

环境科学

(HUANJING KEXUE)

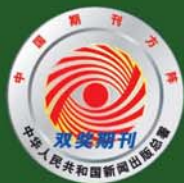
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 排放测量 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子珍, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)

黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)

沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究 苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)

南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析 秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)

太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)

2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系 程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)

机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成 袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)

DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响 楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)

紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附 李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)

三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征 江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)

三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征 王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)

高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例 孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)

不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应 季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)

丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估 赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)

滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价 王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)

粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险 阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)

鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应 刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)

周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响 贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)

溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响 王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)

微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响 李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)

城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响 唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)

两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究 孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)

巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II) 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)

改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)

UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性 任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)

对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究 王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)

高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性 牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)

硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响 周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)

单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响 马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)

钛盐混凝剂调理对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制 王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)

城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律 孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)

低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析 信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆锋 (2259)

微丝菌 (*Microthrix parvicella*) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化 王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)

基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响 吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)

1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性 黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)

长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)

有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响 张名蒙, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)

生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响 张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)

多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源 孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)

苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征 陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)

河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)

杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价 龚丹丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)

土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力 田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)

添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响 陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)

应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响 尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽烽, 孙国新, 崔岩山 (2353)

不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系 辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)

芘胁迫对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响 潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚闾, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)

维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化 徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)

苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素 许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)

g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO 张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)

海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价 耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)

《环境科学》征订启事(2130) 《环境科学》征稿简则(2251) 信息(2178,2344)

两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究

孟晓荣^{1,2}, 鲁冰雪¹, 付东会¹, 辛晓强², 唐卫婷²

(1. 西安建筑科技大学理学院, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 考察了两亲性共聚物聚氧乙烯/聚氧丙烯/聚氧乙烯 [PEO-PPO-PEO (F127)] 共混聚偏氟乙烯 (PVDF) 铸膜液, 在水相凝胶浴中的相转化动力学过程. 结合衰减全反射傅立叶转变红外光谱 (ATR-FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 等表征手段, 分析了 F127 含量在 PVDF 膜表面的 PEO 富集率、膜微观形貌及结构参数的影响规律. 以静态吸附量、过滤比通量衰减及膜污染阻力模型, 评价了 F127/PVDF 共混膜对牛血清蛋白 (BSA) 的抗污染性能. 结果表明随着 F127 添加量增大, 相转化延迟分相行为增强, 膜表面及内部孔径和孔隙率升高, 表面粗糙度增大, 膜面 PEO 富集率的增幅在 F127 含量达 15% 后趋于稳定. F127 含量在 15% ~ 25% 之间的共混膜有较高的渗透通量和 BSA 截留率, 静态吸附量低, 比通量衰减速度慢, 不可逆污染指数低, 堵孔阻力及滤饼层阻力分布系数小, 表现了良好的抗污染性能.

关键词: 两亲性聚合物; 共混超滤膜; 相转化; 界面性质; 抗污染

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2179-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.06.022

Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling

MENG Xiao-rong^{1,2}, LU Bing-xue¹, FU Dong-hui¹, XIN Xiao-qiang², TANG Wei-ting²

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

Abstract: The phase transformation kinetic process of amphiphilic copolymer polyoxyethylene/polyoxypropylene/polyoxyethylene [PEO-PPO-PEO (F127)] blending polyvinylidene fluoride (PVDF) casting solution in an aqueous gel bath was investigated. The influences of F127 content on the PEO enrichment rate of PVDF membrane surface, membrane morphology and structural parameters were investigated by a total reflection fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), scanning electron microscope (SEM), atomic force microscopy (AFM) and other analytical techniques. F127/PVDF blending membrane fouling behavior of bovine serum albumin (BSA) was evaluated by the static adsorption capacity, normalized filtration decay rate and membrane fouling resistance model. The results showed that the membrane delayed phase separation process increased, the membrane surface, internal pore size and porosity increased and the surface roughness increased with increasing F127 addition, and the increment of PEO enrichment rate on the membrane surface became stable when the F127 content reached 15%. F127 blending membranes with F127 contents ranging from 15% to 25% had a higher flux and BSA rejection, lower static adsorption capacity, slower flux decay rate, lower irreversible fouling index and smaller pore blocking resistance and cake layer resistance distribution coefficient, which showed a good anti-fouling property.

Key words: amphiphilic polymer; blending ultrafiltration membrane; phase transformation; interfacial property; anti-fouling

Pluronic 是一类含亲水性 PEO 长链的两亲嵌段共聚物, 聚氧乙烯/聚氧丙烯/聚氧乙烯 (PEO-PPO-PEO)-F127 作为 Pluronic 系列中已商品化的典型代表物, 近年来被应用于超滤膜的改性研究中^[1~4]. 多数研究工作显示, 两亲性共聚物在超滤膜中的引入能产生较好的致孔作用, 改善超滤膜的结构参数, 提高膜渗透通量^[5]. 一些研究工作中, 有关 F127 等共混聚合物制备的超滤膜对蛋白质的抗污染性也得到了证实. Wang 等^[6]的研究显示, F127 添加改性提高了聚醚砜 (PES) 超滤膜的抗污染能力, 清洗恢复率可达 90%. 赵博然等^[7]将 F127 用于和聚苯胺 (PANI) 纳米纤维共同改性制备的聚砜 (PSf) 超滤

膜, 在提高纯水通量的同时, BSA 截留率保持在 98.0% 以上. 上述研究作为 F127 等两亲性共聚物在超滤膜中的进一步研究提供了有力的支持依据.

