

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第8期

Vol.36 No.8

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于16S rRNA 基因测序法分析北京霾污染过程中 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 细菌群落特征	王步英, 郎继东, 张丽娜, 方剑火, 曹晨, 郝吉明, 朱昕, 田埂, 蒋靖坤 (2727)
北京城区冬季降尘微量元素分布特征及来源分析	熊秋林, 赵文吉, 郭道宇, 陈凡涛, 束同同, 郑晓霞, 赵文慧 (2735)
北京市典型餐饮企业油烟中醛酮类化合物污染特征	程婧晨, 崔彤, 何万清, 聂磊, 王军玲, 潘涛 (2743)
基于实际道路交通流信息的北京市机动车排放特征	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2750)
夏季珠江三角洲地区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对大气能见度的影响	杨毅红, 瞿群, 刘随心, 李雄, 钟佩仪, 陶俊 (2758)
隧道工人的 PM ₁₀ 职业暴露特征调查分析及其健康风险评价	向华丽, 杨俊, 仇珍珍, 雷万雄, 曾婷婷, 兰志财 (2768)
基于在线监测的江苏省大型固定燃煤源排放清单及其时空分布特征	张英杰, 孔少飞, 汤莉莉, 赵天良, 韩永翔, 于红霞 (2775)
柴达木盆地东部降水氢氧同位素特征与水汽来源	朱建佳, 陈辉, 巩国丽 (2784)
长江口-浙闽沿岸沉积色素的分布特征及其指示意义	李栋, 姚鹏, 赵彬, 王金鹏, 潘慧慧 (2791)
“引江济太”过程中长江-望虞河-贡湖氮、磷输入特征研究	潘晓雪, 马迎群, 秦延文, 邹华 (2800)
重庆市典型城镇区地表径流污染特征	王龙涛, 段丙政, 赵建伟, 华玉妹, 朱端卫 (2809)
调水调沙对黄河下游颗粒有机碳运输的影响	张婷婷, 姚鹏, 王金鹏, 潘慧慧, 高立蒙, 赵彬, 李栋 (2817)
青藏高原冰川区可溶性有机碳含量和来源研究	严芳萍, 康世昌, 陈鹏飞, 柏建坤, 李洋, 胡召富, 李潮流 (2827)
岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素	李建鸿, 蒲俊兵, 袁道先, 刘文, 肖琼, 于爽, 张陶, 莫雪, 孙平安, 潘谋成 (2833)
室内模拟不同因子对岩溶作用与碳循环的影响	赵瑞一, 吕现福, 段逸凡 (2843)
新乡市地表水体 HCHs 和 DDTs 的分布特征及生态风险评价	冯精兰, 余浩, 刘书卉, 刘梦琳, 孙剑辉 (2849)
青木关地下河系统中不同含水介质下正构烷烃对比研究	梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 廖昱, 谢正兰, 张媚 (2857)
三峡库区长寿湖水体不同形态汞的空间分布特征	白薇扬, 张成, 赵锋, 唐振亚, 王定勇 (2863)
燃煤电厂周围渔业养殖行为对水生生态环境中汞形态变化的影响	梁鹏, 王远娜, 尤琼智, 高雪飞, 何杉杉 (2870)
运用硫同位素、氮氧同位素示踪厘清湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源	李瑞, 肖琼, 刘文, 郭芳, 潘谋成, 于爽 (2877)
藻华聚集的生态效应: 对凤眼莲叶绿素和光合作用的影响	刘国锋, 何俊, 杨轶中, 韩士群 (2887)
DOM 对被动采样技术的影响与应用	于尚云, 周岩梅 (2895)
蛋白质对 PVDF 超滤膜污染行为的界面微观作用力解析	王旭东, 周森, 孟晓荣, 王磊, 黄丹曦, 夏四清 (2900)
水环境中碳纳米管对沙丁胺醇降解的影响	汪祺, 韩佳芮, 魏博凡, 周磊, 张亚, 杨曦 (2906)
β -In ₂ S ₃ 的制备及其太阳光下降解土霉素	艾翠玲, 周丹丹, 张嵘嵘, 邵享文, 雷英杰 (2911)
排水管道沉淀物氮释放特性的研究	陈红, 卓琼芳, 许振成, 王劲松, 魏清伟 (2918)
生物膜 CANON 反应器中沉积物影响及其成因分析	付昆明, 王会芳, 左早荣, 仇付国 (2926)
ABR-MBR 一体化工艺节能降耗措施优化研究	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 刘捷, 沈耀良 (2934)
两个 CANON 污水处理系统中氨氧化古菌的丰度和多样性研究	高景峰, 李婷, 张树军, 樊晓燕, 潘凯玲, 马谦, 袁亚林 (2939)
ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥形成机制及其除污效能研究	巫恺澄, 吴鹏, 徐乐中, 李月寒, 沈耀良 (2947)
珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价	窦磊, 杨国义 (2954)
广西都安县耕地土壤重金属污染风险评价	吴洋, 杨军, 周小勇, 雷梅, 高定, 乔鹏伟, 杜国栋 (2964)
开封市公园地表灰尘重金属污染及健康风险	段海静, 蔡晓强, 阮心玲, 全致琦, 马建华 (2972)
我国西南地区氮饱和马尾松林土壤和植物 ¹⁵ N 自然丰度对长期氮施加的响应	刘文静, 康荣华, 张婷, 朱婧, 段雷 (2981)
黄土高原纬度梯度上的植物与土壤碳、氮、磷化学计量学特征	李婷, 邓强, 袁志友, 焦峰 (2988)
开顶式气室原位研究水稻根系对大气汞浓度升高的响应	陈剑, 王章玮, 张晓山, 秦普丰, 陆海军 (2997)
接种丛枝菌根真菌对蜈蚣草吸收砷的影响	郑文君, 王明元 (3004)
水稻种植对黑土微生物生物量和碳源代谢功能的影响	赵志瑞, 崔丙健, 侯彦林, 刘上千, 王岩 (3011)
固定化菌剂载体材料腐解产物对污染土壤中苈解吸的影响	全冬丽, 双生晴, 李晓军, 邓万荣, 赵然然, 贾春云, 巩宗强 (3018)
零价铁和碱激发矿渣稳定/固定化处理铬渣研究	陈忠林, 李金春子, 王斌远, 樊磊涛, 沈吉敏 (3026)
Fe ³⁺ 负载凹凸棒土 (Fe/ATP) 结构表征及其稳定化修复镉 (Cd) 机制研究	杨蓉, 李鸿博, 周永莉, 陈静, 王琳玲, 陆晓华 (3032)
原位生物修复提高多环芳烃污染土壤农用安全性	焦海华, 潘建刚, 徐圣君, 白志辉, 王栋, 黄占斌 (3038)
镉-八氯代二苯并呋喃复合污染土壤中紫茉莉对镉的修复能力	张杏丽, 邹威, 周启星 (3045)
不同水分条件对蜈蚣草修复砷污染土壤的影响	刘秋辛, 阎秀兰, 廖晓勇, 林龙勇, 杨静 (3056)
磷矿粉和腐熟水稻秸秆对土壤铅污染的钝化	汤帆, 胡红青, 苏小娟, 付庆灵, 朱俊 (3062)
洛克沙肿在青菜及土壤中的残留及降解特性	邵婷, 姚春霞, 沈源源, 张玉洁, 苏楠楠, 周守标 (3068)
3 种典型有机污染物对 2 种水生生物的急性毒性及安全评价	杨扬, 李雅洁, 崔益斌, 李梅 (3074)
石油污染物对海底微生物燃料电池性能的影响及加速降解效应	孟瑶, 付玉彬, 梁生康, 陈伟, 柳昭慧 (3080)
Cu-Mn-Ce/ 分子筛催化剂吸附甲苯后的微波原位再生及床层温度分布探究	虎雪姣, 卜龙利, 梁欣欣, 孟海龙 (3086)
热处理对猪粪高固厌氧消化产甲烷能力的影响	胡玉瑛, 吴静, 王士峰, 曹知平, 王凯军, 左剑恶 (3094)
磷石膏对麦田 CO ₂ 排放和小麦产量的影响及其经济环境效益分析	李季, 吴洪生, 高志球, 尚小厦, 郑培慧, 印进, Kakpa Didier, 任迁琪, Ogou Katchele Faustin, 陈素云, 徐亚, 姚童言, 李炜, 钱景珊, 马世杰 (3099)
全氟和多氟烷基化合物的环境风险评估研究现状、不确定性与趋势分析	郝薛文, 李力, 王杰, 曹燕, 刘建国 (3106)
《环境科学》征订启事 (2757)	
《环境科学》征稿简则 (2767)	
信息 (2734, 2783, 3073, 3079)	

