

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第4期

Vol.35 No.4

**2014**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

2008 ~2012 年上海黑碳浓度变化特征分析 ..... 王洪强,贺千山,陈勇航,亢燕铭 (1215)

乌鲁木齐市东南郊一次降雪过程的化学组成及其悬浮态颗粒形态特征 ..... 陆辉,魏文寿,崔彩霞,何清,王瑶 (1223)

典型地区大气中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的水平及组成分布 ..... 吴辉,金军,王英,李明圆,何松洁,徐萌,孙一鸣 (1230)

某焦化厂周边大气 PM<sub>10</sub> 重金属来源及健康风险评价 ..... 董婷,李天昕,赵秀阁,曹素珍,王贝贝,马瑾,段小丽 (1238)

基于车流和大气污染物浓度同步增量的机动车平均排放因子估算方法 ..... 李润奎,赵彤,李志鹏,丁文军,崔晓勇,许群,宋现锋 (1245)

珠江三角洲地区硫和氮沉降临界负荷研究 ..... 孙成玲,谢绍东 (1250)

低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究 ..... 李华琴,何觉聪,陈洲洋,黎宝仁,黄倩茹,张再利,魏在山 (1256)

太子河流域莠去津的空间分布及风险评价 ..... 郑磊,张依章,张远,朱鲁生,王志强 (1263)

一种大批量测定沉积物微量间隙水样品中溶解态磷和铁含量的方法 ..... 王燕,朱春刚,许笛,丁士明 (1271)

外源营养盐输入后水体中营养盐浓度的时空变化 ..... 傅玲,赵凯,王国祥,欧媛,范娟,毛丽娜,张佳,韩睿明 (1278)

基于物理过程的矿区地下水污染风险评价 ..... 孙法圣,程品,张博 (1285)

重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究 ..... 杨平恒,卢丙清,贺秋芳,陈雪彬 (1290)

重庆老龙洞地下河流域氮、磷及微生物污染调查研究 ..... 蓝家程,杨平恒,任坤,陈雪彬,徐昕,胡宁 (1297)

苦草 (*Vallisneria spiralis*) 根系对沉积物中各形态磷的影响 ..... 李振国,王国祥,张佳,马久远,魏宏农,俞振飞 (1304)

循环廊道湿地中氮归趋过程模拟研究 ..... 彭剑峰,宋永会,袁鹏,张雪妍,胡小明 (1311)

不同环境因素下太湖中四环素的自然消减 ..... 段伦超,王凤贺,纪莹雪,张帆,赵斌,王国祥 (1318)

再生水中 5 种抗生素抗性菌的紫外线灭活及复活特性研究 ..... 黄晶晶,汤芳,席劲璇,庞宇辰,胡洪营 (1326)

二级处理出水的 UV-TiO<sub>2</sub> 消毒及大肠杆菌和粪肠球菌复活试验 ..... 王西峰,龚昕,胡晓莲,任伯帜 (1332)

水中 C<sub>60</sub> 纳米颗粒的稳定性研究 ..... 方华,沈冰冰,荆洁,陆继来,王媛 (1337)

XDLVO 理论解析不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染 ..... 赵应许,纵瑞强,高欣玉,谢慧君,殷永泉,梁爽 (1343)

纳米零价铁催化过氧化氢强化修复 4-氯硝基苯污染地下水的研究 ..... 付融冰 (1351)

共存氯苯类同系物对六氯苯厌氧降解活性的影响 ..... 王琪,刘辉,姜林,唐军 (1358)

硫酸盐还原生物滤池对含镉废水去除效果试验研究 ..... 吴宣,谭科艳,胡希佳,顾远,杨宏 (1366)

基于氮平衡原理对南方污水处理厂中试脱氮工艺调控策略研究 ..... 姜应和,刘佩炬,王磊,田中凯,刘小英 (1372)

模拟电镀污泥阴离子浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响 ..... 陈燕,黄芳,谢鑫源 (1377)

电活性生物膜介导 Cu<sup>2+</sup> 生物还原的试验研究 ..... 刘毅,周顺桂,袁勇,刘志 (1384)

模拟废旧线路板生物浸出液中铜的回收 ..... 程丹,朱能武,吴平霄,邹定辉,邢翊佳 (1391)

填埋垃圾浸提液与地下水污染物组成差异及成因 ..... 何小松,余红,席北斗,崔东宇,潘红卫,李丹 (1399)

化学合成施氏矿物与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究 ..... 王鹤茹,宋永伟,徐峙辉,崔春红,周立祥 (1407)

处理 BPA 模拟废水的 SBR 工况参数对污泥有机毒性的影响研究 ..... 杨娜,陈秀荣,林逢凯,黄华,章斐,赵骏,丁毅 (1414)

剩余污泥厌氧消化甲烷生成势与产甲烷菌群多样性的比较研究 ..... 董慧岭,季民 (1421)

锰氧化菌 *Aminobacter* sp. H1 的分离鉴定及其锰氧化机制研究 ..... 晏平,姜理英,陈建孟,何智敏,肖少丹,蒋铁锋 (1428)

1 株铁基质自养反硝化菌的脱氮特性 ..... 王弘宇,杨开,张倩,季斌,陈丹,孙宇翀,田俊 (1437)

碘普罗胺降解菌 *Pseudomonas* sp. I-24 共代谢降解性能研究 ..... 徐冰洁,高品,薛昱,何梦琦,吴凡 (1443)

利用流式细胞术研究鞘氨醇单胞菌 GY2B 降解非过程中细菌表面特性的变化 ..... 张梦露,党志,伍凤姬,梁旭军,郭楚玲,卢桂宁,杨琛 (1449)

毒性有机物 BPA 与普通小球藻的相互影响特性研究 ..... 陈善佳,陈秀荣,闫龙,赵建国,章斐,江子建 (1457)

缺镁胁迫对普通小球藻光合生理及油脂积累的影响 ..... 王珊,赵树欣,魏长龙,于水燕,史吉平,张保国 (1462)

微囊藻毒素对水稻根系生长和抗氧化系统的影响 ..... 王妮敏,邓琦,邹华,梁婵娟 (1468)

东北春大豆品种东生 1 号对臭氧胁迫的响应 ..... 张巍巍,王光华,王美玉,刘晓冰,冯兆忠 (1473)

生物结皮的发育演替与微生物生物量变化 ..... 吴丽,张高科,陈晓国,兰书斌,张德禄,胡春香 (1479)

老化土壤中铅对赤子爱胜蚓生长及繁殖的影响 ..... 陈丽红,刘征涛,方征,王晓南,王婉华 (1486)

土壤重金属镉标准值差异比较研究与建议 ..... 赵晓军,陆泗进,许人骥,李伯苓,吴国平,魏复盛 (1491)

藏北可可西里地区土壤元素背景值研究 ..... 柏建坤,王建力,李潮流,康世昌,陈鹏飞 (1498)

三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析 ..... 胥焘,王飞,郭强,聂小倩,黄应平,陈俊 (1502)

浙江海宁电镀工业园区周边土壤重金属污染特征及生态风险分析 ..... 厉炯慧,翁珊,方婧,黄佳蕾,陆芳华,卢宇浩,张洪铭 (1509)

西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征 ..... 张海珍,唐宇力,陆骏,周虹,徐芸茜,陈川,赵赞,王美娥 (1516)

生活垃圾焚烧厂周边土壤汞污染特征及评价 ..... 解惠婷,张承中,徐峰,李海凤,田振宇,唐琛,刘文彬 (1523)

上海滴水湖周边土壤和沉积物对磷的吸附特征 ..... 诸葛祥真,毕春娟,陈振楼,张焕焕,倪玮怡 (1531)

SDBS/Na<sup>+</sup> 对红壤胶体悬液稳定性的影响 ..... 唐颖,李航,朱华玲,田锐,高晓丹 (1540)

稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究 ..... 赵述华,陈志良,张太平,潘伟斌,彭晓春,车融,欧英娟,雷国建,周鼎 (1548)

藻类水体 Cd<sup>2+</sup> 毒性快速监测新方法研究 ..... 段静波,刘文清,张玉钧,赵南京,殷高方,肖雪,余晓娅,方丽 (1555)

用于 1,3-二硝基苯快速检测的免疫传感器研究 ..... 龙峰,施汉昌,王洪臣,盛建武 (1561)

Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附性能的研究 ..... 钟琼,李欢 (1566)

污染场地修复决策支持系统的几个关键问题探讨 ..... 廖晓勇,陶欢,阎秀兰,赵丹,林龙勇,李尤 (1576)