早期在 Hester 等^[8]有关两亲性共聚物改性超滤膜, 对蛋白质的抗污染行为及其机制的研究中发现: 成膜过程 F127 中的疏水性 PPO 链段起锚定作

收稿日期: 2015-11-19; 修订日期: 2016-01-23

基金项目: 西安建筑科技大学创新团队项目; 陕西省科技攻关项目 (2013K13-01-03); 陕西省科技创新项目 (2012KTCL03-06, 2013KTCL03-16); 西安市碑林区科技局项目 (GX1415); 2014 年金川预研项目 (yy1404)

作者简介: 孟晓荣 (1966 ~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为聚合物材料改性及膜分离, E-mail: mxr5@163.com

用,而亲水性 PEO 链段则发生迁移并自发聚集在膜孔表面,形成抑制蛋白质在膜面吸附的抗污染层. 包括本课题组在内的研究组,对有关膜污染的研究工作进一步证实,过滤初期,膜界面-污染物间的相互作用,是形成膜污染的重要原因,且这种相互作用,与膜材料的界面理化性质、微观形貌及结构参数有重要的关系^[9~11]. 因此,从构成铸膜液各种材料间的相容性、相转化成膜动力学过程等方面进行深入研究,探讨添加剂对膜界面性质及宏观形貌间的影响规律,将有助于深入理解和揭示包括 F127 等在内的各种复合材料,在提高超滤膜抗污染性等应用方面的内在原因. 本研究详细考察了 PVDF 超滤膜中 F127 添加量对成膜的动力学过程、膜界面 PEO 富集率、膜结构参数、微观形貌等膜界面性质的影响规律,以及与膜抗蛋白质污染行为的关系,旨在为进一步评价两亲性共聚物在超滤膜共混改性中的实际应用性能,制备具有抗蛋白质类物质污染的 PVDF 超滤膜提供基础参考依据.

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

聚偏氟乙烯(PVDF, Solef 6020, 比利时苏威), Pluronic F127(AR, Sigma), 氯化锂(LiCl, AR), 聚乙二醇(PEG 400, TP), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, AR), 无水乙醇(AR), 过氧化苯甲酰(BPO, AR), 以上试剂均来自天津科密欧. 牛血清白蛋白(BSA, $M_r = 67\ 000$, 上海蓝季).

1.2 F127/PVDF 共混膜的制备及动力学分相行为

以浸没沉淀相转化法制备 PVDF 平板超滤膜^[12],在相对质量分数为 77% 的 DMAc 和 3% LiCl 的体系中,共混添加总质量分数为 20%, PVDF/F127 质量比分别为 20/0、19.5/0.5、19/1、17/3、15/5、10/10 的两种聚合物(膜对应的编号分别为: M0、M2.5、M5、M15、M25、M50). 将上述各混合物在 60℃ 加热搅拌溶解 16 h,得到均相铸膜液,恒温静置 24 h,脱泡. 将铸膜液均匀倾倒在光学玻璃板上,用两端固定直径 0.2 mm 铜丝的均匀不锈钢圆棒刮膜,空气停留 5 s, 25℃,湿度 40%. 利用杭州德汉仪器有限公司的 XDE-2 型相动力学分析仪,考察膜分相过程的动力学过程. 将铺有铸膜液的光学玻璃板迅速平放浸入去离子水的凝胶浴中,进水温度 45℃;采集膜在分相过程中光透过玻璃板的透光系数,采集频率 50 个·s⁻¹,采集时间 10 min. 待膜分相完毕从玻璃板上完全脱落后,将膜取出,放入去

离子水中浸泡陈化 2~4 d,备用.

1.3 F127/PVDF 共混膜的结构与性质表征

1.3.1 膜微观形貌表征

扫描电子显微镜(SEM)观察超滤膜表面和断面微观结构. 膜经液氮淬断,真空镀金,扫描电压 5 000 eV,扫描频率 2 000 Hz. 原子力显微镜表征膜表面粗糙行为(AFM, NanoScope, 美国,硅探针,敲击力 20 mN·cm⁻¹).

1.3.2 膜结构参数

干-湿膜重法测定膜孔隙率(ε)^[13],流速法测定膜孔径(r_m)^[14],干-湿重法测定保水率(u)^[15],去离子水浸泡 12 h,滤纸擦净,80℃真空干燥 12 h,膜样品尺寸 3 cm×5 cm. 采用 SCM 300 型杯式超滤器测定纯水通量和 BSA 截留率,评价膜超滤性能^[16]. 死端过滤,室温 25℃,氮气,0.15 MPa 预压 30 min. 工作压力 0.1 MPa,BSA 浓度 1 g·L⁻¹.