蛋白质对 PVDF 超滤膜污染行为的界面微观作用力解析

王旭东¹, 周森¹, 孟晓荣^{1,2}, 王磊¹, 黄丹曦¹, 夏四清^{1,3}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学理学院, 西安 710055; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 采用原子力显微镜, 结合自制微颗粒探针, 对膜-污染物及污染物-污染物间微观作用力进行了检测分析, 考察了不同 pH 条件下牛血清蛋白(BSA)在不同界面特性 PVDF 超滤膜上的膜污染行为. 结果表明, 在膜过滤初期, 通量剧烈衰减主要由 BSA 和膜之间黏附力作用导致, 在膜过滤后期, BSA 与 BSA 之间的黏聚作用则是影响后期膜污染行为的主要因素; PA 膜-BSA 和 PP 膜-BSA 之间的黏附作用力均大于 BSA-BSA 之间的黏聚作用力, 说明在整个膜过滤过程中, BSA 与 PVDF 超滤膜之间的黏附作用对膜污染起主导作用; 相同 pH 条件下, PA 膜-BSA 之间的微观作用力小于 PP 膜-BSA 之间的相互作用力, 说明亲水性较强的 PA 膜具有较强的抗污染性; 而 PA 膜和 PP 膜过滤后期 BSA-BSA 之间黏聚力相差不大, 也进一步说明膜过滤过程中膜-污染物之间的微观作用力是影响膜污染行为的主要因素.

关键词: 聚偏氟乙烯; 膜污染; 微观作用力; 蛋白质; 超滤

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)08-2900-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.08.023

Adhesion Force Analysis of Protein Fouling of PVDF Ultrafiltration Membrane Using Atomic Force Microscope

WANG Xu-dong¹, ZHOU Miao¹, MENG Xiao-rong^{1,2}, WANG Lei¹, HUANG Dan-xi¹, XIA Si-qing^{1,3}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To determine the fouling behavior of bovine serum albumin (BSA) on different hydrophilic PVDF ultrafiltration membrane over a range of pH, atomic force microscopy (AFM) and self-made colloidal probes were used to detect the microscopic adhesion forces of membrane-BSA and BSA-BSA, respectively. The results showed a positive correlation between the flux decline extent and the membrane-foulant adhesion force in the initial filtration stage, whereas the foulant-foulant interaction force was closely related to the membrane fouling in the later filtration stage. Moreover, the membrane-BSA adhesion interaction was stronger than the BSA-BSA adhesion interaction, which indicated that the fouling was mainly caused by the adhesion interaction between membrane and foulant. At the same pH, the adhesion force between PA membrane-BSA was smaller than that of PP membrane-BSA, illustrating the more hydrophilic the membrane was, the better the antifouling ability it had. The adhesion force between BSA-BSA fouled PA membrane was similar to that between BSA-BSA fouled PP membrane. These results confirmed that elimination of the membrane-BSA adhesion force is important to control the protein fouling of membranes.

