

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第11期

Vol.35 No.11

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

南京北郊夏季近地层臭氧及其前体物体积分数变化特征 邵平, 安俊琳, 杨辉, 林旭, 吉东生 (4031)

亚青会期间南京污染气体与气溶胶中水溶性离子的分布特征 邹嘉南, 安俊琳, 王红磊, 邵平, 段卿, 薛国强, 庞博 (4044)

亚青会期间南京地区气溶胶浓度变化及其与能见度的关系 袁亮, 银燕, 李琦, 肖辉, 李力 (4052)

2013年10月长株潭城市群一次持续性空气污染过程特征分析 廖志恒, 范绍佳, 黄娟, 孙家仁 (4061)

在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS 对细颗粒物中主要组分提取方法的研究 付怀于, 闫才青, 郑玫, 蔡靖, 李小滢, 张延君, 周振, 傅忠, 李梅, 李磊, 张远航 (4070)

PM₁₀可替代源成分谱的建立方法及其应用 陈强, 景毅, 吴焕波, 王芳 (4078)

夏季东海和南黄海一氧化碳的浓度分布、海-气通量和微生物消耗研究 王敬, 陆小兰, 杨桂朋, 徐冠球 (4085)

三峡库区典型农田小流域水体汞的时空分布特征 王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇 (4095)

浑太水水体中不同粒径有机胶体荧光光谱特性 刘娜娜, 李斌, 刘瑞霞, 宋永会, 吴畏 (4103)

深圳湾流域 TN 和 TP 入海年通量变化规律研究 赵晨辰, 张世彦, 毛献忠 (4111)

滇池沉积物有机磷垂直分布特征及其生物有效性 熊强, 焦立新, 王圣瑞, 彭希琰 (4118)

金山湖闸坝型水体表层沉积物重金属分布特征及生态风险评价 周晓红, 刘龙梅, 陈曦, 陈志刚, 张金萍, 李义敏, 刘彪 (4127)

西藏普莫雍错湖芯沉积物中重金属的垂向分布特征及生态风险评估 谢婷, 罗东霞, 杨瑞强 (4135)

西安市雨水径流中重金属季节性污染特征及分析 袁宏林, 李星宇, 王晓昌 (4143)

城市不同下垫面降雨径流多环芳烃(PAHs)分布及源解析 武子澜, 杨毅, 刘敏, 陆敏, 于英鹏, 汪青, 郑鑫 (4148)

粗放型绿色屋面填料的介质组成对出水水质的影响 陈昱霖, 李田, 顾俊青 (4157)

饮用水处理中不同来源生物活性炭微生物群落多样性和结构研究 杜尔登, 郑璐, 冯欣欣, 高乃云 (4163)

压力强化混凝除藻工艺中藻毒素安全性研究 蒋新跃, 栾清, 丛海兵, 徐思涛, 刘玉娇, 朱学源 (4171)

基于膜特征参数变化的蛋白质超滤过程膜污染研究 王旭东, 张银辉, 王磊, 张慧慧, 夏四清 (4176)

臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究 曹飞, 袁守军, 张梦涛, 王伟, 胡真虎 (4185)

电辅助微生物反应器降解苯并噻唑效能的研究 刘春苗, 丁杰, 刘先树, 程旺斌 (4192)

铁镧复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及 As(III)吸附性能研究 张伟, 陈静, 张高生 (4198)

重金属铬胁迫下水蚯蚓的生理响应研究 楼菊青, 杨东叶, 曹永青, 孙培德, 郑平 (4205)

光质对蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)生长特征及生化组成的影响研究 唐青青, 方治国, 嵇雯雯, 夏会龙 (4212)

常温低基质下碱度和溶解氧对厌氧氨氧化的影响 任玉辉, 王科, 李相昆, 马凯丽, 张杰 (4218)

Fe²⁺和 Fe³⁺对厌氧氨氧化污泥活性的影响 李祥, 黄勇, 巫川, 王孟可, 袁怡 (4224)

CSTR 中亚硝化颗粒污泥的变化过程研究 阴方芳, 刘文如, 王建芳, 吴鹏, 沈耀良 (4230)

盐度对好氧颗粒污泥硝化过程中 N₂O 产生量的影响 王珊珊, 梁红, 高大文 (4237)

硫酸盐还原反应器污泥驯化过程中微生物群落变化分析 曾国驱, 贾晓珊, 郑小红, 杨丽平, 孙国萍 (4244)

利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响 王成, 夏学齐, 张义, 廖启林, 杨忠芳, 季峻峰 (4251)

北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 乔肖翠, 崔亚丰 (4257)

环境因素对土壤中几种典型四环素抗性基因形成的影响 张俊, 罗方园, 熊浩徽, 焦少俊, 叶波平 (4267)

稻田土壤不同水分条件下硝化/反硝化作用及其功能微生物的变化特征 刘若萱, 贺纪正, 张丽梅 (4275)

典型岩溶土壤微生物丰度与多样性及其对碳循环的指示意义 靳振江, 汤华峰, 李敏, 黄炳富, 李强, 张家喻, 黎桂文 (4284)

变温环境对典型石灰土有机碳矿化的影响 王莲阁, 高若红, 丁长欢, 慈恩, 谢德体 (4291)

铁氧化物与电子供体基质交互作用对红壤性水稻土中 DDT 还原脱氯影响 刘翠英, 徐向华, 王壮, 姚童言 (4298)

植物套种及化学强化对重金属污染土壤的持续修复效果研究 卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂, 龙新宪 (4305)

不同取样尺度下亚高山草甸土壤呼吸的空间变异特征 李洪建, 高玉凤, 严俊霞, 李君剑 (4313)

不同开垦年限黑土温室气体排放规律研究 李平, 郎漫, 徐向华, 李煜姗, 朱淑娟 (4321)

转 Cry1Ac 基因抗虫棉与其亲本棉花根际真菌多样性的比较 潘建刚, 焦海华, 白志辉, 齐鸿雁, 马安周, 庄国强, 张洪勋 (4329)

天津污灌区内气态汞的污染特征及在叶菜类蔬菜中的富集 郑顺安, 韩允垒, 郑向群 (4338)

1-硝基萘和 1,2-萘醌的联合细胞毒性和致 DNA 损伤 尚羽, 蒋玉婷, 张玲, 李怡 (4345)

鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究 卜贵军, 于静, 邱慧慧, 罗世家, 周大寨, 肖强 (4352)

污泥预植重金属 Cu 炭化及炭中重金属的稳定性研究 窦晓敏, 陈德珍, 戴晓虎 (4359)

上层曝气式生物反应器填埋工艺特性的研究 田颖, 王坤, 徐期勇 (4365)

硝酸盐连续回灌对生物反应器填埋场 N₂O 产生的影响 卞荣星, 孙英杰, 李晶晶, 张欢欢 (4371)

中国碳强度下降和碳排放增长的行业贡献分解研究 蒋晶晶, 叶斌, 计军平, 马晓明 (4378)

泛长三角地区工业污染重心演变路径及其驱动机制研究 赵海霞, 蒋晓威, 崔建鑫 (4387)

基于污染防治技术模拟的造纸行业环境管理方法研究 张雪莹, 温宗国 (4395)

大气棕色碳的研究进展与方向 闫才青, 郑玫, 张远航 (4404)

《环境科学》征稿简则(4094) 《环境科学》征订启事(4126) 信息(4243, 4266, 4274, 4328)

基于膜特征参数变化的蛋白质超滤过程膜污染研究

王旭东¹, 张银辉¹, 王磊¹, 张慧慧¹, 夏四清^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 为进一步研究多种蛋白质体系超滤过程的膜污染机制, 采用切割相对分子质量为 50×10^3 的聚醚砜 (polyethersulfone, PES) 超滤膜, 对溶菌酶 (lysozyme, LYS)、牛血清蛋白 (bovine serum albumin, BSA)、LYS + BSA 等 3 种不同蛋白质溶液的超滤过程进行了研究. 运用接触角仪、场发射扫描电镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM)、原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 测定了不同污染阶段膜特征参数的变化. 结果表明, 超滤膜通量变化明显呈现 3 个阶段: 初期 (约 0 ~ 5 min) 衰减迅速、中期 (约 5 ~ 60 min) 衰减缓慢、后期 (约 60 ~ 120 min) 趋于稳定; 整个超滤过程中, LYS 污染膜的通量衰减幅度最大, LYS + BSA 次之, BSA 最小. 膜特征参数变化表明: LYS 对膜的初期污染主要以膜孔窄化为主, 中期污染由膜孔堵塞和膜孔窄化共同控制; BSA 初期膜污染以膜孔堵塞为主, 中期污染以膜孔窄化为主; 滤饼层过滤是 BSA、LYS 后期膜污染的主要机制. LYS + BSA 二元混合溶液中的 LYS 对膜污染的产生起主导作用.