1.3.3 膜表面性质

亲水接触角仪(Datapahysics-OCA20)测定膜表面水接触角(WCA):躺滴法,纯水,5 μL,CCD 数字影像技术,25℃,测试时间为 30 s,每个样品平行测试 6 次,取平均值^[17]. 衰减全反射傅立叶转变红外光谱(ART-FTIR)测定超滤膜的表面 PEO 富集率 ϕ . 窗口材料为 ZnSe 晶体,扫描 32 次,分辨率 ± 2 cm⁻¹. 膜样品在分析前置于真空烘箱,室温下处理 24 h. 以 ART-FTIR 谱图中 PEO 的 C—O—C 特征吸收峰面积积分比作为膜表面 PEO 富集率 ϕ ,使用公式(1)进行计算:

$$\phi = \frac{A_{1109}}{A_{1109} + A_{1402}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_{1109} 表示膜的 ART-FTIR 谱图中 1 109 cm⁻¹处 C—O—C 的吸收峰面积积分; A_{1402} 表示 1 402 cm⁻¹处 C—F 的吸收峰面积积分.

1.4 F127/PVDF 共混膜抗污染性能评价

1.4.1 BSA 静态吸附量

将待测膜样品剪成 3 cm×5 cm 大小,浸于 20 mL 的 100 mg·L⁻¹ BSA 溶液中,密封后于 30℃ 恒温放置 24 h. 在 UV-300 型(THERMOE)紫外分光光度计下,于 280 nm 处测定膜放置前后 BSA 溶液的吸光度,根据标准曲线法得出 BSA 溶液的浓度. 膜对 BSA 的吸附量 Q 由公式(2)得出:

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

式中, c_0 为 BSA 溶液原液浓度,100 mg·L⁻¹; c_1 为吸附后 BSA 溶液浓度,mg·L⁻¹; V 为测试用 BSA 溶液

体积, L; S 为有效膜面积, cm^2 .

1.4.2 BSA 过滤膜污染指数

以超滤过程中的膜污染指数^[18]评价膜污染行为. 操作过程: 将膜 0.15 MPa 下预压 30 min 至纯水通量稳定后, 测定纯水通量 J_{w1} (0.1 MPa, 30 min); 过滤 BSA 溶液得通量 J_p ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 0.1 MPa, 2 h); 膜取出在去离子水中振荡清洗后, 测定膜清洗后纯水通量 J_{w2} (0.1 MPa, 30 min). 根据式 (3) ~ (5) 确定膜总污染指数 r_t , 可通过水力清洗去除的可逆污染指数 r_r 及无法通过水力清洗去除的不可逆污染指数 r_{ir} 计算:

$$r_r = \frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}} \quad (3)$$

$$r_{ir} = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \quad (4)$$

$$r_t = r_r + r_{ir} \quad (5)$$

式中, J_{w1} 为初始水通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; J_p 为料液稳定后的通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; J_{w2} 为清洗后的纯水通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$.

1.4.3 膜污染阻力分布^[19]

膜运行过程中膜污染阻力可被划分为: 膜自身阻力 R_m 、浓差极化阻力 R_p 、滤饼阻力 R_c 、堵孔阻力 R_f . 根据达西公式(6)计算过滤过程中各部分阻力变化:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \sum R} \quad (6)$$

式中, J 为膜纯水通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; R 为过滤总阻力, m^{-1} . 各部分过滤阻力可按公式 (7) ~ (10) 计算:

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_{w1}} \quad (7)$$

$$R_f = \frac{\Delta P}{\mu J_{w2}} - R_m \quad (8)$$

$$R_c = \frac{\Delta P}{\mu J} - R_m - R_f \quad (9)$$

$$R_p = R_f - \frac{\Delta P}{\mu J_p} \quad (10)$$

式中, J_{w1} 、 J_{w2} 及 J_p 的意义同 1.4.2 节, ΔP 为膜压差, Pa; μ 为料液的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$.

1.4.4 膜清洗通量恢复率^[20]

料液过滤 5 h 后对膜进行物理清洗(冲洗、反冲洗和膜表面擦拭), 按式 (11) 计算膜的清洗恢复率:

$$\text{FR} = \frac{J_{w1}}{J_{w2}} \times 100\% \quad (11)$$

式中, FR 为通量恢复率, %; J_{w1} 为初始水通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; J_{w2} 为清洗后的纯水通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 F127/PVDF 共混膜成膜动力学过程

凝胶相转化过程是决定膜微观形貌及结构参数的直接因素. 成膜过程中的动力学行为是考察相转化过程的重要手段. 在环境因素确定的条件下, 铸膜液体系的热力学稳定性及膜材料与凝胶浴间的相容性, 决定超滤膜的相转化过程^[21]. PVDF 与 F127 的溶解度参数值分别为 23.2 MPa 和 19.07 MPa, 因此, PVDF 与 F127 为部分相容体系 ($|\delta A - \delta B| > 0.5$), 共混铸膜液体系呈亚稳态, 存在微相分离行为^[22].