Key words: polyvinylidene fluoride (PVDF); membrane fouling; microscopic adhesion force; protein; ultrafiltration

超滤技术被认为是 21 世纪最具发展前途和潜力的水处理新技术之一^[1]. 然而膜污染问题仍是制约超滤技术广泛应用的主要障碍^[2,3]. 其中蛋白质是形成膜污染的一类主要污染物^[4~7], 常被作为研究膜污染的典型污染物代表.

蛋白质是一种两性物质, 溶液中的离子强度、pH 值等都会对其分子构型和膜表面电荷等产生很大影响^[8,9], 从而决定了蛋白质在超滤膜分离过程中对膜的污染也必定是一个动态复杂的过程. 因此, 研究蛋白质的超滤膜分离过程以及影响因素, 能更深入解析膜污染机制, 对于有效控制膜分离过程中产生的膜污染具有指导意义.

以往多位学者对蛋白质的膜污染机制进行了一

定研究^[10~12], 但均是在宏观层面所做的解析. 近年来, 人们开始从微观尺度思考和探索环境微界面问题^[13,14], AFM 的使用为人们测定水中污染物与膜界面的微观相互作用力提供了方法^[15~17].

本研究以牛血清蛋白(BSA)作为典型蛋白质污染物, 采用 AFM 微观作用力测定方法, 解析了不同溶液 pH 下, BSA 在 PVDF 超滤膜界面的膜

收稿日期: 2015-02-01; 修订日期: 2015-03-14

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); 陕西省科技新星项目(2014KJXX-65); 陕西省科技攻关计划项目(2013K13-01-03); 西安市工业应用技术研发项目(CXY14332)

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

污染行为,分析了溶液 pH 对 BSA 在特性界面 PVDF 超滤膜上形成污染的影响机制,以期为超滤过程的运行调控及膜污染的控制提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试剂

PVDF (Solef,6020,比利时苏威); PVA (18-99, 相对分子质量范围 74 800 ~ 79 200, Sigma); PVP

(K30,德国 BASF); DMAc (AR),LiCl (AR),无水乙醇 (AR),天津科密欧; 牛血清蛋白 (BSA 相对分子质量 67 000,上海蓝季); 实验用水为电阻率 15.0 MΩ·cm 的去离子水.

1.2 实验用 PVDF 超滤膜

实验以 PVDF 为主材,分别添加 3% 的 PVA 和 PVP,制备了 2 种 PVDF 超滤膜,依次编号为 PA、PP (铸膜液组成见表 1). 超滤膜具体制备方法见文献 [18].

表 1 两种 PVDF 超滤膜的铸膜液组成

Table 1 Composition of different casting solutions for the two PVDF ultrafiltration membranes						
膜编号	PVDF	PVA	PVP	PEG	LiCl	DMAc
PA	17	3	0	3	3	74
PP	17	0	3	0	3	78

1.3 蛋白质溶液

用去离子水配制质量浓度为 1 g·L⁻¹ 的 BSA 原液,室温搅拌 12 h 后经 0.45 μm 滤膜过滤,储备在 4℃ 冰箱中备用. 实验时 BSA 溶液质量浓度稀释至 20 mg·L⁻¹,设定 BSA 溶液 pH 分别为 3、4.7 和 9.

1.4 实验装置

超滤实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 cm². 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. 为了对实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.

1.5 黏附力的测定

用 Multimode 8.0 AFM 及 NanoScope V 控制器 (布鲁克,德国) 结合微颗粒探针,在液体环境下采用接触模式进行膜-BSA 及 BSA-BSA 之间微观黏附/黏聚力的测定. 本实验中微观作用力的测定是在对课题组前期 PVDF 微颗粒探针^[17,19]改进基础上进行的,均以与膜污染实验所用的相同溶液为液体环境,在液体池中进行作用力的测量,所用膜片均来自相应条件污染实验后的膜片. 黏附力测定采用自制 PP/PA 膜材料探针,其制备方法为:采用双组分环氧树脂胶 (1:1) 将 4 ~ 5 μm 大小的 SiO₂ 微球黏附无针尖探针 (德国布鲁克, NP-010) 的悬臂尖端,黏附完成后在加热台固化 30 min (60 ~ 80℃),然后在空气中冷却至室温,其次将相应膜材料的铸膜液 (本实验中为 PP 或 PA 铸膜液) 用 DMAc 溶剂稀释 5 倍,取 1 ~ 2 mL 滴在载玻片上,再将探针上黏

附的 SiO₂ 微球浸入稀释后铸膜液中 15 ~ 20 s 后抬起,将探针放入水中 3 ~ 5 min 进行分相成膜,然后将探针取出放入密闭的盒子中干燥后备用.

BSA-BSA 之间黏聚力测定采用 BSA 污染物探针,其制备方法为:将所用的 PP/PA 膜材料微颗粒探针浸泡在与膜污染实验相同的 BSA 溶液中,浸泡时间为 2 ~ 4 h,待用.

每次测量之前需要先用超纯水将样品池清洗 3 次后再用测试溶液清洗 1 次,且每次测量至少选择同一张膜上的 10 ~ 15 个不同的点,每个点至少进行 10 次黏附/黏聚力的测量,测定结果采用统计学方法进行黏附/黏聚力大小的计算,所得力的大小为统计学平均值. 部分条件下作用力大小统计学概率分布如图 1 所示. 为了保证测量的准确性,每次力测试前后均需在显微镜下对微颗粒探针的完整性进行检测.