关键词: 膜污染; 膜特征参数; 蛋白质; 超滤; 污染机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)11-4176-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.11.019

Membrane Fouling Based on Change of Membrane Characteristic Parameters During Ultrafiltration of Protein

WANG Xu-dong¹, ZHANG Yin-hui¹, WANG Lei¹, ZHANG Hui-hui¹, XIA Si-qing^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to further understand membrane fouling mechanism of various protein systems during ultrafiltration, polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane with relative molecular weight cut off of 50×10^3 was used, the ultrafiltration processes of three kinds of protein solution were investigated: lysozyme (LYS), bovine serum albumin (BSA), and LYS + BSA. Contact angle meter, field emission scanning electron microscope (FESEM) and atomic force microscope (AFM) were adopted to determine the change of membrane characteristic parameters at different fouling stages. The results indicated that the changes of ultrafiltration membrane flux obviously exhibited three stages: sharp flux decline in the initial stage (approximately between 0-5 min), slow flux decline during the transition stage (approximately between 5-60 min), and stable flux in the late stage (approximately between 60-120 min). During the whole ultrafiltration process, the LYS-fouled membrane had the largest flux decline, followed by the LYS + BSA-fouled membrane, and the BSA-fouled membrane had the least decline. The changes of membrane characteristic parameters clearly indicated that the initial filtration stage of LYS was controlled by pore constriction, while pore blocking and pore constriction were the main fouling mechanism at the transition stage. Pore blocking was the main fouling mechanism of BSA in the initial fouling stage, while the transition stage was controlled by pore constriction. Cake filtration was the main fouling mechanism of LYS and BSA in the late stage. The membrane fouling of binary mixtures LYS + BSA appeared to be dominated by LYS.

Key words: membrane fouling; membrane characteristic parameter; protein; ultrafiltration; fouling mechanism

膜污染是超滤过程中不可避免的现象. 膜污染过程中, 溶质与溶质、溶质与膜材料、溶质与溶液以及溶液与膜材料之间始终存在着相互作用, 这些相互作用又有不同的作用方式, 这就注定了膜污染过程十分复杂^[1]. 蛋白质是膜污染的一类主要污染物^[2-5]. 以往许多学者对蛋白质的膜污染机制进行了研究^[6-8], 提出了几种污染模型: 膜孔堵塞、膜孔窄化、滤饼层过滤等. 已有的研究表明^[7, 8], 膜污染过程是由多种膜污染机制共同作用的结果. 笔者所在课题组在前期的研究中发现, 在超滤过滤初期, 主要存在膜孔堵塞和膜孔窄化两种作用, 并建立了相

应的膜结构参数的模型^[9].

以往的研究多针对于单一蛋白质的膜污染, 而多种蛋白质体系下不同过滤阶段中污染物对膜的污染机制研究较少. 因此, 本文主要针对几种典型蛋白质的超滤过程, 研究了不同污染阶段膜特征参数的变化, 分析了膜特征参数在超滤过程中的变化规律, 并结合膜通量衰减, 探讨不同蛋白质体系在超滤

收稿日期: 2014-04-10; 修订日期: 2014-05-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51178378, 51278408); 陕西省科技统筹创新工程计划项目 (2012KTCL03-06, 2013KTCL03-16)

作者简介: 王旭东 (1979 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为膜法水处理技术, E-mail: xudongw7904@126.com

过程中的污染机制。

1 材料与方法

1.1 蛋白质溶液

采用 3 种蛋白质体系: LYS(上海蓝基生物), 等电点 10.4, 相对分子质量 14×10^3 ; BSA(上海蓝基生物), 等电点 4.7, 相对分子质量 67×10^3 ; LYS + BSA 二元混合溶液。配制浓度均为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液, 置于 4°C 下保存以作备用。试验时均稀释至 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 LYS + BSA 二元混合体系中, $\text{LYS}/\text{BSA} = 1$ (质量比)。所有溶液均现配现用, 溶液 pH 值均调至 7。试验用水为电阻率 $15.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。

1.2 超滤膜

试验所用超滤膜为 PES 膜, 切割相对分子质量为 50×10^3 , 记做 PES-50, 超滤膜使用前均于去离子水中浸泡 24 h。

1.3 试验装置和方法

超滤试验装置采用中国科学院上海应用物理研究所生产的 SCM 杯式超滤系统, 超滤杯有效容积为 300 mL, 过滤面积为 33.2 cm^2 。压力驱动采用氮气, 过滤压力为 0.1 MPa, 操作方式采用死端过滤, 渗透通量采用电子天平连续测定。蛋白质污染过滤周期为 2 h。膜过滤过程中开启磁力搅拌器并以恒定的转速搅拌。为了对试验数据进行综合评价, 各条件下通量采用比通量 (J/J_0) 表示。

接触角采用科诺 SL200A(上海梭伦)接触角仪测定。Zeta 电位测定采用 NanoZS90(英国马尔文) Zeta 电位仪。TOC 采用 TOC-LCPN(日本岛津) TOC 仪测定。

膜表面粗糙度、膜孔径测定采用 Multimode 8.0 AFM 及 NanoScope V 控制器(德国布鲁克)。测量方法参见文献[10, 11]。采用 JSM-6700F 型(日本电子株式会社) FESEM 对新膜以及污染后膜进行测试表征, 所得图片经过专业图像分析软件 ImageJ 1.33u 进行处理, 可得出膜孔分形维数、孔隙率、膜孔密度等参数值。测试方法参见文献[12]。电镜测试前用 50%、75%、100% 乙醇逐级脱水, 之后真空喷金处理。膜孔径测量及电镜测试前, 先用脱脂棉擦除污染膜表面的污染物后进行。