城市区域土壤铅含量空间变异的多尺度研究进展 ..... 杨孟,李凤英,刁一伟,吴丹 (1586)

水中细菌内毒素污染特性及检测方法研究进展 ..... 张灿,刘文君,张明露,田芳,杨毅,安代志 (1597)

六价铬细菌还原的分子机制研究进展 ..... 李斗,赵由才,宋立岩,尹雅洁,王洋清,徐中慧 (1602)

农副食品加工工业高浓度废水的厌氧膜生物反应器技术 ..... 魏源送,郁达伟,曹磊 (1613)

《环境科学》征稿简则(1427) 《环境科学》征订启事(1497) 信息(1383, 1390, 1398, 1560)

# XDLVO 理论解析不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染

赵应许<sup>1</sup>, 纵瑞强<sup>2</sup>, 高欣玉<sup>1</sup>, 谢慧君<sup>3</sup>, 殷永泉<sup>1</sup>, 梁爽<sup>1\*</sup>

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 天茁生物科技有限公司, 上海 201321; 3. 山东大学环境研究院, 济南 250100)

**摘要:** 应用 extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) 理论定量解析海藻酸钠微滤膜污染中界面微距作用力, 探讨不同离子条件对膜污染影响的主控机制. 结果表明, 对于亲水性膜表面, 范德华力促进膜污染, 极性作用力阻碍膜污染; 而对于疏水性膜表面, 范德华力减缓膜污染, 极性作用力加速膜污染. 海藻酸钠与微滤膜接触时双电层作用力对膜污染贡献相对微弱. 离子强度及钙离子对海藻酸钠微滤膜污染的影响主要是通过改变极性作用力来实现的. 较高的离子强度会降低极性作用力的排斥性或升高极性作用力的吸引力, 从而加重海藻酸钠微滤膜污染. 虽然钙离子使出水通量急速下降, 但钙离子的存在使得物理清洗效率提高. 不同离子条件下初始阶段及后期阶段污染趋势  $K$  分别与膜-海藻酸钠粘附自由能及海藻酸钠-海藻酸钠粘聚自由能具有良好的线性相关性, 表明 XDLVO 理论适用于描述不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染行为.

**关键词:** XDLVO 理论; 界面微距相互作用; 微滤膜; 海藻酸钠; 离子组成

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)04-1343-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.04.020

## Fouling Behavior of Sodium Alginate During Microfiltration at Various Ionic Compositions: XDLVO Approach

ZHAO Ying-xu<sup>1</sup>, ZONG Rui-qiang<sup>2</sup>, GAO Xin-yu<sup>1</sup>, XIE Hui-jun<sup>3</sup>, YIN Yong-quan<sup>1</sup>, LIANG Shuang<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. TeeJoy Biotechnology Cooperation, Shanghai 201321, China; 3. Research Institute of Environment, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

**Abstract:** The extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) theory was utilized to quantitatively evaluate short-range interfacial interactions involved in microfiltration (MF) membrane fouling by sodium alginate (SA) at various ionic compositions. Results showed that for hydrophilic membrane surfaces, van der Waals interactions facilitated fouling, whereas acid-base interactions alleviated fouling; for hydrophobic membrane surfaces, however, van der Waals interactions mitigated fouling and acid-base interactions turned out to be favorable for fouling. Electrostatic double layer interactions contributed minimally to fouling when SA molecules came into contact with MF membrane surface. Ionic strength and  $\text{Ca}^{2+}$  affected SA fouling of MF membranes mainly through alteration of acid-base interactions between membrane and SA or among SA themselves. Higher ionic strength could make acid-base interaction less repulsive or more attractive, thus aggravating SA fouling of MF membrane. Although  $\text{Ca}^{2+}$  accelerated flux decline significantly,  $\text{Ca}^{2+}$  could enhance physical cleaning efficiencies. Under all tested ionic compositions, fouling potentials ( $K$ ) of initial and subsequent stages correlated well with membrane-SA interfacial free energy of adhesion and SA-SA interfacial free energy of cohesion, respectively. This implies that the XDLVO theory is applicable for description of MF membrane fouling by SA at various ionic compositions.

**Key words:** XDLVO theory; short-range interfacial interactions; MF membrane; sodium alginate(SA); ionic composition

微滤技术因其具有优良的分离效率而在污水处理、生物工程、食品与制药行业中得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>. 然而微滤膜的污染会造成出水通量下降或跨膜压力上升, 从而降低出水水质, 缩短膜寿命, 增加工艺运行成本, 因此微滤膜污染现象受到众多学者的关注<sup>[5-8]</sup>.

已有研究表明多糖是微滤膜不可逆污染的重要污染物<sup>[9]</sup>. 海藻酸钠作为多糖的代表性物质<sup>[10-12]</sup>, 其分子结构中含有大量的亲水基团—OH 和—COONa, 这些基团在不同溶液离子组成条件下会受到电荷屏蔽效应以及电性中和作用的影响, 进而电性特征发生变化, 因此海藻酸钠分子理化性质会

受到离子强度以及高价离子等溶液化学条件的影响<sup>[13-19]</sup>, 进而导致不同的膜污染行为. 虽然海藻酸钠微滤膜污染的影响因素错综复杂, 在一定的水力条件下, 膜污染程度、速率以及可逆性却主要取决于海藻酸钠分子与洁净膜或与污染膜的界面微距相互作用. 不同离子强度及钙离子浓度条件下, 海藻酸

收稿日期: 2013-08-30; 修订日期: 2013-11-01

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目(200804221035); 国家自然科学基金项目(50908133); 留学回国人员科研启动基金项目(教外司留[2010]1561号); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07209-004)

作者简介: 赵应许(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: zhaoyingxu3536@126.com

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

钠分子之间的静电力可以定性解释微滤膜污染行为<sup>[11, 15, 18, 19]</sup>. 然而在界面微距范围内, 除静电力之外还有其他作用力对膜污染行为产生影响. 目前在不同溶液离子条件下对微滤膜-海藻酸钠以及海藻酸钠-海藻酸钠界面微距作用力的系统性、全面性定量解析尚缺乏研究, 从而无法比较不同作用力对海藻酸钠微滤膜污染行为影响的相对贡献, 并以此确定不同离子条件下膜污染的主控机制.

XDLVO 理论作为一种定量研究界面相互作用力的方法<sup>[20]</sup>, 已应用到膜污染研究中<sup>[21~25]</sup>, 且成功解释了反渗透 (RO) 膜海藻酸钠污染行为<sup>[26, 27]</sup>, 但在不同离子条件下微滤膜的海藻酸钠污染中少有应用. 本研究目的在于运用 XDLVO 理论定量解析不同离子条件下微滤膜海藻酸钠污染中的界面相互作用, 揭示不同离子条件对膜污染影响的主控机制, 评价 XDLVO 理论描述微滤膜海藻酸钠污染行为的适用性.

## 1 材料与方法

### 1.1 XDLVO 理论

根据 XDLVO 理论, 水溶液中微滤膜与海藻酸钠分子接触时 ( $d_0 = 0.158 \text{ nm}$ ) 单位面积上界面自由能为范德华力 (LW)、双电层作用力 (EL) 和极性作用力 (AB) 界面自由能之和<sup>[20]</sup>.

$$\Delta G_{d_0}^{\text{XDLVO}} = \Delta G_{d_0}^{\text{LW}} + \Delta G_{d_0}^{\text{AB}} + \Delta G_{d_0}^{\text{EL}} \quad (1)$$

式中, LW, EL, AB 界面自由能计算公式如下:

$$\Delta G_{d_0}^{\text{LW}} = 2(\sqrt{\gamma_1^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_m^{\text{LW}}})(\sqrt{\gamma_f^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_1^{\text{LW}}}) \quad (2)$$

$$\Delta G_{d_0}^{\text{AB}} = 2\sqrt{\gamma_1^+}(\sqrt{\gamma_m^-} + \sqrt{\gamma_f^-} - \sqrt{\gamma_1^-}) + 2\sqrt{\gamma_1^-}(\sqrt{\gamma_m^+} + \sqrt{\gamma_f^+} - \sqrt{\gamma_1^+}) - 2(\sqrt{\gamma_m^+ \gamma_f^-} + \sqrt{\gamma_m^- \gamma_f^+}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{d_0}^{\text{EL}}(d) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa}{2} (\zeta_m^2 + \zeta_f^2) \cdot \left[ 1 - \coth(\kappa d_0) + \frac{2\zeta_m \zeta_f}{(\zeta_m^2 + \zeta_f^2)} \text{csch}(\kappa d_0) \right] \quad (4)$$

式中, 下标 l, m, f 分别表示纯水、微滤膜与海藻酸钠.  $\gamma^{\text{LW}}$ 、 $\gamma^-$ 、 $\gamma^+$  分别表示范德华、电子供体、电子受体表面张力分项,  $d$  为相互作用表面的间距,  $\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_r$  分别表示真空介电常数和溶液相对介电常数,  $\kappa$  是德拜常数的倒数,  $\zeta_m$  和  $\zeta_f$  分别是膜和海藻酸钠的 Zeta 电位. 当计算海藻酸钠与海藻酸钠沉积吸附层接触时单位面积界面自由能时, 将上面 3 个公式中膜的各个参数换成海藻酸钠的参数即可.

