[J]. American Water Works Association, 1996, **88**(5):53-66.
- [30] 胡孟柳, 林洁, 许光红, 等. 天然有机物的相对分子质量分布及亲疏水性对微滤膜组合工艺中膜污染的影响[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 169-176.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2012 年 12 月 7 日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2011 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示 2011 年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术、安全科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分 81.2,排名第一,总被引频次5 359,影响因子 0.956.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系,计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等),采用层次分析法确定重要指标的权重,分学科对每种期刊进行综合评定,计算出每个期刊的综合评价总分. 这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异,使科技期刊可以进行跨学科比较. 根据发布的统计结果,2011 年度《环境科学》综合评价总分 81.2,在被统计的 1998 种核心期刊中名列第 41 位,在被统计的 37 种环境科学技术、安全科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Stable Carbon Isotopic Composition in PM _{2.5} in Nanjing Region	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (3727)
Distribution and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Atmospheric Particle in Taiyuan, China	HU Dong-mei, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (3733)
Study on Influence of Traffic and Meteorological Factors on Inhalable Particle Matters of Different Size	LUO Na-na, ZHAO Wen-ji, YAN Xing, <i>et al.</i> (3741)
Particle Emission Characteristics of Diesel Bus Fueled with Bio-diesel	LOU Di-ming, CHEN Feng, HU Zhi-yuan, <i>et al.</i> (3749)
Characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ in Precipitation and Water Vapor Sources in Lanzhou City and Its Surrounding Area	CHEN Fen-li, ZHANG Ming-jun, MA Qian, <i>et al.</i> (3755)
Characteristics and Sources of Soluble Ions in Aerosols from Glacier No. 1 at the Headwater of Urumqi River, Tianshan Mountains, China	YUE Xiao-ying, LI Zhong-qin, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i> (3764)
Mechanism and Performance of Styrene Oxidation by O ₃ /H ₂ O ₂	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, YE Qi-hong, <i>et al.</i> (3772)
Sulfur Isotopic Signatures in Leaves of <i>Pinus massoniana</i> Lamb. and Source Apportionment	GUAN Hui, XIAO Hua-yun, ZHU Ren-guo, <i>et al.</i> (3777)
Comparisons of Sulfur Contents and Isotopes Between Mosses and Surface Soils in Jiangxi Province	LI Nan, XIAO Hua-yun, CHEN Yong-zhong, <i>et al.</i> (3782)
Research on Spatial Characteristic of Non-point Source Pollution in Liaohe River Basin	WANG Xue-lei, CAI Ming-yong, ZHONG Bu-qing, <i>et al.</i> (3788)
Spatial and Temporal Variations of Hydrological Characteristic on the Landscape Zone Scale in Alpine Cold Region	YANG Yong-gang, HU Jin-fei, XIAO Hong-lang, <i>et al.</i> (3797)
Distribution of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of Jinpu Bay	YOU Li-li, ZONG Hai-bo, ZHANG Shu-fang, <i>et al.</i> (3804)
Effects of Drying-Rewetting Alternation on Urease Activity in Chongming East Intertidal Flat; Results of a Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (3810)
Characterization of Microbial Activities in Marine Mudflat Sediment Using FDA Hydrolase Analysis	LIU Ye, ZOU Li, LIU Lu, <i>et al.</i> (3818)
Analysis of Ecological Risk and the Content Situation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments from Northeast China River Basin	NIE Hai-feng, CHENG Hang-xin, ZHAO Chuan-dong, <i>et al.</i> (3825)
Residues and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments and Marine Organisms from Dapeng Bay, Shenzhen	SUN Run-xia, KE Chang-liang, GU Yang-guang, <i>et al.</i> (3832)
Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Two Mathematical Models for Runoff of the Shanghai Elevated Inner Highway, China	BIAN Lu, LI Tian, HOU Juan (3840)
Biomagnification of Heavy Metals in the Aquatic Food Chain in Daning River of the Three Gorges Reservoir During Initial Impoundment	YU Yang, WANG Yu-chun, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3847)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Chlorophyll-a and Their Correlation Analysis in a Small Enclosed Lake	LI Fei-peng, ZHANG Hai-ping, CHEN Ling (3854)
Experiment and Model Simulation of Self-Purification Capacity of Nitrogen and Phosphorus in Lake Taihu	HAN Tao, ZHAI Shu-hua, HU Wei-ping, <i>et al.</i> (3862)
Simulation Research on the Release of Internal Nutrients Affected by Different Dredging Methods in Lake	CHEN Chao, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (3872)
Research of Urban Eutrophic Water Repair by Water/Sediment Biological Bases	ZHOU Hui-hua, SONG Xiao-guang, WU Ge, <i>et al.</i> (3879)
Effects of Regulatory Agent on the Heavy Metal Stability in Tidal Sediments	OU Feng-zhuang, SUN Guo-ping, XU Mei-ying (3888)
Impact of Regional Water Chemistry on the Phosphorus Isothermal Adsorption of the Sediments in Three Subsidence Waters of the Huainan Mine Areas	YI Qi-tao, SUN Peng-fei, XIE Kai, <i>et al.</i> (3894)
Adsorption Characteristics of f2 Bacteriophages by Four Substrates in Constructed Wetland	CHEN Di, ZHENG Xiang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3904)
Adsorption Characteristics of the Antibiotic Sulfanilamide onto Rice Husk Ash	Ji Ying-xue, WANG Feng-he, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3912)