图 1 为不同 F127 添加量时共混膜体系的分相动力学曲线. 从中可知, 纯 PVDF 膜在相分离过程中透光系数下降急速, 无延迟时间, 为典型的瞬时分相过程. 膜因迅速分相沉淀而形成致密表皮层, 不利于凝胶浴水进入膜内部, 易导致聚合物浓相聚并行为. 随着 F127 添加量增加, 共混膜在相分离初期透光系数下降速率出现了不同程度的迟缓, 并逐渐趋于平缓变化, 分相过程变缓, 有部分延迟分相行为; 随 F127 添加量的增大, 延迟分相行为更加明显. 延迟分相行为的产生, 与 F127 添加量的提高, 铸膜液体系热力学不稳定性程度增大, 铸膜液与凝胶浴间的相容性增强等因素有直接的关系. 膜在凝胶沉淀的固化过程中, 延迟分相行为会导致膜内部产生指状大孔、疏松的支撑亚层等结构特征^[23,24].

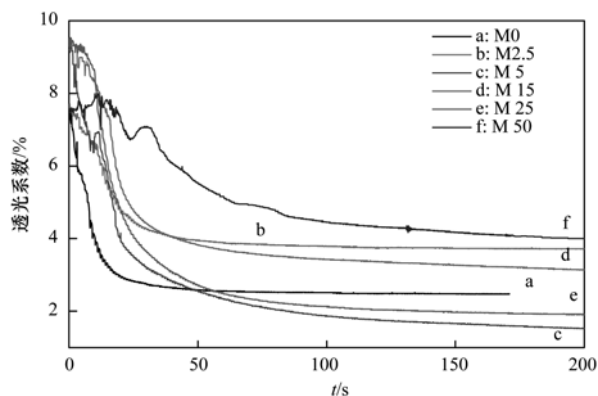


图 1 不同 F127 添加量下 F127/PVDF 共混体系分相动力学曲线
Fig. 1 Light transmission curves for precipitation of different PVDF/F127 blending systems in water

2.2 F127/PVDF 超滤膜的微观形貌

图 2 为 F127/PVDF 系列共混膜的表面及断面

SEM 图. 其中显示, F127 添加量对 PVDF 超滤膜微观结构的影响较为明显. 纯 PVDF 膜表面平整且致密, 断面仅有少量皮下死端孔. 随着 F127 添加量的增加, PVDF 膜表面逐渐由平整变为粗糙甚至凹凸及多孔, 膜断面大孔变大且贯通性增强. 当 F127 共混量超过 25% 后, 膜表面有明显的大孔缺陷, 断面支撑层

变为疏松的海绵状结构. 膜形貌的改变与瞬时相向延迟分相演变的膜分相过程相吻合(见 2.1 节), 也与部分 F127 流失等原因有关. 多种因素协同作用下, 铸膜液凝胶固化速度减缓, 凝胶浴的水相成份突破膜表面皮层并迅速渗入膜内部, 最终引起了膜表面及内部由致密转变为疏松多孔的结构特征.