### 1.2 实验材料

实验中所用的海藻酸钠来自生工生物工程 (上海) 有限公司, 相对分子质量为  $80 \times 10^3 \sim 120 \times 10^3$ . 两种微滤膜分别为聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜和聚醚砜 (PES) 膜, 两种膜均由北京海诚世洁公司提供. 膜片直径为 8 cm, 膜孔孔径为  $0.22 \mu\text{m}$ . 所用溶液均为去离子水配制, 试剂均为分析纯级别. 设置溶液离子强度分别为 10、30、50  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 通过 NaCl 调节. 为了探究钙离子对海藻酸钠微滤膜污染的影响, 向钠离子浓度为 10  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的海藻酸钠溶液中加入  $\text{CaCl}_2$ , 使  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 1  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 1.3 表面理化性质表征

使用固着液滴法测定微滤膜及海藻酸钠在不同溶液离子组成条件下接触角. 所用仪器是上海中晨仪器有限公司的接触角测定仪 (JC2000C). 采用的 3 种测定试剂为纯水、甘油及二碘甲烷. 其中水和甘油是极性试剂, 二碘甲烷是非极性试剂.

膜面 Zeta 电位使用奥地利 Anton Paar 公司的 Zeta 电位测定仪 (SurPASS) 测定. 用美国 Brookhaven 公司的微电泳仪 (Zeta PALS) 测定海藻酸钠颗粒的电泳迁移率, 根据 Smoluchowski 公式计算得出 Zeta 电位值.

### 1.4 膜过滤实验及清洗

膜过滤实验在如图 1 所示的死端过滤系统中进行. 过滤前将亲水性 PES 膜在 4℃ 的去离子水中浸泡, 以去除膜面的储存剂及杂质; 将疏水性 PVDF 膜先用酒精溶液浸泡, 而后在去离子水中浸泡以充分润湿膜片<sup>[28]</sup>.

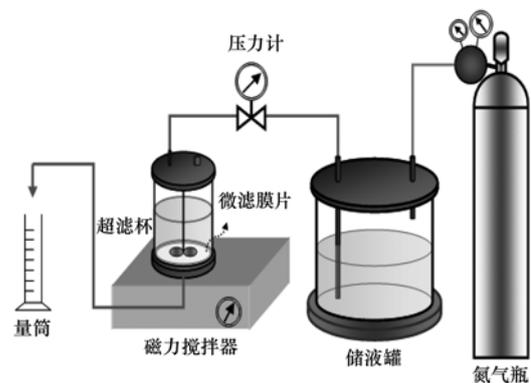


图 1 微滤膜的死端过滤系统

Fig. 1 Schematic of the dead-end MF membrane filtration system

过滤实验过程如下: ①用去离子水进行过滤 20 min, 达到稳定的出水通量并测量膜的初始通量  $J_0$ ; ②海藻酸钠溶液过滤, 设定海藻酸钠浓度为 10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 跨膜压力恒定为 40 kPa, 转速为 180

$r \cdot \min^{-1}$ <sup>[29]</sup>. 改变海藻酸钠溶液离子组成为预先设定值, 实验中以相对通量  $J/J_0$  的下降来表征膜污染行为; ③物理清洗: 在海藻酸钠溶液过滤结束后, 用 900 mL 去离子水对膜进行反冲洗, 压力为 50 kPa, 以去除可逆污染. ④化学清洗: 对已污染膜进行物理清洗之后, 将膜片浸入到浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的十二烷基磺酸钠 (SDS) 溶液中 1.5 h, 从而去除不可逆污染. 物理清洗及化学清洗效率均以污染阻力去除率来表示, 其计算公式如下:

$$RR_w = \frac{J_0(J_w - J)}{J_w(J_0 - J)} \quad (5)$$

$$RR_c = \frac{J_0(J_c - J_w)}{J_c(J_0 - J_w)} \quad (6)$$

式中,  $J_0$ 、 $J_w$ 、 $J$ 、 $J_c$  分别表示过滤初始时刻纯水通量、物理清洗结束后纯水通量、海藻酸钠过滤结束后纯水通量以及化学清洗结束后纯水通量.

表 1 不同离子条件下膜与海藻酸钠的接触角与 Zeta 电位<sup>1)</sup>

Table 1 Contact angle of Zeta potential of membrane and sodium alginate at different solution ionic compositions

物质	$[\text{Na}^+] + [\text{Ca}^{2+}] / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\theta_w / (^\circ)$	$\theta_c / (^\circ)$	$\theta_D / (^\circ)$	Zeta 电位/mV
PVDF 膜	10 + 0	108.2 (±0.52)	110.6 (±0.68)	88.8 (±0.61)	-23.0 (±1.80)
	30 + 0	110.8 (±1.44)	110.5 (±0.71)	89.6 (±0.42)	-20.2 (±1.50)
	50 + 0	113.9 (±0.50)	110.5 (±0.32)	89.0 (±1.44)	-16.6 (±1.87)
	10 + 1	117.0 (±0.32)	110.8 (±1.51)	92.6 (±0.19)	-11.6 (±1.05)
PES 膜	10 + 0	26.1 (±0.55)	44.6 (±0.38)	36.0 (±0.45)	-48.6 (±2.00)
	30 + 0	31.9 (±0.38)	45.7 (±0.61)	35.0 (±0.35)	-42.2 (±1.23)
	50 + 0	34.3 (±0.93)	45.8 (±0.52)	41.8 (±0.52)	-37.8 (±0.86)
	10 + 1	40.7 (±0.61)	46.3 (±0.88)	38.3 (±0.26)	-30.8 (±1.17)
海藻酸钠	10 + 0	41.0 (±0.84)	40.7 (±0.61)	47.4 (±0.58)	-34.5 (±1.00)
	30 + 0	45.6 (±0.92)	45.1 (±1.19)	48.5 (±0.71)	-26.6 (±1.22)
	50 + 0	47.1 (±0.58)	46.2 (±0.52)	47.8 (±1.34)	-19.2 (±0.90)
	10 + 1	52.3 (±0.26)	52.2 (±0.52)	47.6 (±0.38)	-9.8 (±1.51)

1)  $\theta_w$ 、 $\theta_c$ 、 $\theta_D$  分别表示纯水、甘油和二碘甲烷接触角; 表中数据均是测量 7 次后所取平均值 (±标准偏差).

定在  $110.5^\circ \sim 110.8^\circ$  范围内, 而 PES 膜与海藻酸钠的  $\theta_c$  在无钙离子存在时随着离子强度的增大而增大, 在钙离子存在时数值最大. 二碘甲烷接触角在不同溶液离子组成条件下不具有明显的变化规律.