Study on the Stability Variation Mechanism of Humic Acid Water Solution After Radiated by the UV Light	WANG Wen-dong, ZHOU Li-chuan, DING Zhen-zhen, <i>et al.</i> (3921)
Comparison of As Removal Performance by Graphene/Iron-Based Material	Chaomuerlege, FENG Liu, HUO Yan-xia (3927)
Studies on the Dispersion and Deposition Behavior of Nano-TiO ₂ in Aquatic System	CHEN Jin-yuan, FANG Jin-feng, WEI Xiu-zhen (3933)
Effect of the Interaction of Microorganisms and Iron Oxides on Arsenic Releasing into Groundwater in Chinese Loess	XIE Yun-yun, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (3940)
Surface Modification of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane by Using the Zwitterionic Substance	ZHOU Gui-hua, XIAO Feng, XIAO Ping, <i>et al.</i> (3945)
Estimate the Abatement Rate of Septic Tank Sewage Outfall Soil on Nitrogen Pollutants of Typical Farmer Household Sewage	ZHOU Feng, WANG Wen-lin, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (3954)
Wastewater Pollution Characteristics from Typical Intensive Pig Farms in the Pearl River Delta and Its Ecological Risk Assessment	LI Wen-ying, PENG Zhi-ping, YU Jun-hong, <i>et al.</i> (3963)
Effects of Sludge Compost Used as Lawn Medium on Lawn Growth and Soil and Water Environment	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, CHEN Ruo-xia, <i>et al.</i> (3969)
Influencing Factors of Floc Size Distribution and Fractal Dimension of Activated Sludge	LI Zhen-liang, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li, <i>et al.</i> (3975)
Influence of Different Recovery Methods on the Activity of Nitrification Granular Sludge	GUO Xiu-li, GAO Da-wen, LU Jian-cong (3981)
Study on Hydrogen Autotrophic Denitrification of Bio-ceramic Reactor	CHEN Dan, WANG Hong-yu, SONG Min, <i>et al.</i> (3986)
Studies on Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow	YAN Jun-xia, LI Jun-jian, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (3992)
Modeling of CO ₂ Fluxes at Cropland by Using SIB3 Model	ZHANG Geng-jun, LU Li-xin, JIANG Ling-mei, <i>et al.</i> (4000)
Effects of the Different Land Use on Soil Labile Organic Matter and Carbon Management Index in Junyun Mountain	XU Peng, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (4009)
Heavy Metal Content in Street Dust and Environmental Risk Assessment of Agricultural City: A Case Study of Xuchang City	YAN Hui, CHEN Jie, XIAO Jun (4017)
Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Road Dust from Suzhou, Wuxi and Nantong	SHI Shuang-xin, DONG Liang, LI Ling-ling, <i>et al.</i> (4024)
Vertical Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Abandoned Vehicles Dismantling Area Soil	WU Yan-yu, HU Xiao-ying, HONG Hong-jia, <i>et al.</i> (4031)
Stabilization and Long-term Effect of Chromium Contaminated Soil	WANG Jing, LUO Qi-shi, ZHANG Chang-bo, <i>et al.</i> (4036)
Leaching Characteristics of Sulfadiazine and Sulfamethoxazole in Soil Column	LI Man, CHEN Wei-ping, WEI Fu-xiang, <i>et al.</i> (4042)
Transport Behaviors of Metal Oxide Nanomaterials in Various Soils	FANG Jing, YU Bo-yang (4050)
Fractal Characteristics of Capillary Finger Flow for NAPLs Infiltrated in Porous Media	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4058)
Allelopathic Potential of <i>Phyllostachys edulis</i> on Two Dominant Tree Species of Evergreen Broad-leaved Forest in Its Invasive Process	BAI Shang-bin, ZHOU Guo-mo, WANG Yi-xiang, <i>et al.</i> (4066)
Preliminary Studies on the Occurrence of Antibiotic Resistance Genes in Typical Aquaculture Area of the Pearl River Estuary	LIANG Xi-mei, NIE Xiang-ping, SHI Zhen (4073)
Concentrations and Safety Evaluation of Heavy Metals in Aquatic Products of Yancheng, Jiangsu Province	LIU Yang, FU Qiang, GAO Jun, <i>et al.</i> (4081)
Effects of Cu ²⁺ Stress on DNA Polymorphism of Genome in Foxtail Millet of Different Genotypes	ZHANG Yi-xian, FU Ya-ping, XIAO Zhi-hua, <i>et al.</i> (4090)
Research on Soil Bacteria Under the Impact of Sealed CO ₂ Leakage by High-throughput Sequencing Technology	TIAN Di, MA Xin, LI Yu-e, <i>et al.</i> (4096)
Microeukaryotic Biodiversity in the Waste Ore Samples Surrounding an Acid Mine Drainage Lake	LI Si-yuan, HAO Chun-bo, WANG Li-hua, <i>et al.</i> (4105)
Characteristics and Functional Protein Analysis of an Effective Decabromodiphenyl Ether-Degrading Strain	CHANG Jing-jing, YIN Hua, QIN Hua-ming, <i>et al.</i> (4112)
Effect of Selenium on the Uptake and Translocation of Manganese, Iron, Phosphorus and Selenium in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	HU Ying, HUANG Yi-zong, HUANG Yan-chao, <i>et al.</i> (4119)
Effect of Exogenous Iron on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium, and Physiological Characterization in Different Varieties of Tomato	LIU Jun, ZHOU Kun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4126)
Analysis of Control Policy for Persistent Toxic Substances from Electronic Wastes in China	LI Li, LÜ Yong-long, WANG Tie-yu (4132)

《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)

2013年10月15日 34卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 10 Oct. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行