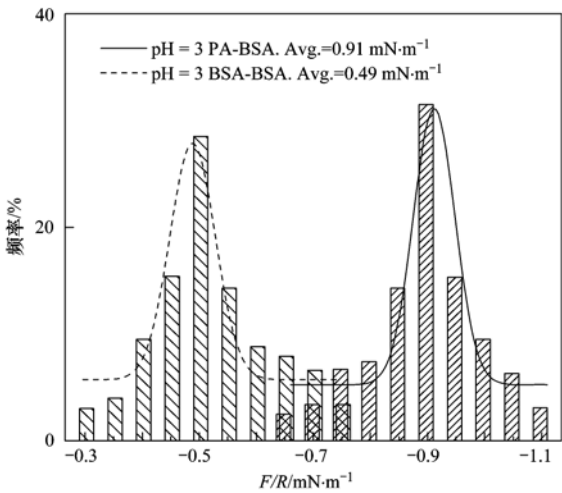


图 1 作用力大小统计学概率分布
Fig. 1 Frequency distribution of adhesion forces

1.6 其他分析方法

接触角采用亲水接触角测定仪 (Datpahysies-OCA20) 测定^[20]. 孔隙率(ε)采用膜的干-湿重量分析法^[21], 平均孔径 r_m 采用流速法测定^[22]. Zeta 电位和粒径由 NanoZS90 (英国马尔文) Zeta 电位仪来测定.

2 结果与讨论

2.1 PVDF 超滤膜的界面特性

2.1.1 PVDF 超滤膜的化学组成

实验自制了 2 种不同界面特性的 PVDF 超滤膜, 其傅立叶变换红外光谱如图 2 所示.

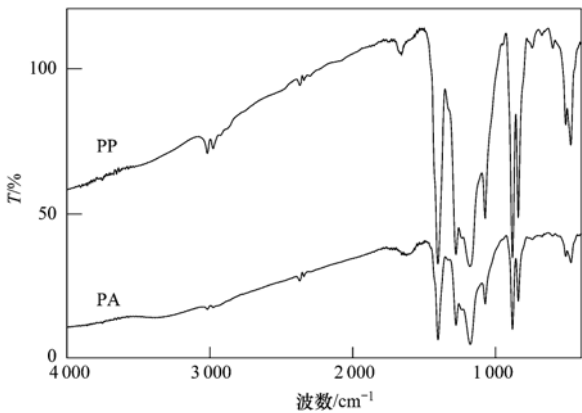


图2 PA 和 PP 超滤膜红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PA and PP membranes

从图 2 中可以看到, PVDF 的特征吸收峰为 1 420、1 173、1 069 和 879 cm^{-1} 处^[23,24]; PA 在 3 370 cm^{-1} 处出现了 PVA 的—OH 伸缩振动吸收峰; 而 PP 在 1 676 cm^{-1} 的吸收峰为 PVP 的羰基基团的特征吸收, 但 3 000 cm^{-1} 以上没有吸收; 这表明, 一定数量的添加剂 PVA 和 PVP 在相转化过程中保留在 PVDF 超滤膜中. 因此可以认为 PVA 和 PVP 不同程度地改善了 PVDF 超滤膜的亲水性能.

2.1.2 PVDF 超滤膜的结构参数

实验测定了自制的 2 种 PVDF 超滤膜结构参数, 结果见表 2.

表 2 PVDF 超滤膜结构参数

Table 2 Structure parameters of PVDF UF membrane

项目	PA	PP
BSA 截留率/%	89.20	78.51
膜孔隙率/%	62.91	78.53
膜平均孔径/nm	46.84	43.64
接触角/(°)	62.73	69.82
纯水通量/ $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	258.62	308.82

从表 2 可以看出, 两种膜的纯水通量和平均孔径较为接近. 但亲水性方面有较大的差异, 添加了 PVA 的 PVDF/PVA 共混膜 (PA) 较之添加了 PVP 的 PVDF/PVP 共混膜 (PP), 有更强的亲水性, 即 PP 膜的亲水性小于 PA 膜, 且 PP 膜对 BSA 的截留率也小于 PA 膜.

2.2 溶液 pH 对 BSA 理化性质的影响

实验测定了不同 pH 条件下 BSA 的 Zeta 电位及粒径值的变化情况, 结果如图 3 所示.

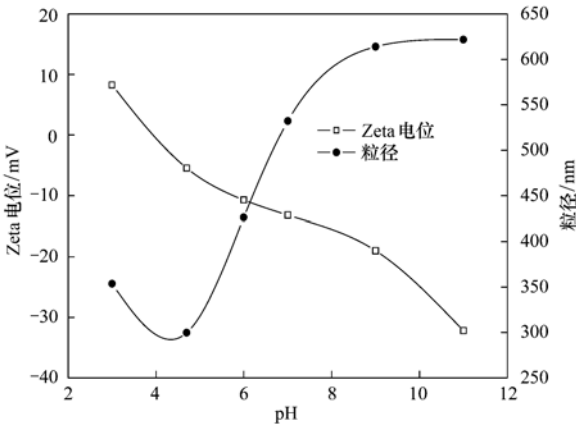


图3 BSA 溶液 pH 对 Zeta 电位和粒径的影响

Fig. 3 Effect of BSA solution pH on zeta potential and particle size

从图 3 中可以看出, 在 pH 小于 4.7 时, BSA 表面的碱性残基与氢离子完全缔合, Zeta 电位为稳定的正电荷; 当 pH 为 4.7 时, BSA 表面的氢离子逐渐解离, 电性减弱使得 Zeta 电位减小, Zeta 电位接近于零, 水合半径最小, 此时粒径也最小; 随着 pH 值的进一步增加, BSA 表面的酸性氨基酸残基逐渐发挥作用, 蛋白质表面所带负电荷增加, Zeta 电位为负值且负电荷量显著增加, 随着表面氨基酸残基完全解离, BSA 的 Zeta 电位也趋于平稳^[25]. 由此可知, pH 值通过影响蛋白质表面氨基残基的质子化程度, 从而改变了蛋白质表面的荷电性质.