不同离子组成条件下膜与海藻酸钠的 Zeta 电位均为负值, 即膜与海藻酸钠表面观上带有负电. 膜与海藻酸钠的 Zeta 电位在溶液中无钙离子存在时随着钠离子浓度的增大而增大, 在钙离子存在时数值最大. 因此, 离子强度的增高, 尤其钙离子的存在会降低膜与海藻酸钠表面负电荷密度. 溶液中阳离子的存在会对膜与海藻酸钠表面负电荷产生屏蔽作用, 且这种作用随着阳离子浓度的升高而加强. 此外, 钙离子对膜与海藻酸钠表面负电荷具有显著的中和效应, 且钙离子与海藻酸钠分子表面的羧酸基

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同离子条件下微滤膜与海藻酸钠的表面理化性质

在不同的溶液离子组成条件下测定微滤膜与海藻酸钠的接触角与 Zeta 电位, 结果如表 1 所示. 不同条件下接触角与 Zeta 电位测定数据具有良好的重现性 (标准偏差小于  $2^\circ$  或 2 mV). PVDF 膜的纯水接触角 ( $\theta_w$ ) 显著大于 PES 膜与海藻酸钠的  $\theta_w$ , 因此 PVDF 膜表面不易被纯水润湿. 对于两种膜与海藻酸钠, 随着钠离子浓度由  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  升高至  $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\theta_w$  有所增大, 说明高离子强度条件下膜与海藻酸钠表面纯水润湿性降低. 钙离子存在时的  $\theta_w$  比无钙离子存在条件下的  $\theta_w$  明显增大. 因此, 钙离子能够显著降低膜与海藻酸钠表面纯水润湿性. PVDF 膜的甘油接触角 ( $\theta_c$ ) 在不同离子组成条件下基本稳

团易发生络合反应, 因此钙离子能够明显降低膜与海藻酸钠分子表面的负电荷密度. 应该注意的是, Zeta 电位与  $\theta_w$  随不同溶液离子组成条件的变化行为具有一致性, 即 Zeta 电位代数值越小,  $\theta_w$  越小. 当 Zeta 电位代数值较小时, 物质表面负电荷密度较大, 其表面电子供体性增强, 与水分子形成氢键的能力随之提高. 由于水分子与物质表面的亲和性与氢键的形成有着密切关系, 因此氢键的大量形成使得水分子与物质表面亲和性增强, 进而纯水接触角减小.

### 2.2 不同离子条件下微滤膜与海藻酸钠的表面张力

表 2 所示为不同离子组成条件下微滤膜与海藻酸钠的表面张力参数. 范德华表面张力分项  $\gamma^{1W}$ 、电子供体表面张力分项  $\gamma^-$  以及电子受体表面张力分项  $\gamma^+$  可由表 1 中 3 种测试剂接触角根

据扩展杨氏方程<sup>[30]</sup>计算得出. 由于 $\gamma^{LW}$ 的数值大小仅取决于二碘甲烷接触角, 因此 $\gamma^{LW}$ 的变化行为与二碘甲烷接触角相似: 随溶液离子组成没有规律性的变化. 膜与海藻酸钠的 $\gamma^-$ 在钙离子不存在情况下随着钠离子浓度的增大而减小, 当钙

离子存在时 $\gamma^-$ 最小. 不同离子条件下膜与海藻酸钠的 $\gamma^+$ 、极性表面张力 $\gamma^{AB}$ 以及总表面张力 $\gamma^{TOT}$ 随溶液离子组成没有一致性的变化规律. 因此不同溶液离子条件只对膜与海藻酸钠的 $\gamma^-$ 具有规律性影响.

表 2 不同离子条件下膜与海藻酸钠的表面张力参数/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$

Table 2 Surface tension parameters of membrane and sodium alginate at different solution ionic compositions/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$

物质	$[\text{Na}^+] + [\text{Ca}^{2+}]/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^-$	$\gamma^+$	$\gamma^{AB}$	$\gamma^{TOT}$
PVDF 膜	10 + 0	13.18	5.53	0.26	2.40	15.57
	30 + 0	12.86	3.93	0.14	1.47	14.33
	50 + 0	13.10	2.37	0.08	0.87	13.97
	10 + 1	11.69	1.40	0.00	0.13	11.82
PES 膜	10 + 0	37.57	47.94	0.14	5.23	42.81
	30 + 0	37.97	43.05	0.16	5.20	43.17
	50 + 0	35.14	41.19	0.37	7.82	42.96
	10 + 1	36.64	34.03	0.41	7.49	44.12
海藻酸钠	10 + 0	35.71	33.77	1.72	15.25	50.96
	30 + 0	35.11	31.18	1.41	13.28	48.39
	50 + 0	35.49	29.93	1.29	12.43	47.92
	10 + 1	35.60	27.53	0.73	8.95	44.55

与其他学者的相关报道相一致<sup>[26, 30-32]</sup>, PVDF 与 PES 两种高分子聚合物膜的电子供体表面张力 $\gamma^-$ 明显大于电子受体表面张力 $\gamma^+$ , 海藻酸钠亦是如此. 此外, PVDF 膜的 $\gamma^-$ 比 PES 膜与海藻酸钠的 $\gamma^-$ 小一个数量级, 这使得 PVDF 膜的 $\gamma^{AB}$ 明显小于 PES 膜与海藻酸钠的 $\gamma^{AB}$ . 虽然 PES 膜的 $\gamma^-$ 大于海藻酸钠的 $\gamma^-$ , 但海藻酸钠较高的 $\gamma^+$ 使其具有较大的 $\gamma^{AB}$ . 这是由于 $\gamma^{AB}$ 为 $\gamma^-$ 与 $\gamma^+$ 几何平均数的 2 倍, 因此 $\gamma^-$ 与 $\gamma^+$ 的数值差距越小,  $\gamma^{AB}$ 越大. 由于海藻酸钠与 PES 膜的 $\gamma^-$ 差距不大(同属于一个数量级), 而海藻酸钠的 $\gamma^+$ 比 PES 膜的 $\gamma^+$ 数值上大了一个数量级, 故海藻酸钠的 $\gamma^-$ 与 $\gamma^+$ 的数值差距较小, 因此其 $\gamma^{AB}$ 较大.

### 2.3 不同离子条件下微滤膜-海藻酸钠及海藻酸钠-海藻酸钠界面自由能

由表 1、2 中 Zeta 电位测定值和表面张力计算数据以及公式(2)~(4), 可以计算得出 LW、AB 及 EL 界面自由能, 结果列于表 3. 海藻酸钠微滤初始阶段中, 膜污染行为主要受海藻酸钠与洁净膜表面之间界面作用控制. PVDF 膜与海藻酸钠的 LW 粘附自由能 $\Delta G_{\text{mf}}^{LW}$ 为正值, 而 PES 膜与海藻酸钠的 $\Delta G_{\text{mf}}^{LW}$ 为负值, 说明 LW 作用力在 PVDF 膜的初始污染阶段为排斥力, 阻碍膜污染进程; 而在 PES 膜的初始污染阶段为吸引力, 从而促进膜污染. 与 LW 界面自由能相反, PVDF 膜与海藻酸钠的 AB 粘附自

由能 $\Delta G_{\text{mf}}^{AB}$ 为正值, PES 膜与海藻酸钠的 $\Delta G_{\text{mf}}^{AB}$ 为负值, 因此 AB 作用力在 PVDF 膜初始污染阶段为吸引力, 加速膜污染; 而在 PES 膜初始污染阶段为排斥力, 故减缓膜污染发生. 两种膜 AB 作用力的差异主要来源于膜表面亲疏水性的不同. PVDF 膜表面由于缺乏极性官能团, 因此疏水性较强. 这由表 1 中 PVDF 较高的纯水接触角以及表 2 中较小的 $\gamma^{AB}$ 可以验证.  $\Delta G_{\text{mf}}^{EL}$ 是由膜与海藻酸钠的 Zeta 电位测定值计算而得. 从表 1 中的 Zeta 电位数据可以推测所有实验条件下 $\Delta G_{\text{mf}}^{EL}$ 应为正值(物质表面电性相同). 然而表 3 中个别条件下(如 PES 膜与海藻酸钠之间的 $\Delta G_{\text{mf}}^{EL}$ ) $\Delta G_{\text{mf}}^{EL}$ 出现了负值, 其主要原因可能是物质表面电荷密度差距较大所导致. Brant 等<sup>[30]</sup>同样发现了电性相同两表面之间发生吸引作用.