2 结果与讨论

2.1 蛋白质超滤过程膜通量变化

PES-50 超滤膜不同蛋白质体系过滤过程通量衰减情况如图 1 所示。

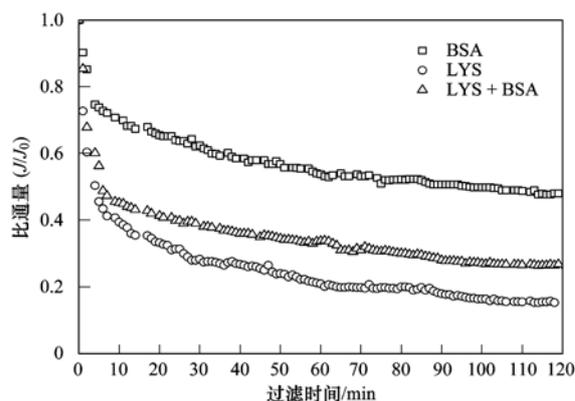


图 1 PES-50 超滤膜过滤过程通量衰减情况

Fig. 1 Flux decline curve during ultrafiltration of PES-50

由图 1 可看出, 3 种蛋白质体系超滤过程通量衰减呈现明显的 3 个阶段: 初期(大约在 0~5 min) 衰减迅速、中期(大约在 5~60 min) 衰减缓慢、后期(大约在 60~120 min) 稳定。这样的通量衰减趋势, 也多见于其它研究^[13, 14]。BSA、LYS、LYS + BSA 污染膜在初期的通量衰减幅度分别为 30%、55%、50%; 中期分别为 17%、25%、20%; 后期分别为 3%、6%、6%。整个超滤过程中, 不同蛋白质体系中, LYS 通量衰减幅度最大, LYS + BSA 次之, BSA 最小。膜初期通量衰减剧烈, 且含有 LYS 组分的溶液膜通量衰减幅度远大于单一 BSA, 主要由于在溶液 pH 为 7 条件下, BSA 带负电而 LYS 带正电。在 pH 为 7 时, 测得 BSA 溶液 Zeta 电位为 -7.5 mV , LYS 为 $+2.1 \text{ mV}$, PES 超滤膜在此 pH 下带负电, 超滤膜同 BSA 之间表现为静电斥力, 而同 LYS 之间表现为静电引力。因此, LYS 更容易吸附于膜表面和孔内, 而且较难脱附。而中、后期污染速率逐渐减小, 直至通量稳定, 则可能是由于滤饼层的形成。同时可以发现 LYS 除初期膜污染速率远大于 BSA 外, 中、后期也都大于 BSA, 这可能是在污染的中后期 LYS 分子之间形成了较大的聚集体, 而这些聚集体很大程度上影响着滤饼层的过滤。此外, 可以发现整个超滤过程中, LYS + BSA 二元混合溶液中的通量衰减都很接近于单一 LYS, 说明混合溶液的膜污染机制可能由 LYS 决定。这可以解释为在 LYS + BSA 溶液中, LYS 与膜之间的作用力表现为静电引力, 在污染初期 LYS 可以优先吸附于膜表面。Wang 等^[15] 在研究超滤、纳滤、反渗透膜污染过程中蛋白质分子之间作用力时发现, 在超滤系统中, LYS + BSA 二元混合体系通量衰减趋势同单一 LYS 溶液相同, 而与单一 BSA 体系的趋势不同, 从

而指出 LYS + BSA 体系中 LYS 的堵孔作用在整个体系的污染过程中起主导地位。

2.2 蛋白质超滤过程膜特征参数变化

2.2.1 接触角变化

接触角能够反映材料表面的亲疏水性, 试验测定了新膜以及不同污染阶段膜静态接触角的变化。图 2 所示为不同污染阶段膜接触角的变化。

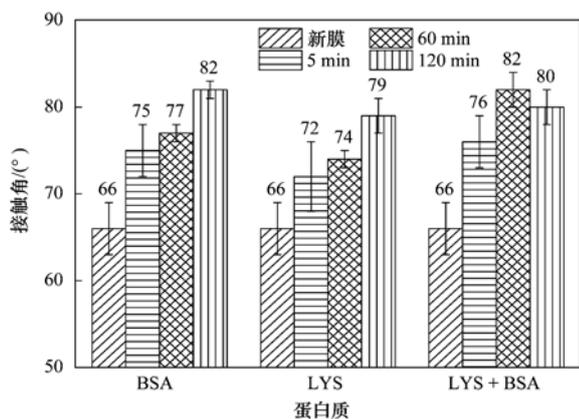


图 2 蛋白质超滤过程接触角变化

Fig. 2 Change of contact angle during ultrafiltration of protein

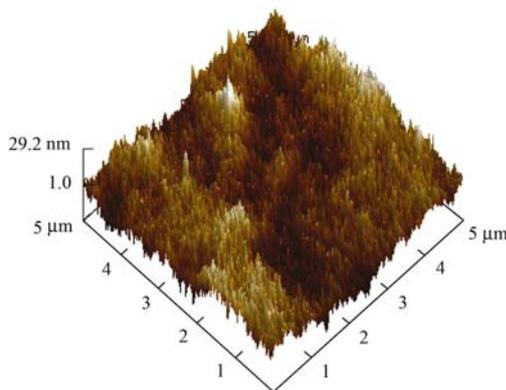
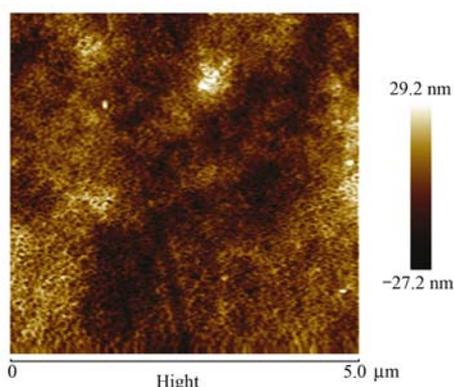


图 3 PES-50 新膜 AFM 图

Fig. 3 AFM images of virgin PES-50

由图 3~6 可知, 新膜表面较平整, 而污染膜的表面变得不光滑。与 BSA 体系不同, LYS、LYS + BSA 污染膜表面可以发现明显的聚集体; 同时发现, 污染前期(5 min 内)并没有明显的聚集体形成, 而污染中后期则开始变多。在膜污染的中后期阶段, LYS、LYS + BSA 污染膜的通量衰减幅度均大于 BSA, 表明聚集体的形成能够影响膜后期的污染速率。Giell 等^[17]在蛋白质微滤过程中发现: 虽然 BSA 有巯基、同时有 17 个二硫键, 而 LYS 没有巯基, 只有 4 个二硫键, 但 LYS 总阻力却大于 BSA。可以归结为 LYS 分子之间形成的聚集体大于 BSA。

由图 2 可以看出, 整个过滤过程中 PES-50 超滤膜表面接触角逐渐增加, 表明表面疏水性不断增加, 过滤时间越长疏水性越显著, 说明蛋白质在膜表面的吸附、沉积是一个逐渐积累的过程。同时, 可以发现超滤膜接触角变化主要发生在前 5 min 内, 经 BSA、LYS、LYS + BSA 污染 5 min 后的膜接触角分别增加了 9°、6°和 10°, 而超滤膜前 5 min 内通量衰减也最剧烈。由此可见, 蛋白质同新膜的初期吸附对膜污染影响显著。BSA 污染膜表面疏水性强于 LYS 的污染膜, 是由于 BSA 疏水性强于 LYS; 而 LYS + BSA 污染膜后期疏水性较强, 可以归结为 LYS + BSA 体系中, 两种带相反电荷的蛋白质的脱稳聚集。Xiao 等^[16]通过研究微滤过程中的污染物吸附行为指出, 蛋白质的污染主要是疏水吸附作用引起的。