2.3 BSA 超滤过程膜通量变化

实验采用 PA 和 PP 膜分别对不同 pH 条件下 BSA 溶液进行了过滤, 其比通量随时间的变化曲线如图 4 所示.

从图 4 可以看出, 在不同 pH 条件下, PA 膜通量衰减率均低于 PP 膜, 这是由于 PA 膜的亲水性较强, 其对 BSA 具有良好的抗污染性. 其中碱性 pH 条件下, PA 膜和 PP 膜的通量衰减率最低, 此时膜的污染最轻. 在酸性 pH 条件下, 对 BSA 的初始过滤阶段, PP 膜通量的下降均非常剧烈, 其中 pH 为 4.7 时膜通量下降最为严重, 通量损失率达到 30%, 而后

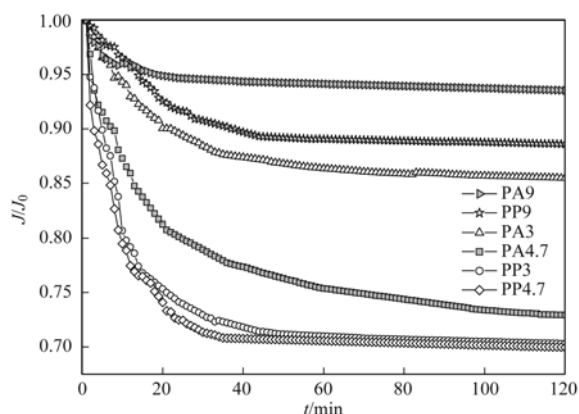


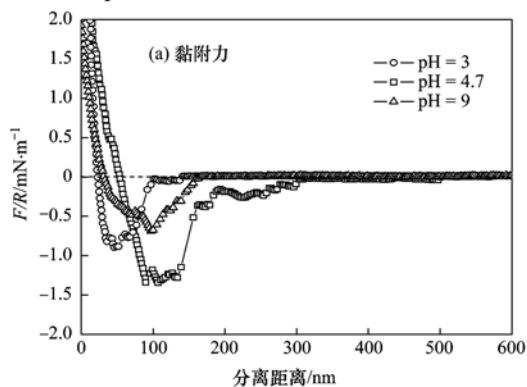
图4 不同 pH 条件下 BSA 超滤过程膜通量衰减曲线

Fig. 4 Flux decline curve in BSA ultrafiltration at different pHs

通量均逐渐达到稳定,这是因为溶液 pH 在 BSA 等电点 4.7 时,BSA 的荷电量接近于零,两种膜材料的膜通量衰减速率均增大.这说明酸性溶液环境会加剧 BSA 对膜的污染.

2.4 PVDF 超滤膜-污染物 BSA 之间的微观作用力分析

图 5 为不同 pH 对 PA 膜-BSA 之间黏附力和



BSA-BSA 之间黏聚力大小的影响. 当 pH 为 3、4.7、9 时,PA 膜-BSA 之间黏附力分别为 0.91、1.35 和 0.74 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,而此时 BSA-BSA(即膜上初期已黏附 BSA 和水中污染物 BSA 之间)黏聚力大小分别为 0.49、0.56 和 0.31 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. 图 6 为不同 pH 对 PP 膜-BSA 之间黏附力和 BSA-BSA 之间黏聚力大小的影响. 当 pH 为 3、4.7、9 时,PP 膜-BSA 之间黏附力分别为 1.24、1.47 和 1.12 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,而此时 BSA-BSA(即膜上初期已黏附 BSA 和水中污染物 BSA 之间)黏聚力大小分别为 0.52、0.61 和 0.34 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

从图 5 和图 6 可以看出,PA 膜-BSA 和 PP 膜-BSA 之间的相互作用力均大于 BSA-BSA 之间的黏聚作用力,结合图 4 中膜通量在初期衰减剧烈后期趋于平缓的结果,综合说明在膜过滤初期,通量剧烈衰减主要是由于 BSA 和膜之间黏附力作用导致,在膜过滤后期,BSA 与 BSA 之间的黏聚作用则成为影响其后期污染行为的主要因素,而在整个膜过滤过程中,BSA 对 PVDF 超滤膜的黏附作用在膜污染过程中仍占主导地位. 随着 pH 的增大,PP 膜-BSA、