在所有实验条件下,  $\Delta G_{\text{mf}}^{AB}$ 绝对值最大,  $\Delta G_{\text{mf}}^{LW}$ 其次,  $\Delta G_{\text{mf}}^{EL}$ 最小. 因此不同膜种类以及不同溶液离子组成条件下 AB 作用力对膜污染起到了关键作用, 而 EL 作用力由于是长距作用力, 因此在海藻酸钠与微滤膜表面接触的微距范围内对初期膜污染行为影响微弱. 当溶液中不存在钙离子时, 随着钠离子浓度的升高 $\Delta G_{\text{mf}}^{AB}$ 数值逐渐降低, 表明离子强度增高使得 PVDF 膜与海藻酸钠之间的 AB 吸引力加强, 同时使得 PES 膜与海藻酸钠之间的 AB 作用力排斥性减弱. 溶液中加入钙离子后,  $\Delta G_{\text{mf}}^{AB}$ 降至最低. 不同溶

液离子组成条件下膜与海藻酸钠总界面自由能  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{TOT}}$  的变化行为与  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{AB}}$  一致, 因此溶液离子组成

对膜与海藻酸钠界面相互作用的影响主要是通过改变 AB 作用力来实现。

表 3 不同离子条件下膜-海藻酸钠粘附自由能与海藻酸钠-海藻酸钠粘聚自由能/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$

Table 3 Membrane-SA interfacial free energies of adhesion and SA-SA interfacial free energies of cohesion at different solution ionic compositions/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$

作用对象	$[\text{Na}^+] + [\text{Ca}^{2+}]/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta G_{\text{mf}}^{\text{LW}}$	$\Delta G_{\text{mf}}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{\text{mf}}^{\text{EL}}$	$\Delta G_{\text{mf}}^{\text{TOT}}$
PVDF 膜-海藻酸钠	10 + 0	2.71	-13.26	-0.10	-10.64
	30 + 0	2.72	-18.70	0.03	-15.94
	50 + 0	2.70	-23.46	0.06	-20.70
	10 + 1	3.24	-30.45	0.02	-27.19
PES 膜-海藻酸钠	10 + 0	-3.82	21.13	-0.04	17.27
	30 + 0	-3.75	16.64	-0.26	12.63
	50 + 0	-3.24	14.45	-0.56	10.64
	10 + 1	-3.59	8.31	-0.85	3.87
作用对象	$[\text{Na}] + [\text{Ca}]$	$\Delta G_{\text{mf}}^{\text{LW}}$	$\Delta G_{\text{mf}}^{\text{AB}}$	$\Delta G_{\text{mf}}^{\text{EL}}$	$\Delta G_{\text{mf}}^{\text{TOT}}$
海藻酸钠-海藻酸钠	10 + 0	-3.41	11.38	0.27	8.24
	30 + 0	-3.16	8.25	0.16	5.25
	50 + 0	-3.32	6.59	0.08	3.36
	10 + 1	-3.37	3.31	0.02	-0.04

海藻酸钠微滤后期, 膜表面被海藻酸钠污染层覆盖, 故此时膜污染行为主要受到趋近于膜表面的海藻酸钠与已经吸附沉积到膜表面上海藻酸钠之间界面相互作用的影响. 海藻酸钠分子之间的  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{LW}}$  为负值,  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{AB}}$  与  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{EL}}$  为正值, 因此海藻酸钠微滤膜污染后期 LW 作用力促进膜污染, 而 AB, EL 作用力阻碍膜污染. 与膜-海藻酸钠作用体系相同,  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{AB}}$  绝对值最大, 因此 AB 作用力是后期污染阶段中控制膜污染行为的主导因素.  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{AB}}$  与  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{TOT}}$  在钙离子不存在时随着钠离子浓度的增大而减小, 钙离子存在时两自由能数值达到最小. 虽然  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{EL}}$  在不同溶液离子条件下与  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{TOT}}$  具有相同的变化行为, 但  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{EL}}$  的绝对值要比  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{LW}}$  与  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{AB}}$  低 1~2 个数量级, 因此 EL 作用力对后期海藻酸钠微滤膜污染的影响仍然最为微弱. 值得注意的是, 加入钙离子后海藻酸钠分子之间总的界面自

由能由正值变为负值, 原因可能是海藻酸钠表面亲水性在钙离子存在时剧烈下降. Jin 等<sup>[27]</sup> 在研究中同样发现钙离子存在时海藻酸分子表面亲水性的显著降低. 钙离子存在时海藻酸钠分子表面亲水性的大幅降低使得正值  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{AB}}$  的绝对值小于负值  $\Delta G_{\text{mf}}^{\text{LW}}$  绝对值, 即此时吸引性的 LW 作用力占据主导作用. 从膜-海藻酸钠与海藻酸钠-海藻酸钠界面自由能的结果可以预测: 海藻酸钠微滤膜污染趋势随着溶液离子强度的增大而增大, 钙离子存在时海藻酸钠微滤膜污染最为严重. 过滤初始阶段疏水性 PVDF 膜的污染趋势比亲水性 PES 膜严重.

## 2.4 不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染行为

在与理论计算相对应的溶液离子条件下进行海藻酸钠微滤实验, 记录膜污染过程中的相对通量下降情况, 结果如图 2 所示. 其中横坐标采用出水体

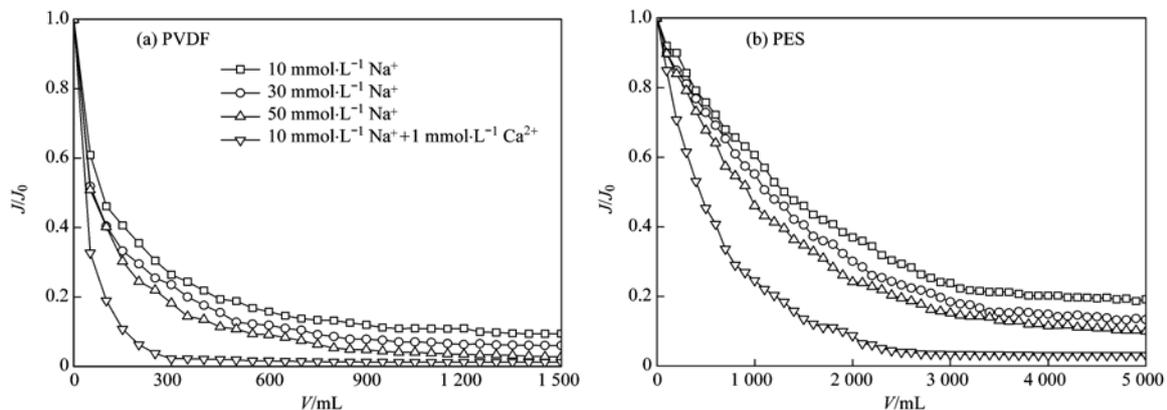


图 2 不同离子条件下海藻酸钠微滤相对通量随出水体积的变化

Fig. 2 Relative flux as a function of permeate volume for sodium alginate microfiltration at various ionic compositions

积,从而可以更好地反映不同条件下来到膜表面附近相同质量的海藻酸钠所能引起的通量下降. 比较图 2 可以看出,出水体积相同时, PVDF 膜的相对通量总是低于 PES 膜,因此 PVDF 膜比 PES 膜具有更严重的污染趋势. 对于两种膜来说,当无钙离子存在且钠离子浓度由  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  升高至  $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,相同出水体积下相对通量依次降低. 当溶液中有钙离子存在时,两种膜的相对通量均显著降低. Lee 等<sup>[15]</sup>在海藻酸钠反渗透膜污染研究中得出相同的污染行为随溶液离子条件变化规律.

为了评价 XDLVO 理论描述不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染行为的有效性,分别将初始、后期阶段(根据图 2 中曲线斜率的变化,仅有钠离子存在时 PVDF 与 PES 膜初始阶段、后期阶段的分界点分别为出水体积为 700 mL 与 3 000 mL 的时刻;钙离子存在时 PVDF 与 PES 膜初始阶段、后期阶段的分界点分别为出水体积为 200 mL 与 2 000 mL 的时刻)污染趋势  $K$  与膜-海藻酸钠粘附自由能、海藻酸钠-海藻酸钠粘聚自由能进行线性拟合,结果如图 3 所示. 污染趋势  $K$  定义为迁移至膜表面附近的每毫克海藻酸钠所引起的相通量下降量. 过滤初始阶段 PVDF、PES 膜的  $K$  与膜-海藻酸钠粘附自由能的

线性相关系数分别为 0.555、0.776; 过滤后期 PVDF、PES 膜  $K$  与海藻酸钠-海藻酸钠粘聚自由能的线性相关系数分别为 0.930、0.978. PVDF 膜初始阶段  $K$  与粘附自由能的相关性系数较低,这是因为钙离子存在条件下 PVDF 膜的实际污染行为要比理论预测结果严重,使得该条件下  $K$  值 ( $0.47 \text{ mg}^{-1}$ ) 远大于仅有钠离子存在条件下的  $K$  值(均小于  $0.15 \text{ mg}^{-1}$ ). 钙离子对海藻酸钠微滤膜污染的影响不仅体现在降低膜与海藻酸钠的表面亲水性(从而降低 AB 作用力的排斥性),而且钙离子在海藻酸分子间以及海藻酸钠与膜之间的架桥作用中扮演着重要角色,此架桥作用使得海藻酸钠分子形成凝聚体并于膜表面上有效堵塞膜孔,造成出水通量的急速下降. 虽然 XDLVO 理论可以很好地反映表面亲疏水性变化对膜污染的影响,但不能很好地表征架桥作用的影响<sup>[33]</sup>,因此钙离子存在时实际污染结果要严重于理论预测结果. 从图 3 中可以看出,随着界面自由能的升高,膜污染趋势  $K$  逐渐减小,因此污染趋势  $K$  与界面自由能之间呈负线性相关性.