2.2.2 膜表面粗糙度变化

采用 AFM 对膜表面形貌进行扫描, 可以得出膜表面形貌图及膜表面相关特征参数, 本研究用平均粗糙度(R_a)对膜面粗糙度进行表征。

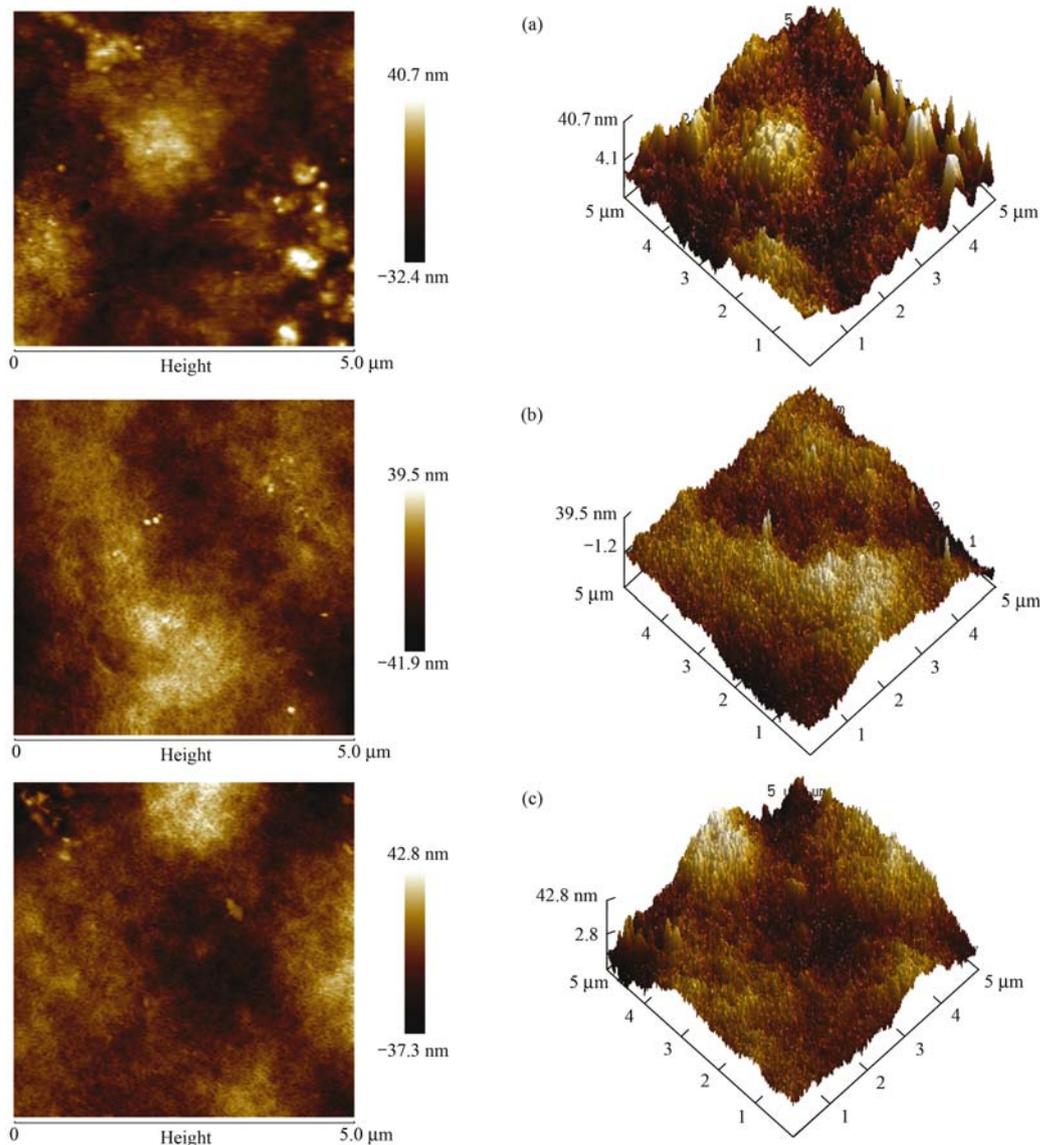
蛋白质超滤过程不同阶段膜表面粗糙度变化情况如见图 3~6 所示。

蛋白质超滤过程膜表面粗糙度变化见图 7。

由图 7 可知, 膜面粗糙度随膜污染过程呈现递增趋势。在膜污染初期, 膜面粗糙度变化最大, 这与膜表面接触角影响趋势一致。同时可以发现经 3 种蛋白质污染后膜粗糙度大小顺序为: LYS + BSA > LYS > BSA。可以归结为 LYS + BSA、LYS 体系过滤过程中产生的聚集体使污染膜的粗糙度大于 BSA 的污染膜, 而 LYS + BSA 体系中, 两种带相反电荷的蛋白质更容易导致溶液脱稳, 形成数量较多的聚集体。

2.2.3 膜平均孔径变化

试验对超滤过程中不同阶段的膜孔径进行了测



(a)、(b)、(c)分别表示 BSA 过滤 5、60、120 min 后的 PES-50AFM 图

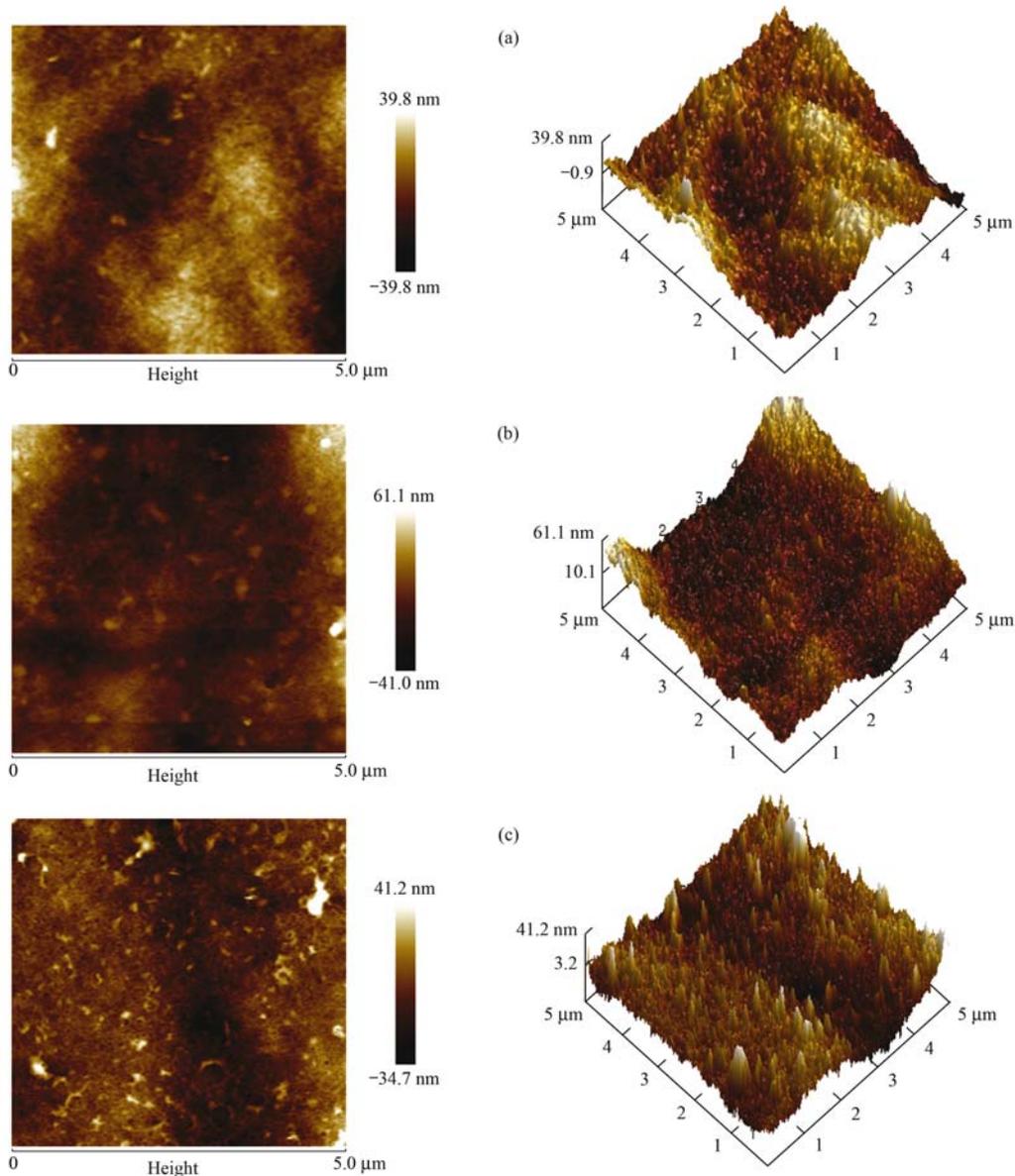
图 4 BSA 不同过滤时间后 PES-50AFM 图

Fig. 4 AFM images of PES-50 after different filtration time with BSA

量,其结果如图 8 所示.