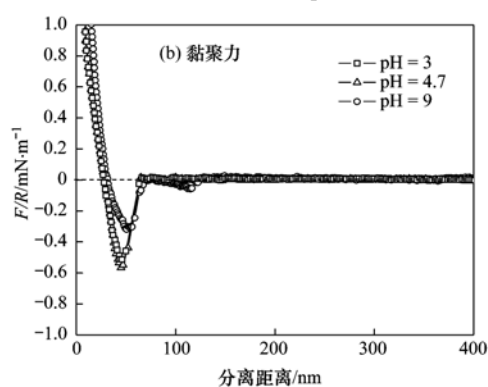


图5 BSA 在 PA 膜上的微观作用力

Fig. 5 Microscopic force of BSA on PA membrane

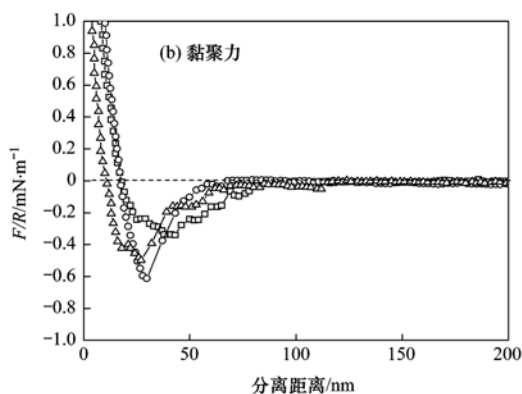
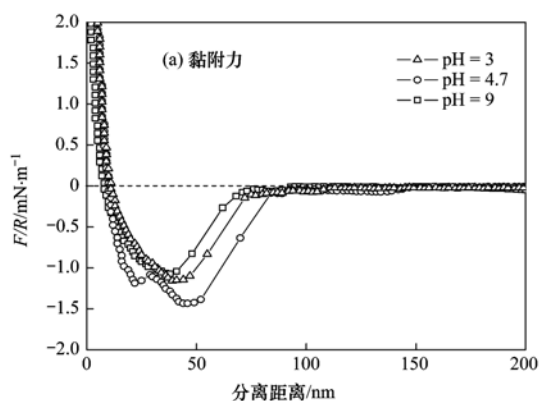


图6 BSA 在 PP 膜上的微观作用力

Fig. 6 Microscopic force of BSA on PP membrane

PA 膜-BSA 和 BSA-BSA 的相互作用力均先增大后减小,且当 pH 4.7 时,BSA 分子表面净电荷为零,水合半径最小,Zeta 电位为零,BSA 分子间的斥力几乎为零,因此,此时 PA 膜-BSA、PP 膜-BSA 和 BSA-BSA 之间的黏附/黏聚作用力最大;当 pH 9 时,BSA 分子带负电荷,同时由于膜表面吸附了更多的 OH^- 而呈现负电性^[26],从而使得 PA 膜-BSA、PP 膜-BSA 和 BSA-BSA 的静电斥力增加,导致它们之间的黏附/黏聚作用力减小。

前期研究发现^[17,27],污染物和膜之间作用大小决定膜分离过程中的污染程度,其微观作用力越小,说明产生的膜污染越轻,也就是膜的抗污染性较好,反之,则膜的抗污染性较差。从微观作用力变化曲线(图 5 和图 6)中也发现,相同 pH 条件下 PA 膜-BSA 之间的微观作用小于 PP 膜-BSA 之间的相互作用力,说明亲水性较强的 PA 膜具有较强的抗污染性;而 PA 膜和 PP 膜过滤后期 BSA-BSA 之间黏聚力相差不大,说明在过滤后期滤饼层形成后,膜污染主要是受到 BSA-BSA 之间相互作用的影响,而与膜本身物理化学性质相关性不大,而过滤前期受到膜本身物理化学性质影响很大。也进一步说明膜过滤过程中膜和污染物之间的微观作用力是影响膜污染过程的主导因素。

3 结论

(1)pH 值通过影响蛋白质表面氨基残基的质子化程度来改变蛋白质表面的荷电性质。在 pH 小于 4.7 时,BSA 表面 Zeta 电位为稳定的正电荷;当 pH 为 4.7 时,BSA 表面 Zeta 电位接近零,此时粒径也最小;随着 pH 值的进一步增加,BSA 表面 Zeta 电位为负且电荷量显著增加。

(2)不同 pH 条件下,PA 膜通量衰减率均低于 PP 膜,这是由于 PA 膜的亲水性较强,其对 BSA 具有较好的抗污染性。碱性 pH 条件下,PA 膜和 PP 膜的通量衰减率最低,此时膜的污染最轻。而酸性溶液环境会加剧 BSA 对膜的污染,特别是 pH 在 BSA 等电点 4.7 时,BSA 的荷电量接近于零,PA 膜和 PP 膜的膜通量衰减速率均增大。

(3)在膜过滤初期,通量剧烈衰减主要是由于 BSA 和膜之间黏附力作用导致,在膜过滤后期,BSA 与 BSA 之间的黏聚作用则是影响后期膜污染行为的主要因素。PA 膜-BSA 和 PP 膜-BSA 之间的相互作用力均大于 BSA-BSA 之间的黏聚作用,说明在整个膜过滤过程中,BSA 与 PVDF 超滤膜之间的黏附

作用在膜污染过程中占据主导地位。

(4)相同 pH 条件下,PA 膜-BSA 之间的微观作用小于 PP 膜-BSA 之间的相互作用力,说明亲水性较强的 PA 膜具有较强的抗污染性;而 PA 膜和 PP 膜过滤后期 BSA-BSA 之间黏聚力相差不大,也进一步说明膜过滤过程中膜和污染物之间的微观作用力是影响膜污染行为的主导因素。

参考文献:

- [1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, **452**(7185): 301-310.
- [2] 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.
- [3] Liu C X, Zhang D R, He Y, *et al.* Modification of membrane surface for anti-biofouling performance: Effect of anti-adhesion and anti-bacteria approaches [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **346**(1): 121-130.
- [4] 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.
- [5] Chan R, Chen V. Characterization of protein fouling on membranes: opportunities and challenges [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, **242**(1-2): 169-188.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Ahmad B, Kamal M Z, Khan R H. Alkali-induced conformational transition in different domains of bovine serum albumin [J]. *Protein and Peptide Letters*, 2004, **11**(4): 307-315.
- [9] Vilker V L, Colton C K, Smith K A. The osmotic pressure of concentrated protein solutions: effect of concentration and pH in saline solutions of bovine serum albumin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, **79**(2): 548-566.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.