## 2.5 物理清洗与化学清洗效率

PVDF 膜与 PES 膜的物理清洗效率( $RR_w$ )与化学清洗效率( $RR_c$ )结果如图 4. 从图 4(a)可以看出

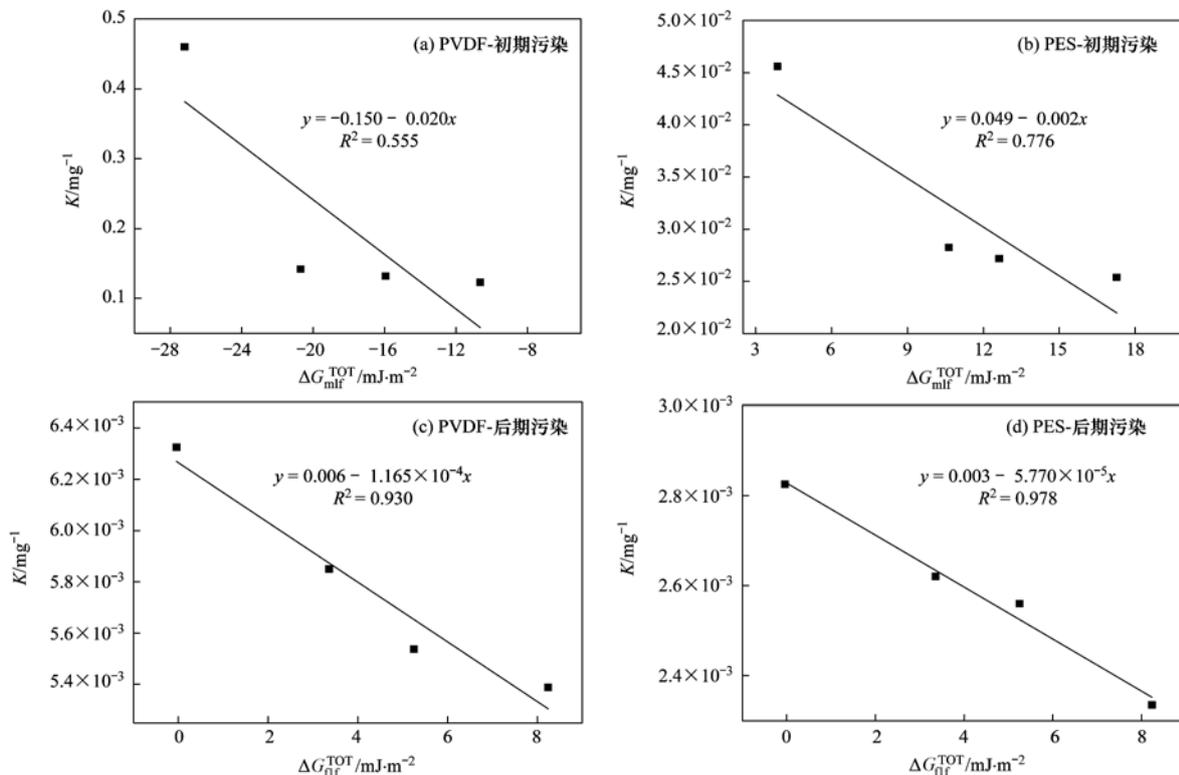
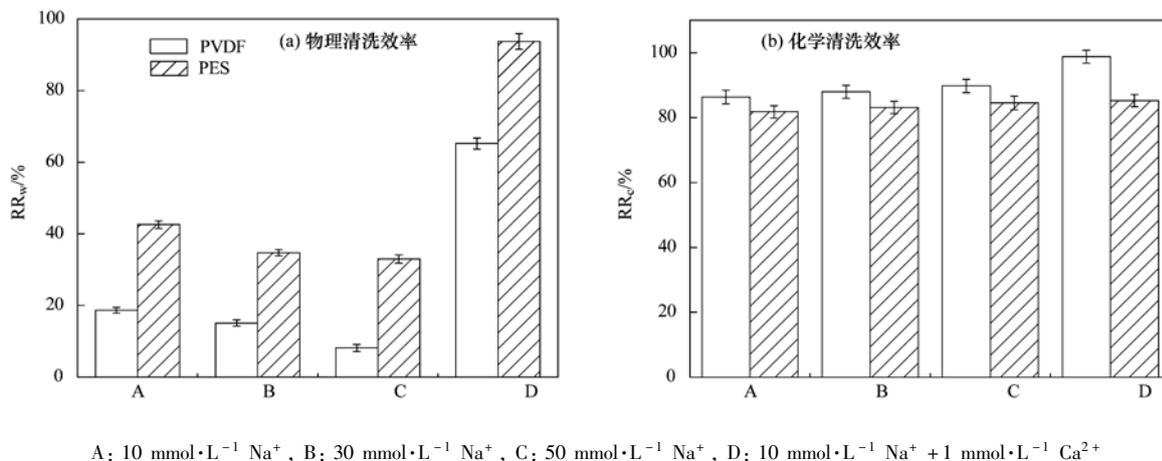


图 3 初期污染趋势  $K$  与膜-海藻酸钠粘附自由能的相关性以及后期污染趋势  $K$  与海藻酸钠-海藻酸钠粘聚自由能的相关性

Fig. 3 Correlations between the initial fouling potential  $K$  and membrane-SA interfacial free energy of adhesion and between the final fouling potential  $K$  and SA-SA interfacial free energy of cohesion

不同离子条件下 PVDF 膜的物理清洗效率明显低于 PES 膜. 由于物理清洗效率反映了膜污染可逆性的大小(膜污染可逆性越好,物理清洗效率越高),因此 PVDF 膜不可逆污染程度重于 PES 膜. 这主要是因为 PVDF 膜与海藻酸钠之间的界面作用力为吸引力,使得海藻酸钠紧密吸附沉积于膜上,导致海藻酸钠难以通过简单的水力作用从 PVDF 膜上脱附. 当溶液中无钙离子存在时,随着离子强度的增大,两种膜的物理清洗效率均有所降低,这可由界面作用力随离子强度升高而降低的变化行为来解释. 然而值

得注意的是,虽然钙离子存在时界面作用力吸引力最强或排斥性最弱,但钙离子的存在使得膜物理清洗效率显著提高. 其原因可能是钙离子引起海藻酸钠外部膜污染比例增加(如前文所述,钙离子的架桥作用使得海藻酸钠分子形成表观粒径较大的凝聚体,进而有更多的海藻酸钠分子吸附沉积在膜表面而非膜孔内部),故有利于水力作用施加在吸附沉积的海藻酸钠污染层上. Katsoufidou 等<sup>[16]</sup>同样发现钙离子存在条件下海藻酸钠污染的超滤膜物理清洗效率有所升高.



A:  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ , B:  $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ , C:  $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ , D:  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}^+ + 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$

图4 不同离子条件下 PVDF 膜和 PES 膜物理清洗效率及化学清洗效率

Fig. 4 Cleaning efficiencies of physical and chemical cleaning of PVDF and PES membranes at various ionic compositions

从图4(b)可以看出,不同条件下 SDS 对海藻酸钠膜污染具有良好的清洗效果,其清洗效率均高于80%. 与物理清洗效率相比,相同离子条件下两种膜 SDS 清洗效率差别减小,且 PVDF 膜 SDS 清洗效率反而比 PES 膜略好. 对于两种膜,钙离子不存在时 SDS 清洗效率随着离子强度的增大略有增大;钙离子存在时,SDS 清洗效率达到最高. 由于界面作用力排斥性随离子强度增大而减弱,在钙离子存在时最低,因此界面作用力排斥性越低,SDS 清洗效率越高. 这可能是因为 SDS 的加入使得界面作用力排斥性增强,且此影响在界面作用力排斥性较弱时更为显著.

### 3 结论

(1) 离子强度以及钙离子对海藻酸钠微滤膜污染的影响主要是通过改变 AB 作用力来实现,EL 作用力在海藻酸钠与微滤膜表面接触时对膜污染的影响最小.

(2) 海藻酸钠溶液离子强度的增大将导致膜-海藻酸钠以及海藻酸钠-海藻酸钠之间界面作用力排斥性的减弱或吸引力的加强,而钙离子存在时界面

作用力排斥性最弱或吸引力最强.