由图 8 可知,经 3 种蛋白质体系污染后的膜孔径呈现不断减小的趋势,表明在污染的各不同阶段存在着不同程度的膜孔窄化现象. 其中,BSA 的污染膜孔径变化最大发生在中期(60 min),其平均孔径减少了 9.5 nm; 而 LYS、LYS + BSA 污染膜孔径变化最大均发生在初期(5 min),平均孔径减少了 12.6 nm、10.1 nm. 表明对于 BSA、LYS、LYS + BSA 这 3 种蛋白质体系的膜污染,膜孔窄化最严重分别发生在污染中期、污染前期、污染前期. 在膜污染的初期阶段,LYS、LYS + BSA 污染膜的膜孔窄化强于 BSA,可以解释为 LYS(相对分子质量为 14

$\times 10^3$) 相对于 BSA(相对分子质量为 67×10^3) 更小,而膜孔较大(PES-50 新膜平均孔径为 41.6 nm),因而 LYS 更容易进入膜孔内发生窄化,同时 LYS 与膜的静电引力作用对于初期严重的膜孔窄化也有很大贡献. 同样的现象也有类似报道, Diao 等^[18] 研究发现随着孔径的增加,LYS、BSA 的孔内吸附量不断增加,并且存在一个临界孔径,超过这个孔径吸附量将大幅增加,同时发现同孔径材料的 LYS 吸附量远大于 BSA. 污染中期,LYS 的污染膜孔径变化不大,可能是由于前期的膜孔窄化以及这个阶段聚集体的形成,使 LYS 发生了较前一阶段严重的膜孔堵塞,而且这样的膜孔堵塞发生在膜孔中



(a)、(b)、(c)分别表示 LYS 过滤 5、60、120 min 后的 PES-50AFM 图

图 5 LYS 不同过滤时间后 PES-50AFM 图

Fig. 5 AFM images of PES-50 after different filtration time with LYS

小孔部分,同时 LYS 分子继续对大孔窄化,因此其平均孔径总体变化不明显. 在污染后期,膜孔径则变化较少,则是由于后期滤饼层逐渐形成,从而阻止蛋白质颗粒进入膜孔内发生窄化. 康锴等^[19]用动态 Monte Carlo 模拟蛋白质微滤过程中发现,当膜孔径/污染物颗粒 = 10 时,污染初期膜孔阻力大于滤饼层阻力,而污染后期,膜孔阻力小于滤饼层阻力,表明蛋白质聚集体不断在膜表面聚集,直至滤饼层成为主导因素.

2.2.4 膜孔分形维数、膜孔密度、孔隙率变化

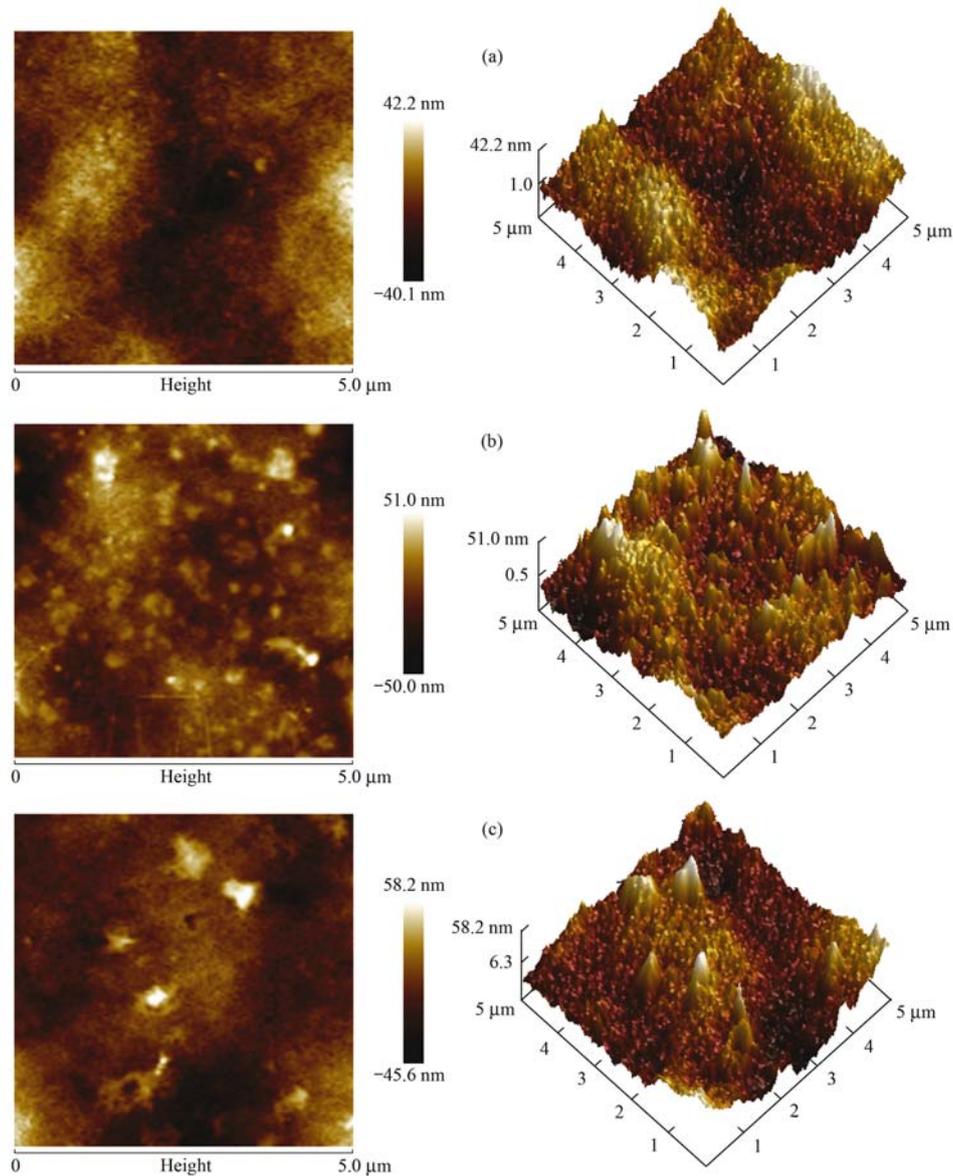
用场发射电镜对新膜及污染膜(擦除表面污染物后)进行表征. 通过软件分析得到了膜孔分形维

数、膜孔密度、孔隙率等结构参数,部分 FESEM 图如图 9 所示.

由图 9 可知,PES-50 新膜表面较为光滑,具有较为规则的圆形孔,这样的规则膜孔易发生表面堵塞^[1]. 而污染后的膜表面,膜孔明显减少.

新膜及不同污染阶段膜结构参数变化情况如表 1 所示.