- [13] 曲久辉. 特别选题: 环境微界面过程与污染控制序[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(1): 1.
- [14] Zhang W, Stack A G, Chen Y S. Interaction force measurement between *E. coli* cells and nanoparticles immobilized surfaces by using AFM [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, **82**(2): 316-324.
- [15] Butt H J, Cappella B, Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications [J]. Surface Science Reports, 2005, **59**(1-6): 1-152.
- [16] Hashino M, Hirami K, Ishigami T, *et al.* Effect of kinds of membrane materials on membrane fouling with BSA[J]. Journal of Membrane Science, 2011, **384**(1-2): 157-165.
- [17] 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.
- [18] 孟晓荣, 张海珍, 王旭东, 等. 聚合物共混对聚偏氟乙烯超滤膜结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, **29**(6): 79-83.
- [19] 王磊, 王磊, 黄丹曦, 等. 微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3007-3011.
- [20] 王晓东, 彭晓峰, 陆建峰, 等. 接触角测试技术及粗糙表面上接触角的滞后性 II [J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, **11**(2): 174-184.
- [21] 李倩, 许振良, 俞丽芸, 等. 不同添加剂对聚偏氟乙烯膜结构和性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, **26**(2): 80-83.
- [22] Feng C S, Shi B L, Li G M, *et al.* Preparation and properties of microporous membrane from poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2. 4) for membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2004, **237**(1): 15-24.
- [23] Suthanthiraraj S A, Paul B J. Investigation on structural characteristics of PVDF-AgCF₃SO₃-Al₂O₃ nanocomposite solid polymer electrolyte system[J]. Ionics, 2007, **13**(5): 365-368.
- [24] Saikia D, Kumar A. Ionic conduction in P(VDF-HFP)/PVDF-(PC + DEC)-LiClO₄ polymer gel electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2004, **49**(16): 2581-2589.
- [25] 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]. Environment Science and Technology, 2011, **45**(15): 6373-6379.
- [26] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. Environment Science and Technology, 2000, **34**(23): 5043-5050.
- [27] Miao R, Wang L, Lv Y T, *et al.* Identifying polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane fouling behavior of different effluent organic matter fractions using colloidal probes[J]. Water Research, 2014, **55**(15): 313-322.