(3) 无钙离子存在时,随着离子强度的增高,亲水性与疏水性膜的通量下降有所增加,而物理清洗效率有所降低;钙离子存在时,虽然两种膜的通量下降最为严重,但物理清洗效率均有显著提升. 两种膜的 SDS 清洗效率在无钙离子存在时随着离子强度的增大而增大,钙离子存在时 SDS 清洗效率最高.

(4) 不同离子条件下初始过滤阶段与后期过滤阶段中膜污染趋势  $K$  均与界面自由能有着较好的线性相关性,说明 XDLVO 理论可应用于预测不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染行为.

#### 参考文献:

- [1] 张进, 孙宇新, 董强, 等. 混凝对微滤膜处理含磷废水的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1098-1102.
- [2] Nelson H, Singh R, Toledo R, et al. The use of a submerged microfiltration system for regeneration and reuse of wastewater in a fresh-cut vegetable operation [J]. Separation Science and Technology, 2007, 42(11): 2473-2481.
- [3] Van Reis R, Zydney A. Bioprocess membrane technology [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 297(1-2): 16-50.
- [4] Zhu H, Li W. Bisphenol A removal from synthetic municipal wastewater by a bioreactor coupled with either a forward osmotic

- membrane or a microfiltration membrane unit [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2013, **7**(2): 294-300.
- [ 5 ] 莫耀, 黄霞, 吴金玲. 混凝-微滤膜组合净水工艺中膜过滤特性及其影响因素 [J]. *环境科学*, 2002, **23**(2): 45-49.
- [ 6 ] Lim A L, Bai R. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, **216**(1-2): 279-290.
- [ 7 ] Wang S, Liu C, Li Q. Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: Controlling factors and mechanisms [J]. *Water Research*, 2011, **45**(1): 357-365.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] de la Torre T, Harff M, Lesjean B, *et al.* Characterisation of polysaccharide fouling of an ultrafiltration membrane using model solutions [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, **8**(1-3): 17-23.
- [10] Ye Y, Le Clech P, Chen V, *et al.* Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances [J]. *Desalination*, 2005, **175**(1): 7-20.
- [11] Van den Brink P, Zwijnenburg A, Smith G, *et al.* Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **345**(1-2): 207-216.
- [12] Subhi N, Verliefe A R D, Chen V, *et al.* Assessment of physicochemical interactions in hollow fibre ultrafiltration membrane by contact angle analysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **403-404**(1): 32-40.
- [13] Wang X W, Spencer H G. Calcium alginate gels: formation and stability in the presence of an inert electrolyte [J]. *Polymer*, 1998, **39**(13): 2759-2764.
- [14] Listiarini K, Tan L H, Sun D, *et al.* Systematic study on calcium-alginate interaction in a hybrid coagulation-nanofiltration system [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **370**(1-2): 109-115.
- [15] Lee S, Elimelech M. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(3): 980-987.
- [16] Katsoufidou K, Yiantsios S G, Karabelas A J. An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions; the effect of backwashing on flux recovery [J]. *Desalination*, 2008, **220**(1): 214-227.
- [17] Katsoufidou K, Yiantsios S G, Karabelas A J. Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **300**(1-2): 137-146.
- [18] Zazouli M A, Nasser S, Ulbricht M. Fouling effects of humic and alginic acids in nanofiltration and influence of solution composition [J]. *Desalination*, 2010, **250**(2): 688-692.
- [19] Van de Ven W J C, Van't Sant K, Pünt I G M, *et al.* Hollow fiber dead-end ultrafiltration; Influence of ionic environment on filtration of alginates [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **308**(1-2): 218-229.
- [20] Van Oss C. Acid-base interfacial interactions in aqueous media [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, **78**(15): 1-49.
- [21] 姚淑娣, 高欣玉, 郭本华, 等. XDLVO 理论解析钙离子对腐殖酸反渗透膜污染的影响机制 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(6): 1884-1890.
- [22] 彭茜, 冉德钦, 王平, 等. 不同 pH 值下腐殖酸反渗透膜污染中的界面相互作用解析 [J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(4): 616-621.
- [23] Chen L, Tian Y, Cao C Q, *et al.* Interaction energy evaluation of soluble microbial products (SMP) on different membrane surfaces; role of the reconstructed membrane topology [J]. *Water Research*, 2012, **46**(8): 2693-2704.
- [24] Tian Y, Li Z P, Ding Y, *et al.* Identification of the change in fouling potential of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactor coupled with worm reactor [J]. *Water Research*, 2013, **47**(6): 2015-2024.
- [25] Hong H C, Peng W, Zhang M J, *et al.* Thermodynamic analysis of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor and its implications [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **146**: 7-14.
- [26] Kim S, Hoek E M V. Interactions controlling biopolymer fouling of reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2007, **202**(1-3): 333-342.
- [27] Jin X, Huang X F, Hoek E M V. Role of specific ion interactions in seawater RO membrane fouling by alginic acid [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(10): 3580-3587.
- [28] Xiao K, Wang X M, Huang X, *et al.* Combined effect of membrane and foulant hydrophobicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **373**(1-2): 140-151.
- [29] Liang S, Zhao Y, Liu C, *et al.* Effect of solution chemistry on the fouling potential of dissolved organic matter in membrane bioreactor systems [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **310**(1-2): 503-511.
- [30] Brant J A, Childress A E. Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetic [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, **203**(1-2): 257-273.
- [31] Bouchard C R, Jolicoeur J, Kouadio P, *et al.* Study of humic acid adsorption on nanofiltration membranes by contact angle measurements [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1997, **75**(2): 339-345.
- [32] Subramani A, Huang X, Hoek E M V. Direct observation of bacterial deposition onto clean and organic-fouled polyamide membranes [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2009, **336**(1): 13-20.
- [33] Kim J, Shan W Q, Davies H R S, *et al.* Interactions of aqueous NOM with nanoscale TiO<sub>2</sub>: implications for ceramic membrane filtration-ozonation hybrid process [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(14): 5488-5494.