由表 1 可知,新膜膜孔分形维数较小,属于规则的圆形孔^[20],这与电镜测定结果相符. 整个超滤过程,膜孔分形维数不断增大,表明膜孔逐渐呈现不规则化^[21,22]. LYS 及 LYS + BSA 的污染膜在污染前期和中期分形维数变化最大,污染中期 LYS 的污染



(a)、(b)、(c) 分别表示 LYS + BSA 过滤 5、60、120 min 后的 PES-50kAFM 图

图 6 LYS + BSA 不同过滤时间后 PES-50AFM 图

Fig. 6 AFM images of PES-50 after different filtration time with LYS + BSA

表 1 PES-50 超滤膜结构参数变化

Table 1 Change of structure parameter of PES-50

| 蛋白质 | 不同阶段 | 分形维数 | 孔隙率/% | 膜孔密度 $\times 10^{14}$ 个 $\cdot m^{-2}$ |
|-----------|---------|------|-------|---|
| | 新膜 | 1.26 | 3.4 | 3.88 |
| BSA | 5 min | 1.27 | 2.06 | 2.95 |
| | 60 min | 1.36 | 1.37 | 2.35 |
| | 120 min | 1.3 | 1.27 | 2.3 |
| LYS | 5 min | 1.36 | 1.74 | 3.5 |
| | 60 min | 1.46 | 1.26 | 3.04 |
| | 120 min | 1.44 | 0.82 | 2.97 |
| LYS + BSA | 5 min | 1.38 | 1.69 | 3.22 |
| | 60 min | 1.47 | 1.12 | 2.85 |
| | 120 min | 1.45 | 1 | 2.48 |

膜分形维数变化很大,表明这一阶段确实发生了严重的膜孔窄化. 而 BSA 的污染膜分形维数中期变化最大,3 种蛋白质体系膜污染后期分形维数变化不大,都与相应平均孔径的变化趋势一致. 3 种蛋白质体系的污染膜随过滤进行膜孔密度、孔隙率不断减小,其中 BSA 的污染膜初期膜孔密度显著减少,污染后期膜孔密度基本趋于稳定. LYS 膜污染中期膜孔密度从 3.5×10^{14} 个 $\cdot m^{-2}$ 减少至 3.04×10^{14} 个 $\cdot m^{-2}$,这一阶段膜孔密度减少最多,可能是由于膜污染初期的膜孔窄化,使这一阶段 LYS 分子能发生膜孔堵塞.

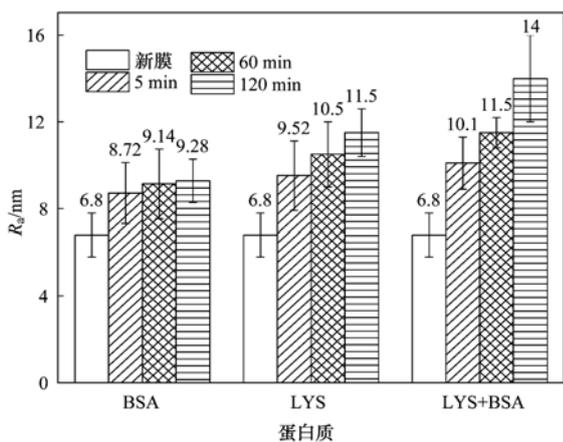


图7 蛋白质超滤过程中 PES-50 表面粗糙度变化情况

Fig. 7 Surface roughness change of PES-50 during ultrafiltration of protein

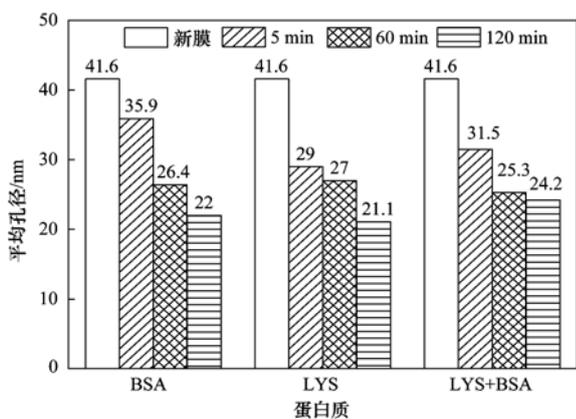
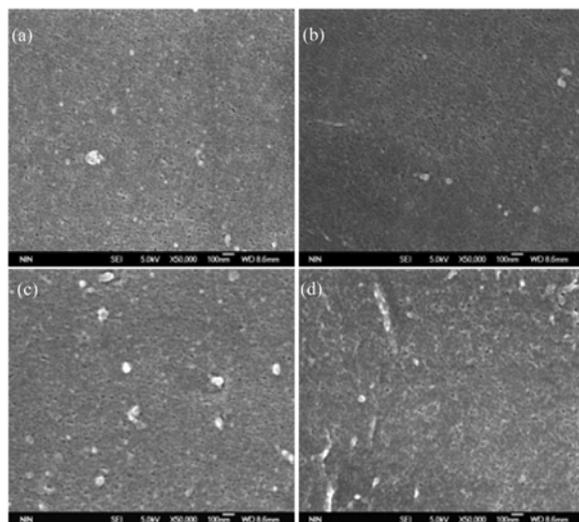


图8 PES-50 平均孔径变化情况

Fig. 8 Change of mean pore size of PES-50

结合膜平均孔径、膜孔分形维数、膜孔密度的变化能够说明: 整个膜污染过程膜孔径、孔隙率、膜孔密度均出现下降, 表明膜的污染过程中伴随着多种污染类型的同时进行. 其中 BSA 的膜污染初期主要以膜孔堵塞为主要污染机制, 而污染中期则是膜孔窄化为主. LYS 的污染膜初期发生了严重的膜孔窄化, 由于初期的窄化, 在污染中期一部分 LYS 分子能够发生膜孔堵塞(主要在小孔部分), 而同时一部分 LYS 继续发生膜孔窄化, 所以这一阶段膜结构参数表现为: 膜平均孔径变化不大, 分形维数减小较多, 膜孔密度下降较多. Wang 等^[23]研究了多种膜的污染行为, 他们指出初期通量衰减可以用一种或者多种堵塞模型(完全膜孔堵塞、膜孔窄化)来解释, 而后期通量衰减则与滤饼层过滤机制相符. 因此, LYS 的膜污染初期以膜孔窄化为主, 而中期由膜孔堵塞和膜孔窄化共同控制. LYS + BSA 的污染膜接触角、粗糙度、平均孔径、分形维数、膜孔密



(a) PES-50 新膜; (b)、(c)、(d) 依次为经 LYS 污染 5、60、120 min 后 PES-50 的表面

图9 PES-50 污染前后 FESEM 图

Fig. 9 FESEM images of PES-50 before and after fouling

度等特征参数变化趋势都与单一 LYS 体系的污染膜相同, 说明整个超滤过程 LYS + BSA 二元混合溶液中的 LYS 对膜污染的产生起主导作用. Palacio 等^[24]在研究几种不同蛋白质体系的膜污染中发现带相反电荷的 LYS + BSA 混合溶液的污染更为复杂, 其中膜孔堵塞以及滤饼层形成皆由 LYS 决定. 而所有膜特征参数在污染后期均趋于稳定, 表明 3 种蛋白质的污染后期均主要以滤饼层过滤为主.

2.2.5 PES-50 对蛋白质截留率变化

蛋白质超滤过程截留率变化见图 10.

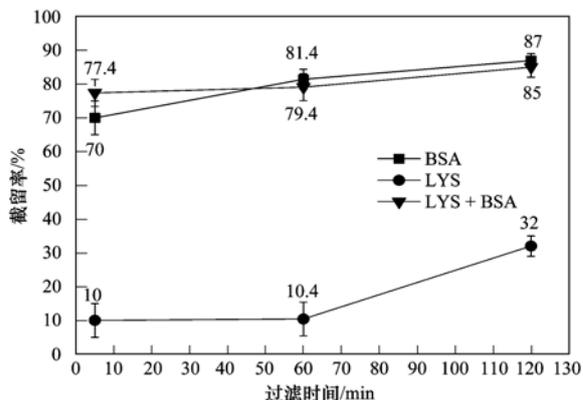


图10 蛋白质超滤过程 PES-50 截留率变化情况

Fig. 10 Rejection change of PES-50 during ultrafiltration of protein

图 10 表明超滤过程膜对 BSA 的截留率不断提高, 初期的提高是由于膜孔窄化作用, 后期的提高可以归结为滤饼层的形成; LYS + BSA 体系以及单一 LYS 体系初期截留率不高, 可以归结为 LYS 分子较小易透过膜孔, 而 5 ~ 60 min 内, 这两种体系膜截留