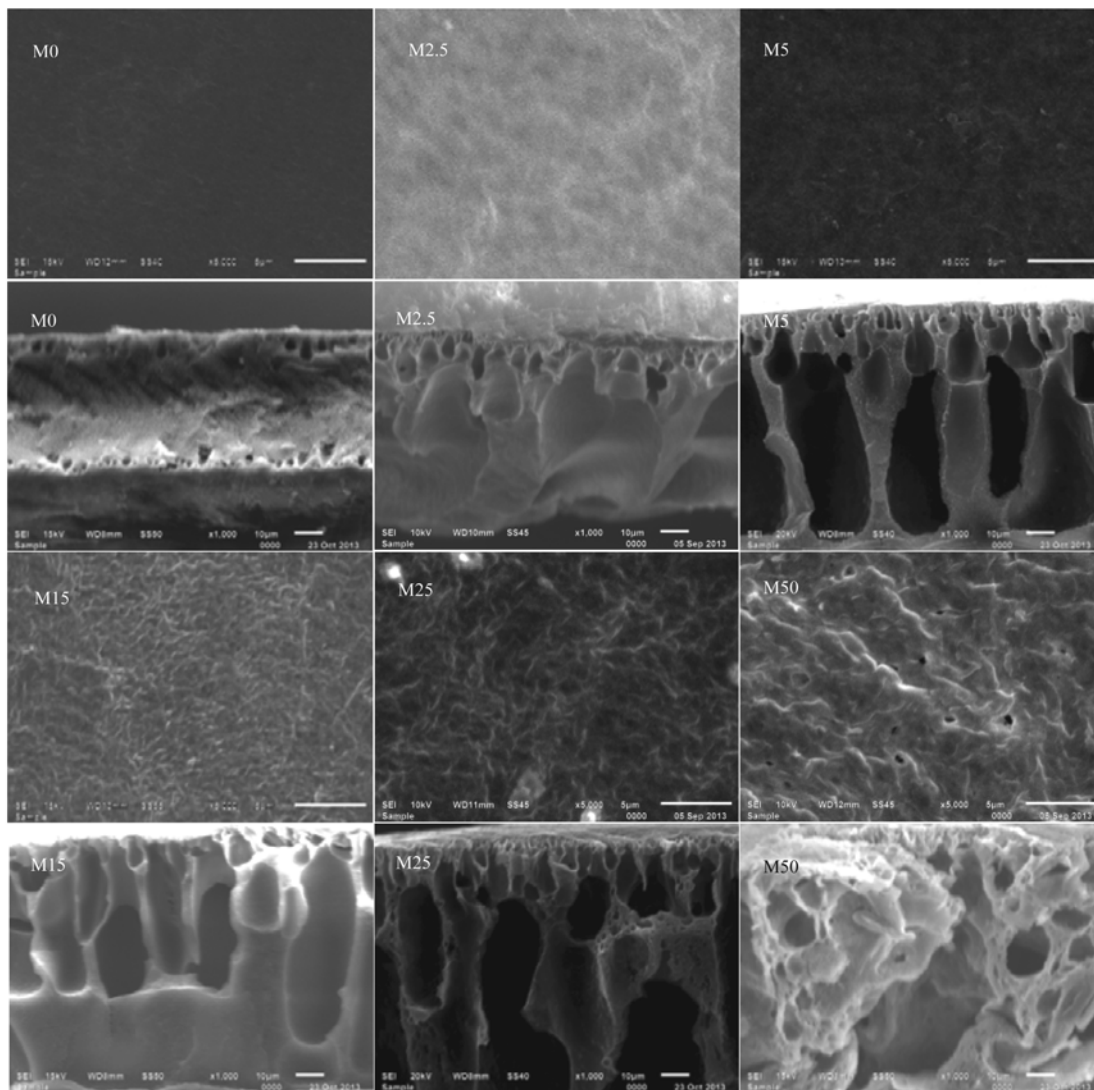


图 2 F127/PVDF 共混膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PVDF blending membranes with different F127 amounts

图 3 为 F127/PVDF 系列超滤膜表面的 AFM 图. 其中显示, 与表面较为平整的纯 PVDF 膜相比, F127/PVDF 共混膜表面粗糙, 且粗糙度随 F127 添加量的增加而增大. 在 F127 含量低于 15% 时, 膜表面呈现出较为规律的蜂窝状结构. F127 高于 15% 后, M25 及 M50 膜表面有不均匀的大面积凸起和凹陷, 膜面峰谷间的差值较大, 表面平均粗糙度 R_a 和 R_q 值相对较高. 结合膜表面形貌 SEM 图, 认为较高 F127 含量的共混 PVDF 膜如 M25 及 M50 表面的粗

糙度数据, 来自于膜表面的不规则大孔缺陷.

2.3 F127/PVDF 共混膜的结构参数及渗透性能

在凝胶相转化过程中, 受凝胶浴水分子的极性诱导, F127 中的两亲性 PEO 链段在膜表面及膜内部界面有一定的迁移和聚集行为. 凝胶分相过程的延长, 更有利于这种表面偏析行为, 并对膜的界面性质产生较为显著的影响^[25]. 表 1 中 F127/PVDF 共混膜的表面性质、结构参数及渗透性能数据显示: 共混膜表面 PEO 富集率 ϕ 和膜保水率 u 随 F127 添