## CONTENTS

Analysis of Characteristics of Black Carbon Concentration in Shanghai from 2008 to 2012 .....	WANG Hong-qiang, HE Qian-shan, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (1215)
Chemical Characteristics and Insoluble Particulates' Surface Morphology of a Snowfall Process in the Southeastern Suburb of Urumqi .....	LU Hui, WEI Wen-shou, CUI Cai-xia, <i>et al.</i> (1223)
Comparative Study of the Level and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and New Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of Typical Urban .....	..... WU Hui, JIN Jun, WANG Ying, <i>et al.</i> (1230)
Source and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Ambient Air PM <sub>10</sub> from One Coking Plant .....	DONG Ting, LI Tian-xin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1238)
Estimation of Average Traffic Emission Factor Based on Synchronized Incremental Traffic Flow and Air Pollutant Concentration .....	LI Run-kui, ZHAO Tong, LI Zhi-peng, <i>et al.</i> (1245)
Study on Critical Loads of Sulfur and Nitrogen in the Pearl River Delta .....	SUN Cheng-ling, XIE Shao-dong (1250)
Hydrogen Sulfide Removal by the Combination of Non-Thermal Plasma and Biological Process .....	LI Hua-qin, HE Jue-cong, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (1256)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Atrazine in Taizi River Basin, China .....	ZHENG Lei, ZHANG Yi-zhang, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1263)
Development of a Method for Measuring Dissolved Reactive Phosphorus (DRP) and Dissolved Ferrous Iron in Large Batch in Pore Water Samples of Sediments with Micro-volumes .....	..... WANG Yan, ZHU Chun-gang, XU Di, <i>et al.</i> (1271)
Temporal and Spatial Variation of Water Nutrient Level After Exogenous Nutrient Input .....	FU Ling, ZHAO Kai, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (1278)
Physical Process Based Risk Assessment of Groundwater Pollution in the Mining Area .....	SUN Fa-sheng, CHENG Pin, ZHANG Bo (1285)
Hydrogeochemical Characteristics of a Typical Karst Groundwater System in Chongqing .....	YANG Ping-heng, LU Bing-qing, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (1290)
Investigation of Nitrogen, Phosphorus and Microbial Contamination in Laolongdong Underground River System of Chongqing .....	LAN Jia-cheng, YANG Ping-heng, REN Kun, <i>et al.</i> (1297)
Effects on Phosphorus Fraction Distribution in Sediment by Roots of <i>Vallisneria spiralis</i> .....	LI Zhen-guo, WANG Guo-xiang, ZHANG Jia, <i>et al.</i> (1304)
Modeling Nitrogen Transformation in a Novel Circular-Flow Corridor Wetland .....	PENG Jian-feng, SONG Yong-hui, YUAN Peng, <i>et al.</i> (1311)
Natural Attenuation of Tetracycline in the Water of Taihu Lake Under Different Environmental Conditions .....	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, JI Ying-xue, <i>et al.</i> (1318)
Inactivation and Reactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria During and After UV Disinfection in Reclaimed Water .....	HUANG Jing-jing, TANG Fang, XI Jin-ying, <i>et al.</i> (1326)
Photoreactivation of <i>Escherichia coli</i> and <i>Enterococcus faecalis</i> in the Secondary Effluent Disinfected by UV-TiO <sub>2</sub> .....	WANG Xi-feng, GONG Xin, HU Xiao-lian, <i>et al.</i> (1332)
Stability of C <sub>60</sub> Nanoparticles in Aquatic Systems .....	FANG Hua, SHEN Bing-bing, JING Jie, <i>et al.</i> (1337)
Fouling Behavior of Sodium Alginate During Microfiltration at Various Ionic Compositions; XDLVO Approach .....	ZHAO Ying-xu, ZONG Rui-qiang, GAO Xin-yu, <i>et al.</i> (1343)
Enhanced Remediation of 4-Chloronitrobenzene Contaminated Groundwater with Nanoscale Zero-valence Iron (nZVI) Catalyzed Hydrogen Peroxide (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	FU Rong-bing (1351)
Effect of the Coexistence of Chlorobenzene Homologue on Anaerobic Degradation of Hexachlorobenzene .....	WANG Qi, LIU Hui, JIANG Lin, <i>et al.</i> (1358)
Research on Removal Efficiency of Cd(II)-bearing Wastewater by Sulfate-reducing Biological Filter .....	WU Xuan, TAN Ke-yan, HU Xi-jia, <i>et al.</i> (1366)
Control Strategies of Nitrogen Removal Process in a Pilot Test of the Southern WWTP Based on the Nitrogen Balance .....	JIANG Ying-he, LIU Pei-ju, WANG Lei, <i>et al.</i> (1372)
Effect of Simulated Inorganic Anion Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> .....	CHEN Yan, HUANG Fang, XIE Xin-yuan (1377)
Microbial Reduction of Cu <sup>2+</sup> Mediated by Electroactive Biofilms .....	LIU Yi, ZHOU Shun-gui, YUAN Yong, <i>et al.</i> (1384)
Copper Recovery from Artificial Bioleaching Lixivium of Waste Printed Circuit Boards .....	CHENG Dan, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1391)
Difference of Contaminant Composition Between Landfill Leachates and Groundwater and Its Reasons .....	HE Xiao-song, YU Hong, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (1399)
Photochemical Degradation of Landfill Leachate Facilitated by Combined Schwertmannite and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	WANG He-ru, SONG Yong-wei, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (1407)
Effects of Operating Parameters on Organic Toxicity of Sludge Treating Synthetic Bisphenol A Wastewater .....	YANG Na, CHEN Xiu-rong, LIN Feng-kai, <i>et al.</i> (1414)
Comparative Study on Biological Methane Potential and Methanogen Biodiversity in the Anaerobic Digestion of Excess Sludge .....	DONG Hui-yu, JI Min (1421)
Isolation and Identification of Mn Oxidizing Bacterium <i>Aminobacter</i> sp. H1 and Its Oxidation Mechanism .....	YAN Ping, JIANG Li-ying, CHEN Jian-meng, <i>et al.</i> (1428)
Nitrate Removal by a Strain of Nitrate-Dependent Fe(II)-Oxidizing Bacteria .....	WANG Hong-yu, YANG Kai, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (1437)
Study on the Iopromide-Degrading Characteristics of Strain <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 via Co-Metabolism .....	XU Bing-jie, GAO Pin, XUE Gang, <i>et al.</i> (1443)
Using Flow Cytometry to Explore the Changes of <i>Sphingomonas</i> sp. GY2B Bacterial Surface Characteristics in the Process of Degrading Phenanthrene .....	..... ZHANG Meng-lu, DANG Zhi, WU Feng-ji, <i>et al.</i> (1449)
Research on Characteristic of Interrelationship Between Toxic Organic Compound BPA and <i>Chlorella vulgaris</i> .....	CHEN Shan-jia, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i> (1457)
Effect of Magnesium Deficiency on Photosynthetic Physiology and Triacylglyceride (TAG) Accumulation of <i>Chlorella vulgaris</i> .....	WANG Shan, ZHAO Shu-xin, WEI Chang-long, <i>et al.</i> (1462)
Effects of Microcystins on Growth and Antioxidant System of Rice Roots .....	WANG Wei-min, DENG Yu, ZOU Hua, <i>et al.</i> (1468)
Responses of Soybean Cultivar Dongsheng-1 to Different O <sub>3</sub> Concentrations in Northeast China .....	ZHANG Wei-wei, WANG Guang-hua, WANG Mei-yu, <i>et al.</i> (1473)
Development and Succession of Biological Soil Crusts and the Changes of Microbial Biomasses .....	WU Li, ZHANG Gao-ke, CHEN Xiao-guo, <i>et al.</i> (1479)
Effects of Lead on the Growth and Reproduction of <i>Eisenia fetida</i> with Aged Soils .....	CHEN Li-hong, LIU Zheng-tao, FANG Zheng, <i>et al.</i> (1486)
Soil Heavy Metal Cadmium Standard Limit and Range of Background Value Research .....	ZHAO Xiao-jun, LU Si-jin, XU Ren-ji, <i>et al.</i> (1491)
Study on Soil Element Background Values of the Hoh Xil Area in North Tibet .....	BAI Jian-kun, WANG Jian-li, LI Chao-liu, <i>et al.</i> (1498)
Transfer Characteristic and Source Identification of Soil Heavy Metals from Water-Level-Fluctuating Zone Along Xiangxi River, Three-Gorges Reservoir Area .....	..... XU Tao, WANG Fei, GUO Qiang, <i>et al.</i> (1502)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological Risk Analysis for Soil Around Haining Electroplating Industrial Park .....	LI Jiong-hui, WENG Shan, FANG Jing, <i>et al.</i> (1509)
Sources and Spatial Distribution of Typical Heavy Metal Pollutants in Soils in Xihu Scenic Area .....	ZHANG Hai-zhen, TANG Yu-li, LU Jun, <i>et al.</i> (1516)
Distribution and Assessment of Mercury in the Ambient Soil of a Municipal Solid Waste Incinerator .....	XIE Hui-ting, ZHANG Cheng-zhong, XU Feng, <i>et al.</i> (1523)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Soils and Sediments Surrounding Dishui Lake in Shanghai .....	ZHUGE Xiang-zhen, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1531)
Impact of SDBS/Na <sup>+</sup> on Red Soil Colloidal Stability .....	TANG Ying, LI Hang, ZHU Hua-ling, <i>et al.</i> (1540)
Effects of Stabilization Treatment on Migration and Transformation of Heavy Metals in Mineral Waste Residues .....	ZHAO Shu-hua, CHEN Zhi-liang, ZHANG Tai-ping, <i>et al.</i> (1548)
Study on a New Method of Fast Monitoring Toxicity of Cd <sup>2+</sup> by Algal in Water .....	DUAN Jing-bo, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, <i>et al.</i> (1555)
Immunosensor for Rapid Detection of 1,3-Dinitrobenzene .....	LONG Feng, SHI Han-chang, WANG Hong-chen, <i>et al.</i> (1561)
Mg/Al Layered Double Hydroxides Prepared by Microwave-Assisted Co-Precipitation Method for the Removal of Bromate .....	ZHONG Qiong, LI Huan (1566)
Discussion on Several Key Points of Decision Support System for Remediation of Contaminated Sites .....	LIAO Xiao-yong, TAO Huan, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (1576)
A Review of Multi-Scale Studies on Spatial Variation of the Lead (Pb) Concentration in Urban Soils .....	YANG Meng, LI Feng-ying, DIAO Yi-wei, <i>et al.</i> (1586)
Review on Characteristics and Detecting Assay of Bacterial Endotoxin Contamination in Water Environment .....	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (1597)
Advances in Molecular Mechanism of Bacterial Reduction of Hexavalent Chromium .....	LI Dou, ZHAO You-cai, SONG Li-yan, <i>et al.</i> (1602)
Anaerobic Membrane Bioreactors for Treating Agricultural and Food Processing Wastewater at High Strength .....	WEI Yuan-song, YU Da-wei, CAO Lei (1613)

# 《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)

2014年4月15日 35卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 4 Apr. 15, 2014

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