率变化不大,是由于过滤 5 min 后体系两种污染膜平均孔径分别为 31.5 nm、29 nm,相对于 LYS、BSA 分子来说依然较大,因此不能将其截留。虽然这一时期聚集体已经开始形成,但由于 LYS、LYS + BSA 体系这一阶段发生了较严重的膜孔堵塞(堵小孔),而导致溶质分子更容易通过膜孔中的大孔部分透过,从而不利于截留率的提高。Polyakov 等^[25]指出发生膜孔堵塞时通常使膜截留率下降,而发生膜孔窄化时则有利于截留率的提高。而后期截留率的提高可以归结为聚集体的不断增大以及滤饼层的形成、压实。

3 结论

(1)3 种蛋白质体系中,LYS 对 PES-50 超滤膜造成的膜污染最严重,LYS + BSA 次之、BSA 最小。蛋白质同膜的初期吸附使初期污染最为严重。不同蛋白质同膜之间的静电作用影响膜初期污染的严重程度。

(2)3 种蛋白质体系污染膜的接触角、粗糙度在初期污染中变化最大;BSA 体系中平均孔径变化最大发生在膜污染中期,而 LYS 及 LYS + BSA 体系发生在膜污染前期;BSA 体系中膜孔密度、孔隙率减少最多发生在膜污染初期,而 LYS 体系发生在膜污染中期。3 种蛋白质体系膜污染后期膜特征参数均趋于稳定。

(3)在超滤过程中,不同蛋白质在不同阶段的膜污染机制不同,LYS 对 PES-50 的初期膜污染以膜孔窄化为主,中期污染由膜孔堵塞和膜孔窄化共同控制;BSA 初期污染以膜孔堵塞为主,中期污染以膜孔窄化为主。在 LYS + BSA 体系中,由于膜污染初期 LYS 与膜之间的静电引力以及后期 LYS 分子之间形成的聚集体,使整个污染过程中 LYS + BSA 体系中的 LYS 对膜污染的产生起主导作用。LYS、BSA 后期膜污染均由滤饼层过滤决定。LYS、LYS + BSA 在污染中后期形成的聚集体对滤饼层的形成具有很大贡献。

参考文献:

- [1] 王旭东,王磊,李小军,等. 膜材料结构特性对污水深度超滤过程的影响[J]. 水处理技术, 2010, **36**(9): 21-24.
- [2] Tang C Y, Chong T H, Fane A G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, **164**(1-2): 126-143.
- [3] Chan R, Chen V. Characterization of protein fouling on membranes: opportunities and challenges [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, **242**(1-2): 169-188.
- [4] Ang W S, Elimelech M. Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **296**(1-2): 83-92.
- [5] She Q H, Tang C Y, Wang Y N, *et al.* The role of hydrodynamic conditions and solution chemistry on protein fouling during ultrafiltration [J]. *Desalination*, 2009, **249**(3): 1079-1087.
- [6] Ho C C, Zydney A L. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **232**(2): 389-399.
- [7] Duclos-Orsello C, Li W Y, Ho C C. A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **280**(1-2): 856-866.
- [8] Sun X H, Kanani D M, Ghosh R. Characterization and theoretical analysis of protein fouling of cellulose acetate membrane during constant flux dead-end microfiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **320**(1-2): 372-380.
- [9] Wang L, Wang X D. Study of membrane morphology by microscopic image analysis and membrane structure parameter model [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **283**(1-2): 109-115.
- [10] 张耀鹏,邵惠丽,沈新元,等. 用原子力显微镜研究纤维素膜表面形貌和孔径大小及分布 [J]. *膜科学与技术*, 2002, **22**(2): 13-16.
- [11] Zhao C S, Zhou X S, Yue Y L. Determination of pore size and pore size distribution on the surface of hollow-fiber filtration membranes: a review of methods [J]. *Desalination*, 2000, **129**(2): 107-123.
- [12] 王磊,王旭东,段文松,等. 超滤膜结构参数的测定方法及透水通量与膜结构关系的模型 [J]. *膜科学与技术*, 2006, **26**(5): 55-59.
- [13] Hashino M, Hirami K, Katagiri T, *et al.* Effects of three natural organic matter types on cellulose acetate butyrate microfiltration membrane fouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **379**(1-2): 233-238.
- [14] Wang L, Miao R, Wang X D, *et al.* Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: Characterization from microforces [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(8): 3708-3714.
- [15] Wang Y N, Tang C Y. Fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes by protein mixtures: The role of inter-foulant-species interaction [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(15): 6373-6379.
- [16] 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.
- [17] Giell C, Davis R H. Membrane fouling during microfiltration of protein mixtures [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, **119**(2): 269-284.

- [18] Diao X, Wang Y J, Zhao J Q, *et al.* Effect of pore-size of mesoporous SBA-15 on adsorption of bovine serum albumin and lysozyme protein[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, **18**(3): 493-499.
- [19] 康锴, 卢滇楠, 张敏莲, 等. 动态 Monte Carlo 模拟蛋白质与微滤膜相互作用及其对微滤过程的影响[J]. 化工学报, 2007, **58**(12): 3011-3018.
- [20] Meng F G, Yang F L, Xiao J L, *et al.* A new insight into membrane fouling mechanism during membrane filtration of bulking and normal sludge suspension[J]. Journal of Membrane Science, 2006, **285**(1-2): 159-165.
- [21] 孟凡刚, 张捍民, 李艳松, 等. 分形理论在膜污染研究中的应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, **37**(10): 1352-1354, 1414.
- [22] Wu Q L, Wu B M. Study of membrane morphology by image analysis of electron micrographs [J]. Journal of Membrane Science, 1995, **105**(1-2): 113-120.
- [23] Wang F L, Tarabara V V. Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, **328**(2): 464-469.
- [24] Palacio L, Ho C C, Prádanos P, *et al.* Fouling with protein mixtures in microfiltration: BSA-lysozyme and BSA-pepsin [J]. Journal of Membrane Science, 2003, **222**(1-2): 41-51.
- [25] Polyakov Y S, Zydney A L. Ultrafiltration membrane performance: Effects of pore blockage/constriction [J]. Journal of Membrane Science, 2013, **434**: 106-120.