CONTENTS

Characterizing Beijing's Airborne Bacterial Communities in PM _{2.5} and PM ₁₀ Samples During Haze Pollution Episodes Using 16S rRNA Gene Analysis Method	WANG Bu-ying, LANG Ji-dong, ZHANG Li-na, <i>et al.</i> (2727)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Dustfall Trace Elements During Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i> (2735)
Pollution Characteristics of Aldehydes and Ketones Compounds in the Exhaust of Beijing Typical Restaurants	CHENG Jing-chen, CUI Tong, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (2743)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Beijing Based on Actual Traffic Flow Information	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2750)
Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Visibility in Summer in Pearl River Delta, China	YANG Yi-hong, QU Qun, LIU Sui-xin, <i>et al.</i> (2758)
Health Risk Assessment of Tunnel Workers Based on the Investigation and Analysis of Occupational Exposure to PM ₁₀	XIANG Hua-li, YANG Jun, QIU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (2768)
Analysis on Emission Inventory and Temporal-Spatial Characteristics of Pollutants from Key Coal-Fired Stationary Sources in Jiangsu Province by On-Line Monitoring Data	ZHANG Ying-jie, KONG Shao-fei, TANG Li-li, <i>et al.</i> (2775)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation and Its Water Vapor Sources in Eastern Qaidam Basin	ZHU Jian-jia, CHEN Hui, GONG Guo-li (2784)
Distribution Characteristics of Sedimentary Pigments in the Changjiang Estuary and Zhe-Min Coast and Its Implications	LI Dong, YAO Peng, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (2791)
Nutrients Input Characteristics of the Yangtze River and Wangyu River During the "Water Transfers on Lake Taihu from the Yangtze River"	PAN Xiao-xue, MA Ying-qun, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (2800)
Pollution Characteristics of Surface Runoff of Typical Town in Chongqing City	WANG Long-tao, DUAN Bing-zheng, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (2809)
Effect of Water and Sediment Regulation on the Transport of Particulate Organic Carbon in the Lower Yellow River	ZHANG Ting-ting, YAO Peng, WANG Jin-peng, <i>et al.</i> (2817)
Concentration and Source of Dissolved Organic Carbon in Snowpits of the Tibetan Plateau	YAN Fang-ping, KANG Shi-chang, CHEN Peng-fei, <i>et al.</i> (2827)
Variations of Inorganic Carbon and Its Impact Factors in Surface-Layer Waters in a Groundwater-Fed Reservoir in Karst Area, SW China	LI Jian-hong, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2833)
Modeling the Influencing Factors of Karstification and Karst Carbon Cycle in Laboratory	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, DUAN Yi-fan (2843)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of HCHs and DDTs in Surface Water Bodies in Xinxiang	FENG Jing-lan, YU Hao, LIU Shu-hui, <i>et al.</i> (2849)
Comparison Study of the Alkanes in Different Aquifer Medium Under Qingmuguan Underground System	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (2857)
Spatial Distribution Characteristics of Different Species Mercury in Water Body of Changshou Lake in Three Gorges Reservoir Region	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2863)
Influence of Marine Aquaculture Around Coal Power Plant on Mercury Species Change in Aquatic Ecological Environment	LIANG Peng, WANG Yuan-na, YOU Qiong-zhi, <i>et al.</i> (2870)
Using $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ to Trace the Sources of Sulfur and Nitrate in Lihu Lake Underground Water, Guangxi, China	Li Rui, XIAO Qiong, LIU Wen, <i>et al.</i> (2877)
Ecological Effects of Algae Blooms Cluster: The Impact on Chlorophyll and Photosynthesis of the Water Hyacinth	LIU Guo-feng, HE Jun, YANG Yi-zhong, <i>et al.</i> (2887)
Influence of Natural Dissolved Organic Matter on the Passive Sampling Technique and Its Application	YU Shang-yun, ZHOU Yan-mei (2895)
Adhesion Force Analysis of Protein Fouling of PVDF Ultrafiltration Membrane Using Atomic Force Microscope	WANG Xu-dong, ZHOU Miao, MENG Xiao-rong, <i>et al.</i> (2900)
Influence of CNTs on Photodegradation of Salbutamol in Water Environment	WANG Qi, HAN Jia-rui, WEI Bo-fan, <i>et al.</i> (2906)
Preparation of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ and Catalytic Degradation of Oxytetracycline Under Solar Light Irradiation	AI Cui-ling, ZHOU Dan-dan, ZHANG Rong-rong, <i>et al.</i> (2911)
Nitrogen Release Performance of Sediments in Drainage Pipeline	CHEN Hong, ZHUO Qiong-fang, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (2918)
Analysis of Precipitation Formation in Biofilm CANON Reactor and Its Effect on Nitrogen Removal	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (2926)
Optimization of Energy Saving Measures with ABR-MBR Integrated Process	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (2934)
Abundance and Community Composition of Ammonia-Oxidizing Archaea in Two Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Systems	GAO Jing-feng, LI Ting, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2939)
Formation Mechanism of Aerobic Granular Sludge and Removal Efficiencies in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (2947)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Soil of Pearl River Delta Economic Zone	DOU Lei, YANG Guo-yi (2954)
Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil in Du'an Autonomous County of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China	WU Yang, YANG Jun, ZHOU Xiao-yong, <i>et al.</i> (2964)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Its Health Risk of Surface Dusts from Parks of Kaifeng, China	DUAN Hai-jing, CAI Xiao-qiang, RUAN Xin-ling, <i>et al.</i> (2972)
Responses of Soil and Plant ^{15}N Natural Abundance to Long-term N Addition in an N-Saturated <i>Pinus massoniana</i> Forest in Southwest China	LIU Wen-jing, KANG Rong-hua, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (2981)
Latitudinal Changes in Plant Stoichiometric and Soil C, N, P Stoichiometry in Loess Plateau	LI Ting, DENG Qiang, YUAN Zhi-You, <i>et al.</i> (2988)
Open-top Chamber for <i>in situ</i> Research on Response of Mercury Enrichment in Rice to the Rising Gaseous Elemental Mercury in the Atmosphere	CHEN Jian, WANG Zhang-wei, ZHANG Xiao-shan, <i>et al.</i> (2997)
Influence of Uranium in <i>Pteris vittata</i> L. Inoculated by Arbuscular Mycorrhizal Fungus	ZHENG Wen-jun, WANG Ming-yuan (3004)
Impact on the Microbial Biomass and Metabolic Function of Carbon Source by Black Soil During Rice Cultivation	ZHAO Zhi-rui, CUI Bing-jian, HOU Yan-lin, <i>et al.</i> (3011)
Effect of Decomposing Products of Immobilized Carriers on Desorption of Pyrene in Contaminated Soil	TONG Dong-li, SHUANG Sheng-qing, LI Xiao-jun, <i>et al.</i> (3018)
Solidification/Stabilization of Chromite Ore Processing Residue (COPR) Using Zero-Valent Iron and Lime-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag	CHEN Zhong-lin, LI Jin-chunzi, WANG Bin-yuan, <i>et al.</i> (3026)
Stabilization of Cadmium Contaminated Soils by Ferric Ion Modified Attapulgite (Fe/ATP): Characterizations and Stabilization Mechanism	YANG Rong, LI Hong-bo, ZHOU Yong-li, <i>et al.</i> (3032)
Improving Agricultural Safety of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by In Situ Bioremediation	JIAO Hai-hua, PAN Jian-gang, XU Sheng-jun, <i>et al.</i> (3038)
Competence of Cd Phytoremediation in Cd-OCDF Co-contaminated Soil Using <i>Mirabilis jalapa</i> L.	ZHANG Xing-li, ZOU Wei, ZHOU Qi-xing (3045)
Effects of Soil Moisture on Phytoremediation of As-Contaminated Soils Using As-Hyperaccumulator <i>Pteris vittata</i> L.	LIU Qiu-xin, YAN Xiu-lan, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3056)
Effects of Phosphate Rock and Decomposed Rice Straw Application on Lead Immobilization in a Contaminated Soil	TANG Fan, HU Hong-qing, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3062)
Residue and Degradation of Roxarsone in the System of Soil-Vegetable	SHAO Ting, YAO Chun-xia, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3068)
Acute Toxicity and Safety Assessment of Three Typical Organic Pollutants to Two Aquatic Organisms	YANG Yang, LI Ya-jie, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (3074)
Effects of Oil Pollutants on the Performance of Marine Benthonic Microbial Fuel Cells and Its Acceleration of Degradation	MENG Yao, FU Yu-bin, LIANG Sheng-kang, <i>et al.</i> (3080)
Microwave In-situ Regeneration of Cu-Mn-Ce/ZSM Catalyst Adsorbed Toluene and Distribution of Bed Temperature	HU Xue-jiao, BO Long-li, LIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (3086)
Impact of Thermal Treatment on Biogas Production by Anaerobic Digestion of High-solid-content Swine Manure	HU Yu-ying, WU Jing, WANG Shi-feng, <i>et al.</i> (3094)
Impact of Phosphogypsum Wastes on the Wheat Growth and CO ₂ Emissions and Evaluation of Economic-environmental Benefit	LI Ji, WU Hong-sheng, GAO Zhi-qiu, <i>et al.</i> (3099)
Status Quo, Uncertainties and Trends Analysis of Environmental Risk Assessment for PFASs	HAO Xue-wen, LI Li, WANG Jie, <i>et al.</i> (3106)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年8月15日 第36卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 8 Aug. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行