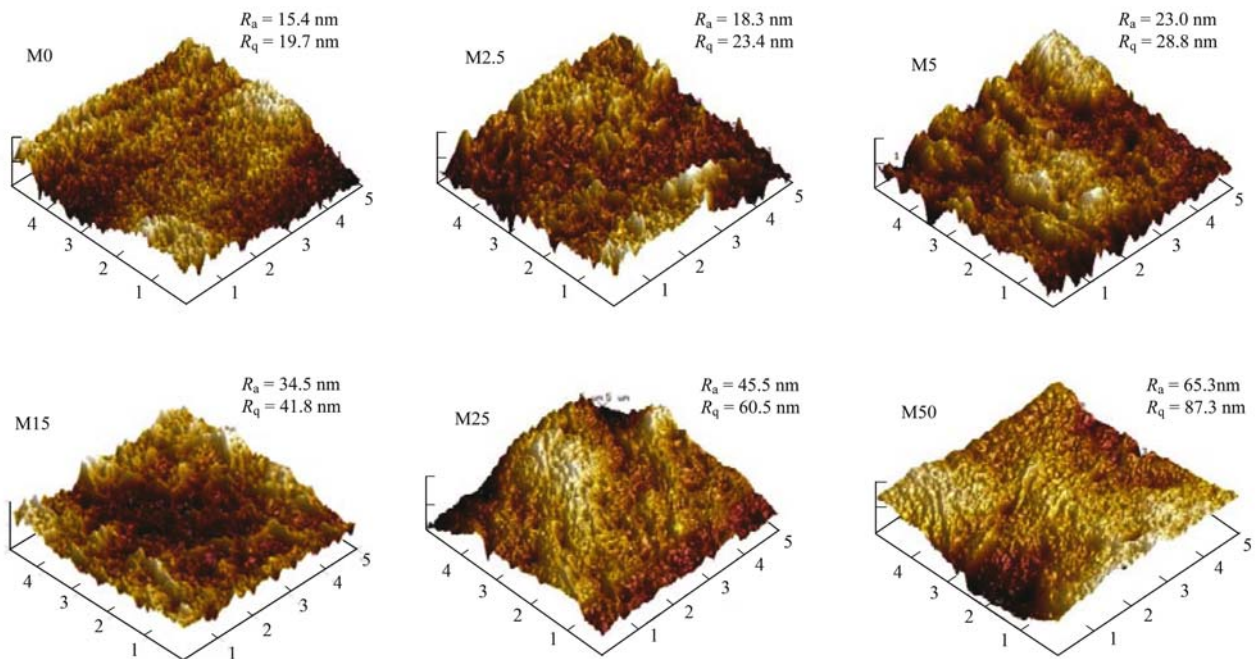


图3 F127 添加量对 F127/PVDF 共混膜形貌的影响

Fig. 3 Effect of F127 amount on the morphology of F127/PVDF blending membranes

加量的增加而递增,膜表面 WCA 显著下降(M50 时的 WCA 已低至为 0,这与 M50 表面的大孔结构有一定的关联)。尽管在 F127 含量高于 20% 后,因分相过程中部分 F127 流失,PEO 富集率及保水率增幅减缓。但这几组数据已充分说明,两亲性共聚物 F127 优良的界面效应,能显著改善 PVDF 超滤膜的界面性质参数。表 1 中,自 M2.5 至 M50 膜,膜平均孔径从 17.43 nm 增加至 84.46 nm,根

据课题组前期研究中,通过 Zeta 电位仪,对电解质溶液中 BSA 表面粒径的分析数据(BSA 的粒径在 270 ~ 625 nm 之间)^[26],在此,不难解释在表 1 中,即使在通量为 $374.0 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 的 M15 中,截留率 R_{BSA} 仍能保持在 90% 以上的实验结果。M0 至 M50 间,膜纯水通量增幅较大,这不仅源于 F127 对膜表面及内部的致孔作用,也与 PEO 膜面富集后产生的亲水性有关。

表 1 F127/PVDF 共混膜的结构及性质参数¹⁾

Table 1 Structure and performance parameters of F127/PVDF blending membranes

类型	$\varepsilon/\%$	r_m/nm	$u/\%$	$\phi/\%$	WCA/ $(^\circ)$	$R/\%$	$J/\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$
M0	70.21	2.63	7.87	0	82.32	99.2	2.1
M2.5	74.03	17.43	45.7	19.54	74.50	98.2	59.0
M5	76.27	22.79	57.3	25.00	69.07	95.9	106.5
M15	86.63	37.68	64.8	41.44	67.50	91.6	374.0
M25	87.76	68.66	67.07	45.60	61.89	80.1	1092
M50	88.03	84.46	71.26	48.90	0 ²⁾	72.6	1783

1)操作压力: 0.1 MPa; 2)30 s 内水滴迅速铺展

2.4 F127/PVDF 超滤膜的抗污染性

2.4.1 F127/PVDF 共混膜对 BSA 的静态吸附

图 4 中 F127/PVDF 共混膜面的 BSA 静态吸附量数据显示: M0 表面 BSA 静态吸附量较高。随着 F127 添加量的增大,膜面 BSA 吸附量明显下降。BSA 吸附量差异与多重因素有关,强疏水性 PVDF 膜界面与蛋白质间的吸附作用较强^[27]。共混膜表征数据显示: PVDF 超滤膜引入两亲性共聚物后,膜

面亲水性增大,PEO 链段富集率增加。水相溶液中,亲水性膜表面的水化层能有效阻止蛋白质在膜面的吸附^[28],而两亲性 PEO 链段则通过改变蛋白质构象,降低膜界面与蛋白质界面之间的作用自由能^[8,29]。F127 含量增大后,膜面大孔增多,蛋白质不易直接附着在膜表面。在上述多种因素的协同作用下,蛋白质在膜表面的非特异性吸附行为减弱,吸附量下降。

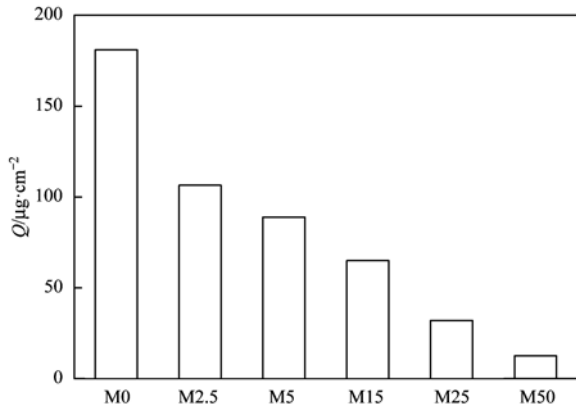


图4 F127/PVDF共混膜表面BSA静态吸附量

Fig. 4 Effect of F127 amount on membrane protein adsorption

2.4.2 BSA在F127/PVDF膜过滤过程中的通量衰减

通量(或比通量)衰减能较为直观地反映过滤过程中的膜污染进程.图5中BSA在F127/PVDF共混膜超滤过程中的比通量变化行为显示:纯PVDF超滤膜的比通量衰减较为迅速,并在运行1h后,膜通量已不及初始通量的一半,说明PVDF膜界面上BSA污染迅速,产生了较为严重的膜污染.共混膜在运行1h后,除M50外,各膜的比通量仍保持在70%以上,且后期运行较平稳,与膜表面蛋白质静态吸附量的变化规律基本一致.说明在PVDF超滤膜中引入适量的F127能有效减缓蛋白质过滤过程中的膜污染进程和速度.M50膜的比通量衰减迅速的原因,参考共混系列膜中SEM及AFM的微观形貌及结构参数,认为可能与M50膜面的不规则大孔及膜内部的疏松结构导致部分BSA蛋白质过滤时透过膜表面进入内部造成了一定的蓄积堵孔等有关.