CONTENTS

| | |
|---|---|
| Variation Characteristics of Surface Ozone and Its Precursors During Summertime in Nanjing Northern Suburb | SHAO Ping, AN Jun-lin, YANG Hui, <i>et al.</i> (4031) |
| Distribution Characteristics of Pollution Gases and Water Soluble Ion in Aerosol During the Asian Youth Games of Nanjing, China | ZOU Jia-nan, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4044) |
| Aerosol Concentration Variation in Nanjing During Asian Youth Games and the Relationship Between Aerosol Concentration and Visibility | YUAN Liang, YIN Yan, LI Qi, <i>et al.</i> (4052) |
| Characteristic Analysis of a Multi-day Pollution Event in Chang-Zhu-Tan Metropolitan Area During October 2013 | LIAO Zhi-heng, FAN Shao-jia, HUANG Juan, <i>et al.</i> (4061) |
| Application of On-line Single Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) for Studying Major Components in Fine Particulate Matter | FU Huai-yu, YAN Cai-qing, ZHENG Mei, <i>et al.</i> (4070) |
| Establishment and Application of Replaceable Source Profiles of PM ₁₀ | CHEN Qiang, JING Yi, WU Huan-bo, <i>et al.</i> (4078) |
| Distribution, Flux and Biological Consumption of Carbon Monoxide in the East China Sea and the South Yellow Sea in Summer | WANG Jing, LU Xiao-lan, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4085) |
| Spatial and Temporal Distribution of Mercury in Water of a Small Typical Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region | WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (4095) |
| Fluorescence Characteristics of Fractionated Colloidal Organic Matter in Freshwater from Hunhe and Taizihe Watersheds | LIU Na-na, LI Bin, LIU Rui-xia, <i>et al.</i> (4103) |
| Variations of Annual Load of TN and TP in the Deep Bay Watershed, Shenzhen | ZHAO Chen-chen, ZHANG Shi-yan, MAO Xian-zhong (4111) |
| Characteristics and Bioavailability of Organic Phosphorus from Different Sources of Sediments in Dianchi Lake | XIONG Qiang, JIAO Li-xing, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (4118) |
| Heavy Metals Distribution Characteristics and Ecological Risk Evaluation in Surface Sediments of Dammed Jinshan Lake | ZHOU Xiao-hong, LIU Long-mei, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4127) |
| Vertical Distribution Pattern and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Sediment Core from Pumoyum Co, Tibet | XIE Ting, LUO Dong-xia, YANG Rui-qiang (4135) |
| Heavy Metals Pollution and Analysis of Seasonal Variation Runoff in Xi'an | YUAN Hong-lin, LI Xing-yu, WANG Xiao-chang (4143) |
| Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Rainfall Runoff | WU Zi-lan, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4148) |
| Influence of the Substrate Composition in Extensive Green Roof on the Effluent Quality | CHEN Yu-lin, LI Tian, GU Jun-qing (4157) |
| Investigation of the Microbial Diversity and Structure of Biological Activated Carbon from Different Sources in Drinking Water Treatment Process | DU Er-deng, ZHENG Lu, FENG Xin-xin, <i>et al.</i> (4163) |
| Microcystin Safety Study During <i>Cyanobacteria</i> Removal by Pressure Enhanced Coagulation Process | JIANG Xin-yue, LUAN Qing, CONG Hai-bing, <i>et al.</i> (4171) |
| Membrane Fouling Based on Change of Membrane Characteristic Parameters During Ultrafiltration of Protein | WANG Xu-dong, ZHANG Yin-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (4176) |
| Impact Factors and Degradation Mechanism for the Ozonation of Acetaminophen in Aqueous Solution | CAO Fei, YUAN Shou-jun, ZHANG Meng-tao, <i>et al.</i> (4185) |
| Degradation of Benzothiazole in Electro-Assisted Microbial Reactor | LIU Chun-miao, DING Jie, LIU Xian-shu, <i>et al.</i> (4192) |
| Preparation and Evaluation of Fe-La Composite Oxide Nanoadsorbent for As(III) Removal from Aqueous Solutions | ZHANG Wei, CHEN Jing, ZHANG Gao-sheng (4198) |
| Physiological Responses of Tubificidae to Heavy Metal Chromium Stress | LOU Ju-qing, YANG Dong-ye, CAO Yong-qing, <i>et al.</i> (4205) |
| Effects of Light Quality on the Growth Characteristics and Biochemical Component of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> | TANG Qing-qing, FANG Zhi-guo, JI Wen-wen, <i>et al.</i> (4212) |
| Influence of Alkalinity and DO on ANAMMOX Bioreactor at Normal Temperature and Low Substrate Concentration | REN Yu-hui, WANG Ke, LI Xiang-kun, <i>et al.</i> (4218) |
| Effect of Fe ²⁺ and Fe ³⁺ on the Activity of ANAMMOX | LI Xiang, HUANG Yong, WU Chuan, <i>et al.</i> (4224) |
| Research on Change Process of Nitrosation Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor | YIN Fang-fang, LIU Wen-ru, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (4230) |
| Effects of Salinity on N ₂ O Production During Nitrification Using Aerobic Granular Sludge | WANG Shan-shan, LIANG Hong, GAO Da-wen (4237) |
| Analysis of Microbial Community Variation in the Domestication Process of Sludge in a Sulfate-reducing Reactor | ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan, ZHENG Xiao-hong, <i>et al.</i> (4244) |
| Quantifying the Influence of Different Matrices on Pb Accumulation in the Soil from Nanjing and Suspended Matter from the Lower of the Yangtze River with Pb Isotopic Technique | WANG Cheng, XIA Xue-qi, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4251) |
| Contamination Characteristics of Fluoroquinolones in Different Kinds of Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing | SU Si-hui, HE Jiang-tao, YANG Lei, <i>et al.</i> (4257) |
| Effect of Environmental Factors on the Formation of Several Typical Tetracycline Resistance Genes in Soil | ZHANG Jun, LUO Fang-yuan, XIONG Hao-hui, <i>et al.</i> (4267) |
| Response of Nitrification/Denitrification and Their Associated Microbes to Soil Moisture Change in Paddy Soil | LIU Ruo-xuan, HE Ji-zheng, ZHANG Li-mei (4275) |
| Microbial Community Abundance and Diversity in Typical Karst Ecosystem to Indicate Soil Carbon Cycle | JIN Zhen-jiang, TANG Hua-feng, LI Min, <i>et al.</i> (4284) |
| Effects of Variable Temperature on Organic Carbon Mineralization in Typical Limestone Soils | WANG Lian-ge, GAO Yan-hong, DING Chang-huan, <i>et al.</i> (4291) |
| Influence of the Interaction Between Iron Oxide and Electron Donor Substances on 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane (DDT) Reductive Dechlorination in Hydragic Acrisols | LIU Cui-ying, XU Xiang-hua, WANG Zhuang, <i>et al.</i> (4298) |
| Continuous Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Co-Cropping System Enhanced with Chelator | WEI Ze-bin, GUO Xiao-fang, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (4305) |
| Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow at Different Sampling Scales | LI Hong-jian, GAO Yu-feng, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4313) |
| Study on Regularity of Greenhouse Gas Emissions from Black Soil with Different Reclamation Years | LI Ping, LANG Man, XU Xiang-hua, <i>et al.</i> (4321) |
| Comparison Between Transgenic Insect-Resistant Cotton Expressing CryI _{Ac} Protein and Its Parental Variety in Rhizospheric Fungal Diversity | PAN Jian-gang, JIAO Hai-hua, BAI Zhi-hui, <i>et al.</i> (4329) |
| Concentrations of Mercury in Ambient Air in Wastewater Irrigated Area of Tianjin City and Its Accumulation in Leafy Vegetables | ZHENG Shun-an, HAN Yun-lei, ZHENG Xiang-qun (4338) |
| Combined Effects of 1-Nitropyrene and 1,2-Naphthoquinone on Cytotoxicity and DNA Damage in A549 Cells | SHANG Yu, JIANG Yu-ting, ZHANG Ling, <i>et al.</i> (4345) |
| Influence of Organic Matter Evolution During Composting on the Bioavailability of Heavy Metals | BU Gui-jun, YU Jing, DI Hui-hui, <i>et al.</i> (4352) |
| Carbonization of Heavy Metal Cu Implanted Sewage Sludge and Stability of Heavy Metal in the Resulting Char | DOU Xiao-min, CHEN De-zhen, DAI Xiao-hu (4359) |
| Technological Characteristics of Bioreactor Landfill with Aeration in the Upper Layer | TIAN Ying, WANG Shen, XU Qi-yong (4365) |
| Impact of Nitrate Continuous Injection on N ₂ O Releases from Bioreactor Landfill | BIAN Rong-xing, SUN Ying-jie, LI Jing-jing, <i>et al.</i> (4371) |
| Research on Contribution Decomposition by Industry to China's Carbon Intensity Reduction and Carbon Emission Growth | JIANG Jing-jing, YE Bin, JI Jun-ping, <i>et al.</i> (4378) |
| Shifting Path of Industrial Pollution Gravity Centers and Its Driving Mechanism in Pan-Yangtze River Delta | ZHAO Hai-xia, JIANG Xiao-wei, CUI Jian-xin (4387) |
| Method for Environmental Management in Paper Industry Based on Pollution Control Technology Simulation | ZHANG Xue-ying, WEN Zong-guo (4395) |
| Research Progress and Direction of Atmospheric Brown Carbon | YAN Cai-qing, ZHENG Mei, ZHANG Yuan-hang (4404) |

《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11月15日 第35卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 11 Nov. 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