2.4.3 F127/PVDF膜界面BSA的膜污染指数与阻力分布

表2为F127/PVDF系列膜过滤BSA过程中的污染阻力分布和膜污染指数.阻力分布数据显示:纯PVDF膜污染的总阻力及各项阻力值较高,与

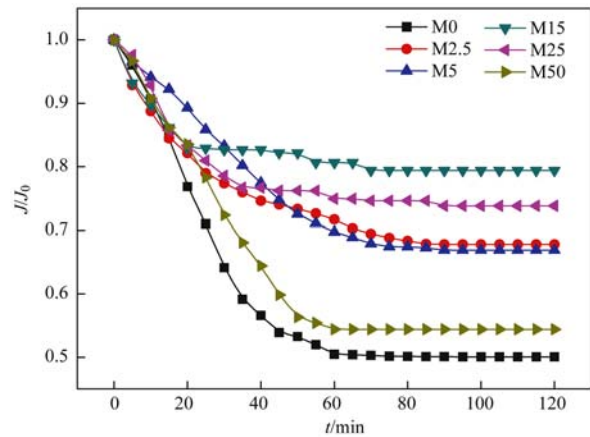


图5 F127/PVDF共混膜过滤BSA的比通量

Fig. 5 Effect of F127 amount on flux decline of PVDF blending membrane

PVDF膜界面疏水性,以及易吸附BSA产生了较大的膜污染行为有关.引入F127后的M2.5至M25共混膜,固有阻力 R_m ,总阻力 R_t ,浓差极化阻力 R_p 及滤饼层阻力 R_c ,堵孔阻力 R_f 等逐渐减小,这与膜表面PEO富集率、亲水性递增规律及膜结构参数变化保持了良好的一致性.其中,M15具有最小的堵孔阻力 R_f ,但浓差极化阻力 R_p 值较大,这与M15致密的表面结构和较高的PEO富集率下产生的亲水性有一定的关系^[30].当F127添加量超过25%后,M25和M50膜的堵孔阻力 R_f 超过了总阻力的50%以上,根据SEM和AFM显示的膜微观结构特征,这一现象可能与部分BSA透过M25和M50膜面的不规则大孔,蓄积在膜内部的疏松结构层中有关.表2中的数据显示:M2.5、M5及M15的膜污染指数主要由可逆污染指数构成,不可逆污染指数只占极少的比率,有较高的膜清洗恢复率.而M25和M50的不可逆污染指数却高于其它共混膜.上述数据分析说明,F127/PVDF共混超滤膜中,F127含量不宜超过膜材料总成分的25%,F127占膜聚合物总量15%时,有较为理想的膜结构及抗污染性能.

表2 BSA过滤操作中的膜污染指数与阻力分布

Table 2 Fouling index, flux recovery rate and resistance distribution of membranes during BSA filtration

类型	R_m/m^{-1}	R_f/m^{-1}	R_c/m^{-1}	R_p/m^{-1}	R_t/m^{-1}	r_r	r_{ir}	FR/%
M0	20.40	10.90	10.30	18.00	59.70	0.31	0.38	65.2
M2.5	6.86	1.23	1.95	3.76	13.80	0.46	0.13	87.3
M5	3.80	0.47	1.15	3.28	8.70	0.55	0.11	89.3
M15	1.08	0.04	0.25	0.94	2.31	0.50	0.03	96.8
M25	0.37	0.25	0.07	0.21	0.90	0.19	0.40	70.2
M50	0.23	0.14	0.04	0.08	0.49	0.15	0.39	61.2

3 结论

两亲性嵌段共聚物 F127 引入 PVDF 超滤膜, 通过影响凝胶相转化的动力学过程及亲水性链段 PEO 在膜面的富集与偏析, 构成了 F127/PVDF 共混系列超滤膜在膜结构参数、界面性质及微观形貌方面的差异。受 F127 两亲性特点的影响, 共混铸膜液的分相过程随 F127 含量的增加, 由瞬时分相向延迟分相转化, 膜界面 PEO 的富集程度增加, 膜表面逐渐由致密平整变为粗糙, 有效改善了 PVDF 超滤膜的界面亲水性、膜结构参数及渗透性能。F127/PVDF 共混膜表面富集的亲水性 PEO 链段能降低膜的界面张力, 有效阻止蛋白质在膜界面的吸附行为, 降低 BSA 在膜界面的不可逆污染指数, 提高膜清洗恢复率, 延长膜的使用寿命。当 F127 在膜材料中的比例高于 25% 后, 因延迟分相及 F127 部分流失等行为, PEO 富集率趋于稳定, 膜表面及内部会呈现不规则的大孔结构, 并接近或超过蛋白质分子尺寸时, 会导致在跨膜压差作用下, 部分蛋白质进入膜内部, 造成蓄积堵孔等不可逆的膜污染行为。综合这些因素考虑认为: F127 添加量在 15% 左右, F127/PVDF 共混膜具有较为理想的膜结构及抗蛋白质污染能力。

参考文献:

- [1] Loh C H, Wang R, Shi L, *et al.* Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic pluronic block copolymers as pore-forming additives[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **380**(1-2): 114-123.
- [2] 方少明, 王明花, 张宏忠, 等. 两亲聚合物的合成及其在聚偏氟乙烯膜改性中的应用[J]. *膜科学与技术*, 2007, **27**(3): 25-29.
- [3] Susanto H, Stahra N, Ulbricht M. High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **342**(1-2): 153-164.
- [4] Loh C H, Wang R. Insight into the role of amphiphilic pluronic block copolymer as pore-forming additive in PVDF membrane formation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **446**: 492-503.
- [5] Zhang Y, Su Y L, Chen W J, *et al.* A feasible post-treatment of drying and rewetting for preparation of high-flux pluronic F127/polyethersulfone nanofiltration membranes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**(8): 4678-4685.
- [6] Wang Y Q, Wang T, Su Y L, *et al.* Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with Pluronic F127[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(25): 11856-11862.
- [7] 赵博然, 王志, 赵頔, 等. 聚砜/聚苯胺-嵌段式聚醚 Pluronic F127 复合超滤膜的制备及性能[J]. *化工学报*, 2013, **64**(2): 702-710.
- [8] Hester J F, Banerjee P, Mayes A M. Preparation of protein-resistant surfaces on poly (vinylidene fluoride) membranes via surface segregation[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(5): 1643-1650.
- [9] Meng X R, Tang W T, Wang L, *et al.* Mechanism analysis of membrane fouling behavior by humic acid using atomic force microscopy: effect of solution pH and hydrophilicity of PVDF ultrafiltration membrane interface [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, **487**: 180-188.
- [10] 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 & Technology*, 2013, **47**(8): 3708-3714.
- [11] Luo J, Chan W B, Wang L Y, *et al.* Probing interfacial interactions of bacteria on metal nanoparticles and substrates with different surface properties [J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2010, **36**(6): 549-556.
- [12] 孟晓荣, 张海珍, 王磊, 等. 城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1822-1827.
- [13] Li J F, Xu Z L, Yang H. Microporous polyethersulfone membranes prepared under the combined precipitation conditions with non-solvent additives [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, **19**(4): 251-257.
- [14] Wijmans J G, Baaij J P B, Smolders C A, *et al.* The mechanism of formation microporous or skinned membrane produced by immersions precipitation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1983, **14**(3): 263-274.
- [15] 赵婷. 磺化聚合物与杂多酸掺杂膜的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2008. 14.
- [16] Wu L S, Sun J F, Wang Q R. Poly (vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **285**(1-2): 290-298.
- [17] 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: 粗糙不锈钢表面接触角的滞后性 [J]. *应用基础与工程科学学报*, 2003, **11**(3): 296-303.
- [18] 肖萍, 肖峰, 赵锦辉, 等. 采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为[J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4322-4328.
- [19] Rahimpour A, Jahanshahi M, Mortazavian N, *et al.* Preparation and characterization of asymmetric polyethersulfone and thin-film composite polyamide nanofiltration membranes for water softening [J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(6): 1657-1663.
- [20] Mu C X, Su Y L, Sun M P, *et al.* Remarkable improvement of the performance of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membranes by the additive of cellulose acetate [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **350**(1-2): 293-300.
- [21] 刘美甜, 肖长发, 胡晓宇, 等. 凝固浴条件对 PU/PVDF 共混

- 膜结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, **27**(2): 75-78, 82.
- [22] Fontananova E, Jansen J C, Cristiano A, *et al.* Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes[J]. Desalination, 2006, **192**(1-3): 190-197.
- [23] 左丹英. 溶液相转化法制备 PVDF 微孔膜过程中的结构控制及其性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [24] Meng X R, Zhao L, Wang L, *et al.* Anti-pollution behavior analysis of PVDF UF membrane added different addition to filter the secondary treated water of Urban sewage [J]. Advanced Materials Research, 2013, **374-377**: 1076-1080.
- [25] Wang Y Q, Su Y L, Sun Q, *et al.* Improved permeation performance of pluronic F127-polyethersulfone blend ultrafiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2006, **282**(1-2): 44-51.
- [26] 王旭东, 周淼, 孟晓荣, 等. 蛋白质对 PVDF 超滤膜污染行为的界面微观作用力解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 2900-2905.
- [27] Liang S, Qi G G, Xiao K, *et al.* Organic fouling behavior of superhydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles: implications for organic fouling in membrane bioreactors [J]. Journal of Membrane Science, 2014, **463**: 94-101.
- [28] Zhao G L, Chen W N. Enhanced PVDF membrane performance via surface modification by functional polymer poly (N-isopropylacrylamide) to control protein adsorption and bacterial adhesion[J]. Reactive and Functional Polymers, 2015, **97**: 19-29.
- [29] Ye Q, Cheng L H, Xing L, *et al.* Preparation of symmetric network PVDF membranes for Protein adsorption via vapor-induced Phase separation [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2011, **50**(10): 2004-2022.
- [30] Puguan J M C, Kim H S, Lee K J, *et al.* Low internal concentration polarization in forward osmosis membranes with hydrophilic crosslinked PVA nanofibers as porous support layer [J]. Desalination, 2014, **336**: 24-31.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	Ji Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Floes	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	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